Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

UMR CNRS 7315

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Mariana MUNOZ HOYOS

Le 20 décembre 2017

Contribution à la compréhension du procédé de spray pyrolyse par une double approche modélisation/expérience

Thèse dirigée par Sylvie FOUCAUD et Gilles MARIAUX

JURY :

Rapporteurs

M. Yann LECONTE, Chercheur CEA/HDR, Laboratoire Edifices Nanométriques, CEA Saclay

M. Jean-Marc BAUCHIRE, Professeur, GREMI, Université d'Orléans

Examinateurs

Mme. Anne LERICHE, Professeur, LMCPA, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis

M. Vincent SALLES, Maître de Conférences, LMI, Université de Lyon 1

M. Simon GOUTIER, Maître de Conférences, SPCTS, Université de Limoges

Mme. Sylvie FOUCAUD, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

M. Gilles MARIAUX, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

Invité

M. Thierry POIRIER, Docteur, Institut de Céramique Française

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315) à Limoges.

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Thierry Chartier, directeur du SPCTS, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie également à Madame Anne Leriche, Professeur à l'Université de Valenciennes, Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Mes profonds remerciements à Monsieur Yann Leconte, Chercheur CEA à Saclay et Monsieur Jean-Marc Bauchire, Professeur à l'Université d'Orléans, Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, d'avoir jugé mes travaux de thèse en qualité de rapporteurs. Et merci également aux Messieurs Vincent Salles et Simon Goutier d'avoir fait partie de ce jury de thèse.

Je tiens à remercier de manière chaleureuse Madame Sylvie Foucaud et Monsieur Gilles Mariaux, pour la qualité de leur encadrement, leur patience, leur disponibilité, leur soutien tout au long de ces travaux. Merci d'être toujours à l'écoute et pour vos conseils avisés. Je vous serai toujours reconnaissante de m'avoir permis de travailler avec vous.

Je tiens à exprimer un spécial remerciement à Monsieur Thierry Poirier, pour avoir toujours été disponible et avoir fait partie de mon encadrement malgré les circonstances, un grand merci pour tout.

Un spécial remerciement également aux Messieurs Simon Goutier, Olivier Rapaud et Romain Lucas, pour leur aide dans leurs domaines respectifs, merci de leur temps, leurs conseils et leur disponibilité.

J'adresse un grand merci à tout le personnel du laboratoire avec qui j'ai pu interagir pendant ces trois années autant dans le domaine scientifique que dans la convivialité et le partage, vous serez toujours dans mes souvenirs : Solange Degot, Marion Vandenhende, Marina Soustre, Emeline Renaudie et Etienne Laborde, que je remercie spécialement pour sa patience, son aide et pour le partage de son expérience, merci.

Je tiens également à remercier à tous mes collègues ayant eu à me supporter tout au long de ce travail, mes collègues de bureau : Fabien Bouzat, Lucie Chrétien, Cyril Chevarin, Rémy Belon et Lucas Viers merci pour votre patience, votre aide et votre soutien. Un grand merci à Cassandre Piriou, Florian Réjasse et Fabien Bouzat pour avoir toujours été à mes côtés pour me soutenir, et tout particulièrement merci au Dr Loïck Bonnet, qui a vécu cette expérience en même temps, merci pour ton soutien sans faille, pour ta patience et pour la motivation. Merci également à Mariana Trujillo, Daniel Ohin, Mathias Georges, Vanessa Orozco, Tatiana Tabares, Oscar Rojas, Joseph Diatta, Léna Roumiguier, Camille Perrière, et à tous ceux, qui d'une manière ou une autre, ont partagé de bons moments avec moi.

Enfin, je veux remercier à ma famille, qui de près ou de loin (plutôt très loin) ont toujours été là pour moi, merci d'avoir fait de moi ce que je suis.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Sommaire

Introduction générale **17**

Chapitre I. Etude bibliographique **23**

I.1. Elaboration de composites SiC/Si_3N_4 à partir de précurseurs organométalliques 25

I.1.1. Voie conventionnelle : mélange de poudres 25

I.1.2. Voie précurseur précéramique 26

I.2. Voies d'obtention de nanopoudres 29

I.2.1. Spray pyrolyse laser 29

I.2.2. Spray pyrolyse en four 31

I.2.3. Quelques éléments de modélisation du procédé 38

I.3. Génération de l'aérosol et estimation de la taille des gouttes 42

I.3.1. Fragmentation d'un liquide continu 42

I.3.2. Techniques de nébulisation 46

I.3.3. Mécanismes de formation de gouttes 47

I.3.4. Estimation de la taille des gouttes 53

I.4. Evolution physico-chimique des gouttes 59

I.4.1. Traitement physique 59

I.4.2. Traitement thermocinétique 63

Chapitre II. Techniques expérimentales et outils numériques **67**

II.1. Synthèse de précurseurs 69

II.2. Techniques de caractérisation des précurseurs 69

II.2.1. Détermination des propriétés physico-chimiques 69

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) 70

II.3. Technique d'ombroscopie pour l'analyse de l'aérosol 71

II.4. Synthèse de poudres par spray pyrolyse 73

II.5. Outils de modélisation 76

II.5.1. Modélisation de l'écoulement gazeux 77

II.5.2. Modélisation de l'écoulement de la phase dispersée 81

II.5.3. Domaine de calcul, maillage et conditions aux limites 88

II.5.4. Modélisation thermodynamique 91

BY-NC-ND

Chapitre III. Détermination de la taille des gouttes formées par nébulisation ultrasonore 93
Introduction 95
III.1. Etude préliminaire des conditions opératoires pour la détermination de la taille des gouttes par la technique d'ombroscopie 96
III.1.1. Paramètres de génération de l'aérosol 97
III.1.2. Configuration du dispositif de mesure 104
III.2. Détermination de la taille des gouttes après optimisation des paramètres 107
III.2.1. Influence des caractéristiques des liquides 107
III.2.2. Influence de la position de mesure 109
III.2.3. Influence du changement de la section du tube 114
III.3. Estimation de la taille des gouttes 117
III.3.1. Estimation des tailles de gouttes à partir des corrélations issues de la littérature 118
III.3.2. Optimisation d'une corrélation pour l'estimation des tailles de gouttes 119
Bilan 133
Chapitre IV. Simulation numérique du transport et du traitement des gouttes après formation 137
Introduction 139
IV.1. Simulation numérique de l'écoulement gazeux. Influence de la finesse du maillage 141
IV.2. Simulation numérique de la phase dispersée 148
IV.2.1. Description de l'injection des gouttes 148
IV.2.2. Identification des différences entre les résultats numériques et expérimentaux. 151
IV.2.3. Critère de convergence des calculs 152
IV.2.4. Etude des phénomènes responsables de l'évolution des distributions en taille des gouttes. Validation du modèle 153
IV.2.5. Reconstruction de la distribution en taille des gouttes sur la surface du liquide 162
Bilan 166
Chapitre V. Décomposition du précurseur à haute température : approche thermodynamique 169
Introduction 171
V.1. Travaux précédents. Synthèse par spray pyrolyse des poudres SiCN à partir de l'hexaméthyldisilazane 172

BY-NC-ND

V.1.1. Synthèse des poudres sous atmosphère neutre (Ar) et sous mélange réactif (Ar/NH_3) 172
V.1.2. Synthèse de poudres sous mélange réactif ($Ar/H_2/NH_3$) 174
V.2. Formation des poudres céramiques par germination-croissance à partir de la phase gazeuse 175
V.2.1. Mécanisme de germination en phase gazeuse 176
V.2.2. Mécanisme de croissance des germes 178
V.2.3. Compréhension de l'influence de l'atmosphère dans la répartition granulométrique des poudres synthétisées 179
V.3. Etude thermodynamique du comportement de l'hexaméthyldisilazane par minimisation d'énergie 180
V.3.1. Ajout des grandeurs à la base de données 181
V.3.2. Calculs thermodynamiques sous atmosphère inerte 184
V.3.3. Calculs thermodynamiques sous atmosphère réactive 186
Bilan et discussions 197
Conclusion générale 205
Références bibliographiques 213
Annexes 221

BY-NC-ND

Table des illustrations

Figure I-1.Formation schématique de l'aluminosilazane [28]. 28
Figure I-2. Réactifs utilisés pour l'obtention du précurseur yttrié [7]..... 28
Figure I-3. Structure de l'acétate d'yttrium silylé [7]. 29
Figure I-4. Schéma de fonctionnement de la pyrolyse laser [33]..... 30
Figure I-5. Schéma du mécanisme du procédé de spray pyrolyse [37]..... 31
Figure I-6. Morphologie des particules de ZrO_2 obtenues à partir de solutions aqueuses de (A) ZN, (B) ZC et (C) ZHC [38]. 34
Figure I-7. Microphotographies des particules de ZrO_2/Y_2O_3 obtenues, à partir de l'hydroxy acétate de zirconium (ZHA) et l'acétate d'yttrium hydraté (YHA) par MEB. Concentration du précurseur variable (a) 0,2 m% (b) 1 m% (c) 5 m% [39]..... 34
Figure I-8. Micrographies MEB des poudres synthétisées sous Ar/NH_3 (75/25) % (a) SiCNAl(O) et (b) SiCNYO [7]. 36
Figure I-9. Micrographies MEB des poudres synthétisées sous $Ar/H_2/NH_3$ (65/10/25) % (a) SiCNAl(O) et (b) SiCNYO [7]..... 36
Figure I-10. Température au long de l'axe du jet de gaz. Expérimentale : résultats expérimentaux issus de la littérature (Marra 1983) ; Théorie : résultats obtenus par Akmandor ; Numérique : résultats du modèle d'Amara [49]. 39
Figure I-11. Schéma de la fragmentation d'un jet liquide par un jet de gaz transverse [53]. .. 43
Figure I-12. Différents régimes de fragmentation d'un liquide [54]..... 45
Figure I-13. Principe de fonctionnement des différentes méthodes de nébulisation [55]..... 46
Figure I-14. Schéma de la formation de gouttes à partir des ondes capillaires en surface sur une période d'oscillation.[65] 48
Figure I-15. Réseau des ondes capillaires observé à basse fréquence, avant nébulisation 49
Figure I-16. (a) Formation d'une goutte d'eau au bout d'un ligament, (b) Détachement de la goutte d'eau. Fréquence de vibration de 150 Hz. [65] 49
Figure I-17. Schéma du phénomène de « splashback » des ondes capillaires. [65]..... 50
Figure I-18. Diagramme de phase de l'eau illustrant le phénomène de cavitation [73]. 51
Figure I-19. Schéma des mécanismes de formation des gouttes [59], [76]. 52
Figure I-20. Dispositif d'ultrasons utilisé dans la littérature, de type buse ultrasonique [64]. 53
Figure I-21. Fonctionnement du dispositif générateur d'aérosol de type PZT [77]..... 53
Figure I-22. Ondes capillaires en surface des liquides de (a) faible viscosité et (b) viscosité élevée [64]. 57

BY-NC-ND

Figure I-23. Comportement des liquides face à la cavitation selon sa viscosité [64]. 58
Figure I-24. Représentation des trajectoires des gouttes et du paramètre b du paramètre d'impact ($B = b/ (r_1+r_2)$) [85] 60
Figure I-25. (a) Rebondissement, (b) Coalescence, (c) Séparation réflexive ou Near head-on separation et (d) Séparation par étirement ou Off-center separation [85]. 61
Figure I-26. Représentation des régimes de collisions selon le nombre de We et le paramètre d'impact B pour de gouttes d'eau. (I) Coalescence, (IV) Séparation réflexive et (V) Séparation par étirement [82]. 61
Figure I-27. Représentation des régimes de collisions selon le nombre de We et le paramètre d'impact B pour de gouttes d'hydrocarbures. (I), (III) Coalescence, (II) Rebondissement,.... 61
Figure I-28. Démarche suivie pour les travaux de recherche. 66
Figure II -1. Schéma et montage expérimental du dispositif d'ombroscopie LaVision® utilisé pour déterminer la taille des gouttes. 71
Figure II-2. Schéma du dispositif de génération d'aérosol montrant les différentes positions de mesure de taille des gouttes par ombroscopie. 73
Figure II-3. Montage expérimental de spray pyrolyse. 74
Figure II-4. Représentation du domaine de calcul et des conditions aux limites. Vue frontale et vue isométrique. 88
Figure II-5. Coupe transverse de la géométrie (plan XZ) et surface de symétrie au niveau du changement de section (XY). 89
Figure II-6. Section du tube d'injection du gaz porteur (plan YZ) et maillage de l'interface entre les deux volumes. 89
Figure III-1. Distributions en taille des gouttes obtenues pour deux fréquences des ultrasons, pour l'éthanol. Puissance délivrée 120 W (800 kHz) et 70 W (1300 kHz). 100
Figure III-2. Distributions en taille des gouttes pour deux fréquences des ultrasons (1300 et 2100 kHz), dans le cas de l'eau. Puissance délivrée 70 W. 100
Figure III-3. Distributions en taille des gouttes pour deux puissances des ultrasons, dans le cas de l'eau. Fréquence des ultrasons 800 kHz. 102
Figure III-4. Distributions en taille des gouttes obtenues pour deux puissances des ultrasons, pour l'eau. Fréquence des ultrasons 1300 kHz. 103
Figure III-5. Distributions en taille des gouttes pour deux puissances des ultrasons pour l'eau. Fréquence des ultrasons 2100 kHz. 103
Figure III-6. Images, (a) brute et (b) traitée, obtenues par ombroscopie dans le cas de la nébulisation de l'eau à une fréquence de 1300 kHz et une puissance de 70 W. 105

BY-NC-ND

Figure III-7. Schéma d'utilisation de la fente illustrée en position 1. 105
Figure III-8. Distributions en taille des gouttes, obtenues avec et sans fente dans le cas de l'eau en position 1. Essais réalisés à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 120 W. 106
Figure III-9. Images obtenues par ombroscopie (a) avant traitement et (b) après traitement. Mesure réalisée en position 1, pour le mélange méthanol/eau, à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 100 W. 107
Figure III-10. Distributions en taille des gouttes pour les trois liquides. Essais réalisés en position 1, à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 90 W pour l'éthanol, 100 W pour le mélange méthanol/eau et 120 W pour l'eau. 108
Figure III-11. Schéma des trois positions de mesure dans le dispositif générateur d'aérosol. 110
Figure III-12. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour le méthanol/eau. Fréquence de 800 kHz. 110
Figure III-13. Illustration de l'écrasement de grosses gouttes lors du changement de direction du flux. 111
Figure III-14. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour l'éthanol. Fréquence de 800 kHz. 112
Figure III-15. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour l'eau. Fréquence de 800 kHz. 112
Figure III-16. Schéma représentant les deux tubes utilisés pour évaluer l'influence de la section du tube en position 2 du dispositif. (a) Tube de section constante (P2g) et (b) tube de section rétrécie (P2p). 114
Figure III-17. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour le mélange méthanol/eau. 114
Figure III-18. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour l'éthanol. 115
Figure III-19. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour l'eau. 115
Figure III-20. Schéma des dispositifs de nébulisation (a) utilisé dans cette étude (b) utilisé lors des études dans la bibliographie [60], [63], [64], [71]. 117
Figure III-21. Obtention de l'exposant *a* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre de Weber en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. 121

BY-NC-ND

Figure III-22. Obtention de l'exposant *b* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Ohnesorge en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. 121
Figure III-23. Obtention de l'exposant *c* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Intensité en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. . 122
Figure III-24. Obtention de la constante A pour l'équation d'Avvaru modifiée à partir des exposants des nombres adimensionnels déterminés précédemment. 122
Figure III-25. Représentation du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre de Weber pour l'obtention de *a*.124
Figure III-26. Représentation pour l'obtention de *b* à partir du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge. 124
Figure III-27. Représentation pour l'obtention de *c* à partir du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre d'intensité. 124
Figure III-28. Obtention de la constante A pour l'équation de Barba modifiée, à partir des exposants déterminés précédemment. 125
Figure III-29. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre de Weber proposé dans la littérature (indépendant de l'amplitude). 128
Figure III-30. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre de Weber (We') modifié calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b). 128
Figure III-31. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge proposé dans la littérature, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b). 128
Figure III-32. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge (Oh', expression fondamentale) (indépendant de l'amplitude). 129
Figure III-33. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'intensité dans la littérature, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b). .. 129
Figure III-34. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'intensité (In') modifié, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b). 129
Figure III-35. Obtention de l'exposant *a* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre de Weber en fonction du nl de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. 131

BY-NC-ND

Figure III-36. Obtention de l'exposant *b* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Ohnesorge en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. 131
Figure III-37. Obtention de l'exposant *c* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Intensité en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C. . 131
Figure III-38. Obtention de la constante A pour la nouvelle corrélation, à partir des exposants des nombres adimensionnels déterminés précédemment. 132
Figure IV-1. Limite du domaine de calcul du procédé. 141
Figure IV-2. Contours de la norme de la vitesse de l'écoulement dans le plan de symétrie XY, obtenus avec les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm. 142
Figure IV-3. Champs de la norme de la vitesse dans une section droite (XZ) du dispositif, située à 100 mm du bas du domaine, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm..... 143
Figure IV-4. Vecteurs de vitesse dans le plan de symétrie XY présentés pour les deux maillages, a) maille 0,35 mm et b) maille 0,5 mm. 144
Figure IV-5. Schéma des positions des lignes sur lesquelles les profils de vitesse sont tracés. 145
Figure IV-6. Profils de la norme de la vitesse obtenus à : a) Y = 100 mm, b) Y = 155 mm et c) Y = 365 mm, pour les deux maillages utilisés. 145
Figure IV-7. Lignes de courant, représentes depuis l'entrée du gaz et coloriées par le temps de séjour des particules fluides pour les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm. 146
Figure IV-8. Lignes de courant représentées à partir de la surface du fond du domaine, coloriées par temps de séjour des particules fluides pour les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm. 147
Figure IV-9. Distribution en taille des gouttes obtenues expérimentalement pour l'éthanol en position 1 (y = 155 mm). 149
Figure IV-10. Répartition des points d'injection dans le plan x-z situé en y = 145 mm. 150
Figure IV-11. Schéma de la répartition des points d'injection dans le plan x-z en y = 10 mm. 151
Figure IV-12. Evolution des distributions en taille des gouttes, obtenues par simulation, pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1. 154

BY-NC-ND

Figure IV-13. Vecteurs vitesse du gaz sur la surface de symétrie (plan XY) et dans le plan P1.Pour l'écoulement seul et avec la phase dispersée, où seule l'évaporation est prise en compte. 155
Figure IV-14. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, obtenues par simulation pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1. Les interactions avec les parois sont prises en compte. 157
Figure IV-15. Evolution des distributions en taille de gouttes obtenues par simulation pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1. La coalescence est prise en compte. 159
Figure IV-16. Evolution des distributions en taille des gouttes pour l'éthanol, obtenues par simulation en considérant la coalescence et comparées aux distributions expérimentales dans les trois plans de mesure. 161
Figure IV-17. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour des gouttes de 3 µm de diamètre, injectées à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience dans le plan P1. 163
Figure IV-18. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour des gouttes de 9 µm injectées à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience dans le plan P1. 164
Figure IV-19. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour une double distribution de 3 et 9 µm injectée à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience en position P1. 166
Figure V-1. Répartition granulométrique des poudres obtenues lors de la pyrolyse du HMDS, sous atmosphère d'argon à 1400 °C. 180
Figure V-2. Représentation du C_p de référence et de la modélisation du C_p du précurseur utilisée pour les calculs thermodynamiques. 182
Figure V-3. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère inerte d'argon. 185
Figure V-4. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 5 % NH_3. 187
Figure V-5. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 25 % NH_3. 188
Figure V-6. Evolution de la fraction molaire de SiC en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère. 189

BY-NC-ND

Figure V-7. Evolution de la fraction molaire de Si_3N_4 en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère. 190
Figure V-8. Evolution de la fraction molaire de C en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère. 191
Figure V-9. Evolution de la fraction molaire de HCN en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère. 192
Figure V-10. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % H_2/ 5 % NH_3. 193
Figure V-11. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % H_2/ 25 % NH_3. 194
Figure V-12. Evolution de la fraction molaire de SiC avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2. 195
Figure V-13. Evolution de la fraction molaire de Si_3N_4 avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2. 196
Figure V-14. Evolution de la fraction molaire du C avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2. 196
Figure V-15. Evolution de la fraction molaire de HCN avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2. 197
Figure V-16. Schéma récapitulatif du domaine de stabilité des phases majoritaires formées à l'équilibre, en fonction de la température et selon l'atmosphère de synthèse. 198
Figure V-17. Evolution des phases condensées avec la température avec 0,2 % de NH_3 dans l'atmosphère de synthèse. 199

BY-NC-ND

Table des tableaux

Tableau I-1. Temps caractéristiques des phénomènes dans la première étape du procédé [37]. 32
Tableau I-2. Caractéristiques des différentes méthodes de nébulisation. 46
Tableau I-3. Récapitulatif des conditions expérimentales des différentes études sur la nébulisation par ultrasons [60], [63], [64], [68], [71]. 54
Tableau I-4. Corrélations proposées pour l'estimation de la taille des gouttes dans les études citées précédemment [60], [63], [64], [68], [71]. 55
Tableau II-1. Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des précurseurs. 71
Tableau III-1. Caractéristiques du précurseur d'intérêt et des liquides « fantômes » utilisés.. 97
Tableau III-2. Paramètres opératoires utilisés pour les deux liquides. 98
Tableau III-3. Diamètres moyens obtenus pour les différentes conditions testées des essais. 101
Tableau III-4. Diamètres moyens des distributions obtenus pour la variation de la puissance pour l'eau. 104
Tableau III-5. Diamètres moyens obtenus pour les distributions en taille des gouttes, en position 1, des trois liquides étudiés. 108
Tableau III-6. Evolution des diamètres moyens expérimentaux pour les trois liquides. 113
Tableau III-7. Diamètres moyens des distributions en position 2, pour les deux sections. ... 116
Tableau III-8. Diamètres de gouttes expérimentaux comparés aux diamètres estimés à partir des corrélations de la littérature [60], [63], [64], [68], [71]. 119
Tableau III-9. Diamètres moyens estimés à partir des nouveaux coefficients des corrélations. 125
Tableau III-10. Comparaison des diamètres moyens estimé et obtenu expérimentalement. . 133
Tableau IV-1. Evolution du nombre de gouttes total et pour chaque population par plan de mesure, lors de l'évaporation des gouttes. 153
Tableau IV-2. Evolution du nombre de gouttes total et par population, par plan de mesure, lors de la prise en compte des interactions avec les parois. 156
Tableau IV-3. Evolution du nombre de gouttes total et par population, par plan de mesure lors de la prise en compte de la coalescence. 158
Tableau IV-4. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection monodisperse de 3 µm. 162

BY-NC-ND

Tableau IV-5. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection de 9 µm. 164
Tableau IV-6. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection d'une double population. 165
Tableau V-1. Composition chimique des poudres obtenues en fonction de l'atmosphère de synthèse [28]. 173
Tableau V-2. Composition chimique des poudres obtenues par synthèse sous atmosphère réactive $Ar/H_2/NH_3$ [7]. 175

BY-NC-ND

Introduction générale

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Introduction générale

L'intérêt pour les céramiques non-oxydes pour des applications à hautes températures et fortes contraintes environnementales est grandissant et ce grâce à leurs propriétés thermostructurales. Les carbures et nitrures des métaux du troisième et quatrième groupe ainsi que ceux des métaux de transition sont parmi les plus utilisés. Les applications de ces matériaux exigent souvent la réalisation de matériaux composites (Exemples SiC/Si_3N_4, SiC/ZrC, SiC/HfB_2). Toutefois, pour l'obtention de ces matériaux composites, l'un des critères de performance réside dans l'homogénéité de répartition des phases du matériau final. Les voies conventionnelles, comme le mélange de poudres, produisent en général des céramiques aux microstructures hétérogènes limitant la maîtrise des propriétés finales.

Pour accéder à cette homogénéité, la synthèse de poudres nanométriques de composition chimique contrôlée à partir d'un aérosol d'un précurseur liquide par spray pyrolyse a été entreprise. Ce procédé permet l'obtention de poudres multiéléments de composition chimique maîtrisée *via* la synthèse de précurseurs contenant tous les éléments souhaités de la future céramique. L'élaboration de poudres composites dans le système Si/C/N par spray pyrolyse a permis d'optimiser les conditions opératoires, et la fabrication de poudres composites avec l'incorporation des ajouts de frittage, grâce à l'utilisation de précurseurs synthétiques. Le procédé de spray pyrolyse est une technique souple qui permet de faire varier la température, le débit de gaz et la nature de l'atmosphère de synthèse. La maîtrise de ces différents paramètres a conduit à l'obtention de poudres de granulométrie adaptée au frittage et dans un large domaine de composition notamment pour l'élaboration de composites SiC/Si_3N_4. Toutefois, même si l'impact de la variation des paramètres expérimentaux du procédé sur la qualité des poudres est connu, il est très difficile d'avoir accès aux mécanismes réactionnels se produisant depuis la génération de gouttelettes par nébulisation ultrasonore jusqu'à la production de poudres en passant par la décomposition du précurseur et la recombinaison des espèces réactives.

Ce travail vise à apporter de nouveaux éléments de réponse pour la compréhension de ce procédé par une double approche modélisation-expérience, pour mieux appréhender les mécanismes de formation des gouttelettes du liquide dans le générateur d'aérosol jusqu'à la décomposition du précurseur dans le four de pyrolyse. Cette approche permettra, d'une part, d'évaluer l'influence des caractéristiques physiques du précurseur liquide et des conditions opératoires sur la taille des gouttes formées ; taille qui pourrait avoir un effet sur la cinétique de réaction dans la zone chaude, et d'autre part de clarifier les mécanismes physiques et chimiques mis en jeu tout au long du procédé.

BY-NC-ND

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique concernant les céramiques dans le système Si/C/N, l'obtention de céramiques oxydes et non-oxydes par spray pyrolyse et quelques éléments de modélisation du procédé. Les mécanismes de génération de l'aérosol du liquide par ultrasons et les études de la littérature qui portent sur l'estimation de la taille des gouttes formées sont également abordés. Cette étape montrera la nécessité de mettre en place une démarche alliant modélisation et expérience pour approfondir la compréhension du procédé à partir de la génération de l'aérosol, du transport des gouttes dans le dispositif, et jusqu'au traitement thermique du précurseur dans le four. Il apparait en particulier que les phénomènes menant à la nébulisation du liquide sont complexes à modéliser et qu'il conviendra donc de mesurer la distribution de la taille des gouttes formées par une technique d'imagerie et d'adapter des lois empiriques, qui estiment le diamètre des gouttes, permettant ensuite de « représenter » ces résultats. A partir de cette distribution, un modèle de l'écoulement du gaz porteur et du transport et du traitement des gouttes devra être mis en place, modèle qui pourra être complété dans le futur en incluant les cinétiques des réactions.

Le chapitre II présentera ensuite, les techniques expérimentales mises en place pour mener à bien cette étude ainsi que les outils de modélisation employés. Les techniques de caractérisation des propriétés physiques (viscosité et tension de surface) des précurseurs liquides utilisés, la technique d'ombroscopie laser pour l'analyse de l'aérosol et la détermination de la taille des gouttes et le fonctionnement du procédé de spray pyrolyse sont présentés. Le chapitre se poursuit avec la description de la mise en place du modèle numérique de l'écoulement gazeux, du transport et traitement physique et hydrodynamique des gouttes jusqu'au four et enfin du modèle thermodynamique à l'équilibre pour étudier le comportement du précurseur à haute température.

Dans le troisième chapitre, la détermination expérimentale de la taille des gouttes formées par nébulisation par ultrasons est traitée. La technique choisie dans cette étude est l'ombroscopie laser, qui permet de déterminer la taille des objets à partir de leurs ombres. La première partie du chapitre étudie l'effet de la variation des conditions opératoires du générateur d'aérosol (fréquence et puissance des ultrasons) sur les distributions en taille des gouttes. Cette étude préliminaire permet l'optimisation des paramètres expérimentaux de génération d'aérosol et de la technique de mesure pour obtenir des résultats fiables. Avec des conditions opératoires fixes, l'évolution des distributions en taille des gouttes lors de leur parcours dans le dispositif sera suivie en réalisant des mesures à différentes positions, situées en aval de la surface de formation de l'aérosol. L'influence des caractéristiques physico-chimiques du liquide et de la géométrie du dispositif seront également évaluées. Dans une deuxième partie, les résultats des essais d'ombroscopie sont comparés aux estimations de taille des gouttes réalisées à partir des corrélations existantes dans la littérature, reposant sur des nombres sans dimensions, les conditions opératoires et les caractéristiques des

BY-NC-ND

liquides. Un travail d'optimisation des paramètres impliqués dans ces corrélations permettra de proposer une expression pour décrire le diamètre moyen des gouttes des liquides utilisés dans cette étude.

Les simulations numériques de l'écoulement gazeux, du transport et traitement physique et hydrodynamique de la phase dispersée, les gouttelettes du précurseur, font l'objet du chapitre IV. La description de l'écoulement gazeux et l'influence de la finesse du maillage utilisé sur la solution des calculs sont présentés, suivis de la simulation du transport et du traitement (évaporation, interaction gouttes-parois et coalescence) des gouttes de liquide injectées dans l'écoulement jusqu'à l'entrée de la zone réactionnelle. Les modes d'injection des gouttelettes déjà formées, les principales différences à prendre en compte pour l'interprétation des résultats, entre les résultats expérimentaux et ceux des calculs, et les critères de convergence des calculs considérés dans cette étude sont introduits. Les résultats du modèle, distribution en taille et nombre de gouttes dans différentes sections du dispositif, et leur comparaison avec les résultats expérimentaux, présentés dans le chapitre III, sont discutés. Dans ce chapitre la réalisation de calculs sous différentes conditions permet de : (i) vérifier l'influence des différents phénomènes, physiques et hydrodynamiques, impliqués dans l'évolution en taille des gouttes observée lors des mesures expérimentales ; (ii) évaluer l'importance de ces phénomènes séparément et (iii) valider le modèle numérique. Après validation, le modèle permettra de reconstruire la distribution en taille des gouttes générée initialement par ultrasons qui n'avait pas, pour des raisons techniques, pu être mesurée à proximité de la surface du liquide nébulisé mais seulement en aval de celle-ci.

Le dernier chapitre de cette thèse, concerne l'étude des phénomènes physico-chimiques à l'origine de la formation de poudres céramiques à partir d'un précurseur liquide dans le four de pyrolyse. Les paramètres de synthèse qui ont une influence sur la répartition granulométrique et la composition chimique des poudres obtenues sont identifiés, grâce à des études précédentes. Ainsi, la description des mécanismes physiques qui déterminent la formation de particules solides à partir de la phase gazeuse est réalisée, visant à trouver un lien avec les observations faites sur les poudres synthétisées. Ensuite, la décomposition du précurseur à haute température est étudiée, par modélisation thermodynamique à l'équilibre. Cette dernière partie permettra d'évaluer l'effet de l'atmosphère de synthèse sur l'évolution des phases formées à haute température, et ainsi de valider les mécanismes de décomposition proposés et de fournir des nouveaux éléments à la compréhension de cette étape du procédé.

Une conclusion générale, ainsi que des perspectives pour la suite de ces travaux sont présentées à la fin du manuscrit.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre I. Etude bibliographique

BY-NC-ND

BY-NC-ND

I.1. Elaboration de composites SiC/Si_3N_4 à partir de précurseurs organométalliques

Dans le développement de matériaux destinés à des applications à hautes températures et sous contraintes environnementales, les composites céramiques non-oxydes ressortent comme de bons candidats en raison de leurs propriétés thermostructurales. Les carbures et les nitrures des principaux métaux des troisième et quatrième groupe du tableau périodique (B, Al, Si) ainsi que ceux des principaux métaux de transition (Ti, Zr, Mo, W) sont les plus utilisés [1]. Ces matériaux présentent de bonnes propriétés sous des conditions sévères de température et d'atmosphère oxydante. Leurs propriétés physicochimiques dépendent de leur composition et de la microstructure du matériau après élaboration.

Parmi les céramiques non-oxydes, le carbure et le nitrure de silicium ainsi que le carbure de zirconium sont les plus connus. Par la suite, les systèmes à base de carbure et nitrure de silicium (SiC, Si_3N_4) seront étudiés.

I.1.1. Voie conventionnelle : mélange de poudres

Les premières études sur les carbures et nitrures de silicium datent des années 50, mais les bonnes propriétés de ces composés à haute température ont multiplié le nombre d'études à ce sujet. Les principales applications du nitrure de silicium se situent dans l'industrie des métaux fondus [2]. Grâce à sa forte liaison covalente Si-N, qui lui confère une grande dureté et une très bonne résistance thermomécanique, ce matériau a trouvé également différentes applications dans la conception des turbines à gaz et les moteurs automobiles. D'autre part, le carbure de silicium est intéressant pour ses propriétés thermostructurales et sa résistance à l'oxydation et il a trouvé des applications dans un premier temps comme matériau abrasif. Son utilisation s'est également diversifiée dans le domaine de l'électronique, l'optoélectronique et des semi-conducteurs en plus des applications dans le domaine des hautes températures comme gaine de combustible dans le nucléaire [3].

La réalisation de matériaux massifs à base de nitrure et carbure de silicium nécessite l'incorporation d'ajouts de frittage. Généralement des oxydes métalliques comme MgO, Y_2O_3 et Al_2O_3 [4]–[6] sont utilisés pour obtenir des taux de densification élevés grâce à la formation d'une phase fusible à haute température [7], [8]. Lors de la montée en température, les oxydes réagissent avec le nitrure de silicium et la silice présente en surface des poudres réactives pour former un eutectique vers 1350 °C ; cette phase liquide permet la densification du matériau [9], [10]. L'utilisation d'alumine et d'yttrine est fréquente grâce à la formation d'une phase liquide de faible viscosité et de point de fusion suffisamment élevé pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques du matériau à haute température.

BY-NC-ND

La voie conventionnelle de préparation des composites Si_3N_4/SiC est le mélange de poudres, cette méthode se base sur la dispersion de nanoparticules de SiC ou de SiCN au sein d'une poudre micrométrique de Si_3N_4 [11]. Toutefois des problèmes d'homogénéisation du mélange et de la répartition de phases sont persistants et [12] ces hétérogénéités conduisent, en général, à une densification non optimale et des propriétés mécaniques moindres comparées avec celles du Si_3N_4 monolithique [13]. Pour s'affranchir de cet inconvénient, le choix de l'élaboration des composites à partir d'une poudre multiélément SiCN a été fait afin, dans un premier temps, d'éviter le mélange de poudres Si_3N_4/SiC. A haute température, les phases de type carbonitrure de silicium évoluent vers le système composite Si_3N_4/SiC [7].

I.1.2. Voie précurseur précéramique

En plus du mélange de poudres, une autre voie d'obtention des composites Si_3N_4/SiC, inspirée des travaux de Yajima pour l'obtention de fibres de SiC [14], est à partir de poudres élaborées par pyrolyse d'un précurseur précéramique [12], [15]. Le principe est de réaliser un traitement thermique d'un précurseur organométallique qui contient les éléments Si, C et N pour le transformer en céramique à base de Si_3N_4/SiC [16], [17]. L'obtention de composites à l'échelle nanométrique peut améliorer les propriétés mécaniques des matériaux impliqués, et le système ternaire Si/C/N permet l'obtention de propriétés modulables selon la composition chimique, conduisant ainsi à l'élargissement du domaine d'application.

Etant donné l'importance de la répartition des ajouts de frittage dans ce type de matériau pour contrôler l'homogénéité du matériau fritté, l'approche « polymères précéramiques » semble appropriée. Cette approche donne la possibilité d'obtenir une répartition homogène des éléments à l'échelle atomique, et permet donc d'accéder à une microstructure homogène après densification [7].

Les polymères précéramiques concernent principalement les matériaux contenant du silicium. Ils se divisent en différentes familles en fonction de l'élément que l'on va associer au silicium dans la céramique finale [18], [19]. Les précurseurs polymériques doivent contenir tous les éléments de la céramique souhaitée après pyrolyse. De plus, les taux de conversion du polymère en matériau inorganique doivent être les plus élevés possible, pour limiter les dégagements gazeux, source de porosité dans le matériau final [20].

L'obtention des céramiques à partir d'un composé moléculaire *via* la voie précurseur précéramique comporte quatre étapes principales : [19], [21]

- la synthèse du précurseur : sa maîtrise permet de moduler l'homogénéité compositionnelle et structurale ;

BY-NC-ND

- la polymérisation des précurseurs : cette étape permet d'assurer la structuration du composé ;
- la minéralisation : elle assure l'élimination des groupes organiques lors du traitement thermique ainsi que la transformation du précurseur en un produit amorphe. Au cours de cette étape, le précurseur est le siège de nombreuses transformations structurales avec des ruptures de liaisons chimiques qui s'accompagnent de variations de composition et de masse ;
- la cristallisation du solide amorphe en une phase cristalline thermodynamiquement stable.

La céramisation des précurseurs organométalliques est influencée par plusieurs paramètres. Evidemment, les propriétés physico-chimiques du précurseur ont une grande importance, et les conditions du traitement thermique doivent être optimisées [19]. Pour aboutir à la céramisation du polymère, différentes méthodes peuvent être utilisées, l'une des plus communes étant la pyrolyse en four. Cette méthode est réalisée sous atmosphère contrôlée, et un flux de gaz inerte permet l'élimination des espèces gazeuses issues de la décomposition du précurseur [22]. Le traitement thermique doit être fait à une température suffisante pour que la décomposition du polymère, sa transformation et la stabilisation du composé céramique formé soient effectives. Selon différentes études, les températures de pyrolyse employées se situent entre 1000 et 1600 °C et ceci en fonction du taux de densification et du degré de cristallisation souhaités [1], [23]–[26]. Cette technique classique a été largement utilisée jusqu'à aujourd'hui pour la pyrolyse de précurseurs précéramiques, mais elle ne permet pas d'obtenir des matériaux avec les propriétés désirées notamment en termes de taille et d'homogénéité des poudres.

Dans une approche similaire, Boury *et al.* [27] ont montré qu'il était possible d'obtenir la fixation de l'aluminium sur un monomère silazane avec l'utilisation du triméthylaluminium (TMA). Cette réaction, similaire à celle de la fixation du bore dans l'étude de Funayama, a conduit à un produit solide. Dans les études menées au laboratoire et puisque c'est la voie liquide qui s'avère plus avantageuse, par rapport au mélange de poudres ou l'enrobage de poudres pour l'obtention de l'homogénéité recherchée à l'échelle moléculaire, la synthèse de précurseurs dans le système Si/C/N a été réalisée favorisant la voie liquide. En particulier, pour améliorer cette homogénéité, l'idée est de synthétiser des poudres plus fines, plus réactives et de composition chimique maîtrisée. L'élaboration de poudres ultrafines générées par pyrolyse de fines gouttelettes, produites par nébulisation du précurseur liquide peut être envisagée.

La méthode d'incorporation d'hétéroéléments a été utilisée pour incorporer les éléments aluminium et yttrium dans le système Si/C/N [7], [28]. L'ajout d'aluminium, *via* l'utilisation du triméthylaluminium, a été envisagé sur l'hexaméthyldisilazane (HMDS). Les réactifs sous forme

BY-NC-ND

liquide ont réagi pour obtenir un aluminosilazane, comme le montre le mécanisme réactionnel illustré à la Figure I-1.

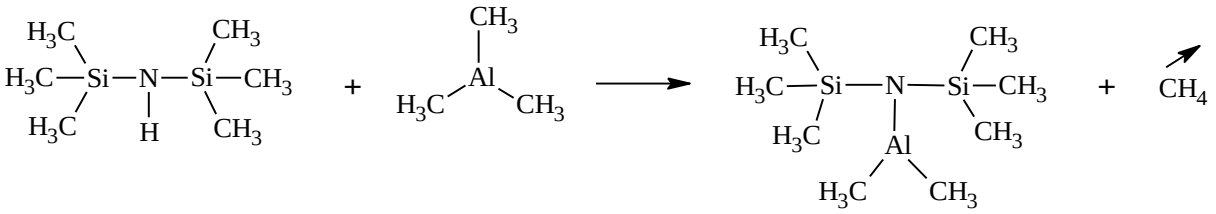
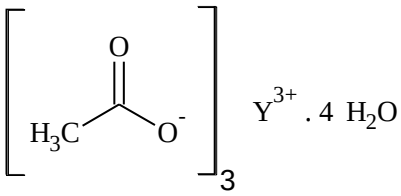


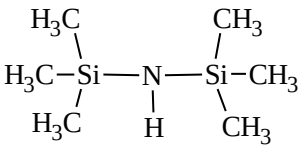
Figure I-1.Formation schématique de l'aluminosilazane [28].

Pour l'incorporation de l'yttrium, l'hexaméthyldisilazane a été également choisi comme réactif et il a été mélangé à l'acétate d'yttrium préalablement déshydraté. La représentation des réactifs est montrée sur la Figure I-2.



Acétate d'yttrium hydraté, solide

M_w= 287,08 g.mol^{-1}



Hexaméthyldisilazane (HMDS, liquide)

M_w= 161.40 g.mol^{-1}

Figure I-2. Réactifs utilisés pour l'obtention du précurseur yttrié [7].

Cette réaction conduit à un produit gélatineux de viscosité non adaptée pour la nébulisation, en raison de la réactivité du groupement N-H vis-à-vis au groupement carbonyle ($^{-}$(O) C=O) de l'acétate d'yttrium. Pour limiter cet inconvénient, le choix s'est porté sur le blocage de la réactivité de la liaison C=O par une étape de silylation de l'acétate d'yttrium [7], [29], [30].

Le produit solide obtenu après la silylation de l'acétate d'yttrium, de structure montrée sur la Figure I-3, est mis en réaction avec l'HMDS pour l'obtention d'un précurseur organométallique adapté à la nébulisation [7].

BY-NC-ND

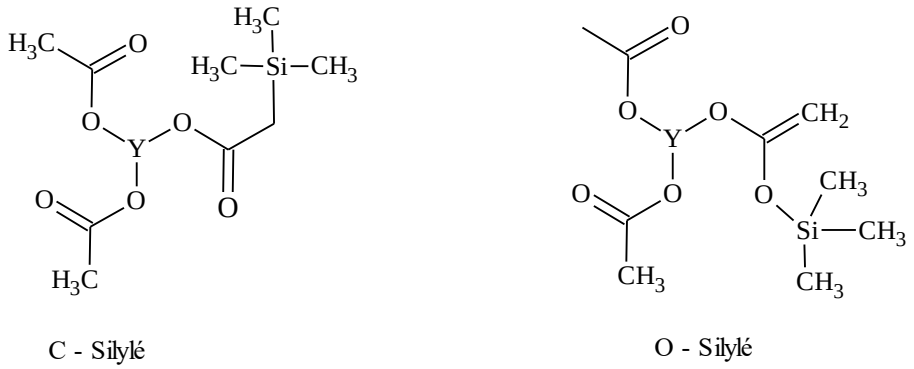


Figure I-3. Structure de l'acétate d'yttrium silylé [7].

I.2. Voies d'obtention de nanopoudres

Selon la littérature [9], la conversion activée thermiquement d'un gaz ou de très fines gouttelettes de liquide peut aboutir à des poudres ultrafines. Dans ces deux cas, lors de la décomposition à haute température du précurseur (liquide ou gaz), des nanoparticules ne peuvent être obtenues que grâce au phénomène de trempe rapide qui fige la taille des particules. L'introduction contrôlée du précurseur dans la zone réactionnelle permettrait la formation de fines particules récoltées en sortie du réacteur ou du four. En suivant ce raisonnement, Rice [31] a montré la potentialité d'utiliser un précurseur organométallique liquide, HMDS, pour élaborer des nanopoudres SiCN et selon Gonsalves *et al*. [32], la pyrolyse d'un précurseur liquide peut être aussi effectuée en combinant cette étape de nébulisation et le traitement thermique.

I.2.1. Spray pyrolyse laser

La pyrolyse laser permet la fabrication de poudres ultrafines par réaction le plus souvent en phase gazeuse. Ce procédé est apparu à la fin des années 70 aux Etats-Unis. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction, de façon croisée, d'un faisceau laser CO_2 haute puissance (600 – 2400 W) avec le précurseur (Figure I-4) ce qui définit une zone de réaction très localisée. Lorsque le précurseur interagit avec le faisceau laser, les molécules absorbent le rayonnement émis ce qui provoque un échauffement très rapide et une décomposition thermique des précurseurs irradiés. L'obtention de poudres de faible taille, est possible grâce aux vitesses de trempe très élevées (10^6 $K.s^{-1}$) [33].

BY-NC-ND

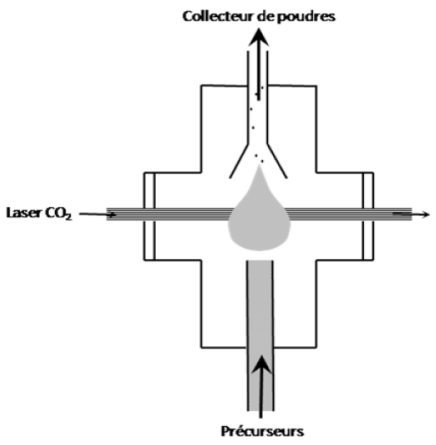


Figure I-4. Schéma de fonctionnement de la pyrolyse laser [33].

Les premiers travaux publiés sur la pyrolyse laser portent sur la synthèse à partir de précurseurs gazeux utilisant le silane comme source de silicium [34], [35]. L'avantage du silane est la grande section d'absorption efficace vis-à-vis des photons émis par le laser permettant de maintenir des températures de la zone réactionnelle très élevées et surtout un bon rendement. Néanmoins, son coût et la dangerosité associée à son utilisation ont conduit à la recherche de solutions de substitution.

Des études ultérieures ont permis de réaliser la pyrolyse laser de précurseurs liquides en les injectant directement au centre du faisceau sous forme d'aérosol [32]. La technique a été étudiée ensuite par Cauchetier *et al*. [33], les premiers en France à travailler avec le couplage aérosol/laser. L'aérosol est formé à partir d'un dispositif de nébulisation par ultrasons et la pyrolyse des gouttelettes permet la fabrication de particules entre 15 et 60 nm de diamètre.

Le principal inconvénient de cette approche est la stabilité thermique des poudres élaborées par pyrolyse d'un aérosol, qui est inférieure à celle obtenues à partir de précurseurs gazeux [36]. Ce phénomène est observé comme le résultat d'une décomposition incomplète des précurseurs liquides dans la flamme de pyrolyse, ce qui se traduit par un départ d'espèces gazeuses lors de traitements thermiques ultérieurs. Cette décomposition incomplète est observée en raison des faibles temps de résidence du précurseur dans la zone de réaction, temps qui peuvent varier entre 6 et 70 ms [33]. L'utilisation d'un précurseur liquide se traduit en une absorption plus faible du rayonnement que lors de l'utilisation du silane.

Une alternative pour faire face à cette limitation, est la réalisation de synthèses dans un dispositif qui couple l'aérosol à un four classique ce qui permet d'obtenir des temps de résidence des espèces dans la zone réactionnelle bien supérieurs à ceux rencontrés en pyrolyse laser, favorisant ainsi la décomposition des précurseurs.

BY-NC-ND

I.2.2. Spray pyrolyse en four

I.2.2.1. Systèmes oxydes

Le procédé de spray pyrolyse est largement utilisé pour obtenir des poudres oxydes par nébulisation, puis évaporation de solutions aqueuses permettant la précipitation du soluté et l'obtention des particules solides. Le procédé se développe selon le mécanisme schématisé dans la Figure I-5.

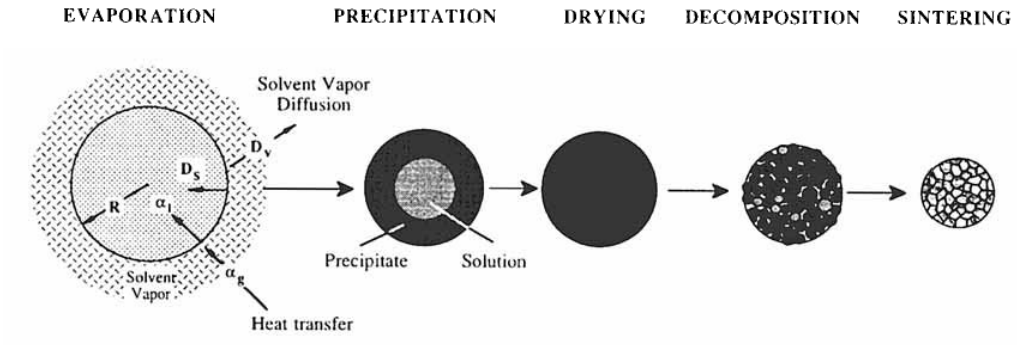


Figure I-5. Schéma du mécanisme du procédé de spray pyrolyse [37].

Messing *et al.* [37] ont étudié ce procédé avec des précurseurs sous forme de solutions aqueuses, qui ont l'avantage d'une manipulation simple et permettant d'employer une large gamme de sels métalliques. La solubilité du soluté est un paramètre clé pour l'obtention de rendements de poudres céramiques élevés à partir des solutions. Les différentes étapes du procédé vont déterminer les caractéristiques des poudres obtenues. Ces étapes ont été étudiées et décrites comme suit :

<u>Evaporation :</u> Dans cette étape du procédé plusieurs phénomènes sont impliqués et peuvent rentrer en compétition : (i) le chauffage de la goutte par conduction-convection avec la phase gazeuse et par conduction interne, (ii) l'évaporation du solvant de la surface de la goutte liée à la diffusion de la vapeur du solvant de la goutte vers la phase gazeuse qui se traduit par son rétrécissement, et (iii) la diffusion du soluté au sein de la goutte. Le temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire, et défini pour les différents phénomènes met en évidence que l'étape la plus lente est la diffusion du soluté au sein de la goutte. Ces temps sont montrés dans le Tableau I-1.

BY-NC-ND

Tableau I-1. Temps caractéristiques des phénomènes dans la première étape du procédé [37].

Phénomène	**Définition**	**Temps caractéristique (s)** **(relatif à la conduction de la chaleur)**
Conduction de la chaleur dans l'air	$t_{hg} = \frac{R^2}{\alpha_g}$	1,0
Conduction de la chaleur dans la goutte	$t_{hl} = \frac{R^2}{\alpha_l}$	90
Diffusion de la vapeur dans l'air	$t_{dg} = \frac{R^2}{D_v}$	0,86
Rétrécissement de la goutte	$t_l = \frac{R^2 \rho_l}{\rho_g x_\infty D_v}$	$20/x_\infty$
Diffusion du soluté dans la goutte	$t_{dl} = \frac{R^2}{D_l}$	~ 1.10^5

Avec D_l la diffusivité du soluté dans la goutte ($cm^2.s^{-1}$), D_v la diffusivité de la vapeur du solvant dans l'air ($cm^2.s^{-1}$), R le rayon de la goutte (cm), t_{dg} le temps caractéristique pour la diffusion dans la phase gazeuse (s), t_{dl} le temps caractéristique pour la diffusion dans la phase liquide (s), t_{hg} le temps caractéristique pour la conduction de la chaleur dans la phase gazeuse (s), t_{hl} le temps caractéristique pour la conduction de la chaleur dans la phase liquide (s), t_l le temps caractéristique pour le rétrécissement de la goutte (s), x_∞ la fraction molaire des vapeurs du solvant loin de la goutte, α_g diffusivité thermique dans la phase gazeuse ($cm^2.s^{-1}$), α_l la diffusivité thermique dans la phase liquide ($cm^2.s^{-1}$), ρ_g la masse volumique de la phase gazeuse ($g.cm^{-3}$) et ρ_l la masse volumique de la phase liquide ($g.cm^{-3}$).

Pour comprendre les facteurs qui interviennent dans la formation des particules solides, Messing et *al.* [37] ont ensuite développé un modèle pour simuler le rétrécissement de la goutte et la diffusion du soluté en son sein. La concentration du soluté dans la goutte augmente lors de l'évaporation du solvant et, sera plus importante en périphérie de la goutte qu'en son centre car l'évaporation du solvant à la surface de la goutte est plus rapide que la diffusion du soluté. Le taux d'évaporation du solvant lié au flux de chaleur communiqué à la goutte va donc avoir une influence importante sur la morphologie des particules obtenues.

Précipitation : Si les solutions sont homogènes, la précipitation du soluté sera initiée lorsque sa concentration atteint la sursaturation critique en surface (la sursaturation critique est la différence de concentration, en relation à la saturation d'équilibre à laquelle la précipitation est amorcée). La manière dont la précipitation du soluté va s'opérer a un rôle majeur sur la morphologie des particules obtenues et peut se faire de deux sortes :

BY-NC-ND

- par précipitation en volume qui se produit si la concentration du soluté au centre de la goutte est plus importante que la saturation d'équilibre du soluté,
- si en revanche la concentration au centre de la goutte est plus faible que la saturation d'équilibre, la précipitation aura lieu dans les zones pour lesquelles la concentration dépasse celle d'équilibre ce qui conduira à la précipitation en surface.

En principe, ces deux modes de précipitation conduiraient à des particules denses ou creuses respectivement [63]. Néanmoins, les caractéristiques de la solution, telles que sa concentration initiale et la vitesse de diffusion du soluté dans le solvant, affectent les mécanismes de formation des particules intervenant également dans la morphologie, puisque la concentration du soluté dans les gouttelettes et la percolation conditionnent la répartition de cristallites solides précipitées. En général une concentration initiale élevée du soluté permettrait l'obtention de particules denses [37].

Séchage : L'étape de séchage est différente de celle correspondant à l'évaporation du solvant en raison de la présence du précipité en surface : le taux d'évaporation est alors diminué du fait de la couche solide formée qui va freiner la diffusion de la vapeur puisque celle-ci a lieu à travers les pores de la couche. Si la perméabilité de la couche formée est faible et le taux de séchage est élevé, les forces capillaires entre le solide et le liquide peuvent produire la rupture de la particule.

Décomposition : Cette étape mène à la formation de la phase céramique. Néanmoins il a été observé que dans certains cas, les temps de résidence dans l'enceinte ne sont pas suffisants pour la décomposition complète des précurseurs et que des traitements thermiques postérieurs doivent être entrepris. Pour les systèmes oxydes obtenus à partir de solutions aqueuses les températures de décomposition se situent entre 400 et 500 °C, tandis que celles du frittage peuvent dépasser les 1000 °C.

L'une des céramiques oxydes obtenue par spray pyrolyse est la zircone (ZrO_2). Zhang *et al.* [38] ont étudié l'influence de la saturation des solutions sur la formation de particules solides de ZrO_2 par synthèse de solutions de nitrate de zirconyle (ZN), oxychlorure de zirconium (ZC) et hydroxy chlorure de zirconium (ZHC) à 700 °C, solutions réalisées à la même concentration. Les particules obtenues à partir du nitrate de zirconyle ne sont pas denses, ce résultat a été attribué à la faible perméabilité de la couche de précipité formé, et de plus elles sont plus importantes en taille que celles obtenues avec l'oxychlorure et l'hydroxy chlorure de zirconium en raison de la faible saturation initiale de ces deux dernières solutions, des microphotographies des particules obtenues sont montrées dans la Figure I-6.

BY-NC-ND

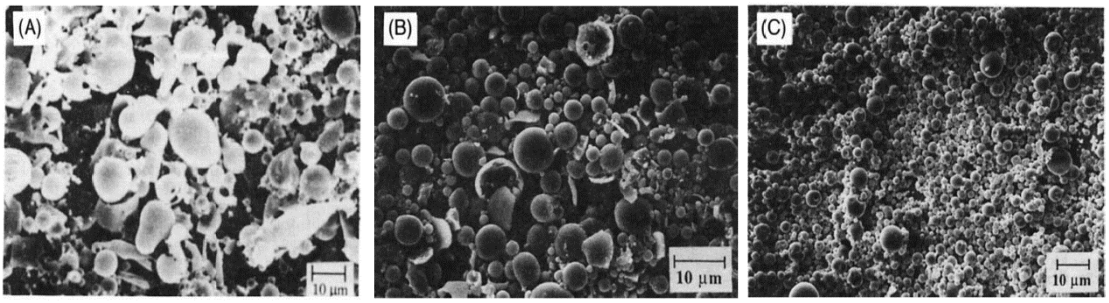


Figure I-6. Morphologie des particules de ZrO_2 obtenues à partir de solutions aqueuses de (A) ZN, (B) ZC et (C) ZHC [38].

Dans l'étude de Song et *al.* [39], les particules de zircone ont été obtenues à partir de l'hydroxy acétate de zirconium (ZHA) mélangé à l'acétate d'yttrium hydraté (YHA) pour obtenir des poudres ZrO_2/Y_2O_3. La synthèse a été réalisée à 650 et 700 °C et les auteurs ont observé que les caractéristiques des poudres en taille et morphologie ne sont pas dépendantes de la température de synthèse. Par ailleurs, les effets de la concentration du précurseur ont été testés et une diminution en taille des particules a été observée lors de la diminution de concentration du précurseur. Les micrographies des poudres obtenues pour les trois concentrations employées sont montrées dans la Figure I-7.

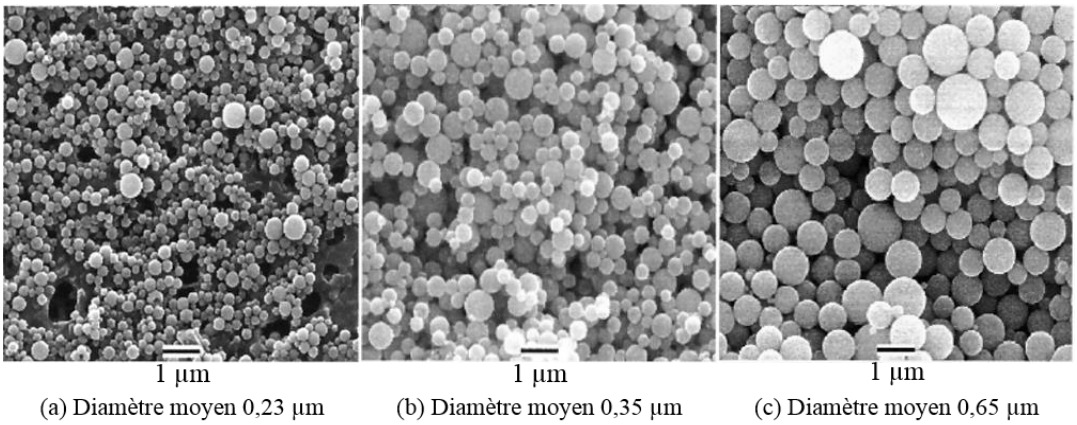


Figure I-7. Microphotographies des particules de ZrO_2/Y_2O_3 obtenues, à partir de l'hydroxy acétate de zirconium (ZHA) et l'acétate d'yttrium hydraté (YHA) par MEB. Concentration du précurseur variable (a) 0,2 m% (b) 1 m% (c) 5 m% [39].

Ces études, sur de céramiques oxydes, montrent les effets des différents paramètres à la fois caractéristiques des précurseurs employés et des conditions de synthèse sur les caractéristiques des poudres résultantes du procédé de spray pyrolyse à partir de solutions aqueuses, et l'importance de la compréhension des phénomènes qui interviennent dans les différentes étapes pour pouvoir maîtriser le procédé.

BY-NC-ND

I.2.2.2. Systèmes non-oxydes

Le procédé de spray pyrolyse est une méthode pour la production de poudres oxydes et également adaptable à l'élaboration de poudres non-oxydes. Le principe de base est la création d'un spray d'une solution ou suspension suivie de l'évaporation/décomposition des gouttelettes de liquide par traitement thermique dans un four. Sous l'effet du traitement thermique, la solution se décompose pour former des poudres céramiques par germination-croissance.

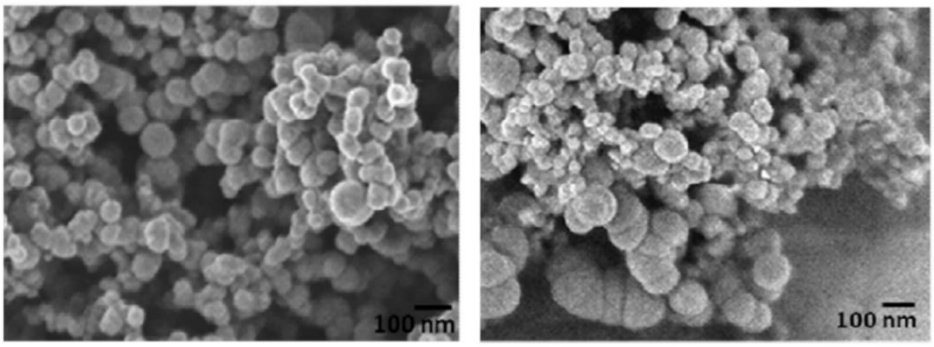
Salles *et al.* [40] ont démontré la possibilité de générer des poudres multiéléments SiCNAl(O) à partir du procédé spray pyrolyse d'un précurseur liquide. L'étude des paramètres principaux de synthèse tels que la température de pyrolyse, le débit de gaz et la nature de l'atmosphère de réaction a été entreprise. Le domaine de température de pyrolyse étudiée était compris entre 1200 et 1400 °C, cette dernière étant la température maximale atteinte par le four. Ainsi, l'effet du débit de gaz a été suivi de façon à faire varier le temps de résidence du précurseur dans le four de pyrolyse. Trois natures d'atmosphère de pyrolyse ont aussi été envisagées : Ar pur, mélanges Ar/NH_3 et $Ar/NH_3/H_2$ avec des quantités variables en ammoniac et dihydrogène dans le gaz porteur d'argon. Cauchetier *et al.* [33], [41] ont montré que la présence d'ammoniac entraînait une modification du comportement thermique des poudres formées et que l'introduction de dihydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse favorisait le départ d'espèces carbonées sous forme d'hydrocarbures.

A partir des essais réalisés, il a été mis en évidence que la température de pyrolyse avait peu d'influence sur la morphologie des poudres. Toutefois, une température plus élevée permettait d'atteindre une meilleure décomposition du précurseur et une plus grande stabilité des poudres. La température de 1400 °C a donc été sélectionnée pour le traitement de spray pyrolyse.

<u>Evolution de la morphologie des poudres</u>

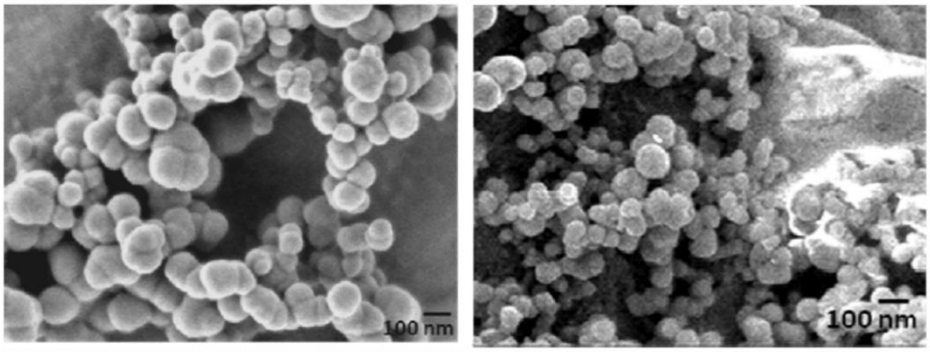
Les poudres obtenues après synthèse sont sphériques, denses et amorphes quelle que soit la nature du précurseur, aluminosilazane ou précurseur yttrié (cf. paragraphe I.1.2), et l'atmosphère de pyrolyse. Toutefois, la distribution en taille des particules varie en fonction de la nature du précurseur et du gaz choisi pour la pyrolyse, comme illustré sur les micrographies pour les poudres SiCNAlO et SiCNYO (Figure I-8 et Figure I-9) synthétisées sous différentes atmosphères.

BY-NC-ND



(a) (b)

Figure I-8. Micrographies MEB des poudres synthétisées sous Ar/NH_3 (75/25) % (a) SiCNAl(O) et (b) SiCNYO [7].



(a) (b)

Figure I-9. Micrographies MEB des poudres synthétisées sous $Ar/H_2/NH_3$ (65/10/25) % (a) SiCNAl(O) et (b) SiCNYO [7].

Les poudres de l'aluminosilazane présentent une taille plus uniforme alors que celles obtenues à partir des précurseurs à base d'yttrium présentent une répartition granulométrique plus hétérogène. Dans le cas du précurseur liquide aluminosilazane, le diamètre moyen des particules varie de 70 à 80 nm, et avec les précurseurs à base d'yttrium, le diamètre moyen est compris entre 20 et 100 nm.

De plus, il apparaît que la nature de l'atmosphère (Ar/NH_3 ou $Ar/NH_3/H_2$) joue un rôle significatif sur la répartition granulométrique des poudres obtenues quel que soit le précurseur initial. En effet, d'une manière générale, la distribution de la taille des grains semble être plus étroite lorsque l'atmosphère de pyrolyse contient du dihydrogène. Ces comportements sous atmosphère réactive seraient attribués à des mécanismes différents intervenant dans l'étape de germination-croissance des particules.

BY-NC-ND

Evolution de la composition chimique des poudres

En ce qui concerne la composition chimique des poudres, la tendance générale est la diminution du taux de carbone avec l'augmentation du débit de gaz de 1 $L.min^{-1}$ à 3 $L.min^{-1}$, puisque les espèces carbonées sont évacuées plus rapidement limitant ainsi la condensation du carbone. Ces résultats montrent la forte influence du temps de séjour des espèces sur la composition finale des poudres. Les pyrolyses réalisées sous argon pur conduisent à de poudres très riches en carbone. L'influence de la nature de l'atmosphère de pyrolyse a été étudiée en remplaçant l'argon par un mélange Ar/NH_3 avec une teneur en ammoniac variable (entre 5 et 25 %) qui montrait des variations dans la teneur finale en azote [42]. Dans le cas de l'aluminosilazane**,** l'introduction de l'ammoniac dans l'atmosphère de pyrolyse faisait diminuer le taux de carbone libre, mais ne permettait pas de faire évoluer la composition vers le système binaire (Si_3N_4/SiC). Lorsque la teneur en ammoniac augmente de 5 à 25 %, les auteurs ont constaté que la teneur finale en azote augmentait avec nitruration complète du silicium ce qui rend difficile le contrôle des rapports C/N et Si/N.

Un deuxième mélange gazeux a été considéré, l'argon (Ar) a été remplacé par de l'argon hydrogéné (Ar/H_2) avec un taux d'hydrogène fixe. L'utilisation couplée de l'ammoniac et de dihydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse à base d'argon permettrait de mieux maîtriser le rapport C/N final. En augmentant la quantité d'ammoniac de 5 à 25 %, la teneur en carbone diminue de manière continue alors que celle de l'azote augmente.

La teneur de 25 % en volume d'ammoniac dans l'atmosphère permettait d'obtenir un meilleur contrôle de la composition des poudres, limitant la présence de carbone libre ce qui améliore la stabilité thermique des poudres produites.

Ce procédé est donc très intéressant pour l'obtention de poudres de composition chimique, taille et morphologie variables, à partir de précurseurs liquides contenant les éléments d'intérêt et une aptitude à la nébulisation. La réactivité du gaz porteur ainsi que l'affinité chimique vis-à-vis du précurseur modifient la morphologie et la composition des particules issues de la pyrolyse [36], [43]. Concernant le procédé de spray pyrolyse, il est important de noter que peu d'informations existent sur les mécanismes de décomposition du précurseur et sa recombinaison sous forme particulaire dans le réacteur.

Dans les travaux de V. Salles [28] et S. Chehaidi [7], les conditions de synthèse ont été optimisées pour obtenir des poudres céramiques contrôlées, en termes de débit de gaz porteur, atmosphère de réaction, température du traitement, ainsi que pour évaluer l'influence de ces paramètres sur la composition et la granulométrie des poudres synthétisées.

Dans le procédé de spray pyrolyse, à partir d'un précurseur organométallique liquide, le mécanisme de création d'une seule particule à partir d'une goutte de précurseur (*One droplet one particle*) est supposé [44]. Cela conditionnerait la taille des poudres obtenues en fin de procédé à

BY-NC-ND

partir des tailles des gouttes qui forment l'aérosol, pour cette raison il est intéressant d'évaluer l'effet des paramètres opératoires du générateur d'aérosol sur la taille des gouttes obtenues et donc sur les poudres fabriquées.

Afin de connaître et mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du procédé de spray pyrolyse la modélisation représente un outil qui peut permettre d'accéder à des informations que ne sont pas simples à obtenir par de moyens expérimentaux.

I.2.3. Quelques éléments de modélisation du procédé

I.2.3.1. Spray pyrolyse laser

Concernant la modélisation numérique du procédé de spray pyrolyse laser, peu de travaux ont été réalisés à notre connaissance. Dans les années 80, Akmandor [45] s'est intéressé à la synthèse de poudres par pyrolyse laser d'un précurseur gazeux, le silane (SiH_4). Son étude s'est centrée sur la détermination de la vitesse et la température de l'écoulement gazeux dans le réacteur de synthèse par un modèle de mécanique des fluides en deux dimensions qui considère un écoulement monophasique multi espèces et non réactif. Le réacteur a été considéré en trois parties : la région précédant le faisceau laser, la zone de réaction (au niveau du faisceau laser) et la zone après réaction (après le faisceau laser). Les résultats des simulations ont été comparés à des mesures expérimentales des champs de vitesse et de température. Pour les mesures, la variation des paramètres expérimentaux comme la pression et le débit de précurseur a été réalisée. Les mesures de vitesse dans l'enceinte ont été réalisées par deux techniques : 1) L'estimation de la vitesse à l'aide d'un marqueur dans l'écoulement et 2) L'estimation à partir des dimensions de la zone de réaction et les mesures de température dans la zone de réaction ont été faites à l'aide d'un pyromètre optique. Les résultats obtenus pour les deux techniques ont été en bon accord.

Au laboratoire SPCTS, une étude similaire à celle menée par Akmandor [45] a été entreprise par M. Amara [46] en collaboration avec le CEA. Dans ses travaux de thèse, Amara a modélisé en trois dimensions et en régime stationnaire et laminaire [47], [48] l'écoulement gazeux dans un réacteur de spray pyrolyse laser pour la synthèse de poudres à partir de la décomposition du précurseur silane selon la réaction ci-dessous (Eq. I-1), en prenant en compte les transferts de chaleur et les réactions chimiques au sein de la phase gazeuse au cours du procédé.

$$SiH_4(g) \xrightarrow{700K} Si(s) + 2H_2\,(g) \qquad \text{Eq. I-1}$$

Dans cette étude, l'utilisation d'un modèle en trois dimensions se montrait nécessaire en raison de la rupture de symétrie du système dans la zone d'interaction du laser avec le flux de précurseur. Ils ont négligé dans ce travail préliminaire l'effet de la formation des poudres sur

BY-NC-ND

l'écoulement et les pertes d'énergie par rayonnement. La comparaison des résultats de simulation d'Amara et Akmandor avec les champs de température expérimentaux issus de la littérature est présentée à la Figure I-10.

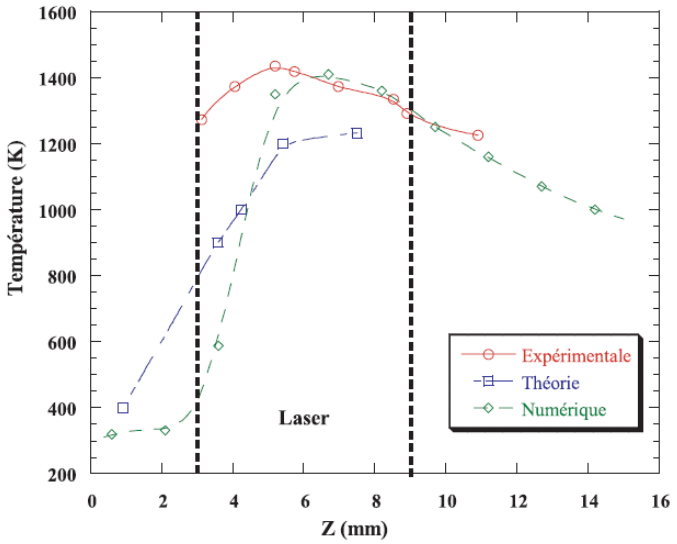


Figure I-10. Température au long de l'axe du jet de gaz. Expérimentale : résultats expérimentaux issus de la littérature (Marra 1983) ; Théorie : résultats obtenus par Akmandor ; Numérique : résultats du modèle d'Amara [49].

La température maximale atteinte dans la zone réactive avec le modèle 3D a été estimée à 1413 K, ce qui était en accord avec les résultats expérimentaux (1450 K), en revanche, la valeur obtenue du modèle 2D, réalisé par Akmandor (1330 K), sous-estime cette température. Cette différence entre les résultats peut être expliquée par l'utilisation par Akmandor d'un modèle 2D axisymétrique, qui ne prend pas en compte la totalité des effets dans le réacteur et en plus Akmandor n'a pas considéré le mélange gazeux argon-silane [46].

Dans un second temps, après la validation du modèle de l'écoulement 3D, une étude a été réalisée pour évaluer l'effet des paramètres du procédé sur le développement de la synthèse par pyrolyse laser. Par exemple l'effet de la pression dans l'enceinte sur les autres paramètres a été évalué, il a été trouvé que la température augmente avec la pression contrairement à la vitesse qui diminue avec l'augmentation de la pression. L'effet de la gravité sur la collecte de poudres a été également étudié et une configuration dans le sens inverse de la gravité a été retenue en raison d'une stabilité plus importante de l'écoulement.

Ces travaux ont permis de montrer un bon accord entre les modèles numériques et les résultats expérimentaux du procédé de pyrolyse laser, ainsi que l'importance de la compréhension et l'évaluation de l'effet des différents paramètres impliqués dans le fonctionnement du réacteur sur la synthèse de poudres céramiques.

BY-NC-ND

I.2.3.2. Spray pyrolyse en four

Les travaux de modélisation de la littérature sur le procédé de spray pyrolyse en four prennent principalement en compte les étapes d'évaporation et de précipitation des gouttes de précurseurs permettant de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires et précurseurs sur la morphologie et la granulométrie des poudres obtenues. Messing *et al.* [37] ont proposé un modèle prenant en compte la diffusion du soluté au sein de la goutte et la diminution de taille de la goutte liée à l'évaporation du solvant. Ils ont comparé le taux d'évaporation et le changement de température de solutions à ceux d'un liquide pur, en supposant que la pression de vapeur du liquide dans les gouttes évolue du fait de la présence du soluté. Le taux d'évaporation et la température supposée homogène, sont respectivement décrits par les équations Eq. I-2 et Eq. I-3.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R D_v M}{R_g}\left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d}\right) \qquad \text{Eq. I-2}$$

Où p_∞ et T_∞ sont respectivement la pression de vapeur environnante et la température du réacteur, p_d et T_d sont respectivement la pression de vapeur et la température en surface de la goutte, M est la masse moléculaire du gaz, R_g est la constante des gaz, R le rayon de la goutte, D_v le coefficient de diffusion de la vapeur du solvant et m la masse de la goutte.

$$4\pi R K(T_\infty - T_d) + \lambda\frac{dm}{dt} = mS\frac{dT_d}{dt} \qquad \text{Eq. I-3}$$

Avec K la conductivité thermique du gaz environnant, λ la chaleur latente d'évaporation du solvant et S la chaleur spécifique du liquide. Dans cette équation, le transfert de chaleur par rayonnement est négligé et lorsque le soluté arrive à ébullition le deuxième terme de l'équation Eq. I-3 s'annule et permet de calculer le taux d'évaporation. Dans le cas des solutions, la chaleur spécifique et la chaleur latente de la solution doivent avoir des valeurs proches de celles du liquide pur, pour maintenir la validité de l'équation.

L'évolution de la concentration moyenne du soluté liée à l'évaporation du solvant est donnée par l'équation Eq. I-4.

$$C_m = C_o\left(\frac{R_o}{R}\right)^3 \qquad \text{Eq. I-4}$$

Avec, C_o et R_o la concentration et le rayon initial de la goutte respectivement.

BY-NC-ND

En réalité, la concentration du soluté n'est pas uniforme pendant l'étape d'évaporation car l'évaporation du solvant est plus rapide que la diffusion du soluté et donc la concentration du soluté est plus importante en surface qu'au centre de la goutte. Ainsi, l'hypothèse d'une concentration du soluté dépendant uniquement du rayon de la goutte en fonction du temps peut être faite, néanmoins elle est trop restrictive pour prévoir la morphologie des particules, et les auteurs préfèrent résoudre l'équation de diffusion du soluté à l'intérieur de la goutte en la considérant comme sphérique. La résolution de cette équation est compliquée en raison du changement simultané de la taille de la goutte.

Pour Messing *et al.* [37], Lenggoro *et al.* [50] et d'autres auteurs [38], [51], [52] la précipitation est initiée lorsque la concentration du soluté atteint la sursaturation critique. Deux types de précipitation peuvent se produire, comme évoqué précédemment (cf. paragraphe I.2.2.1) :

Si la concentration du soluté au centre de la goutte est plus importante ou égale à la concentration d'équilibre de saturation à la température de la goutte, la précipitation sera volumique.

Si la concentration au centre de la goutte est plus faible que la saturation d'équilibre du soluté à la température de la goutte, la précipitation se produit seulement dans les zones où la concentration est plus importante et donc c'est une précipitation en surface, et il a formation d'une coque entourant le liquide.

Ces différents modes de précipitation permettent d'obtenir des particules de morphologies différentes. Zhang *et al.* [38] ont synthétisé des particules à partir de solutions aqueuses à différentes concentrations pour observer l'influence de la concentration des solutions sur la morphologie de la poudre finale. Pour des hautes concentrations, des particules denses sont attendues, néanmoins des particules creuses ont été obtenues. Les auteurs ont attribué ce comportement aux courts temps de séjour et à la température de traitement qui étant élevée produirait un départ du solvant plus violent et donc la rupture des particules. Ainsi, comme a été mentionné dans le paragraphe I.2.2.1, la faible perméabilité de la couche de précipité formée a également une influence présentant opposition à l'évaporation du solvant et pouvant produire l'éclatement des particules. La principale difficulté de cette étape consiste à déterminer des valeurs de sursaturation critique pour les différents solutés utilisés dans ce procédé. La méconnaissance des mécanismes réactionnels peut également limiter la modélisation des étapes suivantes, notamment la décomposition des précurseurs, pour laquelle leurs propriétés sont nécessaires, comme la conductivité thermique, le coefficient de diffusion dans le milieu gazeux, l'enthalpie de formation et de décomposition, pour pouvoir décrire les processus de transferts de chaleur et de décomposition.

Dans une autre étude, Jayanthi *et al.* [51] ont continué à travailler sur l'étape d'évaporation pour mieux prendre en compte les transferts de masse et de chaleur. Ils considèrent deux critères nécessaires pour la formation de particules denses :

BY-NC-ND

- la précipitation volumique,

- le critère de percolation à travers la coque, pour lequel la concentration de soluté au centre de la goutte doit être plus importante que la concentration critique (définie comme la concentration à laquelle les clusters du précipité forment un réseau tridimensionnel pour remplir le volume). Ce qui assure la présence d'un volume suffisant de précipité pour remplir l'espace au centre de la goutte.

D'autres auteurs comme Xiong et Kodas [52] et Lenggoro *et al.* [50] ont également travaillé sur ce type de modélisation appliquée au procédé de spray pyrolyse toutefois, ce type de modélisation n'a pas été appliqué à des systèmes non-oxydes hormis les travaux d'Akmandor [45] et Amara [47] sur la pyrolyse laser.

Dans le cadre de ce travail visant à mieux comprendre le procédé pour l'obtention de céramiques non-oxydes, la partie de modélisation aura pour but de modéliser l'écoulement gazeux et l'introduction des gouttes, leur transport, les transferts de chaleur et de masse gaz-gouttelettes ainsi que les phénomènes hydrodynamiques tels que l'évaporation et la coalescence des gouttelettes de l'aérosol. En plus, l'étude de la décomposition des précurseurs dans la zone de réaction est envisagée pour contribuer à la compréhension du procédé et des mécanismes mis en jeu.

Pour arriver à déterminer la relation entre la taille des gouttelettes formées et celle des poudres obtenues en fin du procédé, il est nécessaire d'abord de connaître les mécanismes à l'origine de la formation des gouttes à partir d'une nappe liquide continue. Le paragraphe suivant expose les différents aspects liés à la fragmentation d'un liquide et la génération de l'aérosol.

I.3. Génération de l'aérosol et estimation de la taille des gouttes

I.3.1. Fragmentation d'un liquide continu

La fragmentation d'un liquide est issue des perturbations exercées sur le film ou le volume de liquide et qui vont conduire à une déstabilisation de ce volume de liquide. Lorsque l'instabilité devient critique, la formation de fragments suivie de la formation des premières gouttes se produit. Ce phénomène est appelé *fragmentation primaire*. Par exemple, la Figure I-11 illustre la fragmentation d'un jet de liquide par un jet de gaz transverse. Le flux gazeux exerce un cisaillement sur le liquide qui le déstabilise et amène une première fragmentation à la surface du jet en ligaments et en gouttes.

BY-NC-ND

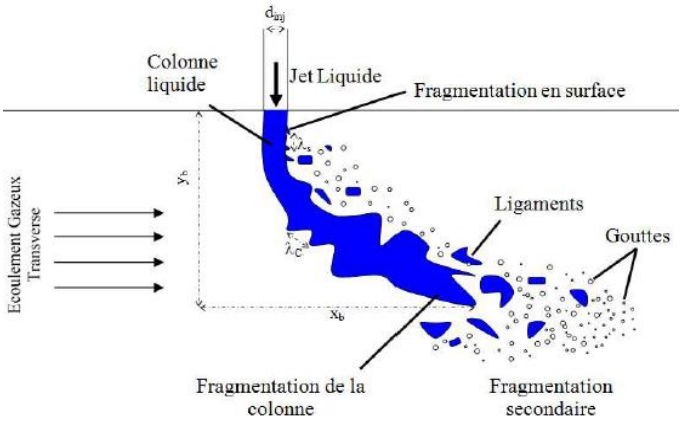


Figure I-11. Schéma de la fragmentation d'un jet liquide par un jet de gaz transverse [53].

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour produire la fragmentation primaire d'un liquide. Dans le cas de la nébulisation par ultrasons, méthode utilisée dans le procédé de spray pyrolyse, la fragmentation du volume de liquide est produite par l'instabilité créée en surface par les ultrasons associée à des phénomènes de cavitation, ces mécanismes complexes seront décrits dans la suite de ce chapitre.

A l'issu de la fragmentation primaire correspondant à l'apparition des premières gouttes, une seconde étape est celle de la *fragmentation secondaire*. Celle-ci se produit généralement à cause des forces de cisaillement liées à la différence de vitesse entre les deux phases, liquide et gazeuse, où les gouttes déjà formées vont se déformer puis se rompre pour donner lieu à des gouttes plus petites.

Ces fragmentations résultent d'un déséquilibre entre les forces déstabilisantes telles que la force de traînée exercées par le gaz qui conduit à la fragmentation des gouttes et les forces stabilisantes de tension de surface et de viscosité.

Afin de caractériser les phénomènes de fragmentation, des nombres adimensionnels représentant les phénomènes mis en jeu sont définis, notamment ceux de Weber et d'Ohnesorge. Le nombre de Weber, obtenu à partir de la vitesse relative entre les deux phases, exprime la capacité de la goutte à résister aux forces aérodynamiques exercées par le gaz environnant (Eq. I-5). C'est un rapport des forces d'inertie et de tension de surface du liquide. Le nombre d'Ohnesorge représente le rapport des forces de viscosité et de tension de surface du liquide (Eq. I-6).

$$We = \frac{\rho_g \Delta U^2 d_l}{\sigma_l} \qquad \text{Eq. I-5}$$

Avec ρ_g= la masse volumique de la phase gazeuse, $\Delta U = | Vg- Vl |$ la différence de vitesse entre le gaz et la goutte, d_l = le diamètre de la goutte, et σ_l = la tension de surface de la goutte.

BY-NC-ND

$$Oh = \frac{\eta_l}{\sqrt{(\rho L \sigma)_l}} \qquad \text{Eq. I-6}$$

Avec η_l = la viscosité de la goutte, et L = la longueur caractéristique (généralement le diamètre de la goutte).

Des observations expérimentales de liquides ayant des caractéristiques différentes ont montré qu'il existe un nombre de Weber critique au-dessous duquel la fragmentation de la goutte ne se produit pas, cette valeur est dépendante des propriétés physico-chimiques de la phase liquide. Le nombre de Weber critique est défini selon Pilch et Erdman [54] par l'équation Eq. I-7 :

$$We_{crit} = 12\, x\, (1 + 1{,}077 x\, Oh^{1{,}6}) \qquad \text{Eq. I-7}$$

Le nombre de Weber critique est approximativement de 12 si le nombre d'Ohnesorge est faible (Oh < 0,1), c'est-à-dire lorsque les forces visqueuses peuvent être négligées devant les forces d'inertie exercées sur la goutte. Selon des travaux réalisés pour une valeur de We < 12, le temps caractéristique de fragmentation est très long et la fragmentation ne se produit généralement pas.

Ce temps de fragmentation est défini selon Pilch et Erdman [54] par la relation en équation Eq. I-8.

$$T = t\,\frac{\Delta U \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0.5}}{d_l} \qquad \text{Eq. I-8}$$

Où t est le temps dimensionnel de fragmentation, ΔU la vitesse relative entre les deux phases, ρ_g et ρ_l les masses volumiques de la phase gazeuse et de la goutte respectivement, et d_l le diamètre de la goutte.

Pour des fluides de faible viscosité, dont le nombre d'Ohnesorge est inférieur à 0,1 Pilch et Erdman [54] ont proposé des corrélations pour déterminer le temps de fragmentation total (temps nécessaire pour qu'une goutte ne se fragmente plus) selon les domaines de nombre de We comme présentés ci-après.

$$T = 6(We - 12)^{-0.25} \qquad 12 \leq We \leq 18, \qquad \text{Eq. I-9}$$

$$T = 2.45\,(We - 12)^{0.25} \qquad 18 \leq We \leq 45, \qquad \text{Eq. I-10}$$

$$T = 14.1(We - 12)^{0.25} \qquad 45 \leq We \leq 351, \qquad \text{Eq. I-11}$$

$$T = 0.766\,(We - 12)^{0.25} \qquad 351 \leq We \leq 2670, \qquad \text{Eq. I-12}$$

$$T = 5.5 \qquad We \geq 2670 \qquad \text{Eq. I-13}$$

BY-NC-ND

Ainsi, cinq modes de fragmentation secondaire ont été établis selon le domaine des valeurs des nombres de Weber spécifiques (Figure I-12) :

1. Fragmentation par vibration ou « Vibrational break-up », We < 12 : développement d'instabilités de surface qui entrent en résonance et se brisent les gouttes en larges fragments ;
2. Fragmentation en sac ou « Bag break-up », 12 < We < 50 : déformation de la goutte en forme de sac qui éclate en petites gouttes, ne laissant qu'un anneau, lui-même cassé en gouttes un peu plus grosses ;
3. Fragmentation en sac avec présence de jet ou « Bag and jet break-up », 50 < We < 100 : c'est un mode similaire au précédent, avec formation d'un jet au centre de l'anneau qui se brise par la suite ;
4. Fragmentation par arrachement ou « Stripping break-up », 100 < We < 350 : formation de ligaments aux extrémités de la goutte, qui se désintègrent rapidement en petites gouttes ;
5. Fragmentation catastrophique ou « Catastrophic break-up », We > 350 : formation d'instabilités de courte longueur d'onde et de grande amplitude à la surface de la goutte qui la transpercent, conduisant à la formation de fragments qui par fragmentation successive, conduisent à la formation de gouttes plus petites.

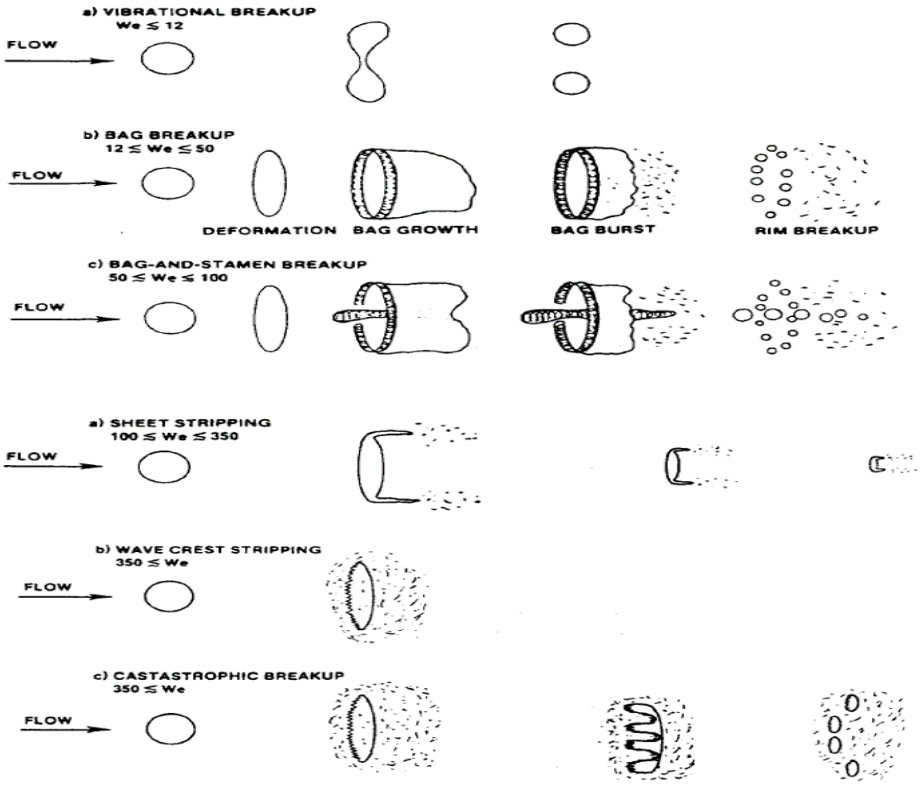


Figure I-12. Différents régimes de fragmentation d'un liquide [54].

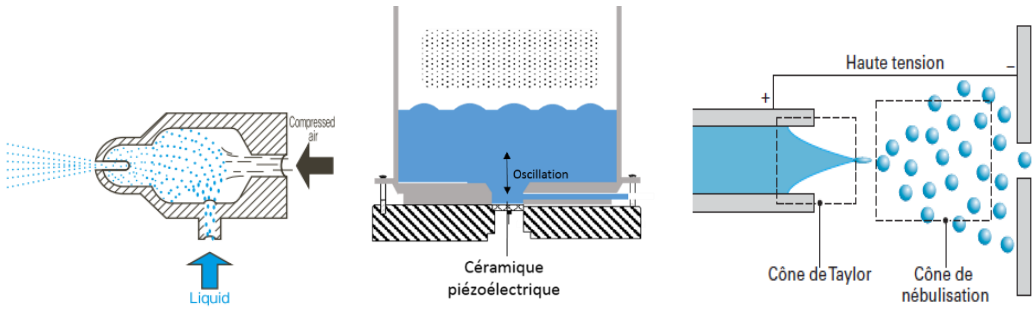
BY-NC-ND

Différentes techniques peuvent être utilisées pour la fragmentation primaire d'un liquide, quelques-unes sont décrites ci-après.

I.3.2. Techniques de nébulisation

Les techniques de fragmentation primaire utilisées pour la génération d'un brouillard à partir d'une nappe ou volume de liquide continus sont connues depuis longtemps et sont employés dans différents domaines, comme par exemple dans l'injection de carburant dans les moteurs à combustion interne ou la synthèse de poudres nanostructurées qui a fait l'objet de différentes études [9], [43].

Dans le procédé de spray pyrolyse, différents systèmes d'atomisation ont été utilisés. L'un des plus connus est la nébulisation pneumatique qui consiste à déstabiliser le jet liquide avec un flux de gaz sous pression (Figure I-13a), formant ainsi des gouttelettes. La nébulisation ultrasonique quant à elle est issue des vibrations communiquées à une nappe liquide par un matériau piézoélectrique (Figure I-13b), les ondes formées par cette vibration vont devenir instables et produire l'éjection de gouttes. Enfin la nébulisation électrostatique (Figure I-13c) consiste à appliquer un champ électrique constant à un jet de liquide de façon à diminuer la tension superficielle effective du liquide et entraîner le détachement des gouttes. Ces méthodes diffèrent en la distribution de taille des gouttes formées, la vitesse à laquelle les gouttes sont éjectées du volume de liquide et le débit de nébulisation [37]. Quelques valeurs sont montrées dans le Tableau I-2.



(a) Nébulisation pneumatique (b) Nébulisation par ultrasons (c) Nébulisation électrostatique

Figure I-13. Principe de fonctionnement des différentes méthodes de nébulisation [55].

Tableau I-2. Caractéristiques des différentes méthodes de nébulisation.

Type de nébulisation	**Taille des gouttes (µm)** [56], [57]	**Vitesse des gouttes (m/s)** [37]	**Débit de nébulisation (cm^3/min)**
Pneumatique	10-20	5-20	≥ 3 [37]
Ultrasonique	< 5	0.2-0.4	~ 1[56]
Electrostatique	1-140[58]	---	---

BY-NC-ND

L'un des principaux inconvénients de l'atomisation d'un liquide par des moyens conventionnels comme l'atomisation pneumatique, est la difficulté d'obtenir des distributions en taille de gouttes étroites. En revanche, la nébulisation par ultrasons apparaît comme une alternative pour la production de gouttes très petites obtenues en adaptant principalement la fréquence des ultrasons et qui permet l'obtention d'une distribution généralement plus étroite, [59]–[61] avec a priori un besoin d'énergie moindre en comparaison avec la nébulisation pneumatique, plus conventionnelle [60].

La génération d'un aérosol à partir d'ultrasons ainsi que les caractéristiques des poudres obtenues par ce procédé ont été mises en évidence et étudiées par certains auteurs [37], [62]. Les mécanismes de formation de gouttes, leur possible coalescence et l'évaporation en vol sont les raisons pour lesquelles il est difficile d'obtenir un aérosol rigoureusement monodisperse. Dans le paragraphe suivant les mécanismes responsables de la fragmentation primaire du liquide par ultrasons sont présentés.

I.3.3. Mécanismes de formation de gouttes

Dans la production de gouttes sous l'effet d'ultrasons, la taille des gouttes peut être principalement contrôlée par la fréquence des ultrasons [63]. Deux mécanismes principaux à l'origine de la fragmentation sont identifiés, l'instabilité des ondes capillaires se formant à l'interface entre la nappe de liquide et le gaz environnant et le phénomène de cavitation. Généralement l'instabilité des ondes capillaires est le mécanisme prédominant à basses fréquences (20 – 100 kHz) alors que le phénomène de cavitation apparaît à plus hautes fréquences (0,1 – 5 MHz) et fortes intensités des ultrasons [59], [60], [64], [65].

I.3.3.1. Ondes capillaires de surface

Le volume de liquide en contact avec la pastille piézoélectrique du nébuliseur est mis en vibration et conduit à la formation d'un réseau d'ondes capillaires uniformes à l'interface du liquide avec le gaz ambiant. L'instabilité de ces ondes capillaires de surface est le mécanisme, responsable à plus basse fréquence, de la formation de gouttes. Elle est basée sur la théorie d'instabilité de Taylor [63] qui explique l'instabilité qui se développe à l'interface de deux fluides de masses volumiques différentes.

Les ondes capillaires de surface sont caractérisées par une amplitude qui dépend des propriétés physico-chimiques du liquide (viscosité et tension de surface) et de la fréquence et l'amplitude d'oscillation du piézoélectrique. Lorsque la fréquence d'excitation est adaptée, les ondes atteignent une amplitude critique qui conduit à leur déstabilisation et les crêtes de ces ondes

BY-NC-ND

vont se rompre donnant lieu à l'éjection du liquide en forme de gouttes, comme le montre schématiquement la Figure I-14.

Généralement, l'amplitude à laquelle la rupture des pics est produite, représente entre 3 et 6 fois l'amplitude critique de l'onde [66] qui est décrite par l'équation Eq. I-14 [67].

$$Am = \left(\frac{2\eta_l}{\rho l}\right)\left(\frac{\rho l}{\pi\sigma l f}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{Eq. I-14}$$

Où Am représente l'amplitude de l'onde (m) et *f* la fréquence des ultrasons délivrée par le matériau piézoélectrique (kHz).

Différents auteurs s'accordent à dire que les gouttes éjectées des crêtes des ondes formées auront une taille proportionnelle à la longueur d'onde λ de surface décrite par l'équation de Kelvin (Eq. I-15), où la fréquence F des ondes de surface est considérée comme étant la moitié de la fréquence imposée par le matériau piézoélectrique *f* [65], [68]–[70],

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\sigma_l}{\rho_l F^2}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{8\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{Eq. I-15}$$

Cependant cette expression ne tient pas compte de la viscosité du liquide ce qui conduirait à une estimation incorrecte de la taille des gouttes.

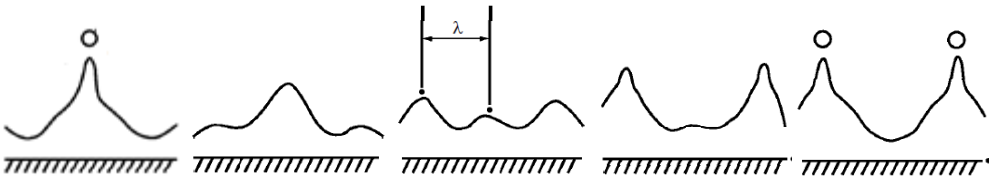


Figure I-14. Schéma de la formation de gouttes à partir des ondes capillaires en surface sur une période d'oscillation.[65]

Yule et Al-Suleimani qui ont suivi la nébulisation de l'eau à l'aide d'un système de caméras ont effectivement observé l'existence d'un réseau d'ondes de surface structuré avant la nébulisation (Figure I-15) mais qui se désorganisait partiellement dès l'éjection des premières gouttelettes [65].

BY-NC-ND

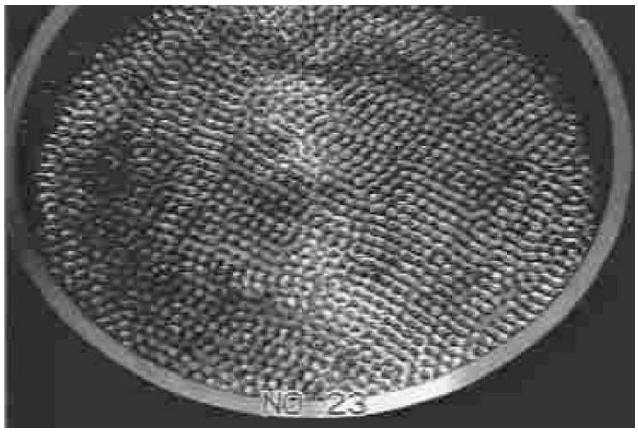


Figure I-15. Réseau des ondes capillaires observé à basse fréquence, avant nébulisation (Eau, 300 Hz).[65]

Ainsi, ils ont observé la formation de ligaments par l'oscillation de la surface du liquide et au moment où l'amplitude de l'onde diminue le ligament rétrécit en formant un « cou » jusqu'à la séparation de la goutte (Figure I-16) qui conduit à la désorganisation partielle du réseau et à un caractère plus aléatoire des positions de formation des gouttes produites par la suite. La formation de plusieurs gouttes à partir d'un même ligament est aussi observée par caméra rapide, permettant d'expliquer la différence en taille des gouttes.

(a) (b)

Figure I-16. (a) Formation d'une goutte d'eau au bout d'un ligament, (b) Détachement de la goutte d'eau. Fréquence de vibration de 150 Hz. [65]

De la même manière, dans leur étude, Yule et Al-Suleimani [65], ont observé d'autres phénomènes, comme celui de « splashback », qui correspond au retour du ligament de liquide qui n'a pas assez de quantité de mouvement pour se détacher et revient vers le volume de liquide. Ce phénomène serait une cause du caractère aléatoire du mécanisme de formation des gouttes.

BY-NC-ND

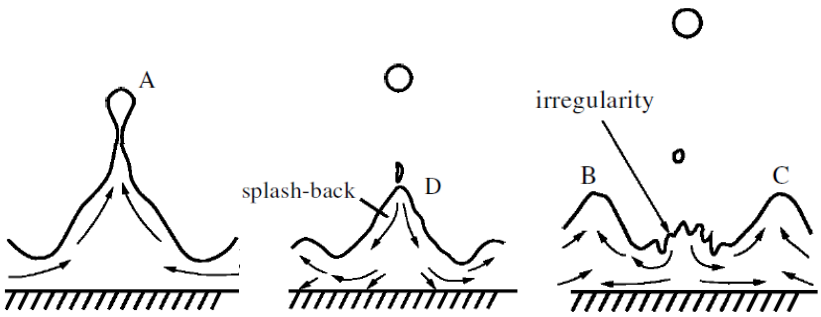


Figure I-17. Schéma du phénomène de « splashback » des ondes capillaires. [65]

Ramisetty *et al.* [71] ont étudié la surface du liquide en vibration à basses fréquences avant l'éjection de gouttelettes, ce qui leur a permis de vérifier que la longueur d'onde des ondes capillaires diminue avec l'augmentation de la fréquence du nébuliseur piézoélectrique et que le diamètre des gouttes est proportionnel à la longueur d'onde des ondes de surface. Néanmoins, les ondes en surface sont observées uniquement à très faible débit de liquide et à très basse fréquence comme dans les études précédentes [68], [72].

En résumé, le mécanisme de formation de gouttes à partir du réseau d'ondes capillaires n'est pas précisément modélisé dans la littérature, seule une représentation schématique est présentée comme le montrent les Figure I-14 et Figure I-17. L'observation du réseau des ondes capillaires en surface est limitée à basses fréquences des ultrasons (au-dessous de 100 kHz) et très faibles puissances (quelques Watts) , mais ce réseau perd son uniformité et son observation est difficile pendant le phénomène de nébulisation [65], [71]. L'apparition d'autres phénomènes comme le « splashback », le détachement d'une ou plusieurs gouttes à partir d'un ligament, ou l'intervention du phénomène de cavitation à plus hautes fréquences de vibration, expliquerait cette perte d'uniformité du réseau et l'obtention de gouttes avec une distribution polydisperse. Ainsi la présence de ces différents phénomènes rend la modélisation du mécanisme de formation de gouttes à partir des ultrasons très complexe, en raison du caractère plus désorganisé du réseau d'ondes capillaires de surface intervenant dès le début du processus de nébulisation.

I.3.3.2. Phénomène de cavitation

Le phénomène de cavitation apparaît pour des fréquences d'excitation élevées du transducteur piézoélectrique. Ce phénomène correspond à la formation de cavités de vapeur dans le liquide au voisinage de la surface en vibration du fait de la diminution temporelle de pression, en dessous de la pression de vapeur saturante, provoquée par les ondes de haute fréquence qui traversent le liquide. Comme le montre le diagramme de phase de la Figure I-18, la cavitation est induite par un changement de la pression à une température relativement constante. [59]. Ce serait donc pendant l'étape de dépression, dans laquelle la distance entre les molécules augmente, que les

BY-NC-ND

cavités de vapeur seraient formées et progresseraient en taille et vers la surface du liquide jusqu'au cycle de compression suivant où leur implosion aurait lieu [73] créant un choc hydraulique qui pulvérise des fragments de liquide sous forme de gouttelettes.

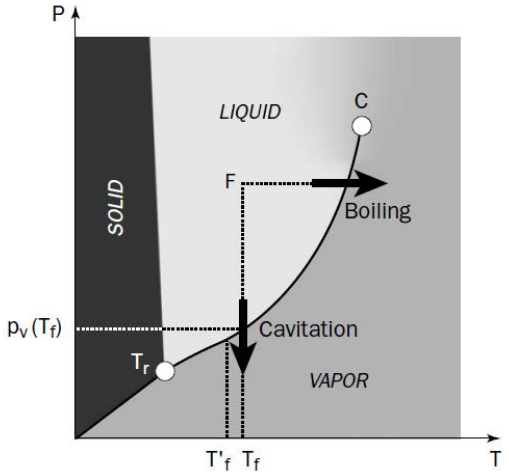


Figure I-18. Diagramme de phase de l'eau illustrant le phénomène de cavitation [73].

L'implosion des cavités de vapeur cause un choc dans le liquide dont l'intensité dépend de la fréquence et de l'intensité des ultrasons, du rayon initial de la cavité formée et des caractéristiques du milieu liquide. Pour l'étude de la dynamique des bulles formées, l'équation de Rayleigh-Plesset (équation Eq. I-16) établie à partir de l'application de la conservation de quantité de mouvement à la bulle sous hypothèse de fluide incompressible, considérant une symétrie des cavités sphériques et en absence de gradient de pression et de température à l'intérieur de la cavité, permet de déterminer l'évolution du rayon de la bulle connaissant l'expression de la pression du liquide au cours du temps (P_∞) [73]–[75].

$$\frac{P_B(t) - P_\infty(t)}{\rho_l} = R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{4\mu_l}{R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma_l}{\rho_l R} \qquad \text{Eq. I-16}$$

Où $P_B(t)$ est la pression dans la cavité, $P_\infty(t)$ est la pression du milieu liée au réseau d'ondes, R le rayon de la cavité, et μ_l la viscosité cinématique du liquide.

La violence de l'implosion des bulles, et donc du choc imposé au liquide, dépend de la taille maximale des bulles qui est conditionnée par leur taille initiale et par leur durée de vie, qui sont en même temps dépendantes de la fréquence et de l'intensité des ultrasons. Quand la fréquence des ondes augmente, la taille maximale de la cavité formée diminue ainsi que sa durée de vie, et son implosion sera plus rapide et violente. En considérant une intensité et une fréquence d'excitation constantes, une cavité de taille initiale plus grande aura une durée de vie plus élevée que celle d'une

BY-NC-ND

cavité de plus petite taille initiale. Ainsi, son taux de croissance diminue et donc son implosion sera moins violente. La prédiction de la taille des bulles formées est difficile car la taille est dépendante des phénomènes de nucléation-croissance qui en même temps dépendent de la valeur de la pression de vapeur du milieu et des gaz dissous [73].

Deux méthodes principales sont utilisées pour mesurer la densité de la population de cavités formées, à savoir les méthodes optiques, comme l'holographie et l'anémométrie en phase doppler et les méthodes dynamiques, où les cavités vont se déplacer vers des régions de basse pression et toutes celles avec une pression critique plus importante que la minimale sont déstabilisées et comptées par un transducteur ultrasonique grâce au bruit émis par leur explosion. Les méthodes optiques donnent le rayon à l'équilibre sous une pression externe alors que les méthodes dynamiques permettent d'accéder à la pression critique du nucleus [73].

Le phénomène de cavitation est largement étudié dans le domaine de l'hydrodynamique pour éviter l'endommagement des matériaux. Néanmoins, la cavitation acoustique en tant que phénomène générateur de bulles de vapeur puis de gouttelettes de liquide consécutives à leur explosion, a été moins étudiée et il semble ne pas y avoir de théorie qui fasse un lien clair entre les bulles formées et les gouttes éjectées suite à leur implosion.

Bouguslavskii et Eknadiosyants [76], ont proposé une hypothèse de la coexistence des deux mécanismes, l'instabilité des ondes de surface et la cavitation. La perturbation des ondes capillaires par les chocs hydrauliques causés par l'explosion des bulles de vapeur liées au phénomène de cavitation expliquerait la perte d'uniformité des ondes en surface, en plus des phénomènes comme le « splashback » décrits précédemment. Ce phénomène conduirait lui aussi à l'élargissement de la distribution en taille de gouttes formées. Un schéma des deux mécanismes est montré sur la Figure I-19. Les phénomènes impliqués étant complexes et interdépendants l'effort est par la suite d'établir des relations entre les paramètres opératoires alimentées par des mesures expérimentales.

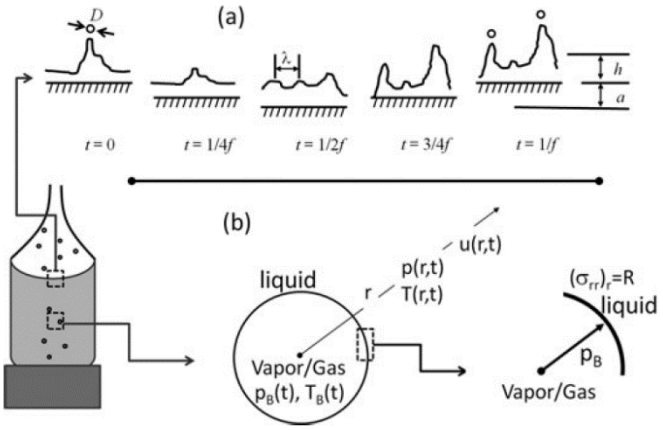


Figure I-19. Schéma des mécanismes de formation des gouttes [59], [76].

BY-NC-ND

I.3.4. Estimation de la taille des gouttes

Comme l'approche théorique ne donne pas de relation claire entre le réseau d'ondes capillaires en surface qui devient perturbé après le détachement des premières gouttes, l'apparition des bulles issues du phénomène de cavitation et la taille des gouttelettes résultantes, différents auteurs ont mené des essais expérimentaux pour estimer la taille de gouttes formées en fonction des paramètres opératoires. Le Tableau I-3 récapitule les conditions expérimentales, des méthodes de diagnostic utilisées et le type de résultat obtenu dans ces différentes études. Les dispositifs étudiés sont majoritairement de type buse ultrasonique pour lesquels le liquide est injecté en continu sur une surface en vibration (Figure I-20) sur une épaisseur qui varie selon le débit de liquide utilisé et qui est de l'ordre de 3-5 mm [64]. Cette méthode permet l'atomisation de faibles quantités de liquide d'une manière efficace et avec l'utilisation de basses fréquences (20 -130 kHz).

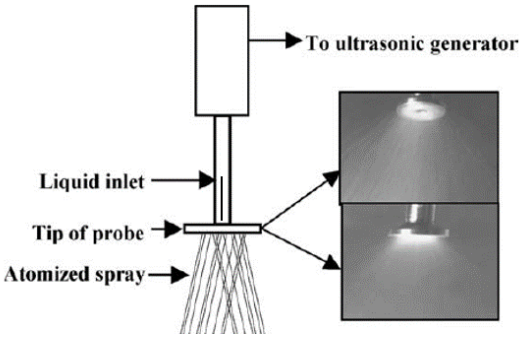


Figure I-20. Dispositif d'ultrasons utilisé dans la littérature, de type buse ultrasonique [64].

Ces systèmes sont relativement différents du dispositif de nébulisation utilisé pour le procédé de spray pyrolyse en étude puisqu'il consiste en un réservoir rempli d'un volume ou d'une épaisseur de liquide importants au fond duquel une céramique piézoélectrique est mise en vibration à haute fréquence (800-2100 kHz). Selon Kurosawa (1995) [77], l'utilisation des générateurs d'aérosol de type PZT (Figure I-21) requiert des volumes importants de liquide et contrôlés pour qu'en surface du liquide la nébulisation soit efficace. Dans notre cas le volume à utiliser pour une atomisation efficace est donné par le fournisseur et correspond à 200 ml.

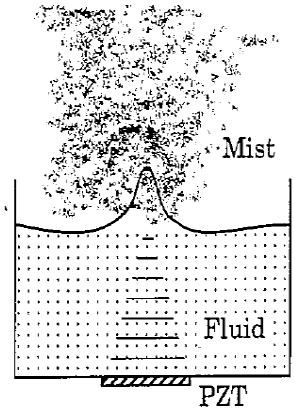


Figure I-21. Fonctionnement du dispositif générateur d'aérosol de type PZT [77].

BY-NC-ND

Tableau I-3. Récapitulatif des conditions expérimentales des différentes études sur la nébulisation par ultrasons [60], [63], [64], [68], [71].

Conditions de travail		Etudes				
		Lang (1962)	**Rajan et Pandit (2001)**	**Avvaru (2006)**	**Barba (2009)**	**Ramisetty (2013)**
Matériau utilisé		Cire synthétique, cire de paraffine	Sodium lauryl sulphate, NaCl, Glycérol	Eau/Glycérol, Carboxyl méthyl cellulose (CMC)	Alginates (biopolymère)	Eau/Glycérol, Eau/méthanol, CMC
Nature du liquide	Tension de surface (σ) ($N.m^{-1}$)	$2,17.10^{-2}$ à 3.10^{-2}	$3,2.10^{-2}$ à $7,2.10^{-2}$	$6,1.10^{-2}$ à $7,3.10^{-2}$	$\sim 55.10^{-3}$	$2,9.10^{-2}$ à $7,3.10^{-2}$
	Viscosité (η) (Pa.s)	Non défini	1.10^{-3} à 3.10^{-3}	$1,0.10^{-2}$ à 66.10^{-2}	Non défini	$8,9.10^{-4}$ à 66.10^{-2}
	Masse volumique (ρ) ($kg.m^{-3}$)	~900	~1000	1001-1255	~ 1000	912-1151
Dispositif de nébulisation		Buse ultrasonique/ Transducteur de type réservoir	Buse ultrasonique	Buse ultrasonique	Buse ultrasonique	Buse ultrasonique
Paramètres du dispositif	Fréquence (f) (kHz)	10-800	20	20-40	20	20-130
	Puissance (P) (W)	Non défini	80 max.	3 - 17	4 -11	9 - 25
	Débit de liquide (Q) ($m^3.s^{-1}$)	Non défini	$2,16.10^{-8}$ à $27,6.10^{-8}$	$1,04.10^{-7}$ à $7,5.10^{-7}$	$0,1.10^{-9}$ à $0,6.10^{-9}$	$0,54.10^{-8}$ à $2,33.10^{-7}$
Dimension caractéristique		Diamètre médian en nombre (dn_{50})	Non défini	Diamètre moyen	Diamètre moyen	Diamètre moyen de Sauter (d_{32}) *
Technique de mesure		Tamisage de gouttes de cire solidifiées/ Microphotographies de gouttes déposées dans un cylindre en verre	Analyse d'images des gouttes collectées sur du papier filtre	Analyse d'images des gouttes collectées sur du papier filtre	Analyse d'image de gouttes solidifiées dans une solution	Analyse d'images des gouttes qui sortent de la buse (caméra rapide)

*Le diamètre moyen de sauter (d_{32}) est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que la particule qu'elle représente.

BY-NC-ND

En plus du fait que les systèmes de nébulisation considérés dans ces différentes études expérimentales sont différents de celui utilisé dans notre travail, le Tableau I-3 montre une large gamme de conditions expérimentales et de liquides nébulisés, des fréquences d'ultrasons utilisées plus faibles que celles à notre disposition, qui sont à savoir ≥ 800 kHz, ainsi qu'un certain manque de clarté dans les conditions de mesure et la présentation des résultats.

A partir des expérimentations réalisées, les auteurs ont proposé des corrélations pour l'estimation de la taille moyenne des gouttes. Lang [68], qui a été un des premiers à réaliser l'étude de la taille des gouttes a proposé, à partir de l'équation de Kelvin (Equation Eq. I-15), une relation entre la taille moyenne des gouttes et la longueur d'onde des ondes capillaires de surface liées à la vibration d'une céramique piézoélectrique. Cette corrélation ainsi que celles proposées par les autres auteurs sont répertoriées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4. Corrélations proposées pour l'estimation de la taille des gouttes dans les études citées précédemment [60], [63], [64], [68], [71].

Etude	Corrélation	
Lang (1962)	$d = 0{,}34\left(\frac{8\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}}$	Eq. I-17
Rajan et Pandit (2001)	$d = \left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}}[1 + A(We)^{0{,}22}(Oh)^{0{,}166}(In)^{-0{,}0277}]$	Eq. I-18
	$d = 1600 f^{-0.66}\, Q^{0.207} \sigma^{0.11}\, \rho^{-0.274}\, \eta^{0.199}\, I^{-0.4}$	Eq. I-19
Avvaru (2006)	$d = \left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}} + 0{,}0013(We)^{0{,}008}(Oh)^{\frac{-0{,}14}{n}}(In)^{0{,}28}$	Eq. I-20
Barba (2009)	$d = 0{,}058\left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}} We^{\,0{,}151} Oh^{\,0{,}192} In^{\,-0{,}020}$	Eq. I-21
Ramisetty (2013)	$d = 2Q^{\,0{,}156} f^{\,-0{,}180} \rho^{\,-0{,}840} \sigma^{\,-0{,}028} \eta^{\,-0{,}050} I^{\,0{,}017}$	Eq. I-22
	$d = 0{,}00154\left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}}\left[1 + \left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{-0{,}2}(We)^{\,0{,}154}(Oh)^{\,-0{,}111}(In)^{\,-0{,}033}\right]$	Eq. I-23

Dans les équations, d est le diamètre des gouttes formées (m), We le nombre de Weber, Oh le nombre d'Ohnesorge et In le nombre d'intensité.

BY-NC-ND

Dans son étude, Lang, a considéré l'instabilité des ondes capillaires comme le seul mécanisme intervenant dans la formation des gouttes. L'ensemble des autres études considère la combinaison des deux mécanismes, l'instabilité des ondes capillaires et la cavitation, pour la création des perturbations dans le liquide à partir desquelles les gouttes sont formées. Les auteurs ont eu recours aux nombres adimensionnels, pour prendre en compte la combinaison de ces deux mécanismes responsables de la nébulisation. Les nombres de Weber (We) et d'Ohnesorge (Oh) classiques ont été adaptés pour prendre en compte un terme de fréquence, les paramètres du liquide et du dispositif impliqués dans le procédé de nébulisation par ultrasons, montrés aux équations Eq. I-24 et Eq. I-25. Un nombre d'intensité (In) a également été utilisé (Eq. I-26) pour représenter l'influence de la puissance des ultrasons.

$$We = \frac{fQ\rho_l}{\sigma_l} \qquad \text{Eq. I-24}$$

$$Oh = \frac{\eta_l}{fAm^2\rho_l} \qquad \text{Eq. I-25}$$

$$In = \frac{f^2Am^4}{cQ} \qquad \text{Eq. I-26}$$

Avec Q le débit de liquide ($m^3.s^{-1}$), Am représente l'amplitude de l'onde (m) qui s'exprime par l'équation Eq. I-14 et *c* la vitesse du son dans le milieu liquide ($m.s^{-1}$).

De manière générale, il est observé que la taille moyenne des gouttes formées par les ultrasons est influencée par différents paramètres parmi lesquels les caractéristiques du liquide à nébuliser (la tension de surface, la viscosité, la masse volumique) et les caractéristiques propres du dispositif de nébulisation tels que la fréquence des ultrasons et le débit de liquide s'écoulant sur la surface en vibration.

Dans les travaux de Ramisetty *et al.* [71], l'élargissement de la distribution de la taille de gouttes est attribué à l'apparition du phénomène de cavitation qui favoriserait la rupture de l'uniformité du réseau des ondes capillaires, hypothèse proposée par Söllner en 1936 [78]. Lang, quant à lui, a expliqué ce manque d'uniformité comme étant causé par la possible collision et coalescence des gouttes lors de leur éjection du volume de liquide [63].

La réalisation des essais avec différents liquides a permis d'évaluer les changements dans la taille des gouttes selon les propriétés physico-chimiques des liquides testés. Dans le cas des travaux d'Avvaru *et al.* [64] des expérimentations avec des liquides newtoniens et non newtoniens ont permis d'évaluer notamment l'influence de la viscosité, discutée au paragraphe suivant. L'existence du phénomène de cavitation a été également vérifiée par l'utilisation de la réaction modèle de décomposition d'une solution aqueuse d'iodure de potassium pour la libération d'iode. Cette

BY-NC-ND

réaction étant produite par le collapse des cavités formées [79]. Des auteurs [71], [80] ont aussi montré intérêt par l'effet de la tension de surface, un paragraphe avec les principales observations est présenté par la suite.

Effet de la viscosité

L'effet de la viscosité du liquide à nébuliser sur la taille des gouttes produites, semble être contraire à ce qui est attendu c'est-à-dire que la taille de gouttes diminue lorsque la viscosité augmente. Ce comportement peut être expliqué par la difficulté de nébulisation des liquides les plus visqueux pour lesquels les perturbations communiquées par la surface en vibration sont atténuées par les effets de viscosité. Les auteurs expliquent qu'à une même fréquence de vibration les perturbations sont moindres et les gouttes éjectées sont plus petites puisque l'amplitude atteinte est inférieure en comparaison à celle atteinte pour un liquide de viscosité plus faible. En effet l'étude de Bellman et Pennington [81], montre que l'augmentation de la viscosité retarde la formation des ondes capillaires en surface et la croissance des perturbations diminue. La Figure I-22 schématise la formation des ondes capillaires pour un liquide à faible viscosité et à viscosité élevée, proposé par Avvaru *et al*. [64].

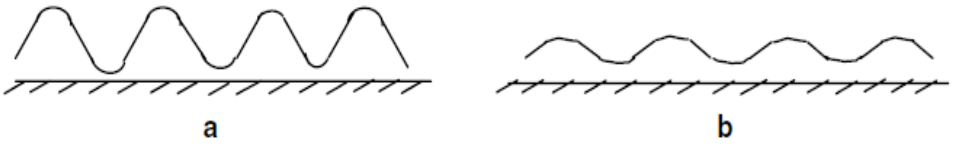


Figure I-22. Ondes capillaires en surface des liquides de (a) faible viscosité et (b) viscosité élevée [64].

Selon l'hypothèse de la formation de gouttelettes à partir des ondes capillaires et de la cavitation, les pics des ondes formées seraient également arrachés du fait des chocs générés par l'implosion des bulles de cavitation. Pour les liquides de viscosité plus importante, le volume associé aux pics serait plus faible et au moment de l'arrachement, les gouttes produites auraient une taille inférieure à celle des liquides moins visqueux. La Figure I-23 schématise le comportement des liquides, selon leur viscosité, face aux chocs produits par la cavitation. En plus d'être cause de l'arrachement des pics des ondes en surface, l'implosion des bulles produit la formation de gouttes, et elles seraient plus petites pour des liquides de viscosité élevée car la quantité d'énergie nécessaire pour la rupture du liquide est plus importante [59], [64].

L'étude de Ramisetty *et al.* [71] confirme qu'il faut fournir plus d'énergie aux liquides de viscosité élevée pour être fragmenté en forme de gouttes et que les volumes arrachés par les chocs générés par la cavitation seraient aussi plus petits comme la taille des gouttes produites.

BY-NC-ND

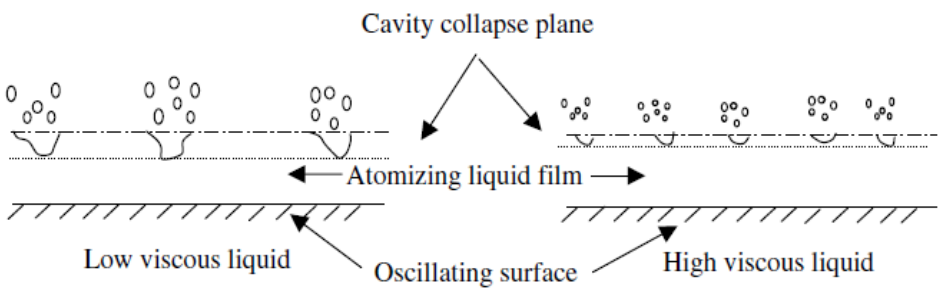


Figure I-23. Comportement des liquides face à la cavitation selon sa viscosité [64].

Cette étude met en évidence l'importance des propriétés rhéologiques du liquide à nébuliser. Selon les conditions utilisées dans leur travail, Avvaru *et al.* [64] considèrent que la viscosité apparente maximale du liquide qui peut être nébulisé est entre 0,113 Pa.s et 0,125 Pa.s.

Effet de la tension de surface

La tension superficielle du liquide à nébuliser a également un effet sur la taille des gouttes produites. Cette propriété est importante puisqu'elle représente la force de résistance à l'augmentation ou modification de la surface. Il est attendu de façon générale que la taille des gouttes diminue avec la diminution de la tension de surface, cela à cause d'une opposition du liquide aux déformations moindre et donc une diminution de la longueur des ondes capillaires en surface, desquelles les gouttes seraient éjectées plus facilement. L'augmentation de la tension de surface, de manière similaire à celle de la viscosité, a tendance à retarder la formation des ondes capillaires en surface [80]. L'étude de Ramisetty *et al.* [71] confirme cette tendance, il a été observé que la taille des gouttes formées diminuait avec une tension de surface plus faible quelle qu'elle soit la fréquence des ultrasons appliquée. Mc Callion *et al.* [80] ont étudié le comportement à la nébulisation (avec de nébuliseurs à jet) de différentes solutions avec l'ajout de surfactants pour des applications médicales, et contrairement à l'attendu, ils ont observé un changement de la taille des gouttes inversement proportionnel à la tension de surface. Ces auteurs ont constaté un effet de la tension de surface non seulement sur la taille des gouttelettes mais aussi sur le taux d'aérosol formé, pour les différentes solutions étudiées le taux de formation d'aérosol a été plus important lorsque la tension de surface était plus faible. L'influence de la tension de surface est prise en compte dans les études menées par les différents auteurs pour proposer des corrélations d'estimation de taille, mais peu d'entre eux ont discuté de son effet individuellement, ce qui ne permet pas d'avoir une idée claire de sa prédominance lors de l'étape de formation des gouttes.

Ces différentes études traitant de la nébulisation par ultrasons et de l'estimation de la taille de ces gouttes permettent d'identifier les mécanismes qui sont à l'origine de la formation de gouttelettes à partir d'un liquide, ainsi que les caractéristiques du liquide avec une influence

BY-NC-ND

prépondérante sur la taille de gouttes. Néanmoins, malgré les nombreuses études sur ce sujet, la complexité liée à l'interdépendance des ondes capillaires et du phénomène de cavitation obligent les auteurs à une approche plus empirique que fondamentale, qui dépend beaucoup des conditions de travail employées.

Dans ces travaux de thèse, l'intérêt porte sur la connaissance de la taille de gouttes générées par nébulisation pour pouvoir la relier aux caractéristiques des poudres obtenues à partir de leur synthèse par spray pyrolyse. Du fait de la complexité des mécanismes responsables de la formation des gouttes, la détermination de la taille de gouttes formées par le nébuliseur et de leur répartition ne sera pas réalisée bar le biais de la modélisation qui serait trop complexe et long à mettre en œuvre mais de manière expérimentale. Par la suite l'évolution physico-chimique de ces gouttes, principalement les phénomènes d'évaporation et coalescence seront prises en compte.

I.4. Evolution physico-chimique des gouttes

I.4.1. Traitement physique

Une fois les gouttelettes formées par le générateur d'aérosol, elles sont entraînées vers la zone de réaction par un écoulement de gaz porteur. La fragmentation des gouttelettes en gouttelettes filles de plus petite taille pourrait se produire sous l'effet du cisaillement de l'écoulement mais dans les conditions de cette étude, compte tenu des faibles nombres de Weber (inférieures à 10^{-4}, voir chapitre II, paragraphe II.5.2.3), ne se produira pas; le taux d'évaporation des gouttes sera fonction de la concentration en vapeur dans l'écoulement gazeux et donc de sa pression de vapeur saturante. En revanche, la collision entre les gouttes est possible et peut aboutir à leur coalescence. A continuation ces différents phénomènes susceptibles de se produire sont décrits.

I.4.1.1. Phénomène de coalescence

Dans la littérature, les études sur la coalescence des sprays concernent notamment des gouttes d'eau en conditions atmosphériques et des gouttes d'hydrocarbures, respectivement liées aux domaines de la météorologie et de la production des sprays diesel [82]–[84].

Le résultat de la collision entre deux gouttes de liquide dépend principalement de trois nombres adimensionnels. Le nombre de Weber, We qui représente le rapport des forces d'inertie des gouttelettes sur les forces de tension de surface (Eq. I-27), le paramètre d'impact, B qui représente la distance perpendiculaire entre les trajectoires des deux gouttes (Eq. I-28), et le rapport entre la taille de gouttes, $\gamma = r_2/r_1$ [83], [84].

$$We = \frac{\rho_l |v_1 - v_2|^2 (r_1 + r_2)}{\sigma_l} \qquad \text{Eq. I-27}$$

BY-NC-ND

Où v_1, v_2, r_1 et r_2 sont la vitesse et le rayon de la goutte la plus petite et la plus grande respectivement.

Le paramètre d'impact, B, est défini comme le rapport du paramètre b, qui est la distance entre le centre d'une goutte et le vecteur de vitesse relative placé au centre de la deuxième goutte, et la somme des rayons des gouttes (Figure I-24). Les gouttes peuvent rentrer en collision face à face ou elles vont se toucher avec un angle θ entre les trajectoires de déplacement.

$$B = \frac{b}{(r_1 + r_2)} \qquad \text{Eq. I-28}$$

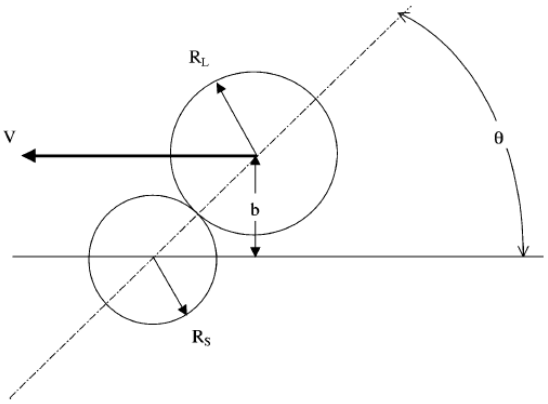


Figure I-24. Représentation des trajectoires des gouttes et du paramètre b du paramètre d'impact ($B = b/ (r_1+r_2)$) [85] .

Ashgriz et Poo [83] ont étudié expérimentalement les résultats de collisions entre gouttes d'eau pour des nombres de Weber compris entre 1-100 et différents rapports de taille de gouttes. En général, selon la littérature, après une collision entre deux gouttes, différents régimes peuvent avoir lieu en fonction des valeurs du paramètre B et du nombre de Weber [82]–[84]. Ko et Ryou [85], Qian et Law [82] et d'autres auteurs [83], [84], ont schématisé ces différents résultats des collisions entre gouttes. Les quatre principaux régimes sont montrés dans la Figure I-25, et sur les Figure I-26 et Figure I-27 Qian et Law montrent les régimes pour la collision entre les gouttes d'eau et entre gouttes d'hydrocarbures en fonction du nombre de Weber et le paramètre d'impact.

BY-NC-ND

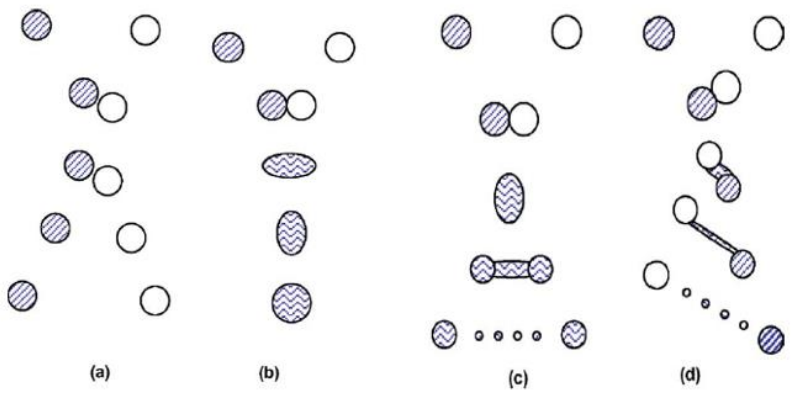


Figure I-25. (a) Rebondissement, (b) Coalescence, (c) Séparation réflexive ou Near head-on separation et (d) Séparation par étirement ou Off-center separation [85].

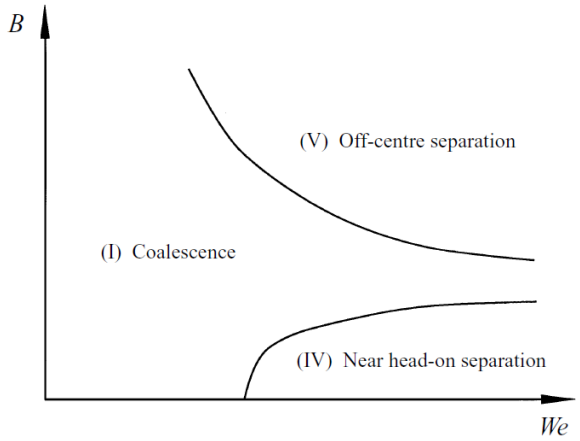


Figure I-26. Représentation des régimes de collisions selon le nombre de We et le paramètre d'impact B pour de gouttes d'eau. (I) Coalescence, (IV) Séparation réflexive et (V) Séparation par étirement [82].

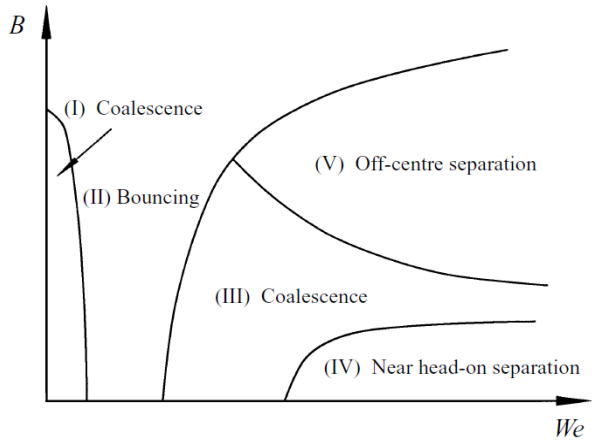


Figure I-27. Représentation des régimes de collisions selon le nombre de We et le paramètre d'impact B pour de gouttes d'hydrocarbures. (I), (III) Coalescence, (II) Rebondissement, (IV) Séparation réflexive et (V) Séparation par étirement [82].

BY-NC-ND

L'entrée en collision des gouttes sans coalescence se produit lorsque les forces de pression du gaz évitent le rapprochement des gouttes à cause de la circulation ou de la présence du gaz entre elles. Pour que la coalescence se produise, le gaz entre deux gouttes doit être évacué pour que la distance entre gouttes soit comparable à celle de l'interaction moléculaire (de l'ordre de 10 Å), si cette distance n'est pas atteinte, le rebondissement est plus probable (zone II Figure I-27) [82].

Si les gouttes se touchent, elles peuvent fusionner pour former une seule goutte, donc coalescer (zones I et III, Figure I-27 et Figure I-26) et même dans certains cas se séparer à nouveau (zones IV et V Figure I-26 et Figure I-27). Cette séparation des gouttes peut être par étirement ou réflexive dépendant de l'axe de collision. Si les gouttes collisionnent dans le même axe (de front) la séparation est réflexive (near head-on separation ou reflexive separation) et si la collision a lieu de côté (hors axe) la séparation a lieu par étirement (off-centre separation ou stretching separation) [82], [84]

Sur les Figure I-26 et Figure I-27, il est observé que la coalescence des gouttes est favorisée pour de faibles nombres de Weber et faibles paramètres d'impact. Qian et Law [82] ont mis en évidence que les régimes de coalescence ou de rebondissement ne dépendent pas seulement du nombre de Weber, mais aussi des propriétés du gaz et du liquide ce qui justifie la différence de comportement des collisions dans le cas de l'eau et dans celui des hydrocarbures. La littérature montre que l'évolution des conditions expérimentales comme l'augmentation de la pression, par exemple, favorise le rebondissement, alors que la présence de vapeur issue de l'évaporation du liquide, comme c'est le cas pour les hydrocarbures, favorise la coalescence.

Le phénomène de coalescence des gouttes dans le procédé de spray pyrolyse n'a pas été étudié de manière particulière, néanmoins il doit être considéré compte tenu des faibles nombres de Weber et de la proportion volumique des gouttes dans l'écoulement, estimée autour 0,6 % (voir chapitre II, paragraphe II.5.2.1).

I.4.1.2. Phénomène d'évaporation

Le phénomène d'évaporation des gouttes du précurseur, lors de la montée en température dans la zone de réaction n'a pas été étudié à notre connaissance pour le procédé de spray pyrolyse pour des systèmes non oxydes. Néanmoins, ce phénomène a été sujet à plusieurs études sur des systèmes de production de poudres oxydes à partir de solutions aqueuses contenant principalement de sels métalliques dissous [37], [39], [51], [86].

Selon Messing *et al.* [37], comme a été décrit dans le paragraphe I.2.2.1, lors de la première étape du procédé de spray pyrolyse, il y a une compétition entre différents phénomènes et à partir de l'étude des temps caractéristiques de chaque phénomène, montrés sur le Tableau I-1 (cf. paragraphe I.2.2.1), il est possible de conclure que les échanges de chaleur entre la goutte et

BY-NC-ND

l'atmosphère et la diffusion de la vapeur issue de la goutte dans le gaz environnant sont plus rapides que la diminution en taille de la goutte et la diffusion du soluté au sein de la goutte. Dans une étude ultérieure Jayanthi *et al.* [51] ont proposé un modèle où les transferts de chaleur et de masse interviennent. Ils considèrent le procédé en trois étapes : la première est l'évaporation du solvant, la deuxième étape est la précipitation du soluté, et finalement la décomposition du soluté quand le solvant est entièrement évaporé.

La différence pour les systèmes non-oxydes repose principalement dans la nature du précurseur. Lors de la synthèse de poudres dans le système SiCN (Al, Y) les précurseurs ne sont pas traités en solution, caractéristique qui aura une influence dans l'étape d'évaporation. Lors de cette étape, les espèces vont s'évaporer puis se recombiner à l'état gazeux pour donner origine aux particules solides par germination-croissance.

De la même manière, pour la morphologie des particules obtenues dans les systèmes oxydes le taux d'évaporation et le type de précipitation développée ont une influence. Pour l'obtention de particules denses la précipitation volumique est à privilégier, elle sera le mécanisme prépondérant si les conditions suivantes sont satisfaites : 1) une couche solide est formée au moment de la précipitation et la goutte ne réduit pas en taille, 2) Il n'y a pas de rédissolution du soluté et 3) la perméabilité de la couche solide formée est suffisante pour la diffusion de la vapeur du solvant [51].

Ce phénomène de précipitation dépend de la concentration de la solution, mais aussi de la température du gaz environnant. Cette température déterminera le taux d'évaporation et ce taux d'évaporation peut causer la formation de particules creuses si la diffusion du soluté est faible [51]. Dans le cas de la synthèse des particules céramiques non-oxydes, la formation de particules creuses n'a pas été observée quelle que soient les conditions de synthèse par spray pyrolyse à partir de précurseurs organométalliques. Jusqu'alors les hypothèses de mécanismes de formation de poudres non oxydes étaient basées sur de phénomènes de recombinaison à l'état gazeux. Toutefois, la méconnaissance de ces mécanismes mis en jeu limite l'accès à la modélisation du procédé. Ainsi, l'approche thermodynamique de la décomposition du précurseur dans le four pourrait clarifier ces mécanismes de recombinaison des espèces après évaporation.

I.4.2. Traitement thermocinétique

L'évolution des gouttelettes de précurseur dans le réacteur de pyrolyse est conditionnée par trois paramètres principaux : la température de synthèse, l'atmosphère et le débit gazeux. La variation de ces conditions a un effet sur la morphologie, taille et la composition chimique des particules produites.

Lors de travaux réalisés sur la synthèse de poudres non oxydes par spray pyrolyse l'influence de la température a été évaluée. Salles [28] a testé trois températures de pyrolyse, 1200, 1300 et

BY-NC-ND

1400 °C, et les résultats ont montré que la température avait peu d'influence sur la morphologie des poudres dans le système Si/C/N, néanmoins une température plus élevée permettrait de mieux décomposer les précurseurs formant les poudres. De même, Song *et al.* [39] qui ont réalisé, sur des systèmes céramiques oxydes, des synthèses à 650 et 700 °C n'ont pas observé de modifications significatives de la taille ou de la morphologie des poudres finales. Pour ces systèmes, obtenus à partir de solutions aqueuses, la variation de la température pourrait entraîner une modification dans la morphologie des poudres si le taux d'évaporation est modifié [51].

La modification de l'atmosphère de pyrolyse, a en revanche, une influence notamment sur la composition chimique des particules. Dans les études sur la pyrolyse laser et la pyrolyse en four de systèmes non oxydes, l'atmosphère est principalement modifiée par l'ajout d'ammoniac puisque il a été montré que cette incorporation permettait de diminuer la teneur en carbone libre des poudres obtenues et qu'elle entraînait une modification de leur comportement thermique [33] ; les pyrolyses réalisées sous argon pur conduisent à des poudres trop riches en carbone. Pour des pyrolyses réalisées sous atmosphère réactive (avec l'ajout d'ammoniac), il a été montré que la teneur finale en azote augmente avec le pourcentage d'ammoniac présent dans la zone réactionnelle [28]. De manière similaire l'ajout de dihydrogène a été testé pour ce type de systèmes, Cauchetier *et al.* ont montré que l'introduction de dihydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse favorise le départ d'espèces carbonées sous forme d'hydrocarbures [7], [28], [41].

Le débit gazeux total (gaz porteur et réactif) joue un rôle d'importance car il conditionne le temps de séjour des gouttes/particules dans l'enceinte de réaction. Pour la pyrolyse en four des systèmes non oxydes, les temps de séjour dans la zone isotherme de 1,5 et 0,5 s ont été testés. Et un débit total de gaz correspondant à 3 $L.min^{-1}$ (0,5 s dans la zone isotherme) a été retenu pour obtenir de particules céramiques ultrafines. A titre comparatif, avec le procédé de spray pyrolyse laser, ce temps de séjour des espèces dans la zone réactionnelle est fortement diminué (entre 6 et 70 ms) [33]. Cela reste insuffisant pour assurer la décomposition complète des précurseurs. Un compromis doit donc être trouvé pour générer des poudres stables chimiquement et de taille submicrométrique. C'est dans ce sens-là que la conception d'un montage de spray pyrolyse couplé à un four a été réalisée pour remédier à la décomposition incomplète des précurseurs liquides lors de l'interaction avec le laser dans le procédé de la pyrolyse laser.

Sur les bases des travaux répertoriés dans cette synthèse bibliographique, notre étude s'est intéressée à la méthode de synthèse de nanopoudres non-oxydes dans le système Si/C/N par spray pyrolyse et plus particulièrement à la compréhension des différents mécanismes physico-chimiques se produisant au cours du procédé. Ce procédé se décompose en deux grandes parties : la première, le générateur d'aérosol à partir d'un précurseur liquide et la seconde, le traitement thermique proprement dit permettant la décomposition du précurseur et la recombinaison des espèces sous

BY-NC-ND

forme de particules solides. Pour appréhender et comprendre les différents mécanismes, nous avons établi une démarche scientifique présentée à la Figure I-28 et nous nous attacherons dans un premier temps à la détermination de la taille des gouttes en fonction des paramètres du générateur d'aérosol. Puis à partir de ces estimations, et en s'appuyant sur des corrélations issues de la littérature, nous nous attacherons à établir une expression faisant intervenir les paramètres de génération de l'aérosol et les caractéristiques du liquide. Forts de ces résultats, et aidés par un outil numérique, nous allons construire un modèle permettant de prendre en compte tous les phénomènes physiques liés au transport des gouttes jusqu'au four. Finalement, le traitement thermique des gouttes et leur transformation en poudres céramiques seront traités selon deux volets : le premier traduira la germination-croissance de la phase solide à partir des espèces réactives gazeuses et la seconde sera consacrée à l'étude thermodynamique de recombinaison des espèces et l'identification des phases susceptibles de se former en fonction des conditions expérimentales (température, atmosphère de synthèse).

BY-NC-ND

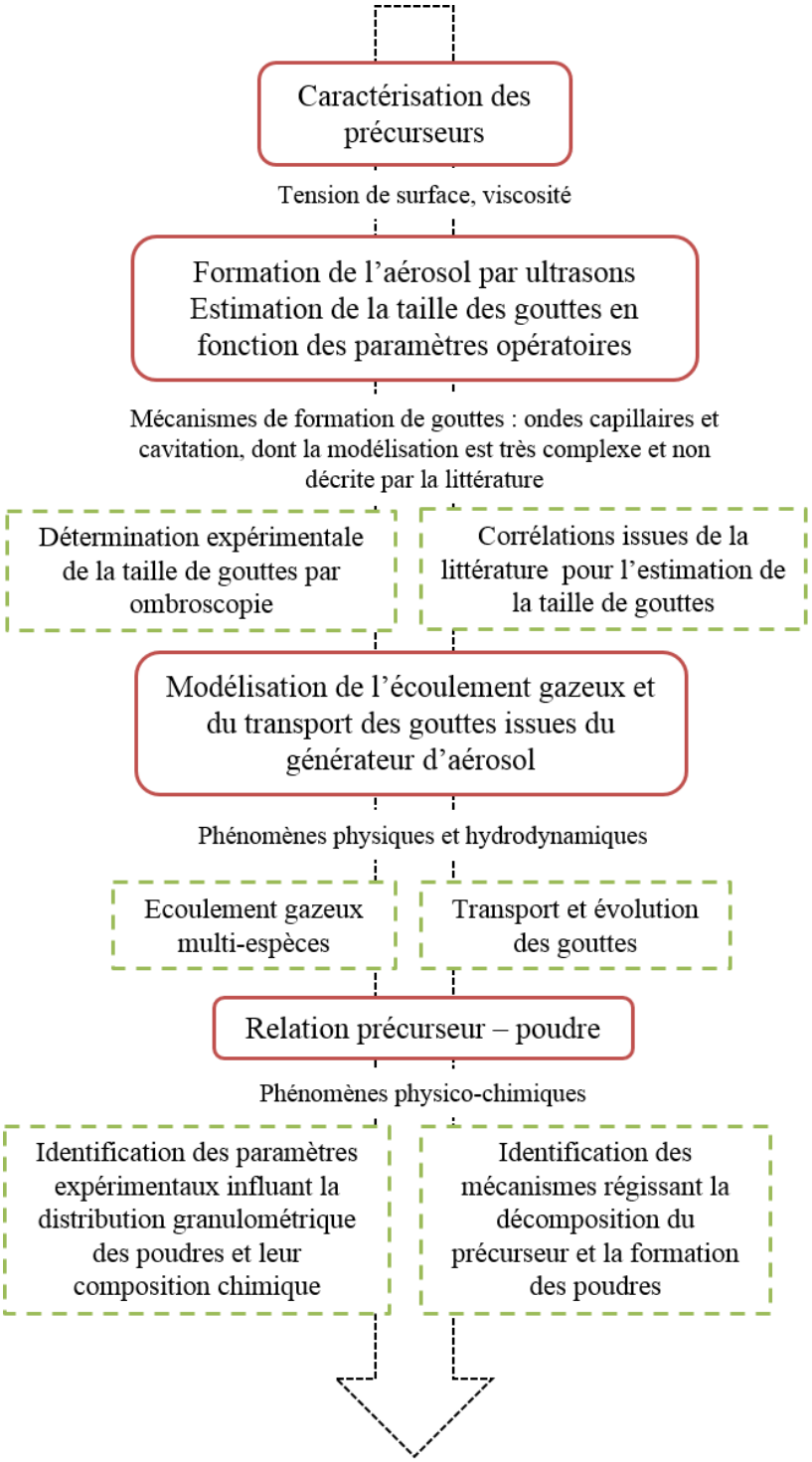


Figure I-28. Démarche suivie pour les travaux de recherche.

BY-NC-ND

Chapitre II. Techniques expérimentales et outils numériques

BY-NC-ND

BY-NC-ND

II.1. Synthèse de précurseurs

Système SiCN

Pour la synthèse de poudres de type carbonitrures de silicium (SiCN), le précurseur choisi est l'hexaméthyldisilazane (HMDS). Pour anticiper l'étape de densification des matériaux l'inclusion d'ajouts de frittage dans le système a été testée avec la réalisation d'un aluminosilazane issu de la réaction entre le HMDS et le triméthylaluminium (TMA) comme source d'aluminium, ajout de frittage utilisé dans ce système. La réaction est schématisée dans la Figure I-1. Le protocole de synthèse du précurseur a été reproduit à partir des travaux de thèse de V. Salles [28] et il est décrit comme suit.

Le triméthylaluminium (TMA) est conditionné en solution dans l'hexane (2 mol.L^{-1}). En raison de la forte sensibilité des réactifs à l'air ambiant, les prélèvements sont opérés sous boîte à gants pour conserver une atmosphère inerte. Le triméthylaluminium, un réactif pyrophorique et très volatil, est transféré directement dans le ballon réactionnel pour éviter la pollution de l'atmosphère dans la boîte à gants. Son prélèvement est réalisé sous hotte aspirante à l'aide d'une seringue et sous balayage continu d'argon. La synthèse se déroule à température ambiante pendant 18 heures pour assurer la réaction complète entre les réactifs. Pour obtenir un produit de synthèse avec une viscosité adéquate à la nébulisation les réactifs ont été ajoutés en quantités correspondant à un rapport molaire Si/Al = 15. Ce rapport a été préalablement testé pour obtenir une condition optimale en termes d'aptitude à la mise en forme par spray pyrolyse. Au moment de la mise en réaction, un dégagement gazeux est observé, qui correspond à un dégagement de méthane, caractérisé par la réaction dans la Figure I-1. Le produit de synthèse obtenu est un liquide homogène. A la fin de la synthèse pour maintenir une atmosphère d'argon, des ballons de baudruche remplis d'argon sont fixés sur le ballon de synthèse. Ce dispositif permet de maintenir une atmosphère contrôlée jusqu'au moment de remplissage du dispositif de nébulisation pour la synthèse de poudres, et donc de limiter la pollution du précurseur.

II.2. Techniques de caractérisation des précurseurs

II.2.1. Détermination des propriétés physico-chimiques

II.2.1.1. Viscosité

Pour les liquides et précurseurs pour lesquels la viscosité est inconnue, sa détermination expérimentale a été réalisée grâce à un rhéomètre Anton-Paar en configuration à double entrefer, qui permet de mesurer dans une gamme de viscosités très faibles comme pour le HMDS et le mélange méthanol/eau (de propriétés proches au HMDS) à des taux de cisaillement de l'ordre de 1000 s^{-1}. Egalement la détermination de la viscosité de l'aluminosilazane (rapport molaire Si/Al = 15) a été entreprise.

BY-NC-ND

II.2.1.2. Tension de surface

La détermination de la tension superficielle des précurseurs et des solvants utilisés a été réalisée de manière expérimentale à partir de la méthode du stalagmomètre. Le principe de cette technique consiste à mesurer la masse d'une goutte du liquide d'intérêt qui tombe d'un capillaire. La méthode du stalagmomètre se base sur la loi de Tate (Eq. II-1) qui permet d'obtenir la valeur de la tension de surface d'un liquide si la masse d'une goutte et le rayon du capillaire sont connus [87], [88].

$$mg = 2\pi r\sigma \qquad \text{Eq. II-1}$$

Où m est la masse de la goutte (kg), g est la gravité ($m.s^{-2}$), r le rayon du capillaire (m) et σ la tension superficielle du liquide ($N.m^{-1}$).

Comme la tension de surface d'un liquide est proportionnelle à la masse de la goutte, sa valeur peut être obtenue par comparaison avec un fluide étalon (Eq. II-2). Dans ce cas l'étalon est l'eau avec une tension superficielle obtenue à partir de la littérature égale à 72,75 $mN.m^{-1}$ à 20 °C [89].

$$\frac{m_1}{\sigma_1} = \frac{m_2}{\sigma_2} \qquad \text{Eq. II-2}$$

Où le liquide 1 représente l'étalon et le liquide 2 celui de tension de surface inconnue. Avec la moyenne de la masse d'une goutte la détermination de la tension superficielle est faite à partir de la relation suivante (Eq. II-3).

$$\sigma_2 = \frac{m_2\sigma_1}{m_1} \qquad \text{Eq. II-3}$$

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'eau comme étalon, pour déterminer la tension de surface de l'éthanol, du mélange méthanol/eau et des précurseurs HMDS et l'aluminosilazane. Pour chaque liquide plusieurs mesures ont été réalisées pour vérifier la reproductibilité des résultats expérimentaux obtenant des résultats avec des incertitudes de l'ordre de 2.10^{-3} $N.m^{-1}$.

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon analysé. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), de type "Spectrum One", fournit par Perkin-Elmer. Cette technique d'analyse est utilisable pour des matériaux organiques, amorphes et cristallisés. D'un point de vue pratique,

BY-NC-ND

il est possible d'analyser des échantillons liquides et solides. Les échantillons liquides sont caractérisés par dépôt d'une goutte de produit entre deux fenêtres de KBr. L'acquisition d'un spectre infrarouge peut se faire en transmission ou absorption dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 2 cm^{-1}. Les spectres sont tracés sans traitement. Le Tableau II-1 présente les bandes caractéristiques qui permettent d'identifier les précurseurs utilisés.

Tableau II-1. Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des précurseurs.

Précurseur	**Liaison**	**Bandes caractéristiques (cm^{-1})**
HMDS	N-H	3390 [90], [91]
	Si-N-Si	930 [90], [91]
Aluminosilazane	Al-N	650, 680, 1025 [92]–[94]

II.3. Technique d'ombroscopie pour l'analyse de l'aérosol

La technique d'ombroscopie (shadowgraphy) a été utilisée pour la détermination de la distribution en taille de gouttes qui constituent l'aérosol formé par le nébuliseur. Cette technique est basée sur l'imagerie haute résolution couplée à un système d'illumination pulsée. Un laser (Nd : YAG λ= 532 nm et 8 ns de durée de pulse) illumine les gouttelettes et leurs ombres sont détectées par une caméra (PCO camera). Le schéma du montage est présenté sur la Figure II -1.

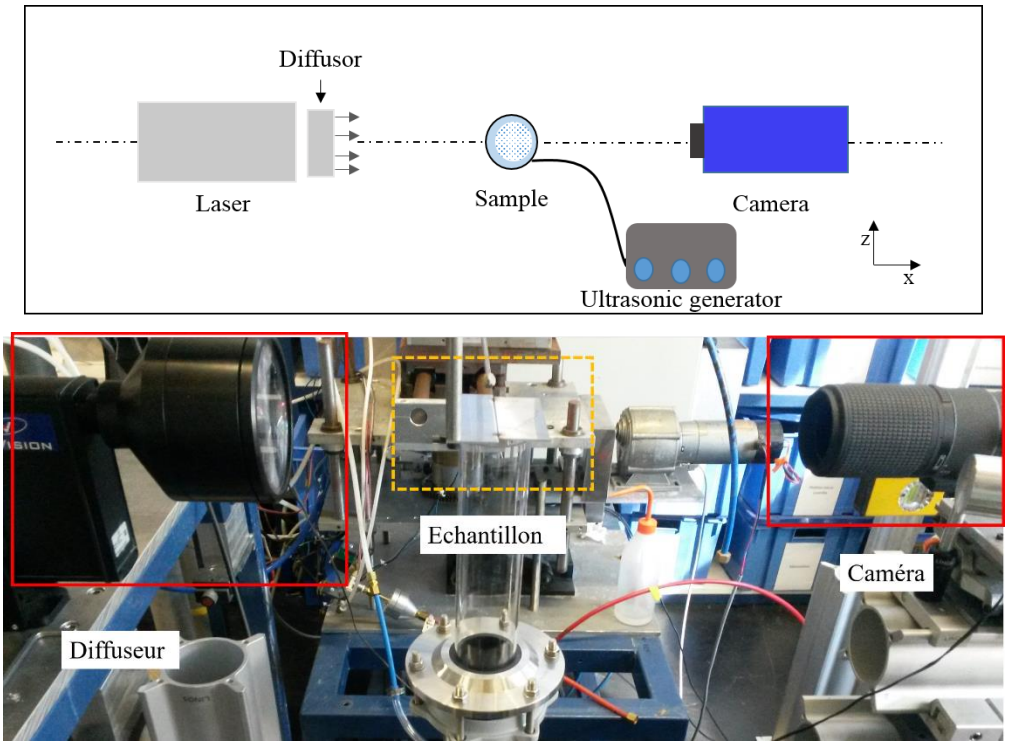


Figure II -1. Schéma et montage expérimental du dispositif d'ombroscopie LaVision® utilisé pour déterminer la taille des gouttes.

BY-NC-ND

Lors des essais pour mesurer la taille des gouttes, la résolution du système a été fixée, dans un premier temps, pour travailler à 0,8 µm/pixel puis après optimisation des paramètres une résolution de 0,4 µm/pixel a été obtenue. Les images ont une taille de 1376 x 1040 pixels et elles sont prises dans un volume de 0,6 x 0,45 x 0,3 mm^3.

Pour chaque condition de mesure, 100 images ont été prises pour mesurer la taille de gouttes, et cette opération a été répétée trois fois par condition pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les images ont ensuite été traitées avec le logiciel DaVis, de LaVision® (Göttingen, Allemagne) pour la détermination des distributions en taille des gouttes. Ce logiciel travaille par segmentation des images où le contraste des gouttes et le fond des images est comparé pour la reconnaissance des gouttes les assimilant à des sphères. Différentes conditions de traitement d'images (seuil des pixels pris en compte, opacité) ont été testées pour éviter la contribution du bruit des images et pour obtenir une reconnaissance des gouttes la plus réelle. Lors du traitement entre 500 et 2500 gouttes sont identifiées pour la détermination de leur distribution en taille.

Les essais d'ombroscopie sur l'aérosol formé par nébulisation par ultrasons ont été effectués pour trois solvants, choisis comme liquides « fantômes » pour estimer le comportement du précurseur précéramique d'intérêt, l'hexaméthyldisilazane (HMDS), en vue de sa manipulation délicate et par raisons de sécurité. Ces trois solvants ont été choisis en accord à leurs propriétés physico-chimiques suffisamment proches de celles du HMDS, tension de surface et viscosité notamment, paramètres qui ont montré avoir une influence sur la nébulisation.

Pour suivre l'évolution des gouttelettes au cours du procédé les mesures ont été réalisées en trois points au long du dispositif, cette démarche permet d'évaluer la taille des gouttes au point le plus proche de leur formation (Position 1), après un changement de section du tube du dispositif (Position 2) et juste avant leur entrée dans le four de pyrolyse (Position 3). Pour chaque liquide, les conditions de nébulisation optimales (fréquence/puissance) ont été choisies et reproduites pour toutes les mesures. Tous les essais ont été réalisés avec 200 mL de liquide, quantité optimale pour une nébulisation efficace, et un débit gazeux de 4 $L.min^{-1}$, choisi pour avoir un aérosol moins dense et obtenir des images lisibles. Les conditions des essais, ainsi que l'optimisation des paramètres de mesure seront présentées dans le chapitre suivant. La Figure II-2 présente le schéma du dispositif de nébulisation, ses dimensions ainsi que les trois positions de mesure considérées.

BY-NC-ND

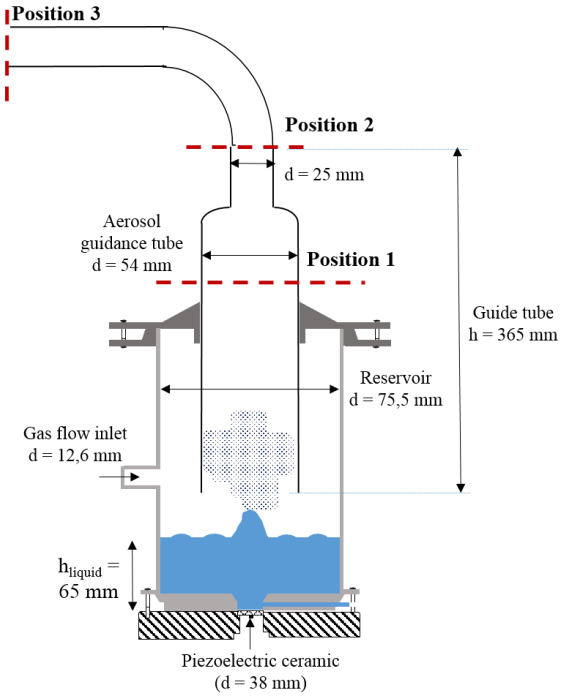
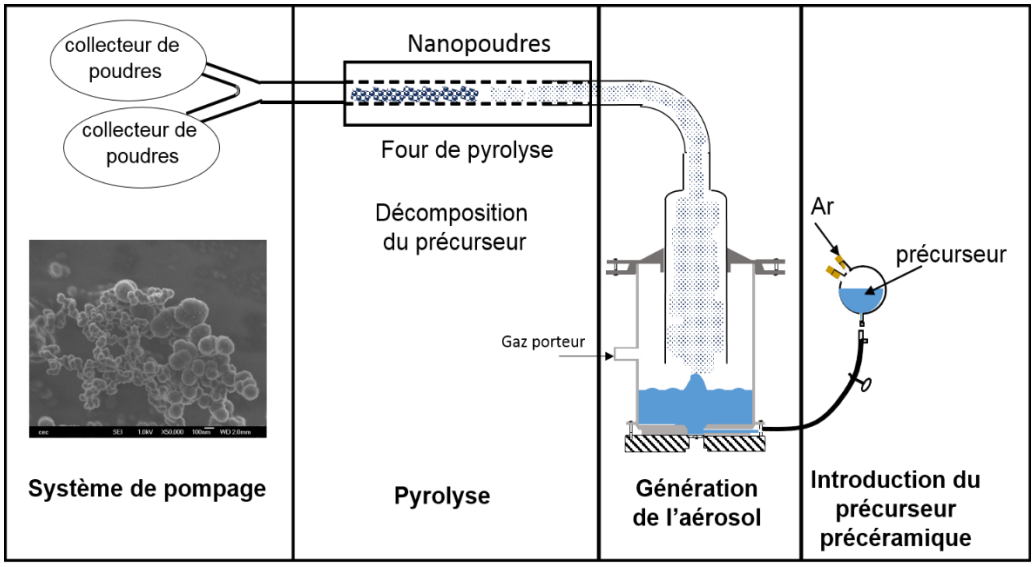


Figure II-2. Schéma du dispositif de génération d'aérosol montrant les différentes positions de mesure de taille des gouttes par ombroscopie.

II.4. Synthèse de poudres par spray pyrolyse

Le dispositif expérimental de spray pyrolyse a été conçu pour la synthèse de poudres ultrafines, par traitement thermique de l'aérosol d'un précurseur liquide, sous atmosphère contrôlée. Ce montage, schématisé et montré en la Figure II-3, est composé de trois parties principales : le générateur d'aérosol, le four de pyrolyse et les collecteurs de poudres.



BY-NC-ND

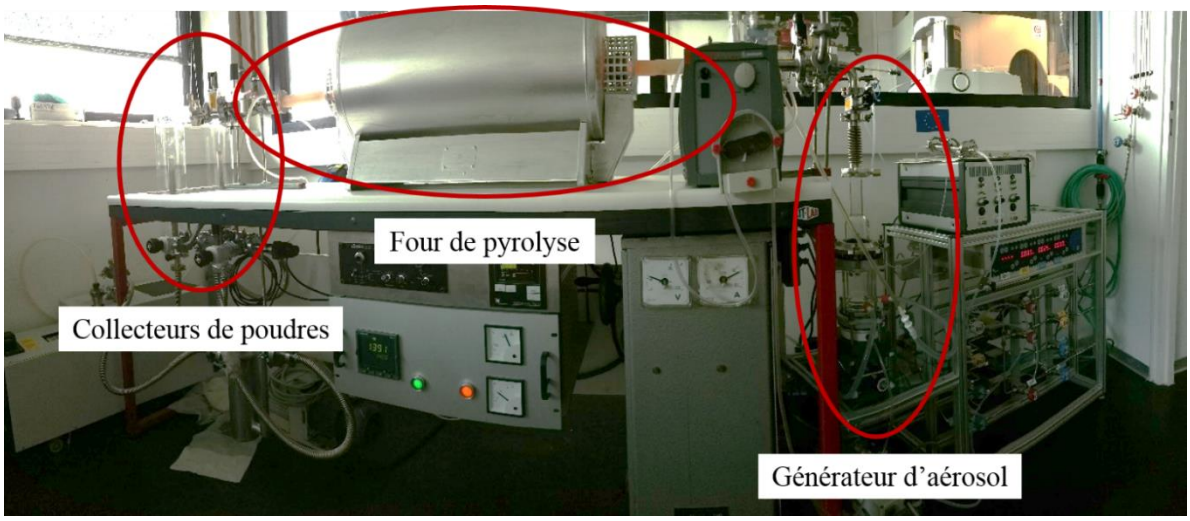


Figure II-3. Montage expérimental de spray pyrolyse.

Générateur d'aérosol :

Le procédé est basé sur la formation d'un aérosol à l'aide d'un dispositif de nébulisation par ultrasons, ce qui constitue la première partie du montage. Les générateurs d'aérosol (société RBI, Meylan, France), schématisés dans la Figure II-2, sont constitués d'une enceinte en verre au fond de laquelle se situe une pastille piézoélectrique, sur laquelle est introduit directement le liquide à nébuliser. Les ultrasons émis par le générateur se propagent sous forme de vibrations mécaniques à travers du volume de liquide et produisent la formation d'une « fontaine » à partir de laquelle les gouttelettes de l'aérosol sont éjectées. Au laboratoire trois générateurs d'aérosol opérant chacun à une fréquence différente 800, 1300 et 2100 kHz, sont disponibles. La fréquence est ajustable à ± 5 % (selon le fournisseur) et une puissance comprise entre 0 et 200 W peut être délivrée. La pastille piézoélectrique est de 38 mm de diamètre pour le générateur 800 kHz et de 25 mm pour ceux de 1300 et 2100 kHz. A l'intérieur de l'enceinte, un circuit d'eau permet de travailler à température constante, limitant ainsi les changements des propriétés physico-chimiques du liquide produites par l'augmentation de la température issue des vibrations du matériau piézoélectrique. Le volume de liquide introduit dans le générateur est fixé à 200 mL, pour obtenir une propagation d'ondes et une nébulisation optimale, et ce volume doit être maintenu constant pour assurer un débit continu du précurseur lors de la synthèse. Dans ce travail, le débit de liquide nébulisé a été déterminé expérimentalement et correspond à 1 $mL.min^{-1}$. En dessus du volume de liquide une ampoule en verre est placée pour servir de guide à l'aérosol vers le four de pyrolyse, adaptant la section au diamètre constant de la zone chaude.

Four de pyrolyse :

Le four de pyrolyse constitue la deuxième partie du montage. La décomposition du précurseur et la recombinaison des espèces ont lieu dans cette zone de réaction. Le four est composé d'un

BY-NC-ND

élément chauffant de carbure de silicium (SiC), long de 50 cm, qui permet d'obtenir une zone isotherme centrale de 5 cm de long. Les temps de séjour des espèces dans la zone isotherme sont variables selon le débit du gaz utilisé. Ainsi, le temps de résidence des espèces dans la zone isotherme est de 0,5 s pour un débit de gaz de 3 $L.min^{-1}$ (débit optimisé lors de travaux précédents) [40]. Chaque extrémité du four est refroidie par une circulation d'eau dans un manchon en acier inoxydable. Ce type de four permet de travailler jusqu'à 1400 °C, et la régulation en température est assurée grâce à un régulateur de type Eurotherm 2404.

Collecteurs de poudres :

La dernière partie est constituée par les collecteurs de poudres ; la pyrolyse d'aérosol conduit le plus souvent à des particules de taille moyenne inférieure à 100 nm. Chaque collecteur est constitué d'une ampoule de verre contenant une barrière-filtre (Figure II-3). Le collecteur choisi est une « barrière-filtre » en alumine microporeuse (Société CTI, Céramique Technique et Industrielle). Le diamètre des pores (1 µm) est supérieur à la taille des particules mais l'épaisseur de la paroi (> 1 mm) permet de collecter les poudres de manière efficace. Les barreaux collecteurs sont de 34 cm de long, creux pour faciliter l'élimination des espèces gazeuses.

La manipulation des fines particules issues de la pyrolyse des précurseurs, est effectuée en voie sèche et les précautions suivantes sont adoptées : le montage de pyrolyse est isolé dans un local spécialement prévu pour ce procédé. Une boîte à gants est située dans cette pièce pour la manipulation des poudres en atmosphère contrôlée. A l'entrée du local un sas permet à l'expérimentateur de se vêtir d'une combinaison intégrale ainsi que d'une cagoule pour respirer de l'air propre. Dans le local, un extracteur d'air permet de renouveler plus de sept fois par heure le volume d'air, et de maintenir les lieux en légère dépression. La synthèse, la récupération, l'échantillonnage des poudres ainsi que le nettoyage du montage se déroulent dans ce même endroit. Les paramètres de synthèse doivent être contrôlés pour permettre de moduler les propriétés des poudres et d'assurer la reproductibilité des essais.

Concernant la génération d'aérosol, la fréquence de nébulisation et la puissance du transducteur sont ajustées et maintenues constantes pour assurer l'obtention d'un aérosol dense et homogène. L'alimentation en gaz est contrôlée par un système de débitmètres massiques. La pression entre le dispositif de génération de l'aérosol et les collecteurs de poudres doit être constante. Une électrovanne, ajustée à la valeur consigne de pression et placée à la sortie du four, permettant de réguler la pression totale du système. La température de pyrolyse, qui doit être suffisamment élevée pour permettre la décomposition totale du précurseur, est fixée à 1400 °C température maximale du four [40]. Toutes les poudres sont ensuite collectées en boîte à gants, échantillonnées et stockées.

BY-NC-ND

II.5. Outils de modélisation

La modélisation du procédé de spray pyrolyse a été réalisée en trois étapes et concerne l'aval du générateur d'aérosol car la modélisation de la formation du spray a été jugée trop complexe et longue compte tenu du temps imparti au travail de modélisation dans le cadre de cette thèse. La première étape consiste en la modélisation de l'écoulement gazeux multi-espèces par une approche eulérienne, la seconde concerne l'introduction dans l'écoulement et la modélisation du traitement physique et hydrodynamique des gouttes déjà formées par une approche lagrangienne. Ces deux étapes sont menées avec le logiciel de mécanique des fluides ANSYS® Fluent v17.1. Ce code permet la modélisation des écoulements incompressibles ou compressibles, en état stationnaire ou instationnaire, laminaires ou turbulents, avec l'utilisation principalement des modèles moyennés (RANS, Reynolds-Averaged Navier-Stokes) ou des modèles de grandes échelles (LES, Large Eddy Simulation, DES, Detached Eddy Simulation ou Hybrid RANS-LES model) [95]. ANSYS-Fluent® permet de modéliser des phénomènes physiques comme le transport en milieu poreux, des réactions chimiques, des phénomènes thermiques, des écoulements multiphasiques, des phénomènes hydrodynamiques, entre autres. Ces modélisations peuvent être effectuées sur des maillages non-structurés ou mobiles et des interfaces non conformes.

L'objectif de ces simulations est de cerner les phénomènes responsables de l'évolution de la taille des gouttes observée expérimentalement en aval du nébuliseur, en fonction des différentes positions de mesure et qui pourraient être associés à la fois à des singularités géométriques, tels que le rétrécissement de la conduite ou coudes, et les phénomènes d'évaporation et de coalescence entre les gouttes et avec les parois. Compte tenu de la rupture de symétrie du dispositif liée à la présence du tube d'arrivée de gaz porteur sur le côté, la modélisation a été menée en trois dimensions. En ce qui concerne le traitement de la phase dispersée, les échanges thermiques avec le gaz, l'évaporation ainsi que la collision des gouttes entre elles ou avec les parois sont pris en compte. Afin d'effectuer un couplage retour des transferts de masse, de quantité de mouvement et d'énergie de la phase dispersée vers la phase continue, la vapeur du liquide constituant les gouttes est considérée comme une deuxième espèce en plus du gaz porteur (argon). Les deux espèces sont supposées non réactives et le calcul des propriétés de transport et thermodynamiques du mélange de gaz est réalisé par des lois de mélange classiques. Pour cette étape de modélisation, le liquide utilisé est l'éthanol, étant l'un des liquides « fantômes » avec des propriétés proches à celles de l'hexaméthyldisilazane (HMDS) et en vue de l'absence des données correspondantes au précurseur. L'utilisation de l'éthanol a été privilégiée par rapport à celle du mélange méthanol/eau car travailler avec un mélange de deux liquides apporterai de la complexité à l'établissement du modèle. Finalement, la décomposition thermique du précurseur d'intérêt (l'hexaméthyldisilazane) dans la zone haute température en prenant en compte l'effet de différentes atmosphères de synthèse a été évalué grâce

BY-NC-ND

à l'utilisation du logiciel GEMINI1 basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs. Ces différents outils ainsi que les hypothèses, domaine de calcul et conditions aux limites qui les accompagnent sont décrites ci-après.

II.5.1. Modélisation de l'écoulement gazeux

II.5.1.1. Hypothèses du modèle

- ✓ Le fluide est un milieu continu, c'est-à-dire que ses propriétés sont des fonctions continues des variables d'espace et de temps. Cette hypothèse est valable pour cette étude pour laquelle les conditions de température et de pression, sont proches des conditions de température et de pression normales et l'échelle de l'observation de l'ordre du centimètre.
- ✓ Le gaz est considéré comme un fluide newtonien. Cette hypothèse est valable quand la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation du gaz est linéaire. Elle est également vérifiée pour les fluides homogènes pour lesquels la dissipation d'énergie est due aux collisions d'espèces moléculaires relativement petites.
- ✓ L'écoulement est supposé incompressible, c'est-à-dire que la masse volumique ne varie pas du fait des variations de pression de l'écoulement. Les écoulements sont considérés compressibles quand leur vitesse est élevée (nombre de Mach supérieur à 0,3) ou soumis à des changements de pression importants. La masse volumique sera néanmoins supposée fonction de la température par la loi des gaz parfaits.
- ✓ L'écoulement est laminaire : le calcul du nombre de Reynolds par l'équation Eq. II-4 au niveau des différentes sections et étranglements du conduit du dispositif (avec ρ la masse volumique du fluide, d le diamètre du conduit, υ la vitesse du fluide et η la viscosité dynamique du fluide), avec la vitesse du gaz calculée à débit volumique constant, atteint un maximum de 517,3 (voir calculs détaillés en Annexe 1) qui est bien inférieur de la valeur de transition laminaire-turbulent de l'ordre de 2000 pour des conduits cylindriques.

$$Re = \frac{\rho d v}{\eta} \qquad \text{Eq. II-4}$$

- ✓ L'écoulement est stationnaire.
- ✓ Les effets de la gravité sont pris en compte.
- ✓ L'écoulement est composé de deux espèces chimiques neutres, le gaz porteur (argon) et la vapeur d'éthanol résultat de l'évaporation des gouttelettes de liquide dans l'écoulement.

BY-NC-ND

II.5.1.2. Equations de conservation

La modélisation de l'écoulement multi-espèces repose sur la résolution des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et des espèces qui sont données en valeurs instantanées et avec leurs termes instationnaires. La turbulence n'est pas modélisée.

- ✓ <u>Equation de conservation de la masse :</u>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla.(\rho \vec{v}) = 0 \qquad \text{Eq. II-5}$$

Avec ρ la masse volumique du gaz, et $\vec{v}$ le vecteur de vitesse. Cette équation est valide pour un écoulement incompressible ou compressible.

- ✓ <u>Equation de conservation de la quantité de mouvement :</u>

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(\rho \vec{\mathrm{v}}) + \nabla.(\rho \vec{\mathrm{v}}\vec{\mathrm{v}}) = -\nabla \mathrm{p} + \nabla.(\overline{\overline{\tau}}) + \rho \vec{\mathrm{g}} + \vec{\mathrm{F}} \qquad \text{Eq. II-6}$$

Où p est la pression statique, $\overline{\overline{\tau}}$ est le tenseur des contraintes, $\vec{\mathrm{g}}$ le vecteur gravité et $\vec{F}$ les forces extérieures, liées par exemple à l'action de la phase dispersée sur le gaz (couplage retour) ou l'action de la gravité. Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\overline{\overline{\tau}} = \eta \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla.\vec{v} I \right] \qquad \text{Eq. II-7}$$

Avec η la viscosité dynamique, et *I* est la matrice identité.

- ✓ <u>Equation de conservation de l'énergie</u> :

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(\rho \mathrm{E}) + \nabla.(\vec{\mathrm{v}}\rho \mathrm{h}) = \nabla.\left(\frac{K}{Cp}\nabla h\right) + \mathrm{S_h} \qquad \text{Eq. II-8}$$

Avec $h = E + \frac{p}{\rho}$, l'enthalpie spécifique, κ la conductivité thermique du gaz, C_p la chaleur spécifique du gaz et S_h correspond au terme source d'énergie représentant l'énergie prélevée à l'écoulement pour le chauffage et l'évaporation des particules.

BY-NC-ND

✓ Equation de conservation des espèces :

Le flux des espèces est contrôlé par la convection et la diffusion selon l'équation Eq. II-9

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_i) + \nabla(\rho \vec{v} m_i) = \nabla[K_{mi} \nabla m_i] + S_{m_i} \qquad \text{Eq. II-9}$$

Où m_i est la fraction massique du gaz considéré, K_{mi} est la constante de diffusivité de la fraction massique et S_{mi} est le terme source de la conservation des espèces. C'est par ce dernier qu'est réalisé le couplage entre l'évaporation des gouttelettes de la phase dispersée (éthanol) et l'écoulement. Dans le cas d'un écoulement à deux espèces, une seule équation est résolue, la somme des fractions massiques des constituants étant égale à l'unité.

II.5.1.3. Propriétés de transport et thermodynamique du mélange gazeux

Pour la modélisation de l'écoulement gazeux constitué d'un mélange du gaz porteur (argon) et de la vapeur d'éthanol issue de l'évaporation des gouttelettes, les propriétés thermodynamiques et de transport du mélange de gaz sont calculées par les lois de mélange décrites ci-dessous. Des valeurs constantes et non dépendantes de la température ont été adoptées dans la mesure où la modélisation de l'écoulement en aval du générateur d'aérosol et jusqu'à l'entrée du four est réalisée à température ambiante (298 K).

✓ *Masse volumique ($kg.m^{-3}$)*. Pour un gaz idéal, incompressible, le calcul de la masse volumique est fait à partir de l'équation des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{P_{op}}{RT \sum_i \frac{m_i}{M_{w,i}}} \qquad \text{Eq. II-10}$$

avec P_{op} la pression de travail, R la constante des gaz parfaits, T la température, m_i la fraction massique de l'espèce i et $M_{w,\,i}$ sa masse molaire.

✓ *Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).* La chaleur spécifique est calculée comme la somme des chaleurs spécifiques de chaque espèce, pondérées par sa fraction massique :

$$C_p = \sum_i m_i C_{p,i} \qquad \text{Eq. II-11}$$

BY-NC-ND

avec $C_{p,\,i}$ la capacité calorifique l'espèce i.

- ✓ *Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)*. La conductivité thermique est calculée comme la somme des conductivités thermiques de chaque espèce, pondérées par la fraction massique :

$$k = \sum_i m_i k_i \qquad \text{Eq. II-12}$$

avec k_i la conductivité thermique de l'espèce i.

- ✓ *Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)*. la viscosité dynamique, η, du mélange est calculée à partir de la viscosité de chaque espèce et leur fraction massique :

$$\eta = \sum_i m_i \eta_i \qquad \text{Eq. II-13}$$

avec η_i la viscosité de l'espèce i.

- ✓ *Diffusivité massique ($m^2.s^{-1}$)*. Du fait du coût en temps de calcul pour le modèle de diffusion multi-espèces (Full Multicomponent Diffusion model) et de la méconnaissance des coefficients de diffusion des espèces utilisées (argon, éthanol) dans le mélange, les espèces sont supposées diffuser comme la chaleur. Ainsi, le nombre de Lewis qui compare la diffusion thermique et de masse est donc supposé égal à l'unité. La diffusivité massique $D_{i,m}$ de l'espèce i au sein du mélange de gaz est obtenue comme suit :

$$D_{i,m} = \frac{\kappa}{\rho C_p} \qquad \text{Eq. II-14}$$

où k est la conductivité thermique du mélange de gaz, ρ sa masse volumique et C_p sa capacité calorifique.

II.5.1.4. Méthodes numériques

Le code Fluent est basé sur la méthode des volumes finis pour laquelle les équations sont discrétisées à partir d'un maillage, qui peut être structuré ou non. Cette méthode est bien adaptée à la résolution de la conservation de la masse, de la quantité de mouvement, des espèces et de l'énergie [96]. Les méthodes numériques utilisées dans ce travail sont présentées ci-après.

BY-NC-ND

Plusieurs solveurs (schémas numériques de résolution du système des équations) sont disponibles pour assurer le couplage des variables : (i) le solveur basé sur la pression (« pressure based ») pour lequel les variables principales sont la vitesse (quantité de mouvement) et la pression et dont le couplage est obtenu en reconditionnant l'équation de continuité, les autres équations sont résolues dans un second temps (ii) le solveur basé sur le masse volumique (« density based ») pour lequel les équations de continuité, quantité de mouvement, énergie et espèces sont résolues simultanément sous forme vectorielle et la pression obtenue par une équation d'état. Ce dernier est adapté aux écoulements pour lequel le couplage est très fort entre les équations (compressibilité, chimie, etc.). Dans notre cas, le solveur basé sur la pression a été utilisé dans sa version couplée (« Coupled ») consistant à résoudre simultanément les équations de continuité et de quantité de mouvement puis ensuite les équations telles que l'énergie et les espèces [95]. Pour la discrétisation en espace, dans un premier temps un schéma du premier ordre (upwind) est utilisé puisque plutôt stable, puis un schéma au second ordre (upwind) est utilisé pour affiner la convergence du calcul. Dans ce travail, les critères de convergence ont consisté à observer la stabilité des résidus des différentes grandeurs et la stabilité de la fraction volumique de la vapeur d'éthanol en sortie du dispositif.

II.5.2. Modélisation de l'écoulement de la phase dispersée

Alors que la phase gazeuse est traitée par une approche eulérienne, la phase dispersée est modélisée par une approche Lagrangienne. Les hypothèses et les équations utilisées sont décrites ci-après.

II.5.2.1. Hypothèses du modèle

- ✓ Le taux de charge de l'écoulement en gouttes est inférieur à 10 % en volume. Cette condition est nécessaire pour l'utilisation d'une approche lagrangienne sous hypothèse de phase dispersée. Dans le cas de cette étude cette condition est validée puisque le rapport débit volumique de liquide sur débit gazeux correspond à une proportion volumique de 0,025 % de gouttes. En pratique, les résultats de calcul montrent que la répartition des gouttes n'est pas uniforme et que cette proportion est plus élevée atteignant 0,6%, valeur inférieure à la limite de 10 %.
- ✓ Les gouttes sont considérées comme sphériques compte tenu du taux de cisaillement très faibles auquel les gouttes sont soumises par l'écoulement en raison de sa faible vitesse. Cette hypothèse est validée par l'observation des gouttelettes avec le système d'ombroscopie laser.
- ✓ Les gouttes sont soumises à la force de traînée causée par l'écoulement et à leur propre poids. La force de traînée est prédominante par rapport aux forces de Basset, de masse

BY-NC-ND

ajoutée et de pression [97]. En effet, compte tenu des faibles températures et vitesse d'écoulement (et de transport), les gradients de pression et de température sont faibles. Les forces de trainée et de gravité seront décrites dans le paragraphe suivant.

- ✓ La température interne des gouttes est supposée uniforme. Cette hypothèse est acceptable lorsque le nombre de Biot $Bi_T = \frac{h_T d_p}{k_l}$, qui compare les transferts thermiques dans un corps et à sa surface, est inférieur à 0,1 (avec h_T le coefficient de transfert thermique, d_p le diamètre des gouttes et k_l la conductivité thermique du liquide). Le nombre de Biot, calculé pour l'éthanol est de l'ordre de 0,04 (voir calcul en Annexe 1).
- ✓ Les échanges de chaleur gaz-gouttes ont lieu par conduction-convection. Le rayonnement émis par les gouttes liquides est supposé négligeable étant donné que l'évaporation des gouttes a lieu à faible température.
- ✓ Les transferts de chaleur et de masse sont basés sur les phénomènes de conduction-convection et de diffusion.
- ✓ Le calcul prend en compte l'effet des gouttes sur l'écoulement (couplage retour) en termes de quantité de mouvement, de chaleur et de matière liées à l'évaporation, par l'intermédiaire des termes sources des équations de conservation du fluide. La vapeur de liquide générée est prise en compte sous la forme d'une espèce non réactive.
- ✓ L'interaction entre gouttes est prise en compte, notamment par leur possible coalescence. Une goutte qui rentre en contact avec une paroi solide pourra soit y adhérer puis s'évaporer soit être directement éliminée, selon les conditions aux parois.

II.5.2.2. Modèle cinématique

Le traitement cinétique de la phase dispersée est basé sur la résolution de la relation fondamentale de la dynamique, prenant en compte la force de traînée, force prépondérante, liée au mouvement relatif entre le gaz et les gouttes ainsi que la force de gravité.

La force de traînée, est proportionnelle au coefficient de traînée, C_D, et s'exprime de la manière suivante :

$$F_D = \frac{1}{8}\pi {d_p}^2 \rho_f C_D \Delta U |\Delta U| \qquad \text{Eq. II-15}$$

Où d_p est le diamètre de la goutte, ρ_f la masse volumique du gaz et $\Delta U = | V_f - V_p |$ la différence de vitesse entre le mélange de gaz et la goutte. Pour la détermination du coefficient de traînée selon le régime de l'écoulement autour de la particule, différentes corrélations sont proposées [98], [99]. Ces corrélations impliquent le nombre adimensionnel de Reynolds qui caractérise l'écoulement

BY-NC-ND

autour de la goutte en comparant les forces d'inertie externes aux forces de viscosité du gaz, et, il est calculé à partir de l'équation Eq. II-16.

$$Re_p = \frac{\rho_f d_p \Delta U}{\eta_f} \qquad \text{Eq. II-16}$$

Dans le cas présent, le nombre de Reynolds des gouttes ne dépasse pas 0,82 en prenant en compte des gouttes de 20 µm, et la vitesse du gaz comme vitesse relative (vitesse des gouttes nulle) (considérant le peu de temps qui doit s'écouler pour que les gouttes atteignent la même vitesse que l'écoulement). Les calculs sont détaillés en Annexe 1. Les équations utilisées par la suite sont choisies selon le domaine de validité des nombres de Reynolds obtenus.

Le calcul du coefficient de traînée est réalisé sur ANSYS® Fluent considérant des gouttes sphériques selon l'équation :

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2} \qquad \text{Eq. II-17}$$

avec a_1, a_2 et a_3 constants qui dépend des domaines de Re, selon l'étude de Morsi and Alexander [100]. Les valeurs des constantes a_1, a_2 et a_3 seraient :

0 ; 24 ; 0 pour 0<Re<0,1

3,690 ; 22,73 ; 0,0903 pour 0,1<Re<1

1,222 ; 29,1667 ; -3,8889 pour 1<Re<10

Le coefficient de trainée peut aussi être influencé par la forme de la goutte, sphérique ou aplatie. Le coefficient de traînée d'une goutte aplatie peut être plus ou moins élevé que celui d'une goutte sphérique suivant son orientation par rapport à l'écoulement gazeux. Néanmoins dans cette étude, compte tenu de la faible vitesse de l'écoulement qui se traduit par un faible nombre de Weber gaz-particule (voir paragraphe suivant, de l'ordre de 10^{-4}), les déformations subies par les gouttes sont négligeables. Hsiang and Faeth [101], ont montré que la déformation des gouttes par l'effet de l'écoulement a lieu pour des nombres de Weber supérieurs à 1,1.

BY-NC-ND

II.5.2.3. Phénomènes hydrodynamiques

La fragmentation secondaire des gouttes par le cisaillement causé par l'écoulement est théoriquement possible. Les différents modes de fragmentation en fonction des gammes du nombre de Weber ont été décrits précédemment (voir chapitre I paragraphe I.3.1). Dans notre cas les nombres de Weber goutte-écoulement ont été calculés pour différentes trajectoires dans le dispositif et atteignent une valeur maximale de $4{,}25.10^{-4}$ (avec la différence de vitesse égale à la vitesse maximale du gaz, et la vitesse des gouttes nulle, voir calculs détaillés en Annexe 1) et restent au-dessous du nombre de Weber critique calculé à partir de l'équation Eq. I-7 qui a une valeur de 13,0 pour l'éthanol. Ces résultats permettent de dire que les gouttes formées au niveau du nébuliseur vont être transportées par le gaz porteur mais elles ne subiront pas de fragmentation secondaire.

Les phénomènes de collision et coalescence des gouttelettes, précédemment décrits (chapitre I, paragraphe I.4.1.1) vont être également pris en compte. Compte tenu du grand nombre de gouttelettes, le nombre de collisions possibles dans le système est important, et pour diminuer le coût et le temps de calcul, l'estimation des collisions de particules et les issues possibles sont réalisés, dans le code Fluent, par l'utilisation de « parcelles » qui sont la représentation statistique d'un nombre de gouttelettes. La méthode utilisée pour prévoir le coalescence est celle d'O'Rourke et elle suppose que [102] :

- Les collisions entre gouttes sont stochastiques, c'est-à-dire qu'elles sont régies par estimation statistique ;
- Deux parcelles de particules peuvent rentrer en collision si elles sont dans la même cellule de la phase continue.

Avec cette méthode, seule la coalescence ou le rebondissement sont possibles lors des collisions entre particules. La probabilité de collisions est calculée à partir du système de référence de la plus grande des deux gouttes, ici appelée 1, et s'exprime comme suit :

$$P_1 = \frac{\pi(r_1 + r_2)^2 v_{rel} \Delta t}{V} \qquad \text{Eq. II-18}$$

Où P_1 est la probabilité de collisions entre deux gouttes, r_1 et r_2 les rayons de la goutte la plus grande et la plus petite respectivement, v_{rel} la vitesse entre les gouttes, Δt le temps de résolution de l'équation du mouvement d'une goutte et V le volume de collision.

La collision aura lieu si le centre de la plus petite des gouttes passe dans un cercle d'aire $\pi(r_1+r_2)^2$, centré dans la plus grande goutte. La différence entre coalescence et rebondissement est faite par rapport aux trajectoires des deux gouttes. De manière générale la collision génère

BY-NC-ND

coalescence si la collision est frontale, c'est-à-dire si leurs trajectoires se font face à face ; ou rebondissement si la collision est oblique.

II.5.2.4. Transferts thermo-massiques

Les flux de chaleur écoulement-gouttes contribuent au chauffage de la particule liquide et à son évaporation (cela peut être simultané ou non). La modélisation de l'évaporation des gouttelettes s'accompagne d'un transfert de masse qui est contrôlé par le gradient de concentration des espèces qui s'évaporent entre la surface des gouttes et leur environnement plus lointain. Dans ces travaux les transferts thermiques ainsi que l'évaporation des gouttes est supposée régie par un modèle de convecto-diffusion.

Le transfert de chaleur entre le gaz et une goutte supposée à température spatialement uniforme s'exprime, lorsque celle-ci est inférieure à la température d'ébullition, par :

$$mpCp\frac{dTp}{dt} = h_T Ap(T\infty - Tp) - \frac{dm_p}{dt}L_v \qquad \text{Eq. II-19}$$

Le premier terme du membre de droite correspond au flux de chaleur échangé avec le gaz par conduction-convection tandis que le second terme correspond au flux de chaleur perdu par la goutte du fait de son évaporation. m_p est la masse de la goutte (kg), Cp sa capacité calorifique ($J.kg^{-1}K^{-1}$), A_p sa surface (m^2), T_∞ la température de la phase continue (K), T_p la température de la particule (K), h_T le coefficient de transfert thermique ($W.m^{-2}.K^{-1}$) et Lv la chaleur latente d'évaporation de la goutte ($J.kg^{-1}$).

Dans ce cas, le coefficient de transfert thermique h_T, est déterminé par l'utilisation du nombre adimensionnel de Nusselt qui permet de caractériser le transfert de chaleur entre un fluide et une paroi et qui est décrit par l'équation empirique suivante [102], en fonction du nombre de Reynolds relatif de la particule et le nombre de Prandtl qui représente le rapport entre la viscosité cinématique et la diffusivité thermique :

$$Nu = \frac{h_T d_p}{K_g} = \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}(2 + 0.6Re_p^{\frac{1}{2}}Pr^{\frac{1}{3}}) \qquad \text{Eq. II-20}$$

avec h_T, le coefficient de transfert thermique gaz-particule ($W.m^{-2}.K^{-1}$), k_g la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) du mélange de gaz, Pr le nombre de Prandtl du mélange de gaz (Eq. II-21) et B_T le

BY-NC-ND

nombre de Spalding thermique qui permet de tenir compte de l'effet du flux de vapeur émis par la particule sur les transferts thermiques (Eq. II-23). Le nombre de Prandtl est défini comme suit :

$$Pr = \frac{C_p \eta_g}{k_g} \qquad \text{Eq. II-21}$$

où Cp est la capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) du mélange de gaz et η sa viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$). La corrélation du nombre de Prandtl la plus utilisée pour des particules sphériques ou des gouttes est celle de Ranz-Marshall, Eq. II-22, valable pour $1 < Re_p Pr^{2/3} < 5.10^4$.

$$Nu = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \qquad \text{Eq. II-22}$$

Elle est développée pour des conditions d'écoulements gazeux classiques comme dans cette étude. Des corrections existent pour tenir compte de conditions d'écoulements moins classiques comme le plasma, par exemple. Le nombre de Spalding thermique s'exprime par :

$$B_T = \frac{C_{pv}(T_\infty - T_p)}{L_v - \frac{\dot{q}_p}{\dot{m}_p}} \qquad \text{Eq. II-23}$$

avec C_{pv} la chaleur spécifique de la vapeur du liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), $\dot{q}_p$ le flux de chaleur transférée à la goutte (W), et $\dot{m}_p$ le taux d'évaporation de la goutte ($kg.s^{-1}$).

<u>Le transfert de masse</u> entre la goutte et son environnement est supposé régi par la convection et la diffusion de la vapeur du liquide dans la phase gazeuse. L'expression utilisée par le code Fluent est la suivante :

$$\frac{dm_p}{dt} = h_m A_p \rho_\infty \ln(1 + B_m) \qquad \text{Eq. II-24}$$

où h_m est le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$) et B_m le nombre de Spalding massique, qui permet de tenir compte des gradients de concentration de la vapeur au travers de la couche limite qui entoure la particule et s'exprime comme suit :

$$B_m = \frac{m_{i,s} - m_{i,\infty}}{1 - m_{i,s}} \qquad \text{Eq. II-25}$$

BY-NC-ND

avec $m_{i,s}$ la fraction massique de vapeur à la surface de la goutte et $m_{i,\infty}$ la fraction massique de vapeur dans le gaz. Le coefficient de transfert de masse h_m peut être déterminé par le nombre adimensionnel de Sherwood, analogue au nombre de Nusselt qui permet de comparer les transferts de masse par convection et diffusion.

$$Sh = \frac{h_m d_p}{D_g} = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \qquad \text{Eq. II-26}$$

avec Sc le nombre de Schmidt, connu aussi comme le nombre de Prandtl massique.

$$Sc = \frac{\upsilon_f}{D_f} \qquad \text{Eq. II-27}$$

avec υ_f la viscosité cinématique du fluide et D_f le coefficient de diffusion de la vapeur dans le fluide ($m^2.s^{-1}$).

II.5.2.5. Méthodes numériques et paramétrage

Comme dit précédemment, lors de l'introduction de la phase dispersée (gouttes d'éthanol) dans l'écoulement, le couplage retour des particules sur la phase continue (mélange de gaz) doit être pris en compte. Le nombre d'itérations temporelles relatives au fluide pour chaque mise à jour des équations relatives à la phase dispersée doit alors être spécifié. Dans ce travail, à chaque itération de la phase continue, le suivi de la trajectoire des gouttes et des grandeurs associées est effectué. Il a également été choisi de mettre à jour les termes sources de couplage retour à chaque itération fluide. L'estimation du pas de temps d'intégration Δt des équations relatives aux particules est réalisée en divisant la distance maximum parcourue pour une itération, choisie ici 1 mm, par la vitesse maximum absolue de la particule.

Du fait de la prise en compte de la possible coalescence des gouttes entre elles, le calcul de la trajectoire des gouttelettes et des grandeurs associées est fait de manière instationnaire vis-à-vis de la phase continue. Plusieurs paramètres doivent être spécifiés.

- la durée d'intégration, Δtp (ici 0,01 secondes) pour la résolution des équations relatives à la phase dispersée (gouttes).
- la fréquence d'injection des gouttes, celles-ci sont réalisées à chaque pas de temps fluide afin d'avoir une répartition uniforme des gouttes au sein du dispositif.

BY-NC-ND

En ce qui concerne les autres paramètres d'injection des gouttes, ils sont spécifiés dans un fichier où figurent la position, la vitesse, la taille, le débit massique, et la température des gouttelettes.

II.5.3. Domaine de calcul, maillage et conditions aux limites

Comme la formation de l'aérosol n'a pas été modélisée compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu et du temps imparti à la modélisation, le domaine de calcul est représenté à partir de la surface du liquide (6,5 cm au-dessus de la pastille piézoélectrique) jusqu'à la sortie du tube guide de l'aérosol qui constitue le début de la zone de réaction. L'injection du gaz porteur étant faite sur le côté du réacteur, la symétrie de révolution suivant l'axe Y est rompue et le domaine de calcul doit être tridimensionnel. Pour réduire le temps de calcul, la géométrie a été coupée suivant le plan de symétrie (XY). Un schéma de la géométrie avec les principales conditions aux limites est montré dans la Figure II-4.

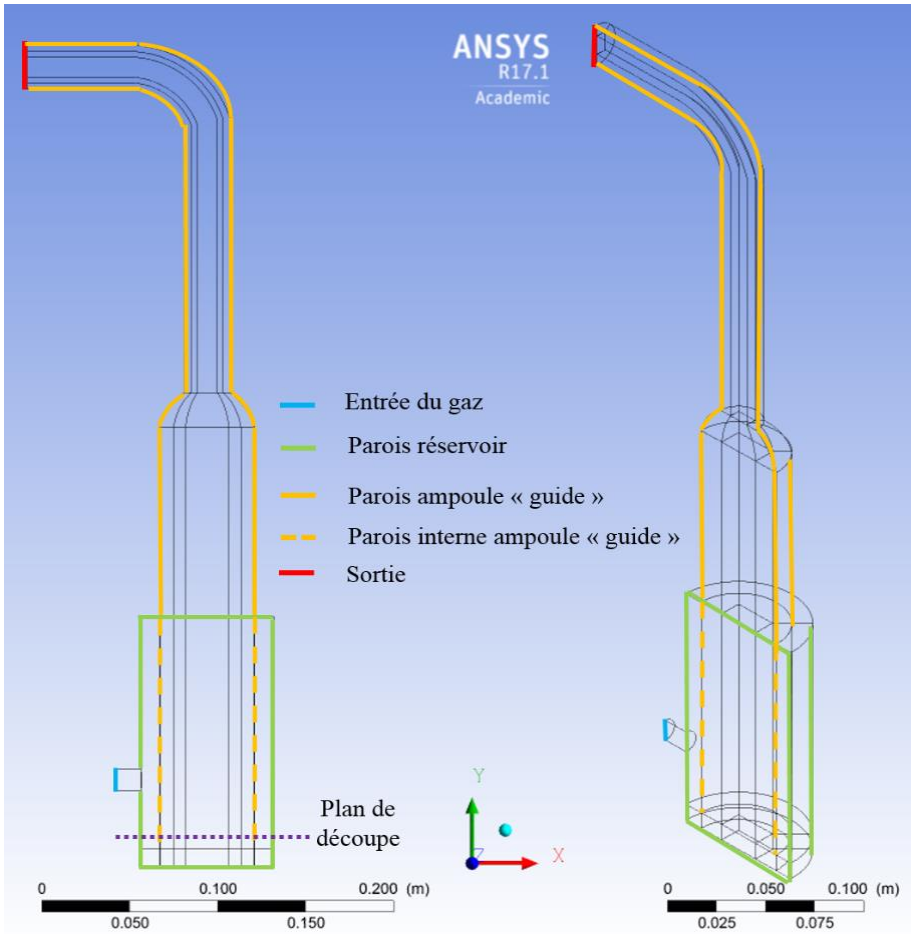
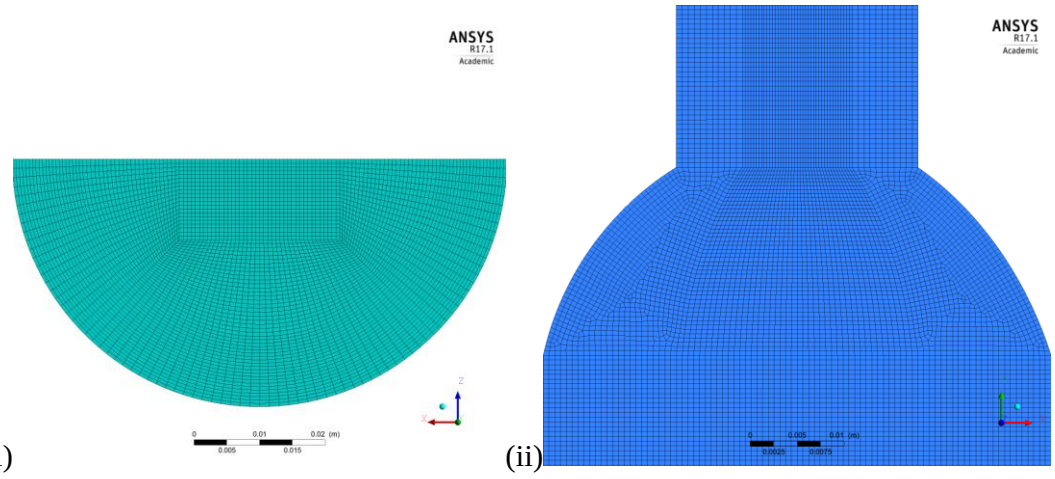


Figure II-4. Représentation du domaine de calcul et des conditions aux limites. Vue frontale et vue isométrique.

BY-NC-ND

Pour la réalisation du maillage de la partie cylindrique (verticale), du fait de sa forme, le volume a été divisé en plusieurs sous-volumes (observés sur la Figure II-4) pour privilégier l'utilisation des mailles de forme hexaédrique afin d'en limiter leur nombre. L'algorithme de maillage utilisé a néanmoins été autorisé à utiliser des mailles tétraédriques afin de limiter la distorsion angulaire des mailles hexaédriques dans certaines régions. Le domaine est composé de 2 753 180 cellules, de 0,5 mm de côté en moyenne. La Figure II-5 montre le maillage dans différentes sections du dispositif : (i) le maillage d'une section du réservoir (plan XZ) (voir plan de découpe sur la Figure II-4), (ii) changement de la section du tube dans le plan de symétrie (XY).



(i) (ii)

Figure II-5. Coupe transverse de la géométrie (plan XZ) et surface de symétrie au niveau du changement de section (XY).

Le tube d'injection du gaz porteur (tube horizontal) a été maillé avec un mélange de mailles hexaédriques et tétraédriques par souci de simplification et a été connecté au reste du domaine par une interface non-conforme. La section du tube et sa connexion avec l'autre volume sont présentées à la Figure II-6.

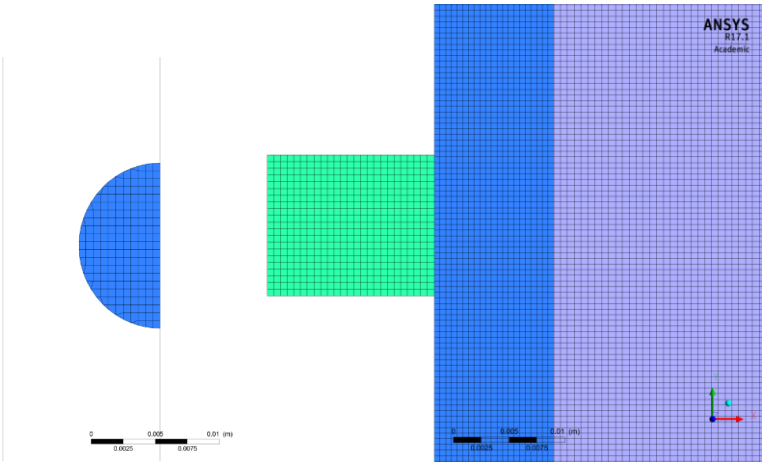


Figure II-6. Section du tube d'injection du gaz porteur (plan YZ) et maillage de l'interface entre les deux volumes.

BY-NC-ND

Les conditions aux limites, sont repérées sur la Figure II-4 et décrites ci-dessous :

- ✓ Symétrie : le plan XY passant par l'axe du cylindre vertical est modélisé comme une symétrie. La dérivée normale de chaque grandeur est donc nulle.
- ✓ Entrée du gaz : une condition de flux massique (« mass flow inlet ») imposé est utilisée. Elle correspond à la valeur du débit gazeux utilisée lors des conditions réelles de mesure de la taille des gouttes ($5{,}567.10^{-5}$ $kg.s^{-1}$). La température du mélange des gaz et la fraction massique correspondante à chaque espèce sont également fixées (298 K, $m_{argon} = 0{,}99$ respectivement). La pression est calculée par le code.
- ✓ Sortie : une condition de type pression est utilisée (« pressure outlet »). Dans ce cas la valeur de la pression moyenne sur la section est égale à la valeur de la pression atmosphérique (101325 Pa). A la frontière, la dérivée des composantes normales et tangentielles de la vitesse est considérée comme nulle :

$$\frac{\partial v(\tau\ ou\ n)}{\partial n} = 0 \qquad \text{Eq. II-28}$$

avec τ ou n les coordonnées tangentielles ou normales respectivement. Les autres grandeurs sont calculées avec une condition de flux nul (fractions massiques, température) quand l'écoulement sort du domaine (Eq. II-29). Dans le cas contraire, si l'écoulement rentre dans le domaine, les grandeurs sont fixées à leur valeur à l'extérieur du domaine fixées par l'utilisateur.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0 \qquad \text{Eq. II-29}$$

- ✓ Les parois : Le domaine est constitué de deux groupes de parois : les parois de l'extérieur du dispositif (parois réservoir) et les parois « internes » et externes de l'ampoule « guide » de l'aérosol (Figure II-4). Toutes les parois externes sont à température ambiante (298 K). La vitesse, et les dérivées normales de la pression (p) et des fractions massiques (m) sont considérées comme nulles.

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0 \qquad \text{Eq. II-30}$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 0 \qquad \text{Eq. II-31}$$

Les particules qui rentrent en contact avec les parois du réservoir, rebondissent élastiquement du fait de l'imposition d'une condition de type « reflect », ce qui permet d'éviter la disparition des gouttelettes. Pour la zone interne des parois de l'ampoule « guide », il y a couplage thermique entre

BY-NC-ND

les deux écoulements, et pour toute la paroi « guide » deux types d'interactions particules/parois ont été utilisées : (i) de type « reflect » ce qui signifie que les gouttelettes qui impactent avec une paroi vont rebondir et rester dans le domaine et (ii) de type « escape » où les gouttes qui rentrent en contact avec les parois sont directement éliminées du domaine.

II.5.4. Modélisation thermodynamique

L'étude du comportement thermodynamique du précurseur a été entreprise avec l'utilisation du logiciel GEMINI1 et la base de données COACH (ThermoData, France) [103], [104]. Les données correspondant au Cp(T), à l'enthalpie de formation et à l'entropie à température ambiante (298 K) de l'hexaméthyldisilazane ont été ajoutées à la base de données extraite de la base COACH. GEMINI est un logiciel permettant le calcul d'équilibres par minimisation de l'énergie de Gibbs du système dans des conditions isobare, isochore ou isotherme. Cette énergie dépend des conditions initiales du système. L'utilisation de ce logiciel permet d'obtenir la composition des différents constituants à l'équilibre à partir de l'introduction au préalable des réactifs impliqués et des produits susceptibles de se former. Les composés étudiés sont considérés comme stœchiométriques, et les phases liquides et gazeuses comme des solutions idéales. La méthode de minimisation utilisée se base sur une technique d'optimisation dans le cas des équilibres chimiques et deux aspects doivent être pris en compte : (i) le bilan de matière doit être conservé, et (ii) la quantité de chacune des espèces doit être positive.

Le principal objectif de cette partie est l'identification des phases formées à l'équilibre lors de la décomposition du précurseur pour essayer de comprendre les mécanismes réactionnels qui ont lieu dans la zone de réaction comparant ces résultats à ceux obtenus sur la composition chimique des poudres synthétisées, sous différentes conditions.

Pour la réalisation des calculs, les conditions initiales correspondent aux quantités de gaz porteur (argon) et du précurseur (l'hexaméthyldisilazane seul dans un premier temps). Ensuite pour les calculs sous atmosphère réactive les nombres de moles de chaque composé sont recalculés. Pour déterminer la quantité de réactifs initiaux, un volume total égal à celui correspondant à la zone isotherme dans le four est considéré, à savoir un tube de 5 cm de long par 2,5 cm de diamètre. A partir de ce volume total et en connaissant le rapport volumique précurseur/gaz à partir des débits de gaz et du liquide entraîné, les quantités molaires de chaque composé sont obtenues et introduites dans le logiciel pour les calculs. Les données en sortie sont les quantités (en moles) des composés existants à l'équilibre à la température donnée. Les calculs ont été réalisés à pression atmosphérique (101325 Pa), pour une gamme de température de 600 à 1400 °C et une précision de calcul fixée à 10^{-11} moles.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre III. Détermination de la taille des gouttes formées par nébulisation ultrasonore

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Introduction

La première étape du procédé de spray pyrolyse est la génération de l'aérosol du précurseur liquide utilisé. Cette étape consiste en la nébulisation par ultrasons d'un volume de liquide, formant un brouillard qui est ensuite transporté par un gaz vers le four de pyrolyse. La taille des gouttes qui constituent le brouillard varie en fonction des caractéristiques du liquide à nébuliser, notamment sa viscosité et sa tension de surface, et de la fréquence et la puissance des ultrasons délivrés par le générateur. Les gouttelettes sont formées par le développement de deux mécanismes ; l'instabilité des ondes capillaires en surface et la cavitation, responsables de la fragmentation du volume du liquide. Dans ce chapitre, l'objectif principal est la détermination de la taille des gouttelettes qui forment le brouillard. Etant donné la complexité des mécanismes responsables de la formation des gouttes, la modélisation de leur génération était trop compliquée. Le choix a donc été fait d'obtenir les distributions en tailles des gouttes qui forment l'aérosol de manière expérimentale, en utilisant la technique d'ombroscopie laser, et ensuite de relier ces déterminations expérimentales à des modèles issus de la littérature.

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur les distributions en taille des gouttes, des essais préliminaires de nébulisation sous différentes conditions de fréquence et de puissance des ultrasons ont été réalisés et la taille des gouttes formées a été mesurée par ombroscopie laser. Ensuite, une optimisation de la résolution et de la configuration du dispositif de mesure a été menée pour permettre l'obtention d'images plus nettes et en même temps des résultats plus fiables. Afin d'évaluer l'effet des caractéristiques du liquide sur les distributions en taille des gouttes, différents liquides ont été utilisés pour les essais de nébulisation. De plus, l'évolution en taille des gouttelettes lors de leur déplacement en aval du générateur d'aérosol a été suivie grâce à la réalisation de mesures à différentes positions du dispositif et ce jusqu'à l'entrée du précurseur dans le four de pyrolyse. L'influence de la géométrie du tube du dispositif sur les distributions en taille des gouttes a également été étudiée. Pour ce faire, les essais ont été réalisés, avec ou sans un rétrécissement du tube.

Ensuite, l'estimation de la taille moyenne des gouttes formées a été entreprise à partir de lois de corrélations issues de la littérature établies pour des dispositifs analogues basés sur le même principe de génération d'aérosol mais mettant en jeu une fine nappe de liquide plutôt qu'un volume. Etant donné qu'aucune correspondance n'a été retrouvée avec les résultats expérimentaux avec ces lois, la démarche a consisté à redéfinir les nombres adimensionnels impliqués pour les adapter au dispositif de nébulisation de l'étude puis à recalculer les différents coefficients afin d'ajuster le diamètre moyen aux valeurs expérimentales.

BY-NC-ND

III.1. Etude préliminaire des conditions opératoires pour la détermination de la taille des gouttes par la technique d'ombroscopie

Les distributions en taille des gouttes qui forment l'aérosol, ont été obtenues grâce à la technique d'ombroscopie laser. Pour chaque condition opératoire testée, un brouillard de gouttes de liquide a été généré et les images de ces gouttelettes ont été récoltées. Le principe de cette technique, présenté précédemment (chapitre II, paragraphe II.3), repose sur l'analyse d'images haute résolution des ombres des gouttes qui sont assimilées à des sphères. Pour la réalisation de ces essais, le choix a été fait de travailler avec des liquides « fantômes » c'est-à-dire des liquides ayant de caractéristiques (tension de surface et viscosité notamment) proches du précurseur d'intérêt (l'hexaméthyldisilazane, HMDS). En effet, ce dernier est sensible à l'air et sa manipulation est donc délicate. Les résultats obtenus avec ces liquides « fantômes », possédant des caractéristiques proches de celles de l'HMDS, permettront d'estimer le comportement du précurseur pendant la nébulisation.

La taille des gouttes formées dépend des caractéristiques des liquides utilisés. L'effet de ces caractéristiques sur la taille des gouttes a été l'objet d'études dans la littérature [64], [71], [81], [105]. Si la tension de surface, qui représente la résistance du liquide à la déformation de sa surface, est élevée, elle sera un frein à la formation d'un brouillard dense et homogène. Les gouttes générées devraient être plus grosses pour un liquide de tension de surface élevée. Concernant la viscosité, le comportement devrait être similaire. Une viscosité importante traduit une résistance à la déformation volumique élevée, générant des gouttes de diamètre plus important. Des tendances inverses ont été retrouvées dans la littérature. Par ailleurs, la pression de vapeur saturante du liquide est aussi une caractéristique à prendre en compte puisqu'elle a un effet sur la stabilité des gouttes après leur formation. Une pression de vapeur saturante élevée favorise l'évaporation des gouttes, diminuant leur stabilité. De plus, la pression de vapeur saturante des liquides présentant des surfaces convexes est plus élevée que celle de liquides à surface plate [106], [107]. Egalement, la pression de vapeur saturante tend à augmenter avec la diminution du diamètre des gouttes en raison de leur surface spécifique plus élevée. La combinaison de ces caractéristiques va donc déterminer le comportement du liquide à la nébulisation.

Lors de la recherche des liquides « fantômes », il n'a pas été possible d'en trouver un dont toutes les caractéristiques soient identiques à l'HMDS, à la fois en termes de viscosité et de tension de surface. Un compromis a été fait pour travailler avec des liquides similaires pour au moins l'une des caractéristiques d'importance pour la nébulisation du précurseur. Ainsi, les liquides choisis sont un mélange méthanol/eau (80/20 % en volume), l'éthanol et l'eau (liquide de référence). Les caractéristiques du précurseur d'intérêt et des liquides utilisés sont répertoriées dans le Tableau III-1.

BY-NC-ND

Tableau III-1. Caractéristiques du précurseur d'intérêt et des liquides « fantômes » utilisés.

Liquide	**Masse volumique, ρ (kg.m^{-3})**	**Pression de vapeur à 20 °C (mmHg)**	**Tension de surface, σ (mN.m^{-1})**	**Viscosité, η (mPa.s)**	**Δσ avec le HMDS**	**Δη avec le HMDS**
HMDS	774	14,25	18,0	0,62	---	---
Méthanol/eau (80/20 %vol)*	833,2	76,19	26,8	0,68	8,8	0,06
Ethanol	789	43,50	22,2	1,2	4,2	0,58
Eau	998	17,50	72,8	1,0	54,8	0,38

* Masse volumique et pression de vapeur déterminées par la loi des mélanges.

Le mélange méthanol/eau, choisi principalement pour sa valeur de viscosité très proche de celle de l'HMDS, a également une tension de surface qui reste assez proche de celle de l'HMDS. Pour cette raison, ce mélange est considéré comme la solution dont le comportement à la nébulisation sera le plus proche de celui du précurseur HMDS. D'autre part, l'éthanol possède une tension de surface très similaire à celle de l'HMDS mais avec une viscosité plus élevée. Et enfin l'eau, sera considérée comme liquide de référence avec des caractéristiques plus éloignées du précurseur d'intérêt car elle possède une pression de vapeur saturante assez proche de l'HMDS, caractéristique d'importance pour décrire le comportement de l'aérosol lors de son transport dans le dispositif.

Dans un premier temps, seuls l'éthanol et l'eau ont été utilisés comme liquides à nébuliser pour étudier l'effet des paramètres opératoires sur la distribution en taille des gouttes et pour l'optimisation des paramètres de mesure.

III.1.1. Paramètres de génération de l'aérosol

Selon la littérature, la taille des gouttelettes nébulisées par ultrasons, dépend non seulement des caractéristiques du liquide à nébuliser (tension de surface et viscosité) comme discuté précédemment, mais aussi des conditions opératoires fixées par le dispositif (fréquence et puissance des ultrasons). L'effet de la variation de ces paramètres sur la taille des gouttes formées a été également étudié dans la littérature [60], [63], [64], [71]. Dans notre travail, pour mieux comprendre le comportement du dispositif de nébulisation et pour évaluer l'effet de la fréquence et la puissance des ultrasons sur la distribution en taille des gouttes, des essais d'ombroscopie ont été réalisés sous différentes conditions. Au laboratoire, trois générateurs d'aérosol étaient disponibles, travaillant à des fréquences de 800, 1300 et 2100 kHz et avec une puissance comprise entre 0 et 200 W, ajustée selon le liquide employé, pour obtenir un aérosol (nuage de gouttes) qualitativement dense et homogène. Avec ces générateurs, la formation du brouillard est possible seulement quand le liquide

BY-NC-ND

entre en résonance avec la pastille piézoélectrique en vibration. Cet effet de résonance dépend des caractéristiques du liquide. Pour cette raison tous les liquides ne peuvent pas être nébulisés à toutes les fréquences disponibles. Chaque dispositif possède un domaine de variation de ± 5 % de la fréquence nominale, et cet ajustement permet de nous placer à la fréquence de résonance selon le liquide à nébuliser. Par ailleurs, la puissance nécessaire pour la formation de l'aérosol, pour un même liquide, est moindre lors de l'utilisation de fréquences plus élevées. Ce phénomène est lié au besoin d'énergie pour la fragmentation du liquide, qui est d'une certaine manière, compensé par l'augmentation de la fréquence ou de la puissance. Ainsi, à 800 kHz la puissance nécessaire pour l'obtention de l'aérosol de qualité recherché, est plus importante que celle nécessaire à 1300 ou à 2100 kHz. Le Tableau III-2 montre les différentes conditions opératoires utilisées (couples fréquence/puissance).

Tableau III-2. Paramètres opératoires utilisés pour les deux liquides.

Liquide	**Fréquence (kHz)**	**Puissance (W)**
Eau	800	120/150
	1300	70/100
	2100	70/100
Ethanol	800	120
	1300	70
	2100	Aucune production d'aérosol

Pour chaque générateur, et pour chaque liquide, l'ajustement des paramètres pour la formation d'aérosol est effectué tout d'abord à faible puissance (vers 15 – 20 %) pour affiner la fréquence de résonance dans le domaine de variation de fréquence que permet le dispositif, puis la puissance est augmentée progressivement pour trouver la valeur qui permet d'obtenir la qualité du brouillard désirée.

Lors des essais, afin d'étudier l'influence de la fréquence des ultrasons, l'eau et l'éthanol ont été nébulisés avec les trois générateurs (800, 1300 et 2100 kHz). Il est à noter que la formation d'aérosol pour l'éthanol avec le générateur de 2100 kHz n'a pas été possible. Ce comportement serait expliqué par la faible tension de surface de ce liquide. Pour une fréquence des ultrasons très élevée, étant donné que la résistance à la déformation du liquide est très faible (représentée par sa tension de surface), l'arrachement des fragments du liquide pourrait avoir lieu de manière aléatoire, empêchant la formation d'un brouillard homogène.

BY-NC-ND

Pour étudier l'effet de la variation de la puissance des ultrasons, seule l'eau a été nébulisée en utilisant deux puissances différentes pour les trois fréquences des générateurs (800, 1300 et 2100 kHz).

Après avoir sélectionné les conditions opératoires, la prise des images par ombroscopie pour la détermination de la taille des gouttes a été réalisée. Pour cette partie de l'étude, le système d'ombroscopie a été configuré pour travailler avec une résolution de 0,8 µm/pixel. Les images obtenues ont été traitées grâce au logiciel spécifique de la société LaVision® pour déterminer les distributions en taille des gouttes. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, au moins trois lots de 100 images ont été pris et traités pour chaque condition. Les données recueillies sont présentées en pourcentage relatif de gouttes en fonction de leur diamètre. Le pourcentage relatif de gouttes est utilisé pour obtenir des distributions normalisées. Il est déterminé en divisant le nombre de gouttes correspondant à chaque intervalle de diamètre par le nombre de gouttes le plus important qui est pris comme égal à 100 %. Pour tous les liquides et toutes les conditions testées, les distributions de tailles de gouttes obtenues sont de manière générale de type bimodal. Selon la littérature, les sprays sont représentés par des courbes log-normales, similaires à une gaussienne mais centrées vers les petites tailles [72], [105], [108]. Bien que des courbes bimodales aient déjà été mises en évidence dans la littérature relative à la nébulisation de liquides par ultrasons [109], la plupart des études [60], [63], [64], [71], donnent seulement un diamètre moyen des gouttes et ne décrivent pas l'allure des distributions en taille obtenues. Ici, chacune des populations pourrait être attribuée à l'un des deux mécanismes de formation des gouttelettes (propagation des ondes, cavitation) mais leur interdépendance rend cette hypothèse hasardeuse. Les résultats des distributions en taille présentés ci-après illustrent l'influence du changement de fréquence et de puissance des ultrasons. Ces résultats correspondent aux mesures faites en position 1, point le plus proche à la formation de l'aérosol.

III.1.1.1. Effet de la variation de la fréquence des ultrasons

Dans un premier temps, la Figure III-1 présente les distributions en taille des gouttes produites lors de la nébulisation de l'éthanol à deux fréquences (800 et 1300 kHz). Les deux distributions sont de type bimodal et les deux populations de gouttes sont bien différenciées dans le cas de la nébulisation à plus basse fréquence (800 kHz). Les diamètres des gouttelettes observées varient entre 1 et 14 µm, pour les deux fréquences.

BY-NC-ND

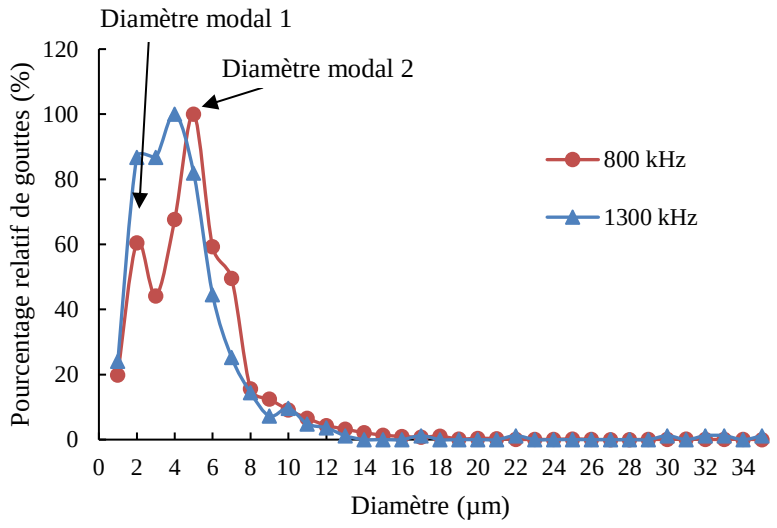


Figure III-1. Distributions en taille des gouttes obtenues pour deux fréquences des ultrasons, pour l'éthanol. Puissance délivrée 120 W (800 kHz) et 70 W (1300 kHz).

Par ailleurs, la nébulisation de l'éthanol à une fréquence de 800 kHz nécessite une puissance plus élevée (120 W) que dans le cas d'une nébulisation à 1300 kHz (70 W) pour la formation d'un aérosol qualitativement comparable. Ceci est lié à l'énergie nécessaire pour la fragmentation du liquide, comme mentionné précédemment. Pour cette raison la comparaison des deux courbes est réalisée à puissance différente, compte tenu que l'éthanol n'est pas nébulisé à 2100 kHz. Un léger resserrement de la distribution en taille de gouttes est observé lors de l'augmentation de la fréquence de 800 à 1300 kHz et le caractère bimodal de la distribution à plus haute fréquence est estompé.

Dans le cas de l'eau, la nébulisation a été possible avec les trois générateurs, c'est-à-dire aux trois fréquences de travail (800, 1300 et 2100 kHz). A la Figure III-2, les distributions en taille des gouttes, obtenues à une même puissance des ultrasons (70 W), pour les fréquences 1300 et 2100 kHz sont présentées. Les tailles des gouttes observées varient entre 1 et 14 µm.

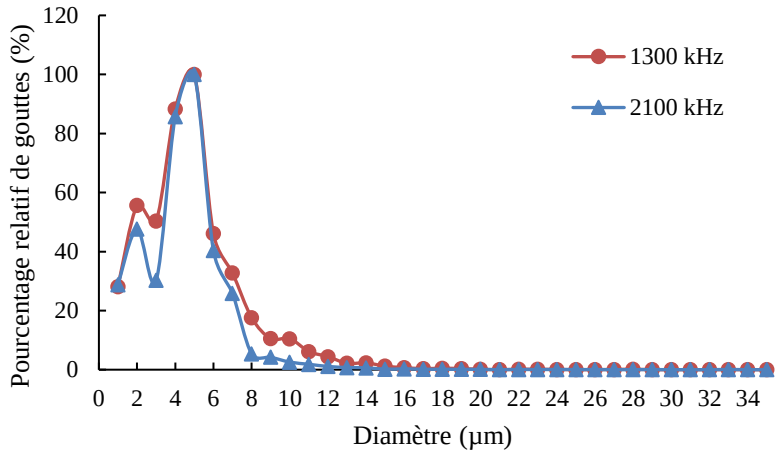


Figure III-2. Distributions en taille des gouttes pour deux fréquences des ultrasons (1300 et 2100 kHz), dans le cas de l'eau. Puissance délivrée 70 W.

BY-NC-ND

Un léger resserrement de la distribution en taille des gouttes est observé lors de l'augmentation de la fréquence. L'allure des deux courbes obtenues à ces deux fréquences sont similaires et suivent une distribution bimodale.

Les diamètres moyens (moyenne arithmétique) des distributions pour les deux liquides et les différentes fréquences des ultrasons utilisées sont présentés dans le Tableau III-3; ils ont été obtenus à partir des distributions en taille lors de la nébulisation à la puissance la plus faible nécessaire pour l'obtention d'un aérosol dense et homogène, et commune pour les deux liquides.

Tableau III-3. Diamètres moyens obtenus pour les différentes conditions testées des essais.

Liquide	**Fréquence (kHz)**	**Puissance (W)**	**Diamètre moyen (± 0,8 µm)**
Ethanol	800	120	5,3
	1300	70	6,0
Eau	800	120	2,5
	1300	70	4,9
	2100	70	4,4

Selon Ramisetty *et al.* [71], l'augmentation de la fréquence ou de la puissance des ultrasons provoque une diminution de la taille des gouttelettes. Dans le cas de l'éthanol, cette tendance n'est pas retrouvée. Malgré le resserrement observé sur les distributions en taille des gouttes dans la Figure III-1, leur diamètre moyen (moyenne arithmétique), montré dans le Tableau III-3, est légèrement plus important lors de l'utilisation d'une fréquence plus élevée. Ceci peut être expliqué par une intensification des chocs induits au volume de liquide, lorsque la fréquence des ultrasons augmente, et peuvent ainsi produire l'éjection de plus grandes gouttes et favoriser l'augmentation de leur diamètre moyen. Cette même tendance est observée pour l'eau en comparant les diamètres moyens des distributions pour les fréquences de 800 et 1300 kHz, où le diamètre moyen augmente avec la fréquence des ultrasons.

Pour une puissance des ultrasons égale, dans le cas de l'eau, le resserrement de la distribution observé dans la Figure III-2 est accompagné d'une légère diminution du diamètre moyen avec l'augmentation de la puissance (4,9 et 4,4 µm pour 1300 et 2100 kHz respectivement, Tableau III-3).

La variation de la fréquence, dans le domaine des fréquences élevées (1300 et 2100 kHz), à des puissances de nébulisation identiques, ne semble pas avoir une influence significative sur la taille des gouttelettes. Un affinement très léger de la distribution est observé pour une fréquence plus élevée mais les diamètres moyens obtenus sont très proches. Pour des fréquences plus basses, où la puissance délivrée doit être augmentée, les diamètres moyens obtenus diminuent, mettant en

BY-NC-ND

évidence une tendance différente à celle retrouvée dans la littérature et qui semble être liée à l'intensification des perturbations du liquide. Par la suite la variation de la puissance à fréquence constante a été évaluée pour l'eau aux trois fréquences des générateurs d'aérosol.

III.1.1.2. Effet de la variation de la puissance des ultrasons

En utilisant l'eau comme liquide à nébuliser, de mesures de distributions des gouttes ont été réalisées en faisant varier la puissance et ce pour les trois fréquences du générateur. Les Figure III-3 à Figure III-5 montrent l'évolution des distributions en taille des gouttes d'eau avec l'augmentation de la puissance appliquée respectivement pour les trois fréquences.

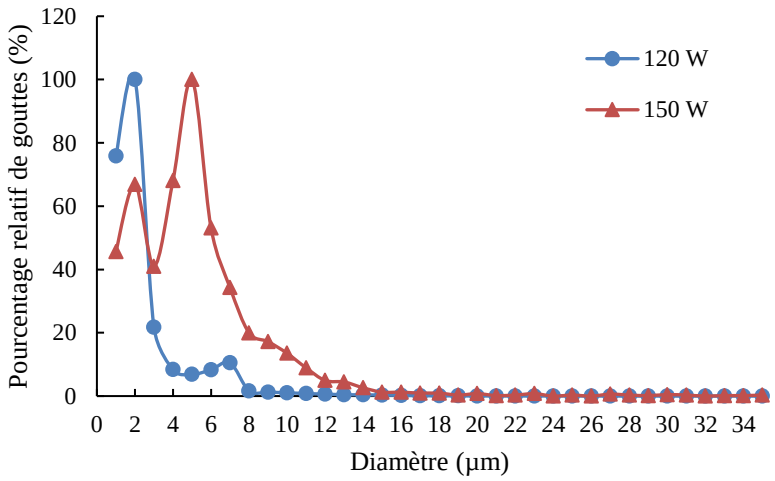


Figure III-3. Distributions en taille des gouttes pour deux puissances des ultrasons, dans le cas de l'eau. Fréquence des ultrasons 800 kHz.

La Figure III-3 correspondant à une fréquence de 800 kHz montre que la population de gouttes de plus grande taille est plus importante lors de l'augmentation de la puissance. A l'inverse, aux Figure III-4 et Figure III-5 pour les fréquences de 1300 et 2100 kHz un comportement logique est observé, avec le décalage vers les petites tailles des distributions en taille des gouttes lors de l'augmentation de la puissance.

BY-NC-ND

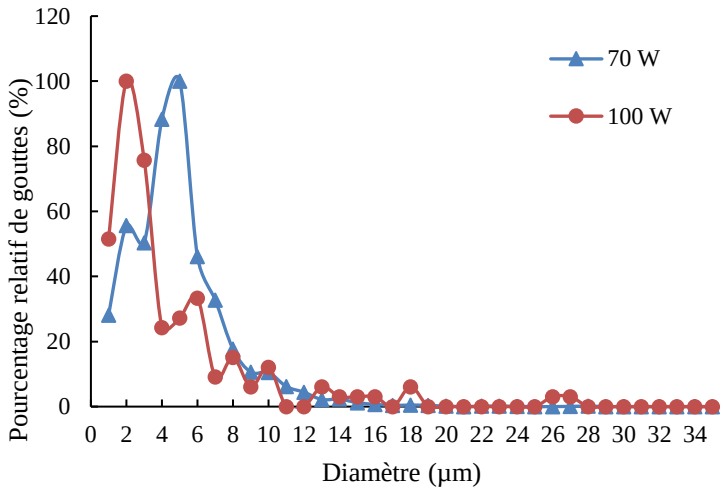


Figure III-4. Distributions en taille des gouttes obtenues pour deux puissances des ultrasons, pour l'eau. Fréquence des ultrasons 1300 kHz.

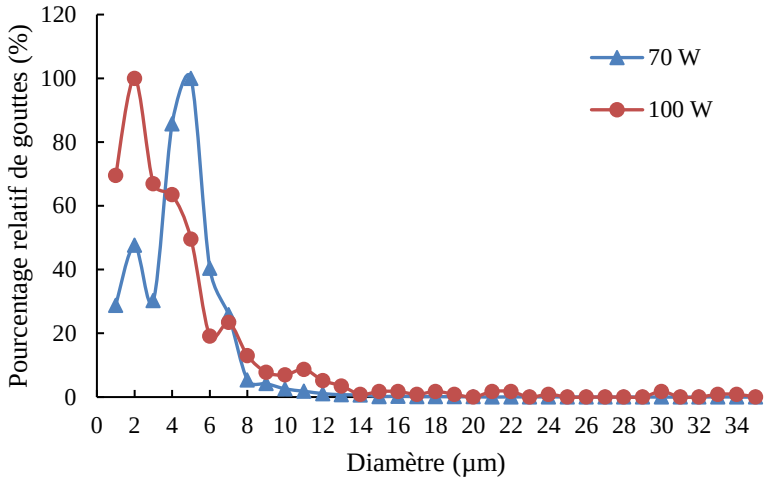


Figure III-5. Distributions en taille des gouttes pour deux puissances des ultrasons pour l'eau. Fréquence des ultrasons 2100 kHz.

En revanche, le resserrement vers de tailles plus fines dans les distributions, n'est pas accompagné de la diminution attendue du diamètre moyen des courbes, qui sont présentés dans le Tableau III-4. Quelques gouttes de diamètre plus important sont retrouvées lors de l'utilisation d'une puissance plus élevée et les diamètres moyens des gouttes augmentent.

BY-NC-ND

Tableau III-4. Diamètres moyens des distributions obtenus pour la variation de la puissance pour l'eau.

Fréquence (kHz)	Puissance (W)	Diamètre moyen (± 0,8 µm)
800	120	2,5
	150	5,0
1300	70	4,9
	100	6,0
2100	70	4,4
	100	4,9

Les distributions en taille des gouttes obtenues à 1300 et 2100 kHz sont très similaires pour les deux puissances testées. A basse puissance des distributions bimodales bien marquées sont retrouvées. Et avec l'augmentation de la puissance l'apparition des gouttes plus grosses est constatée (Figure III-4 et Figure III-5). L'utilisation d'une puissance des ultrasons élevée n'est pas nécessaire pour la formation d'un aérosol dense et peut en revanche, favoriser l'endommagement de la pastille piézoélectrique. Ainsi, un changement de fréquence serait plus efficace que l'augmentation de la puissance pour faire varier la taille des gouttes, tout en conservant une distribution en taille de gouttes plus uniforme. La tendance observée à 800 kHz, où une distribution plus large est obtenue en utilisant une puissance plus élevée, en contradiction avec les observations faites à des fréquences plus importantes, soulève l'importance des conditions expérimentales et la configuration du système d'observation des gouttelettes.

Les liquides choisis pour les essais d'ombroscopie, ainsi que le précurseur hexaméthyldisilazane ont des viscosités et tensions de surface qui restent dans un domaine assez proche. Ces caractéristiques (viscosité et tension de surface) déterminent l'efficacité de la nébulisation. Il a été constaté que des fréquences très élevées ne rendent pas possible la nébulisation des trois liquides, et favorisent l'éjection des grosses gouttes. Le générateur de 800 kHz, en revanche, permet la nébulisation de tous les liquides, ainsi que l'obtention d'un brouillard plus homogène et dense. Par la suite, pour limiter le nombre de paramètres intervenant lors des essais, seul le générateur d'aérosol travaillant à 800 kHz a été utilisé pour la détermination de la taille des gouttes formées par ultrasons.

III.1.2. Configuration du dispositif de mesure

L'aérosol formé par nébulisation du liquide est très dense et le champ de focalisation du laser est très réduit (0,6 x 0,45 x 0,3 mm^3), ainsi une grande quantité de gouttes n'est pas identifiée et apparaît dans les images comme du bruit de fond. Si les paramètres du traitement des images ne sont pas optimisés, les ombres des gouttes non focalisées peuvent être prises en compte dans la

BY-NC-ND

détermination des distributions en taille des gouttes par le logiciel, ce qui peut provoquer un décalage des diamètres des gouttes vers des valeurs plus faibles. Pour illustrer cette perturbation, dans la Figure III-6 une image brute et après traitement (voir chapitre II, paragraphe II.3) par le logiciel sont présentées.

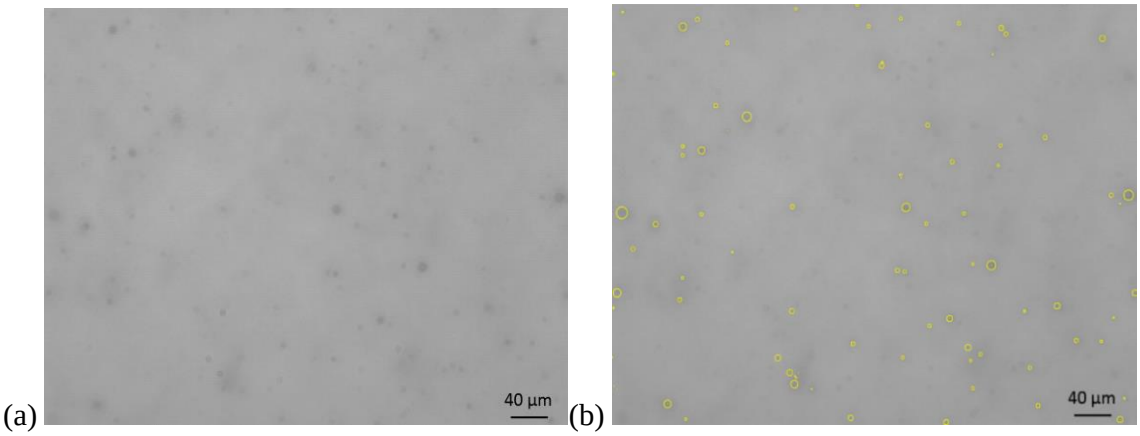


Figure III-6. Images, (a) brute et (b) traitée, obtenues par ombroscopie dans le cas de la nébulisation de l'eau à une fréquence de 1300 kHz et une puissance de 70 W.

L'obtention des images de bonne qualité est bien évidemment un critère d'importance pour la détermination de la taille réelle des gouttelettes formées dans le brouillard et comprendre également leur évolution lors de leur transport au cours du procédé. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats, sans s'éloigner des conditions expérimentales de synthèse, l'optimisation des paramètres optiques a été entreprise. Pour s'affranchir de la perturbation, provenant de la densité de l'aérosol perçue dans les images, l'utilisation d'une fente a été envisagée permettant de filtrer la quantité d'aérosol détectée, et ainsi d'obtenir des images plus nettes. Pour la mise en place du système, une fente métallique de 300 ± 10 µm a été conçue pour être installée à la sortie de l'aérosol à chaque position de mesure, comme schématisé dans la Figure III-7.

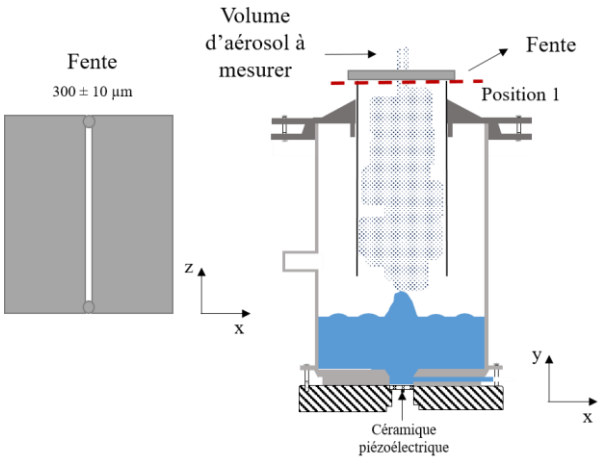


Figure III-7. Schéma d'utilisation de la fente illustrée en position 1.

BY-NC-ND

Parallèlement, une configuration permettant d'obtenir une résolution de 0,4 µm/pixel a été mise en place. Les distributions obtenues après l'optimisation des paramètres optiques (résolution et netteté des images) conservent leur caractère bimodal. Toutefois la population des petites gouttes, qui semblait être la plus importante lors des essais précédents, dévient plus faible en comparaison des plus grosses gouttelettes. Cette surestimation de la population des petites gouttes est supposée être liée au bruit de fond présent dans les images. Après optimisation, une augmentation importante du diamètre moyen estimé à partir des distributions expérimentales est observée. De manière générale, les diamètres des gouttes formées varient entre 2 et 18 µm Cette valeur de 2 µm est proche à la limite de détection du dispositif qui est d'environ 3 pixels.

Des expériences supplémentaires ont permis de vérifier que l'utilisation de la fente n'entraînait pas de modification significative des résultats. La Figure III-8 montre la comparaison des distributions en absence et présence de la fente pour l'une des conditions d'étude.

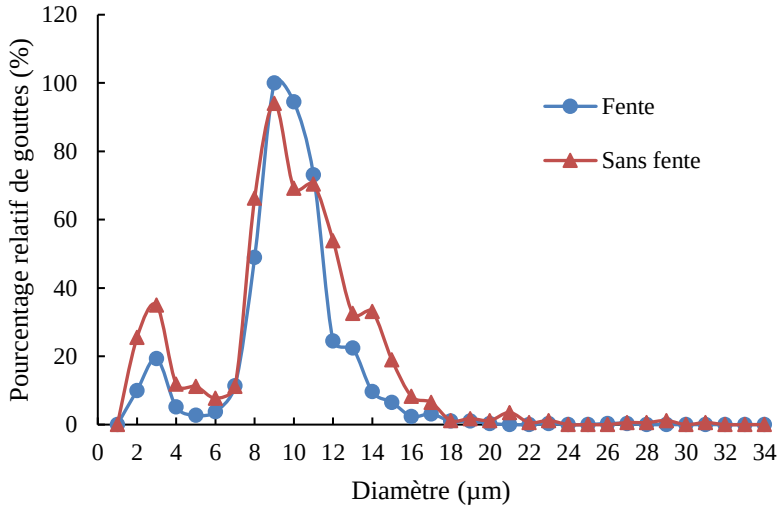


Figure III-8. Distributions en taille des gouttes, obtenues avec et sans fente dans le cas de l'eau en position 1. Essais réalisés à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 120 W.

Les diamètres moyens obtenus avec et sans l'utilisation de la fente au niveau du point de mesure sont quasi-identiques (9,8 µm sans l'utilisation de la fente et 9,6 µm avec la fente). L'allure des distributions reste similaire, toutefois une différence significative est observée concernant le gain en netteté des images récoltées avec l'utilisation de la fente (Figure III-9).

BY-NC-ND

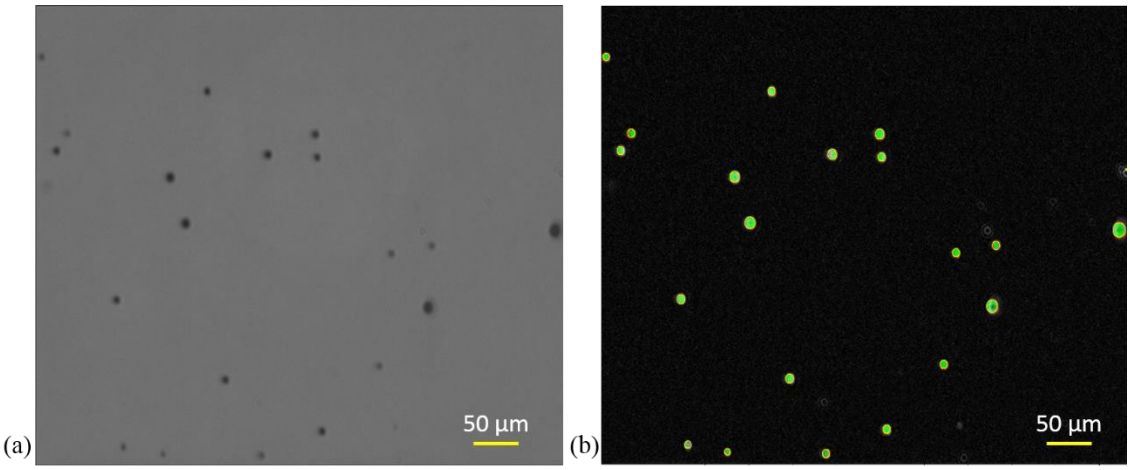


Figure III-9. Images obtenues par ombroscopie (a) avant traitement et (b) après traitement. Mesure réalisée en position 1, pour le mélange méthanol/eau, à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 100 W.

Ainsi, les résultats exposés par la suite sont obtenus avec l'utilisation de la fente et avec la résolution de 0,4 µm/pixel.

L'influence des propriétés des liquides sur les distributions en taille des gouttes, ainsi que leur évolution avec la position de mesure sont présentées dans la suite de ce chapitre.

III.2. Détermination de la taille des gouttes après optimisation des paramètres

Après avoir évalué les principales conditions opératoires et optimisé les paramètres de mesure, les distributions en taille des gouttes pour les trois liquides « fantômes » ont été déterminées par ombroscopie laser. Comme précédemment, pour vérifier la reproductibilité des résultats deux lots de 100 images ont été pris en compte pour obtenir la distribution en taille des gouttes pour chaque condition d'essai.

III.2.1. Influence des caractéristiques des liquides

L'influence de la nature du liquide à nébuliser est illustrée sur la Figure III-10 qui montre les distributions en taille des gouttes pour les trois liquides, le mélange méthanol/eau, l'éthanol et l'eau à la fréquence de 800 kHz et en position 1, le point le plus proche de la formation de l'aérosol.

BY-NC-ND

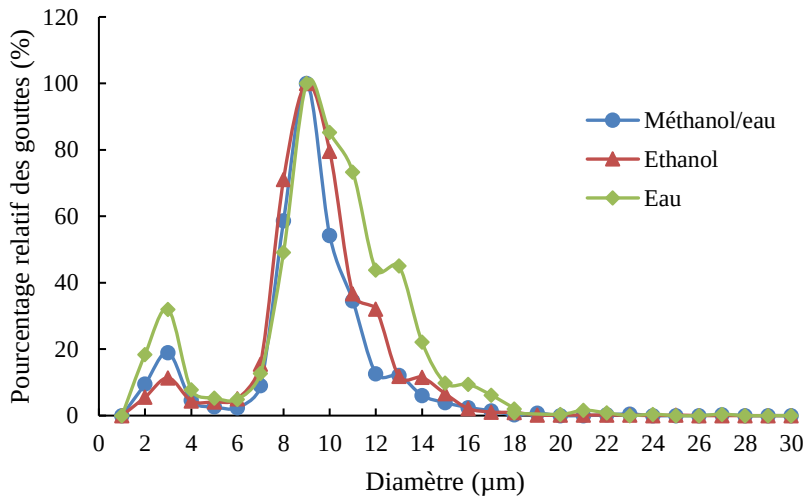


Figure III-10. Distributions en taille des gouttes pour les trois liquides. Essais réalisés en position 1, à une fréquence de 800 kHz et une puissance de 90 W pour l'éthanol, 100 W pour le mélange méthanol/eau et 120 W pour l'eau.

Les résultats ont été récoltés pour une même fréquence des ultrasons (800 kHz) et à la puissance correspondante à chaque liquide pour l'obtention d'un aérosol homogène et dense. L'allure des courbes de distributions est identique pour les trois liquides et est de type bimodal. Néanmoins pour l'eau, de tension de surface plus élevée que les autres liquides, la distribution en taille des gouttes est plus large. Une tension de surface élevée augmente la résistance du liquide au changement de forme et peut donc produire des gouttes plus grandes au moment de leur éjection. La tension de surface de l'eau, explique également l'utilisation d'une puissance plus élevée pour la formation du brouillard (120 W), en comparaison aux deux autres liquides méthanol/eau (100 W), et l'éthanol (90 W). Malgré ces différences, les diamètres modaux de chaque population restent les mêmes pour les trois liquides étudiés, aux alentours de 3 µm pour la population des petites gouttes et 9 µm pour la seconde population. Les diamètres moyens des distributions ont été déterminés et sont reportés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Diamètres moyens obtenus pour les distributions en taille des gouttes, en position 1, des trois liquides étudiés.

Liquide	**Diamètre moyen (± 0,4 µm)**
Ethanol	9,4
Méthanol/eau (80/20 % vol)	9,0
Eau	9,8

BY-NC-ND

Le diamètre moyen des gouttes le plus faible (9,0 µm) est trouvé pour le mélange méthanol/eau, puis pour l'éthanol qui est de 9,4 µm et finalement l'eau (9,8 µm). Selon la littérature, une tension de surface faible pour un liquide, ici l'éthanol, entraînerait la formation de gouttelettes plus petites [71], cet effet n'est pas observé dans ce cas. Mais, la viscosité des liquides doit être également prise en compte. Ainsi, la comparaison du comportement des trois liquides d'une manière générale ne peut pas être faite, en raison de la méconnaissance de l'effet prépondérant des caractéristiques du liquide sur la taille des gouttes formées.

Le diamètre moyen des gouttes d'éthanol et d'eau, qui ont une viscosité proche (1,2 et 1,0 mPa.s, respectivement) peut être comparé. La diminution de la tension de surface (72,8 et 22,2 $mN.m^{-1}$ pour l'eau et l'éthanol respectivement) entraîne la génération de gouttelettes plus fines. Ces tendances sont confirmées par les observations issues de la littérature. Maintenant, en comparant les diamètres moyens obtenus pour l'éthanol et le méthanol/eau, de tension superficielle relativement proche (22,2 et 26,8 $mN.m^{-1}$, respectivement), l'augmentation de la viscosité (l'éthanol a une viscosité deux fois plus importante que la solution méthanol/eau, 1,2 et 0,68 mPa.s respectivement, Tableau III-1) entraîne la formation de gouttes de plus grande taille. Ces observations mettent en évidence l'interdépendance des effets liés à la viscosité et à la tension de surface des liquides.

Dans le paragraphe suivant, l'évolution des distributions en taille des gouttes, lors de leur déplacement dans le dispositif, pour les trois liquides est présentée et des hypothèses pour expliquer leur comportement sont émises.

III.2.2. Influence de la position de mesure

L'évolution en taille des gouttes et leur répartition lors de leur entraînement, dans le dispositif ont été évaluées en faisant des mesures par ombroscopie à trois positions identifiées, reprises dans le schéma de la Figure III-11.

BY-NC-ND

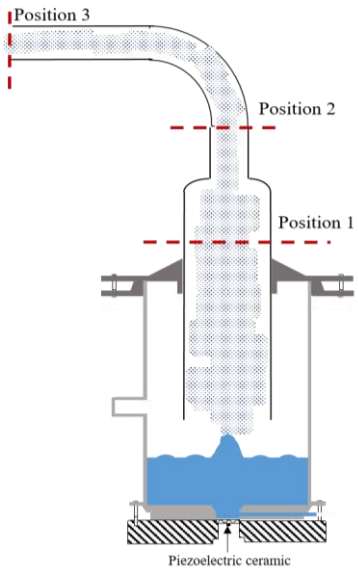


Figure III-11. Schéma des trois positions de mesure dans le dispositif générateur d'aérosol.

Les différentes distributions en taille obtenues sont montrées pour les trois liquides considérés dans cette étude. Les distributions résultantes, sont présentées dans les Figure III-12, Figure III-14 et Figure III-15. Les valeurs des diamètres moyens obtenus à partir des distributions expérimentales sont regroupées dans le Tableau III-6.

Les résultats sont exposés pour chaque liquide « fantôme » et pour les trois positions de mesure dans le dispositif.

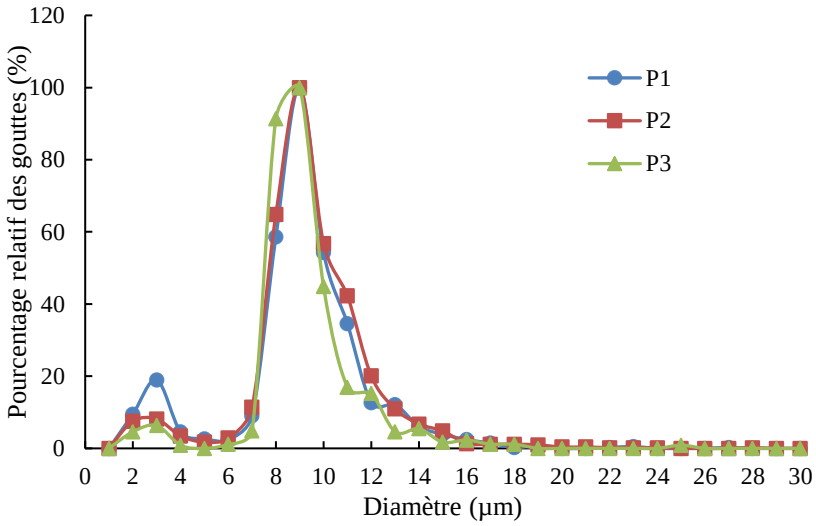


Figure III-12. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour le méthanol/eau. Fréquence de 800 kHz.

La Figure III-12 montre l'évolution des distributions en taille des gouttes pour le mélange méthanol/eau. Dans les trois positions, les distributions en taille demeurent bimodales, mais lors de

BY-NC-ND

la progression des gouttes de P1 à P3 une évolution des deux populations est observée. La population des petites gouttes diminue, et ce de manière plus importante entre les positions P1 et P2 qu'entre les positions P2 et P3. En même temps, la population des grosses gouttes se rétrécit légèrement entre les positions P1 et P3, passant par un léger élargissement en position P2. Il est donc à noter que la population de gouttes d'un liquide n'est pas homogène au cours de sa trajectoire. Des hypothèses qui permettent d'expliquer ces observations peuvent être proposées :

- Dans un premier temps, l'effet de « perte » des petites gouttelettes peut être expliqué par le phénomène d'évaporation lors du transport de l'aérosol, ce phénomène étant plus intense pour les gouttes de petite taille à cause de leur plus grande surface spécifique.
- Dans le cas de la population des gouttes de plus grande taille, un très léger élargissement de leur distribution est observé entre les positions P1 et P2. Ce comportement pourrait être attribué à la coalescence des gouttes, phénomène favorisé par la réduction de la section du tube et qui peut en partie expliquer la diminution de la population des gouttelettes les plus fines. En revanche, à la position P3 (point le plus proche à l'entrée à la zone réactionnelle) une distribution plus étroite, de la population de plus grande taille est observée. Cette perte des gouttes de plus grand diamètre est supposée produite par le changement de direction du flux, durant lequel les gouttes de taille plus importante s'écraseraient aux parois. En effet, les gouttes les plus grosses pourraient avoir des difficultés à suivre l'écoulement en raison de leur plus forte inertie en comparaison aux plus petites gouttelettes. Un schéma illustratif de cette hypothèse est présenté dans la Figure III-13.

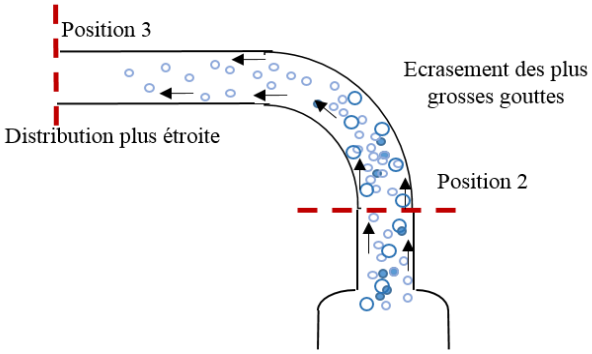


Figure III-13. Illustration de l'écrasement de grosses gouttes lors du changement de direction du flux.

L'intervention des phénomènes d'évaporation et de coalescence des gouttes ainsi que l'influence du parcours de l'écoulement dans le dispositif pourraient également expliquer l'évolution en taille des gouttes pour l'éthanol et l'eau (Figure III-14 et Figure III-15). Ces phénomènes sont plus ou moins importants en fonction de la nature du liquide à nébuliser. Il est à noter que malgré l'évolution des distributions, les diamètres modaux des deux populations restent

BY-NC-ND

inchangés pour les trois positions et pour les trois liquides (3 et 9 µm respectivement pour les deux populations).

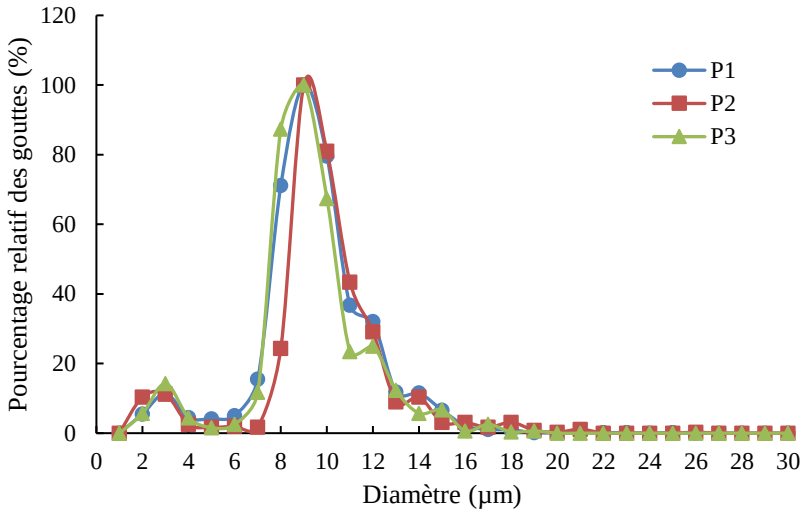


Figure III-14. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour l'éthanol. Fréquence de 800 kHz.

Dans le cas de l'éthanol, Figure III-14, les phénomènes observés sont moins intenses que dans le cas du mélange méthanol/eau. Néanmoins l'explication des différences de comportement en fonction de la position dans le tube pourrait être identique à celle annoncée dans le cas de la solution méthanol/eau. Pour la population des petites gouttes, la variation semble négligeable, mais un décalage de la population des plus grosses gouttes vers les plus grandes tailles est observé en position P2, ce qui semblerait être dû à la coalescence des gouttelettes.

Dans le cas de l'évolution des distributions en taille des gouttes pour l'eau (Figure III-15), les changements observés entre les distributions sont plus marqués que pour l'éthanol et pour le mélange méthanol/eau.

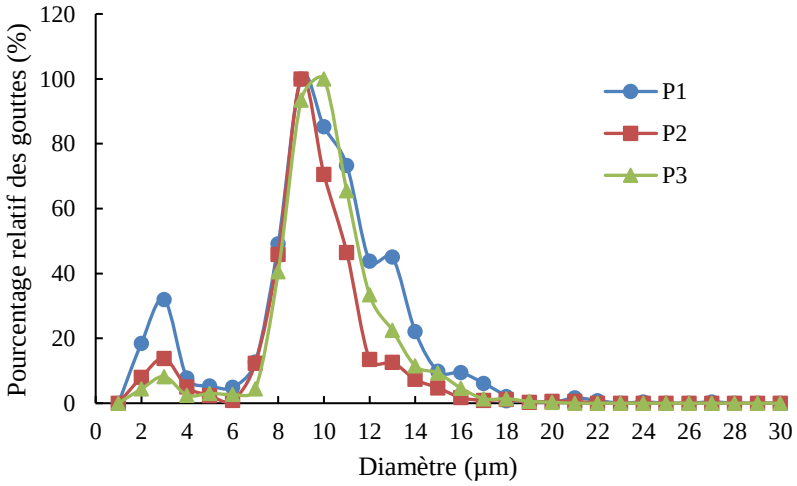


Figure III-15. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, pour l'eau. Fréquence de 800 kHz.

BY-NC-ND

Le comportement, dans ce cas, peut être directement lié à la nature du liquide, comme expliqué lors de la comparaison des liquides utilisés (paragraphe III.2.1). La tension de surface de l'eau est beaucoup plus importante que celle des deux autres liquides, ce qui produirait l'éjection de gouttes de plus grande taille élargissant aussi leur distribution en taille. Dans ce cas, la variation entre les positions P2 et P3 ne génère pas une distribution plus étroite, à différence des autres liquides, mais une légère augmentation de la largeur de la courbe. Cette augmentation suggère que c'est de la coalescence des gouttes qui se produirait entre ces deux positions et que la perte de gouttelettes par leur impact sur les parois en position P3 n'a pas une influence significative sur la population des plus grosses gouttes pour le cas de l'eau.

Tableau III-6. Evolution des diamètres moyens expérimentaux pour les trois liquides.

	Diamètre moyen (± 0,4 µm)		
Matériau	Position 1	Position 2	Position 3
Méthanol/eau (80/20 % vol.)	9,0	9,4	9,2
Ethanol	9,4	9,8	9,2
Eau	9,8	9,3	9,9

Le Tableau III-6 regroupe les diamètres moyens des distributions en taille des gouttes obtenues pour les trois positions de mesure. De légères variations sont observées et elles suivent le comportement vu pour les distributions en taille pour les trois liquides. En P2, une légère augmentation du diamètre moyen des gouttes, pour le mélange méthanol/eau et pour l'éthanol, est compatible avec l'hypothèse de la coalescence des gouttelettes. Par ailleurs, la diminution du diamètre des gouttes observée en P3 suggère l'écrasement de plus grosses gouttes lors du changement de direction du flux. Pour l'eau, le comportement est inversé, un diamètre moyen des gouttes plus faible en P2 est trouvé, puis celui-ci augmente à nouveau en position P3. Ce comportement, pourrait indiquer une perte des plus grosses gouttes lors du rétrécissement de la section du tube en position P2, et une coalescence des gouttes favorisée lors de leur déplacement en section réduite jusqu'à P3.

Les phénomènes qui ont été évoqués pour expliquer le comportement observé dans les distributions en taille des gouttes obtenues de manière expérimentale, doivent être vérifiés. Pour ce faire, la mise en place d'un modèle numérique qui représente l'écoulement des gouttelettes dans le flux gazeux a été entreprise et sera l'objet du chapitre IV. Cette démarche devrait permettre de vérifier l'influence de l'évaporation et de la coalescence dans les distributions en taille des gouttes, ainsi que la comparaison des résultats pour une validation du modèle.

BY-NC-ND

III.2.3. Influence du changement de la section du tube

A ce stade, en observant les résultats obtenus, la géométrie du dispositif semble avoir une influence sur la distribution en taille des gouttelettes lors de leur progression dans le dispositif. Pour confirmer cet effet, des essais supplémentaires d'ombroscopie ont été menés en position 2 en utilisant, un tube avec le changement de la section (P2p, pour la petite section) et un tube de section constante (P2g, pour la grande section), comme montre le schéma de la Figure III-16. Cette expérience a pour but d'évaluer la différence des distributions en taille des gouttes en prenant en compte la distance parcourue par les gouttelettes dans le dispositif dans une section constante.

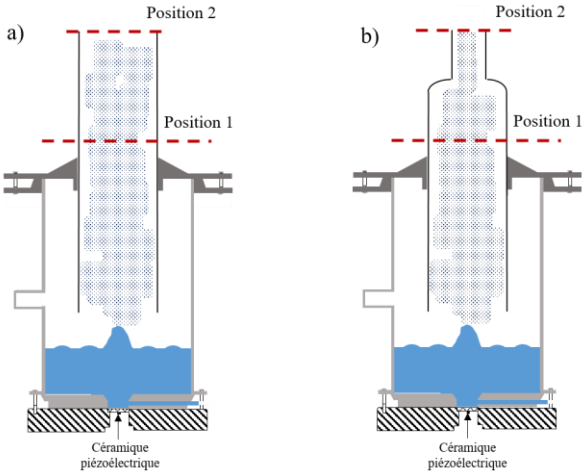


Figure III-16. Schéma représentant les deux tubes utilisés pour évaluer l'influence de la section du tube en position 2 du dispositif. (a) Tube de section constante (P2g) et (b) tube de section rétrécie (P2p).

Les mesures ont été réalisées pour les trois solvants et les résultats sont présentés aux Figure III-17 à Figure III-19.

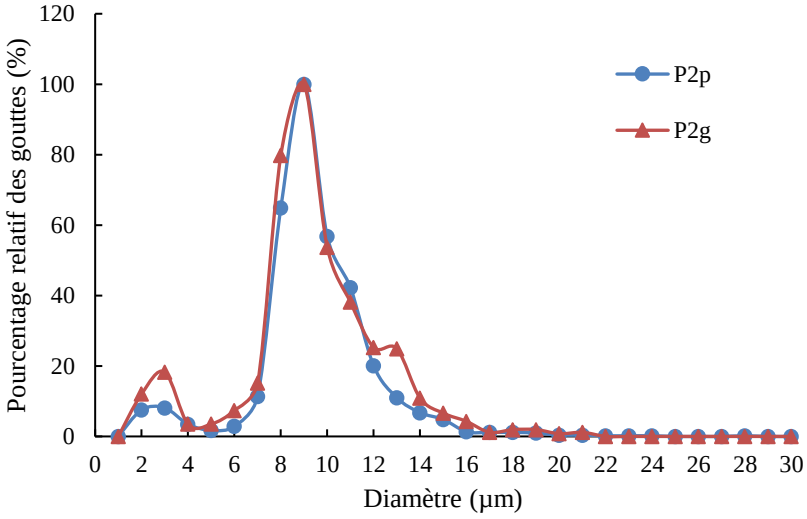


Figure III-17. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour le mélange méthanol/eau.

BY-NC-ND

La Figure III-17 correspondant au mélange méthanol/eau montre que les distributions obtenues avec les deux sections sont très proches. Pour le tube avec le rétrécissement (P2p), la population des petites gouttes est moins importante que pour la grande section (P2g) et la deuxième population, celle des gouttes de plus grande taille, est très légèrement plus étroite.

Dans le cas de l'éthanol, un décalage de la distribution vers les plus petites tailles est mis en évidence lors de l'utilisation de la section constante (Figure III-18). La diminution de la section du tube produit le rapprochement des gouttelettes durant leur transport, favorisant leur coalescence. Ainsi lorsque la section demeure constante, le décalage vers les petites tailles peut être expliqué par une atténuation du phénomène de coalescence des gouttes.

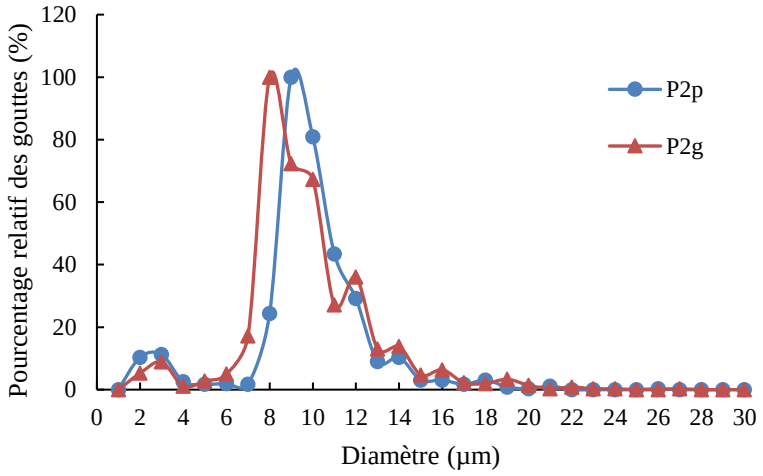


Figure III-18. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour l'éthanol.

Par ailleurs, dans le cas de l'eau, illustré à la Figure III-19, c'est avec l'utilisation de la section réduite que la distribution est légèrement plus étroite, ce qui peut être lié à la perte de gouttelettes lors du changement de la section, par écrasement sur les parois. Les diamètres moyens obtenus pour l'ensemble des conditions sont synthétisés dans le Tableau III-7.

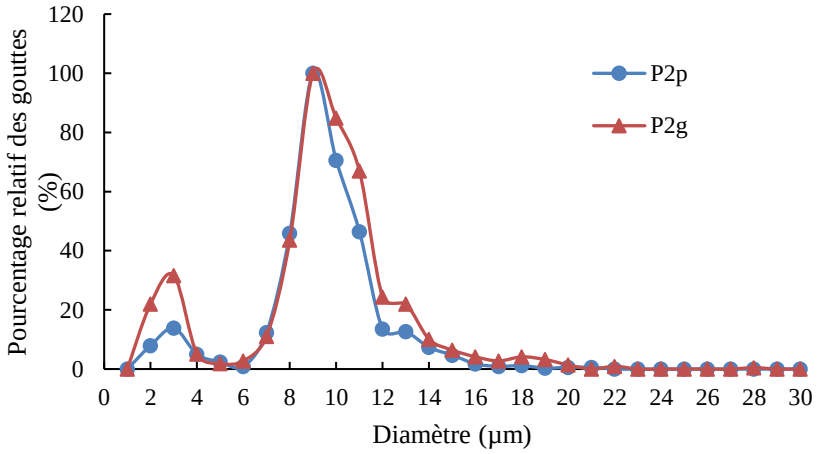


Figure III-19. Distributions en taille des gouttes obtenues pour les deux sections du tube, pour l'eau.

BY-NC-ND

Tableau III-7. Diamètres moyens des distributions en position 2, pour les deux sections.

	Diamètre moyen (± 0.4 µm)	
Liquide	Section rétrécie (P2p)	Section constante (P2g)
Méthanol/eau (80/20 % vol.)	9,4	9,3
Ethanol	9,8	9,7
Eau	9,3	9,4

Les différences entre les diamètres moyens des distributions obtenues avec les deux sections du tube, sont négligeables pour les trois liquides étudiés. L'effet de la section du tube sur le diamètre moyen des distributions est modéré, néanmoins une légère différence de l'allure des distributions en taille des gouttes est observée. Pour le mélange méthanol/eau la différence entre les courbes est très faible et dans le cas de l'éthanol une distribution décalée vers les petites tailles est obtenue lors de l'utilisation du tube de section constante. Pour l'eau la tendance est inversée avec l'élargissement de la distribution en taille des gouttes lors de l'utilisation de la section constante par rapport à la section avec le rétrécissement. Dans tous les cas, les résultats correspondent au comportement observé lors de l'évolution de la taille des gouttes avec la position de mesure. Pour le méthanol/eau et l'éthanol, pour les deux sections (P2p et P2g), les tailles des gouttes sont plus importantes qu'en position P1, c'est-à-dire que cette évolution en taille n'est pas forcement liée à la géométrie mais au parcours des gouttelettes dans le dispositif, avec le phénomène de coalescence des gouttes qui est favorisé lorsque la section se rétrécit. Pour l'eau, le comportement est plus complexe, et pourrait être lié à sa pression de vapeur saturante (17,5 mmHg). Si les gouttes s'évaporent moins facilement (pression de vapeur saturante faible), au moment de rencontrer le rétrécissement du tube, les gouttes les plus grosses, plus difficiles à transporter, peuvent s'écraser sur les parois. Ceci provoque la diminution du diamètre moyen en position P2. En position P3, lors de leur déplacement en section réduite le phénomène de coalescence peut être prépondérant produisant l'augmentation de la taille des gouttes. Pour les deux autres liquides ayant une tension de surface plus faible, et de pressions de vapeur saturante plus élevées (43,5 et 76,19 mmHg pour l'éthanol et le méthanol/eau respectivement), l'effet de grossissement des gouttes par coalescence peut être en partie compensé par leur évaporation. Les simulations réalisées avec le modèle numérique au chapitre suivant pourront apporter des éléments de réponse sur les hypothèses annoncées.

Les résultats obtenus par les essais d'ombroscopie avec les trois liquides et dans les trois positions testées montrent l'obtention d'une répartition bimodale de gouttes de précurseur en entrée du four de pyrolyse. Cette répartition pourrait avoir une influence sur la cinétique de décomposition

BY-NC-ND

du précurseur. Les gouttes les plus fines pourraient être évaporées plus rapidement que les plus grosses, produisant ainsi un phénomène de recombinaison à l'état gazeux en deux temps. Par ailleurs, l'existence de deux populations de tailles de gouttelettes peut avoir un effet sur la taille des particules solides obtenues après synthèse, en considérant le mécanisme *One Droplet One Particle*, sur lequel est basé le procédé [110]. Ces résultats expérimentaux des distributions en taille de gouttes, vont être comparés aux diamètres des gouttelettes estimés à partir des corrélations existantes dans la littérature. Le paragraphe suivant décrit l'estimation de la taille des gouttelettes qui forment l'aérosol ainsi que l'étape d'optimisation des expressions pour tendre à prédire les résultats expérimentaux.

III.3. Estimation de la taille des gouttes

Comme décrit dans le chapitre I, paragraphe I.3.4, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'estimation de la taille des gouttelettes produites par nébulisation par ultrasons [60], [63], [64], [68], [71], [111]. La plupart de ces études ont été réalisées avec des buses ultrasoniques (schématisée dans la Figure III-20), un dispositif différent de celui utilisé dans ce travail pour la synthèse de poudres par spray pyrolyse, principalement par le volume de liquide à être nébulisé. Dans le cas du dispositif de type buse ultrasonique, les débits de liquide utilisées sont très faibles (entre 10^{-7} et 10^{-9} $m^3.s^{-1}$), les fréquences et les puissances employées restent basses (20-130 kHz) et la nébulisation des liquides est efficace. Dans le cadre de notre étude, le volume de liquide nécessaire pour le fonctionnement optimal du générateur est important (200 mL), ce qui pourrait entraîner un comportement différent lors de la nébulisation. Le débit de liquide nébulisé, dans notre étude, a été déterminé expérimentalement et correspond à 1 $mL.min^{-1}$. Cependant, le principe de fonctionnement du dispositif étant le même, les mécanismes physiques à l'origine de la nébulisation sont considérés comme étant identiques.

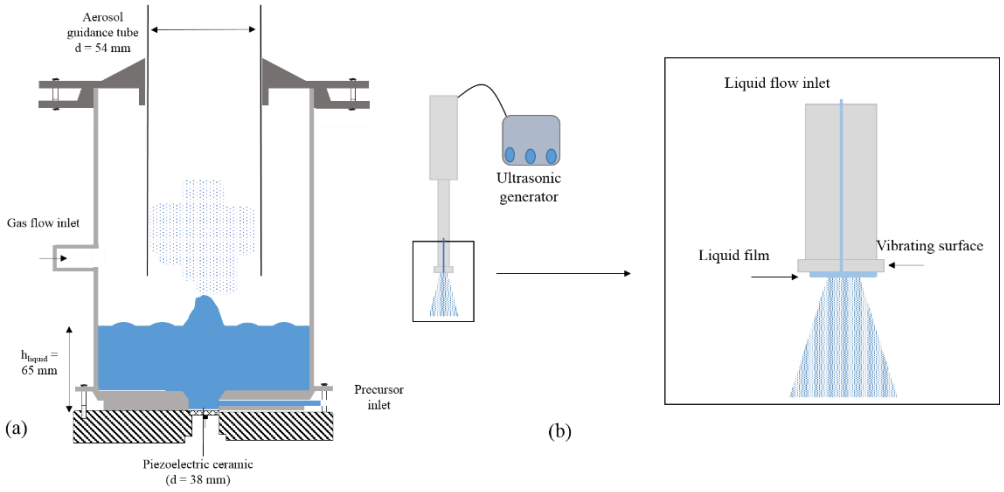


Figure III-20. Schéma des dispositifs de nébulisation (a) utilisé dans cette étude (b) utilisé lors des études dans la bibliographie [60], [63], [64], [71].

BY-NC-ND

Deux mécanismes physiques prépondérants ressortent comme responsables de la formation des gouttelettes par ultrasons, et ils sont pris en compte dans la plupart des études existantes dans la littérature. Ces deux mécanismes, concernent d'une part, l'instabilité des ondes créées en surface du liquide et, d'autre part, le phénomène de cavitation. Dans les différents travaux sur le sujet, les auteurs ont proposé des corrélations empiriques qui donnent le diamètre des gouttelettes en fonction des caractéristiques physiques du liquide et des paramètres opératoires du nébuliseur. Ces corrélations ont été établies à partir des données expérimentales et mettent en jeu tous les paramètres liés aux phénomènes physiques impliqués dans le procédé.

III.3.1. Estimation des tailles de gouttes à partir des corrélations issues de la littérature

Les expressions, proposées par les auteurs et présentées dans le Tableau I-4 (chapitre I), ont été utilisées pour estimer la taille des gouttelettes pour les trois liquides étudiés. Les études de Rajan et Pandit [63], Avvaru *et al.* [64], Barba *et al.* [60] et Ramisetty *et al.* [71] ont été choisis car les auteurs considèrent l'existence des deux mécanismes de formation des gouttelettes, et expriment leurs corrélations en prenant en compte les caractéristiques du liquide à nébuliser et les paramètres opératoires du dispositif. La corrélation issue de l'étude de Lang [68], aussi utilisée pour l'estimation du diamètre des gouttelettes, considère uniquement la formation d'ondes en surface comme responsable de la nébulisation.

Les corrélations issues de la littérature donnent comme résultat une valeur unique correspondante au diamètre médian, diamètre moyen ou diamètre de Sauter (d_{32}) des gouttelettes produites selon le cas d'étude. Le diamètre médian correspond au diamètre qui divise la distribution en deux, c'est-à-dire que 50 % de la population a une taille plus importante et 50 % une taille plus faible que ce diamètre. Le diamètre moyen, correspond à la moyenne arithmétique des diamètres des gouttelettes. Enfin le diamètre de Sauter, correspond au diamètre d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que la goutte qu'elle représente. La distance entre le point de formation des gouttes et la position des mesures n'est pas spécifiée dans les études et peu est dit sur l'allure des distributions obtenues. Pour réaliser la comparaison entre les résultats calculés à l'aide des lois issues de la littérature et ceux obtenus expérimentalement dans notre étude, les diamètres médian, moyen et le diamètre de sauter pour les trois liquides étudiés ont été déterminés à partir des distributions en taille des gouttelettes mesurées lors des essais d'ombroscopie, en position 1, et avec la fréquence de 800 KHz. Les résultats issus des lois ont été comparés à ceux obtenus en position de mesure P1, car elle correspond au point le plus proche de la formation de l'aérosol. Le Tableau III-8 montre les diamètres obtenus de manière expérimentale et ceux estimés à partir des différentes corrélations issues de la littérature.

BY-NC-ND

Tableau III-8. Diamètres de gouttes expérimentaux comparés aux diamètres estimés à partir des corrélations de la littérature [60], [63], [64], [68], [71].

	Diamètre expérimental ± 0,4 (µm)			**Diamètre estimé (µm)**				
Liquide	D moyen	D médian (dn_{50})	D Sauter (d_{32})	Lang (dn_{50})	Rajan and Pandit (non spécifié)	Avvaru (D moyen)	Barba (D moyen)	Ramisetty (d_{32})
Ethanol	9,4	10,0	10,7	3,5	16	5,5	3,9	73,6
Méthanol/eau (80/20 %vol.)	9,0	10,0	10,7	3,7	15,3	5,7	3,5	72,1
Eau	9,8	12,0	11,9	4,8	19,2	7,4	4,5	59,2

De manière générale, les diamètres obtenus expérimentalement ne correspondent pas à ceux issus des corrélations proposées dans la littérature. Certaines expressions surestiment le diamètre des gouttes et d'autres le sous-estiment. Cette différence observée entre les valeurs estimées et expérimentales peut être en effet expliqué par plusieurs raisons : (i) la différence entre les dispositifs de nébulisation comme mentionnée auparavant, qui ne mettraient pas en jeu les mêmes grandeurs impliquées dans les nombres adimensionnels introduits dans ces corrélations ; (ii) les liquides employés et les conditions opératoires du nébuliseur sont spécifiques à chaque étude, c'est-à-dire que les équations ne sont valables que pour un domaine restreint de caractéristiques des liquides et de conditions opératoires.

La démarche a donc été de recalculer les exposants et coefficients des corrélations pour les adapter à notre système à partir des valeurs expérimentales des diamètres de gouttes. De plus, les nombres adimensionnels introduits dans les corrélations seront également redéfinis afin de les adapter au dispositif mis en jeu dans notre étude.

III.3.2. Optimisation d'une corrélation pour l'estimation des tailles de gouttes

Dans un premier temps, le calcul des coefficients et des exposants des corrélations a été réalisé par linéarisation des expressions, et en utilisant les diamètres moyens obtenus par ombroscopie pour les trois liquides employés (méthanol/eau, éthanol et eau) en position P1. Cette méthode a été effectuée pour les différentes corrélations du Tableau I-4, à l'exception de celle de Lang, car elle prend en compte uniquement l'influence des ondes capillaires en surface. Dans ce paragraphe, la méthodologie suivie est décrite pour les expressions d'Avvaru *et al.* [64] et celle Barba *et al.* [60], d'une part car les estimations des diamètres à partir de ces équations sont celles qui correspondent au mieux aux valeurs des diamètres expérimentaux et d'autre part, car les deux

BY-NC-ND

équations permettent d'obtenir un diamètre moyen de gouttelettes (moyenne arithmétique). Ces expressions prennent en compte les mêmes paramètres (caractéristiques du liquide et nombres adimensionnels) mais exprimés de façon différente. Avvaru *et al.* considèrent la contribution de chacun des mécanismes physiques de nébulisation, ondes capillaires et cavitation, séparément tandis que Barba *et al.* considèrent une combinaison des deux dans un seul terme. Les nombres adimensionnels impliqués dans les corrélations sont :

- le nombre de Weber (We), qui correspond au rapport des forces d'inertie et de tension de surface du liquide, et qui représente la résistance aux forces exercées par l'environnement ;
- le nombre d'Ohnesorge (Oh), qui représente le rapport des forces de viscosité et de tension de surface du liquide ;
- le nombre d'Intensité (In), qui représente la contribution de la puissance appliquée au système.

✓ A partir de la corrélation d'Avvaru *et al.* [64] :

L'expression à l'origine de l'étude d'Avvaru *et al.* [64] est rappelée dans l'équation Eq. III-1. Le premier terme, correspond à la création des ondes en surface, et le second terme correspond à la combinaison des nombres adimensionnels pour décrire le phénomène de cavitation. Le paramètre *n* dans l'exposant du nombre d'Ohnesorge définit l'indice d'écoulement du liquide, qui décrit, selon sa valeur, le type de fluide (newtonien, pseudo-plastique, dilatant). Pour l'eau, l'éthanol et le méthanol considérés comme des fluides newtoniens l'indice d'écoulement, *n*, est donc de 1, et cet exposant ne sera pas inclus dans l'expression modifiée puisque notre étude ne considère que des liquides newtoniens.

$$d = \underbrace{\left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}}}_{\text{Ondes en surface}} + \underbrace{0{,}0013(We)^{0{,}008}(Oh)^{\frac{-0{,}14}{n}}(In)^{0{,}28}}_{\text{Cavitation}} \qquad \text{Eq. III-1}$$

Pour adapter les coefficients de la corrélation les équations sont exprimées de la manière suivante :

$$d_i = C_i + AWe^a Oh^b In^c \qquad \text{Eq. III-2}$$

Où *i* représente chacun des liquides étudiés, *a*, *b* et *c*, représentent les exposants des nombres adimensionnels et A le coefficient du second terme. Le premier terme noté C, est constant pour

BY-NC-ND

chacun des liquides puisqu'il dépend uniquement de leurs caractéristiques et de la fréquence des ultrasons, maintenue constante lors des essais (800 kHz).

Pour commencer, le logarithme népérien de la différence du diamètre moyen et du terme C, a été représenté en fonction du logarithme népérien de chaque nombre adimensionnel à partir de l'équation Eq. III-3 et ceci pour chaque liquide (équations de Eq. III-4 à Eq. III-6).

$$ln\,(d_i - C_i) = aln\,(We) + bln(Oh) + cln(In) \qquad \text{Eq. III-3}$$

$$ln\,(d_i - C_i) = aln\,(We) \qquad \text{Eq. III-4}$$

$$ln\,(d_i - C_i) = bln\,(Oh) \qquad \text{Eq. III-5}$$

$$ln\,(d_i - C_i) = cln\,(In) \qquad \text{Eq. III-6}$$

Partant de ces trois équations, les nouvelles valeurs des exposants *a*, *b* et *c* ont été déterminées à partir de la pente des courbes obtenues, comme illustré dans les Figure III-21 à Figure III-23.

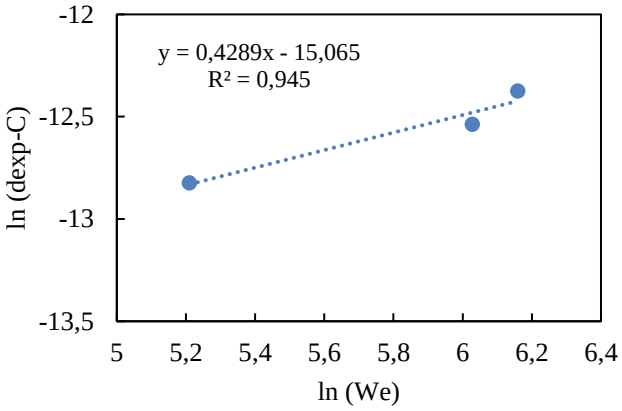


Figure III-21. Obtention de l'exposant *a* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre de Weber en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

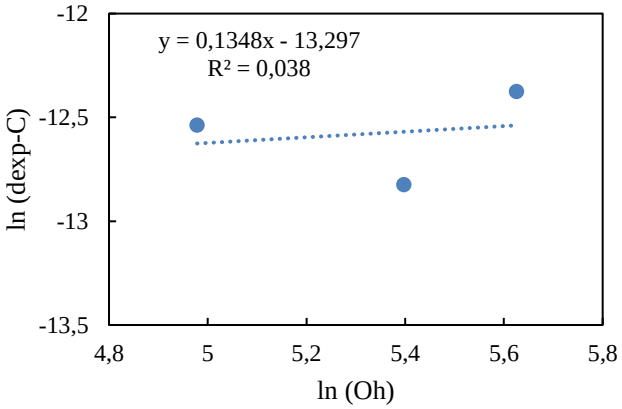


Figure III-22. Obtention de l'exposant *b* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Ohnesorge en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

BY-NC-ND

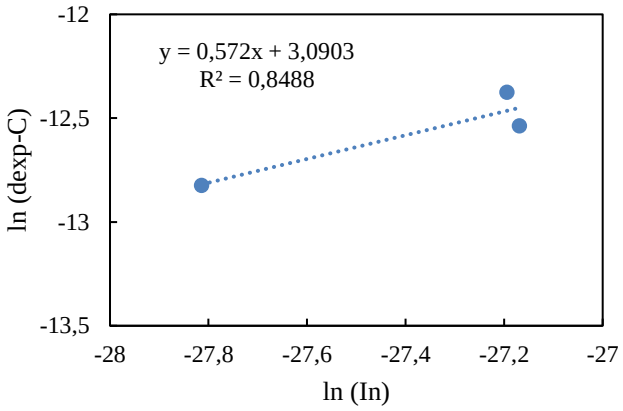


Figure III-23. Obtention de l'exposant *c* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Intensité en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

Les coefficients des corrélations montrent des résultats satisfaisants dans le cas de l'étude du nombre de Weber et du nombre d'Intensité. En revanche pour le nombre d'Ohnesorge, qui met en évidence la contribution de la viscosité, la corrélation n'est pas satisfaisante.

Ensuite, nous avons cherché à calculer la constante A. Pour ceci, le produit des nombres adimensionnels élevés aux exposants *a*, *b* et *c*, déterminés précédemment, est représenté en fonction des diamètres moyens expérimentaux pour les trois liquides (Figure III-24), ce qui permet d'obtenir de la pente de la courbe, la constante A, égale à 0,4954.

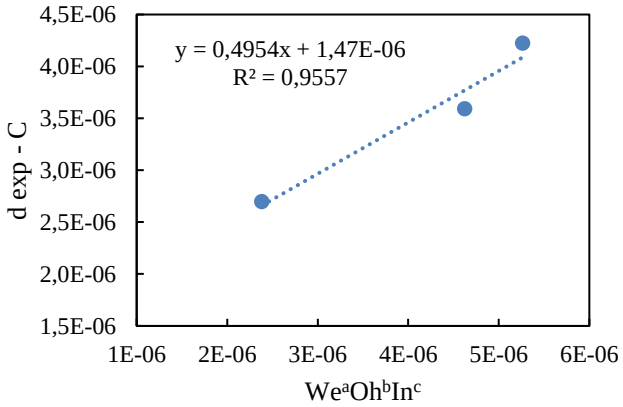


Figure III-24. Obtention de la constante A pour l'équation d'Avvaru modifiée à partir des exposants des nombres adimensionnels déterminés précédemment.

BY-NC-ND

Avec les exposants *a, b* et *c* déterminés à partir des courbes tracées et le coefficient A, l'équation modifiée d'Avvaru *et al.* s'exprime alors comme suit :

$$d = \left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}} + 0{,}4954(We)^{0{,}4289}(Oh)^{0{,}1348}(In)^{0{,}572} \qquad \text{Eq. III-7}$$

Cette même procédure a été réalisée pour modifier l'équation de Barba *et al.*, et elle est décrite ci-après.

- ✓ A partir de la corrélation de Barba *et al.* [60]:

De manière similaire à ce qui a été fait pour l'équation d'Avvaru *et al.*, le calcul des nouveaux coefficients de l'expression proposée par Barba *et al.* est réalisé (équation Eq. III-8).

$$d = 0{,}058\left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}} We^{\,0{,}151} Oh^{\,0{,}192} In^{\,-0{,}020} \qquad \text{Eq. III-8}$$

L'expression étant de la forme :

$$d_i = AC_i . We^a Oh^b In^c \qquad \text{Eq. III-9}$$

Pour le calcul des coefficients *a, b* et *c*, le système d'équations qui en résulte s'écrit comme suit

$$ln\left(\frac{d_i}{C_i}\right) = aln\,(We) + bln\,(Oh) + cln\,(In) \qquad \text{Eq. III-10}$$

$$ln\left(\frac{d_i}{C_i}\right) = aln\,(We) \qquad \text{Eq. III-11}$$

$$ln\left(\frac{d_i}{C_i}\right) = bln\,(Oh) \qquad \text{Eq. III-12}$$

$$ln\left(\frac{d_i}{C_i}\right) = cln\,(In) \qquad \text{Eq. III-13}$$

La représentation des courbes pour la détermination des exposants est présentée dans les Figure III-25 à Figure III-27. De manière similaire que dans le cas précédent, les exposants sont obtenus à partir de la pente des courbes tracées.

BY-NC-ND

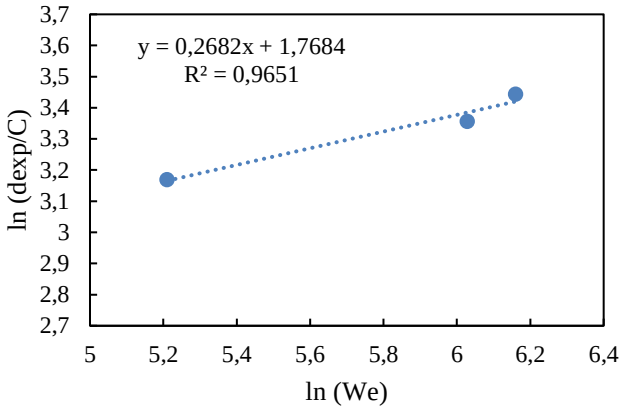


Figure III-25. Représentation du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre de Weber pour l'obtention de *a*.

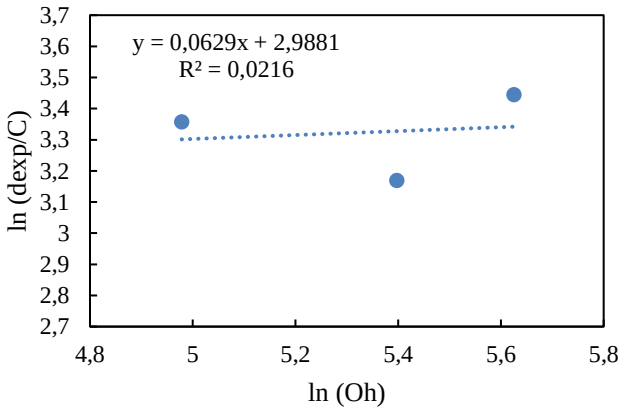


Figure III-26. Représentation pour l'obtention de *b* à partir du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge.

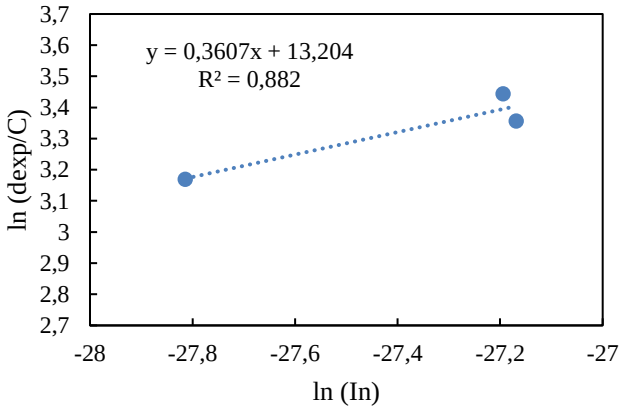


Figure III-27. Représentation pour l'obtention de *c* à partir du logarithme népérien (ln) du rapport des diamètres expérimentaux et du terme C en fonction du ln du nombre d'intensité.

BY-NC-ND

L'observation des coefficients de corrélation des courbes tracées dans ce cas, met en évidence le même comportement que lors du traitement de l'équation d'Avvaru. Des corrélations satisfaisantes pour les nombres de Weber et d'Intensité sont retrouvées, néanmoins le nombre d'Ohnesorge (Figure III-27) ne semble pas être adapté pour les liquides d'intérêt de cette étude. Avec les valeurs obtenues pour les exposants *a*, *b* et *c* la représentation du produit des nombres adimensionnels en fonction du diamètre moyen divisé par la constante C a été réalisée, et la nouvelle constante A, a été calculée et est égale à 2553,1 (Figure III-28).

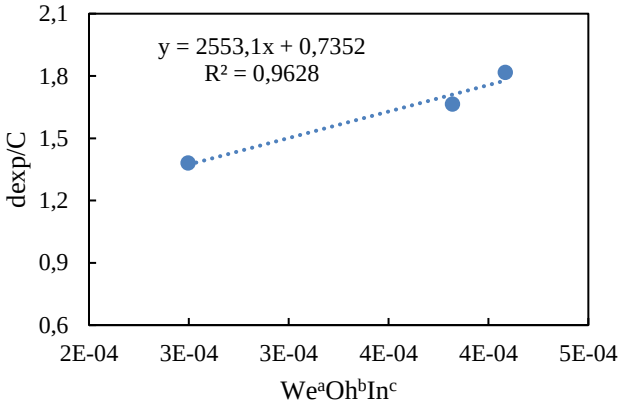


Figure III-28. Obtention de la constante A pour l'équation de Barba modifiée, à partir des exposants déterminés précédemment.

La corrélation modifiée de Barba *et al.* avec les exposants déterminés à partir des courbes et la constante A, résulte :

$$d = 2553{,}1\left(\frac{\pi\sigma_l}{\rho_l f^2}\right)^{\frac{1}{3}}(We)^{\,0{,}2682}(Oh)^{\,0{,}0629}(In)^{\,0{,}3607} \qquad \text{Eq. III-14}$$

Ces deux corrélations modifiées, Eq. III-7 et Eq. III-14 ont alors été utilisées pour estimer les diamètres moyens des gouttelettes. Les valeurs obtenues sont montrées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Diamètres moyens estimés à partir des nouveaux coefficients des corrélations.

Liquide	**Diamètre expérimental ± 0,4 (µm)**	**Diamètre estimé type Avvaru *et al.* (µm)**	**Diamètre estimé type Barba *et al.* (µm)**
Ethanol	9,4	7,8	5,4
Méthanol/eau	9,0	7,7	5,3
Eau	9,8	8,3	4,5

BY-NC-ND

Malgré la proposition d'évolution des exposants et coefficients des corrélations, les expressions modifiées ne permettent pas d'obtenir des diamètres proches des diamètres expérimentaux. Les résultats des deux corrélations sous-estiment les diamètres. Les diamètres obtenus à partir de l'expression modifiée d'Avvaru *et al.* ont la même tendance d'évolution entre diamètres des gouttes estimés et expérimentaux, à savoir que les gouttelettes de méthanol/eau sont les plus fines et celles d'eau les plus grandes. L'expression de Barba *et al.* modifiée montre une tendance inversée, en effet le diamètre des gouttes d'eau est estimé plus faible que ceux de l'éthanol et le méthanol/eau. D'une manière générale, les diamètres estimés à partir de l'équation de Barba *et al.* sont plus faibles que ceux obtenus avec l'équation d'Avvaru *et al.* et ceux déterminés expérimentalement. Pour toutes les autres équations testées, il n'y a pas de correspondance entre les diamètres des gouttes estimés et ceux obtenus expérimentalement.

A ce stade, pour améliorer la corrélation entre les résultats calculés et ceux expérimentaux, la redéfinition des nombres adimensionnels a été envisagée. L'objectif est ici d'exprimer ces nombres en prenant en compte les caractéristiques spécifiques du dispositif de nébulisation utilisé dans cette étude. Pour ce faire, l'une des corrélations de la littérature a été choisie comme base du travail. Le choix s'est porté sur la corrélation proposée par Avvaru *et al.* [64] car les deux phénomènes à l'origine de la nébulisation sont pris en compte séparément, un premier terme pour les ondes capillaires en surface et un second terme dans lequel la combinaison des nombres adimensionnels décrit le phénomène de cavitation.

Redéfinition des nombres adimensionnels

Jusqu'ici les nombres adimensionnels utilisés sont ceux proposés par la littérature, qui sont reliés au dispositif de nébulisation de type buse ultrasonique et font intervenir des grandeurs comme le débit de liquide (Q) qui, dans notre cas, est une valeur constante et correspond au maintien d'un volume assez important pour garantir le bon fonctionnement du générateur. Ainsi les nombres adimensionnels ont été reformulés pour les adapter aux particularités du système de génération d'aérosol étudié dans notre cas. Les équations Eq. III-15 à Eq. III-17 rappellent les nombres adimensionnels proposés dans les études précédentes (chapitre I, paragraphe I.3.4) et présentent ceux adaptés dans le cadre de ce travail (notés avec le symbole prime (´)).

$$We = \frac{fQ\rho_l}{\sigma_l} \qquad We' = \frac{\rho_l Am^2 f^2 e}{\sigma_l} \qquad \text{Eq. III-15}$$

$$Oh = \frac{\eta_l}{fAm^2\rho_l} \qquad Oh' = \frac{\eta_l}{(\rho_l\sigma_l e)^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{Eq. III-16}$$

BY-NC-ND

$$In = \frac{f^2 Am^4}{cQ} \qquad In' = \frac{P}{\rho_l V Am^2 f^3} \qquad \text{Eq. III-17}$$

Le nombre de Weber, défini dans l'équation Eq. III-15, a été modifié pour prendre en compte à la place du débit de liquide (Q), l'épaisseur du volume du liquide présent dans le générateur d'aérosol (*e*). Ainsi, la fréquence des ultrasons (*f*) et l'amplitude de la surface en vibration (Am) sont pris en compte comme la force exercée sur le volume de liquide.

L'expression universelle du nombre d'Ohnesorge (Eq. III-16), est définie comme le rapport des forces visqueuses et de la tension de surface, et où l'épaisseur de la nappe de liquide (*e*) a été prise en compte.

Les grandeurs telles que le volume de liquide (V) et la puissance appliquée au système (P) ont été incluses dans l'expression du nombre d'Intensité (Eq. III-17).

Dans les expressions des nombres adimensionnels, en plus des caractéristiques du liquide à nébuliser, l'amplitude des ondes générées a été introduite. L'amplitude des ondes formées en surface du liquide à cause des ultrasons est généralement définie dans la littérature par l'équation Eq. III-18 (Am_1,) [65], [67]. Cette expression met en jeu les caractéristiques du liquide (masse volumique, tension de surface et viscosité) et la fréquence des ultrasons. Quelques auteurs utilisent une expression pour l'amplitude dans le cas de l'utilisation d'une buse ultrasonique qui décrit la déformation de la surface en vibration (Am_2, équation Eq. III-19). Dans ce cas, l'expression ne considère pas la tension de surface et la viscosité du liquide à nébuliser. Cependant, l'utilisation de l'une ou l'autre des expressions est difficile à justifier.

$$Am_1 = \left(\frac{2\eta_l}{\rho l}\right)\left(\frac{\rho l}{\pi \sigma l f}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{Eq. III-18}$$

$$Am_2 = \left(\frac{2I}{\rho_l c (2\pi f)^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{Eq. III-19}$$

Afin de faire le choix de l'expression de l'amplitude, chacune de ces deux expressions (Am_1 et Am_2) a été prise en compte pour l'estimation des nombres adimensionnels pour les trois liquides, qui ont été comparés aux valeurs des diamètres obtenus expérimentalement. Pour ce faire, les logarithmes népériens des nombres adimensionnels (proposés par les auteurs et ceux modifiés dans ces travaux) sont représentés, pour chacun des trois liquides et pour les deux expressions de l'amplitude, en fonction du logarithme népérien des diamètres expérimentaux. L'allure des courbes est présentée dans les Figure III-29 et Figure III-30 pour le nombre de Weber ; Figure III-31 et

BY-NC-ND

Figure III-32 pour le nombre d'Ohnesorge, et Figure III-33 et Figure III-34 pour le nombre d'intensité.

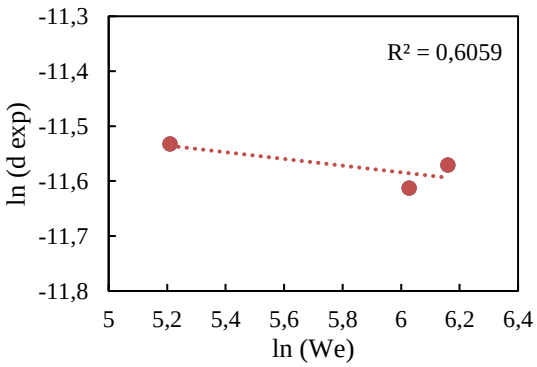


Figure III-29. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre de Weber proposé dans la littérature (indépendant de l'amplitude).

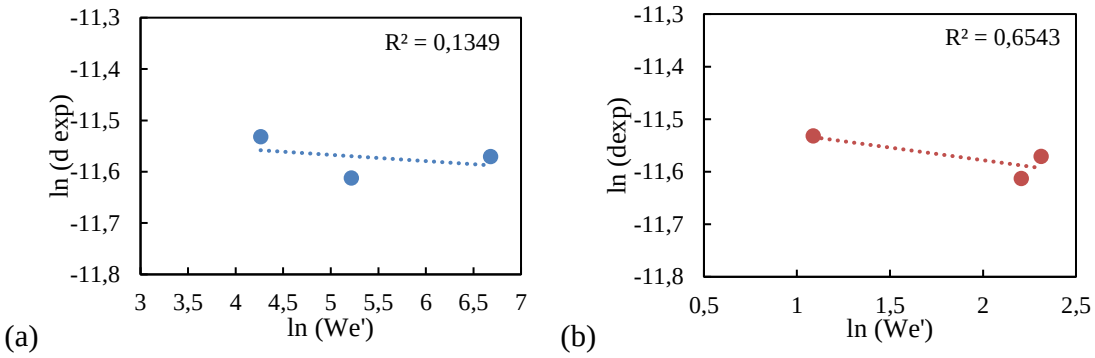


Figure III-30. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre de Weber (We') modifié calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b).

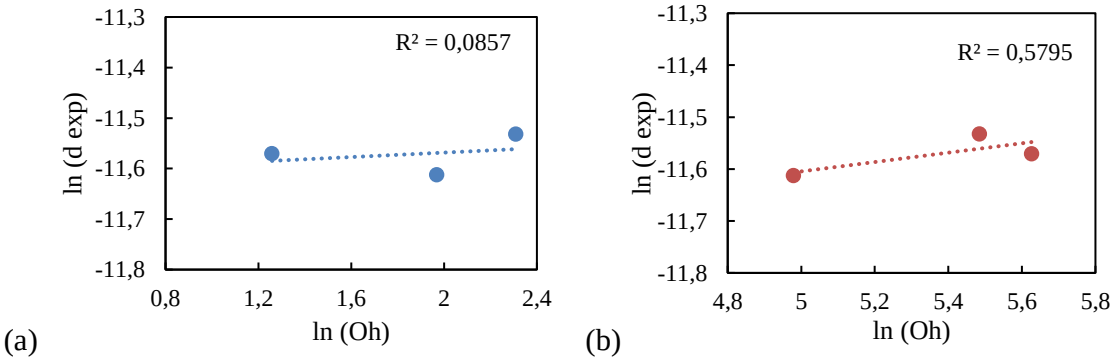


Figure III-31. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge proposé dans la littérature, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b).

BY-NC-ND

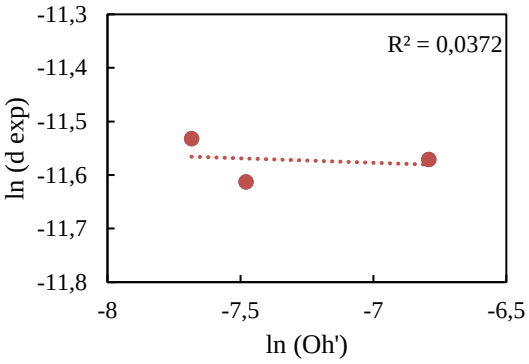


Figure III-32. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'Ohnesorge (Oh', expression fondamentale) (indépendant de l'amplitude).

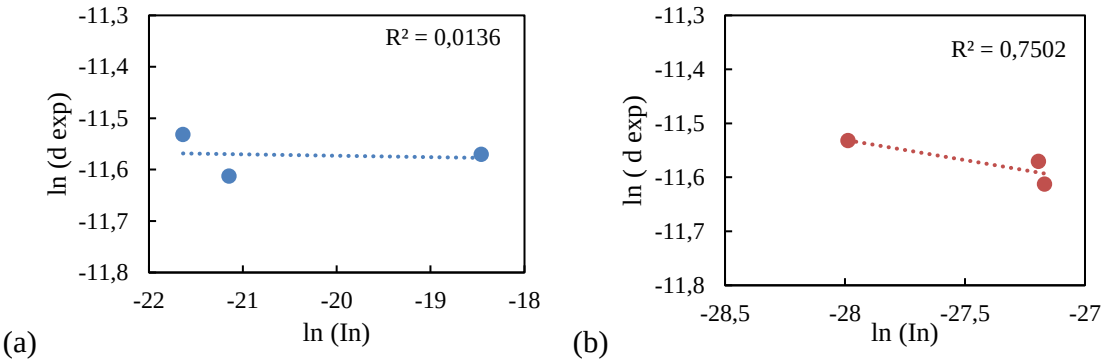


Figure III-33. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'intensité dans la littérature, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b).

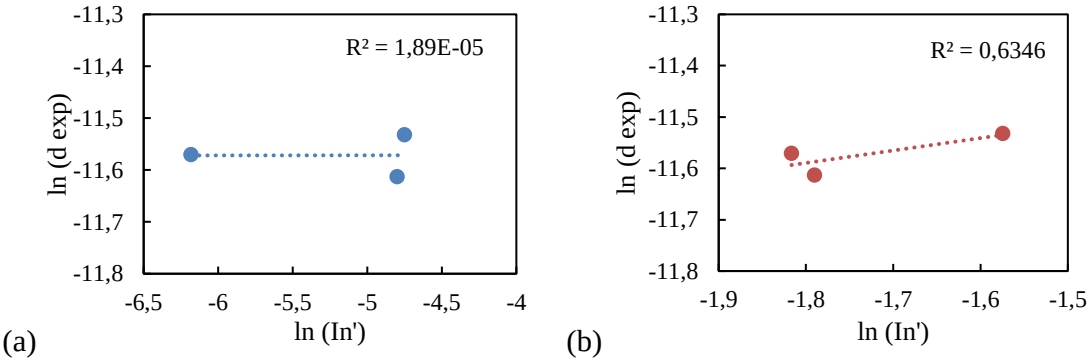


Figure III-34. Comportement du logarithme népérien (ln) des diamètres expérimentaux en fonction du ln du nombre d'intensité (In') modifié, calculé avec Am_1 (a) et Am_2 (b).

A partir des courbes présentées ci-dessus, deux observations peuvent être faites. Dans un premier temps, les figures qui comparent les deux expressions de l'amplitude (Am_1 et Am_2, Figure III-30, Figure III-31, Figure III-33 et Figure III-34) mettent en évidence une meilleure corrélation avec la deuxième expression de l'amplitude (Am_2) (R^2 compris entre 0,57 et 0,75), en comparaison

BY-NC-ND

avec la première expression (R^2 entre 1,89E-05 et 0,13). L'expression Am_1 correspond à l'amplitude des ondes en surface du liquide et Am_2 est l'amplitude de la surface en vibration. L'utilisation de l'amplitude caractéristique de la surface en vibration (dans notre cas, une pastille piézoélectrique), semble plus pertinente pour décrire les phénomènes à l'origine de la nébulisation. En même temps, l'observation à l'œil nu du réseau structuré d'ondes en surface n'a pas été possible, comme cela a été le cas dans des études de la littérature avec l'utilisation des techniques d'imagerie [65], [69], [70], [76]. Dans notre cas, ce réseau est difficile à former en raison des fréquences des ultrasons de travail très élevées.

Ensuite, à partir des observations faites sur les courbes des nombres adimensionnels (proposés dans la littérature et modifiés) calculés en utilisant l'expression d'amplitude de la surface en vibration (Am_2), le choix a été fait d'utiliser les expressions des nombres de Weber (We') et d'Intensité (In') proposés ici, et l'expression fondamentale du nombre d'Ohnesorge (Oh'). Malgré les différences des coefficients de corrélation observées, les significations physiques des nombres adimensionnels, notamment celui d'Ohnesorge, sont considérées comme plus adaptés au dispositif de nébulisation. Ces expressions des nombres adimensionnels ont été utilisées par la suite pour mener l'optimisation de la nouvelle corrélation.

<u>Obtention de la nouvelle corrélation</u>

En utilisant les nombres adimensionnels redéfinis, les nouveaux exposants des nombres adimensionnels et les coefficients de la corrélation ont été recalculés. Pour ce faire, une relation linéaire entre le diamètre et les nombres adimensionnels à partir de la corrélation choisie, celle d'Avvaru *et al.* a été réalisée suivant la procédure utilisée précédemment. L'expression obtenue est du type :

$$d = C + AWe^{a}Oh^{b}In^{c} \qquad \text{Eq. III-20}$$

Pour déterminer les valeurs des exposants *a*, *b* et *c*, le logarithme népérien de la différence entre les diamètres expérimentaux et le facteur correspondant aux ondes de surface, appelé C, qui dépend seulement des propriétés du liquide et de la fréquence des ultrasons, est représenté en fonction du logarithme népérien de chaque nombre adimensionnel et l'exposant est déterminé à partir de la pente de la courbe obtenue. Les courbes sont présentées dans les Figure III-35 à Figure III-37.

BY-NC-ND

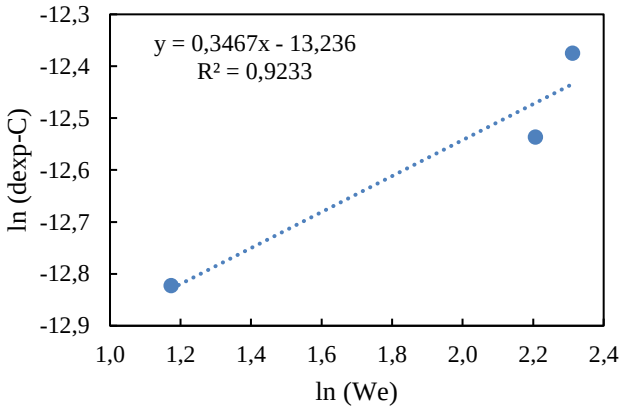


Figure III-35. Obtention de l'exposant *a* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre de Weber en fonction du nl de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

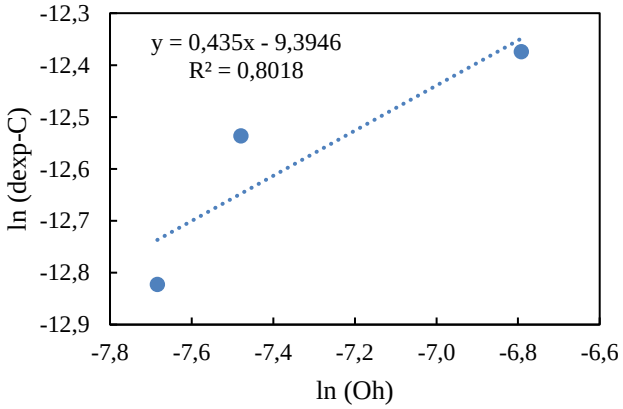


Figure III-36. Obtention de l'exposant *b* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Ohnesorge en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

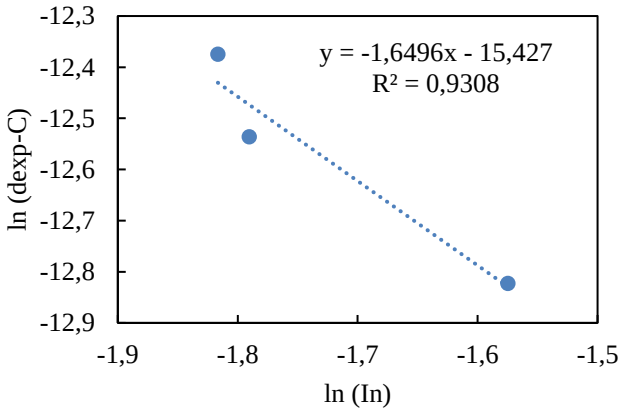


Figure III-37. Obtention de l'exposant *c* à partir du logarithme népérien (ln) du nombre d'Intensité en fonction du ln de la différence des diamètres expérimentaux et du terme C.

BY-NC-ND

Ainsi, les valeurs obtenues pour *a*, *b* et *c* sont :

$$a = 0{,}347$$
$$b = 0{,}435$$
$$c = -1{,}65$$

La valeur de la constante A, a été ensuite déterminée en représentant la différence des diamètres et le facteur constant en fonction du produit des nombres adimensionnels élevés à l'exposant déterminé précédemment, comme présenté dans la Figure III-38.

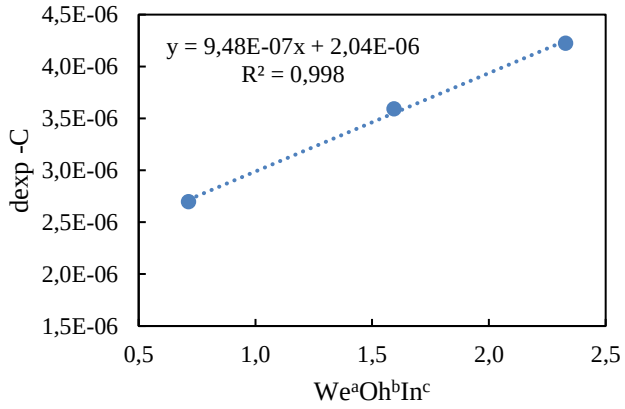


Figure III-38. Obtention de la constante A pour la nouvelle corrélation, à partir des exposants des nombres adimensionnels déterminés précédemment.

Ainsi la constante A est égale à $9{,}48x10^{-7}$

Une équation a pu être proposée pour estimer les diamètres moyens à partir des exposants et de la constante obtenus. Au final, la loi de corrélation pour l'estimation de la taille des gouttes dans le système étudié (éthanol, méthanol/eau, eau) s'exprime par :

$$d = 1{,}2765\left[\left(\frac{\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{\frac{1}{3}} + 9{,}48.10^{-7}(We')^{0{,}347}(Oh')^{0{,}435}(In')^{-1{,}65}\right] \qquad \text{Eq. III-21}$$

Cette équation est valable dans le domaine de masse volumique de 774-1000 kg.m^{-3}, tension superficielle 18-72,8 mN.m^{-1} et de viscosité 0,62-1,2 mPa.s.

Le Tableau III-10, montre qu'avec cette nouvelle expression les diamètres estimés sont très proches des valeurs expérimentales correspondantes aux trois liquides.

BY-NC-ND

Tableau III-10. Comparaison des diamètres moyens estimé et obtenu expérimentalement.

	Diamètre moyen (µm)	
Liquide	**Expérimental ± 0,4**	**Modèle proposé**
Ethanol	9,4	9,4
Méthanol/eau (80/20 % vol.)	9,0	8,8
Eau	9,8	9,9

Les résultats obtenus sont satisfaisants pour l'estimation des diamètres moyens des distributions en taille de l'aérosol formé par ultrasons pour des liquides présentant des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des liquides étudiés. Cependant, les tailles des gouttes mesurées correspondent à des distributions représentant deux populations de gouttelettes bien définies. Dans ce cas, utiliser une équation unique qui rassemble les deux populations, et qui les représente par un diamètre moyen, n'est pas le plus adapté pour la représentation du système. La description de la distribution bimodale des populations de gouttelettes à l'aide de deux équations distinctes serait alors à envisager. Néanmoins il faut remarquer que chacune des deux populations n'est pas forcement liée à un seul des deux mécanismes formateurs des gouttes, mais à une combinaison des deux mécanismes, comme le montre la littérature.

Bilan

La réalisation des essais d'ombroscopie sous différentes conditions opératoires a permis la détermination des distributions en taille des gouttes formées par le générateur d'aérosol utilisé dans la synthèse de poudres par spray pyrolyse. Dans un premier temps, l'effet de la variation des conditions opératoires (fréquence et puissance des ultrasons) sur les distributions en taille des gouttes a été évalué. Deux des liquides « fantômes » sélectionnés, l'éthanol et l'eau ont été utilisés lors de ces essais. Ce travail préliminaire a mis en évidence la sensibilité du fonctionnement des générateurs vis-à-vis des caractéristiques du liquide à nébuliser. La formation d'un brouillard n'a pas été possible dans le cas de l'éthanol à la fréquence de 2100 kHz, comportement attribué à la haute intensité des chocs induits au liquide et en même temps à la faible tension de surface de ce liquide (22 $mN.m^{-1}$). Egalement lors de la nébulisation, la tendance attendue de diminution de la taille de gouttes avec l'augmentation de la fréquence ou de la puissance des ultrasons n'a pas été retrouvée systématiquement. Pour les plus hautes fréquences (1300 et 2100 kHz), l'augmentation de la puissance se traduit par un décalage de la distribution des gouttes vers les tailles plus faibles, et en même temps le diamètre moyen augmente en raison de la formation de gouttes de taille bien plus importante. Ces comportements antagonistes, sembleraient liés aux caractéristiques des

BY-NC-ND

liquides utilisés et des influences différentes de la viscosité et de la tension de surface sur la génération des gouttes.

L'obtention d'un brouillard homogène de gouttelettes avec les générateurs à 1300 et 2100 kHz étant très aléatoire et complexe, le générateur travaillant à 800 kHz a été sélectionné pour la suite des essais.

Durant les essais préliminaires, l'obtention de comportements paradoxaux, comme la diminution significative du diamètre moyen des gouttes avec l'utilisation d'une fréquence d'ultrasons plus faible (800 kHz en comparaison de 1300 et 2100 kHz), a provoqué l'étude des paramètres de mesure de la taille des gouttes. Ainsi, pour assurer la fiabilité des résultats, la résolution du système de mesure et la netteté des images ont été modifiées. Lors de ce changement, une résolution de 0,4 µm/pixel a été retenue et l'utilisation d'une fente pour limiter le bruit de fond dans les images a été mise en place. Les résultats ne sont pas altérés et les courbes obtenues demeurent de type bimodal pour toutes les conditions de travail. Pour cette partie de l'étude les trois liquides « fantômes » ont été utilisés, ce qui a permis d'évaluer l'influence des caractéristiques du liquide sur la taille des gouttes formées. Les distributions obtenues sont similaires pour les trois liquides, seule l'eau, de tension de surface plus élevée, présente une distribution plus large. Les diamètres modaux des deux populations demeurent les mêmes dans les trois cas. Les diamètres moyens des distributions, calculés par la moyenne arithmétique, restent proches du diamètre modal de la seconde population (celle des gouttes de grande taille).

Après optimisation des mesures, l'évolution des distributions en taille des gouttes a été évaluée par des mesures faites à différentes positions du dispositif. Cette étape a permis d'émettre des hypothèses qui impliquent les phénomènes d'évaporation et coalescence des gouttes comme responsables de leur évolution dans le dispositif. La géométrie de ce dernier a une influence peu significative sur l'évolution des distributions. La réalisation du modèle numérique, qui sera l'objet du chapitre suivant permettra de donner des éléments de réponse sur ces phénomènes (évaporation et coalescence). L'évolution en taille des gouttes observée à chaque position, montre des distributions qui restent bimodales jusqu'à l'entrée du four de pyrolyse. Cette information permettrait de supposer un mécanisme de décomposition et de recombinaison des espèces à l'état gazeux en deux temps régi par la différence de taille des gouttelettes introduites dans le four. Cette hypothèse conduirait donc à l'obtention de deux populations de particules solides.

L'étape suivante, a consisté à estimer les diamètres obtenus expérimentalement à partir des corrélations issues de la littérature. Aucune correspondance n'a été retrouvée entre les expressions issues de la littérature et les résultats expérimentaux. Pour arriver à corréler les résultats expérimentaux et les estimations de la taille des gouttes, la modification des coefficients des lois de corrélation de la littérature, dans un premier temps, puis la redéfinition des nombres adimensionnels

BY-NC-ND

ont été effectuées. Les différents nombres adimensionnels utilisés dans la littérature étaient proposés pour prendre en compte les paramètres liés aux ultrasons. Toutefois, ces paramètres sont spécifiques au dispositif de type buse ultrasonique, ainsi la définition du nombre d'Ohnesorge, ne prenait pas en compte la tension de surface du liquide, changeant complètement sa signification physique. Dans cette étude, son expression fondamentale a été considérée, et des paramètres qui traduisent le fonctionnement du dispositif utilisé, de type réservoir, ont été inclus pour définir les nombres de Weber et d'Intensité. Cette démarche a abouti à l'obtention d'une équation qui permet d'estimer les diamètres moyens des distributions obtenues par ombroscopie pour les trois liquides en étude.

A ce stade, la corrélation mise en place permet d'accéder à une estimation de la taille moyenne des gouttes mais ne traduit pas la répartition bimodale de leur population. Dans ce sens, le développement d'une équation qui puisse décrire chacune des populations séparément pourrait être envisagé. Toutefois, la limitation retrouvée est l'interdépendance des deux mécanismes formateurs de gouttes, la formation des ondes en surface et la cavitation. L'attribution d'une des populations à un seul de mécanismes ne peut pas être entreprise, puisque les mécanismes sont supposés combinés [59], [76].

L'obtention de l'expression finale, et la définition nouvelles expressions des nombres adimensionnels pour les liquides utilisés dans cette étude éveillent l'intérêt sur l'importance donnée à chacune des caractéristiques du liquide, viscosité et tension superficielle notamment, pour l'estimation de leur taille. Lors de l'optimisation des expressions de la littérature les coefficients de corrélation obtenus avec le nombre d'Ohnesorge sont très faibles, ce nombre ne permet pas de décrire parfaitement le comportement du système. Si l'expression d'Avvaru *et al.* [64] est considérée (Eq. III-1), il est possible de constater que la tension de surface du liquide a un poids très faible dans ce modèle (représenté par l'exposant du nombre de Weber, nombre qui met en jeu la tension superficielle du liquide), et donne plus d'importance à la viscosité (représentée par le nombre d'Ohnesorge). Dans l'expression proposée dans notre étude (Eq. III-21), les exposants des deux nombres adimensionnels (Weber et Ohnesorge) qui représentent les caractéristiques du liquide sont très proches, donnant un poids « équivalent » aux deux grandeurs. Ces différences sont liées au type du dispositif utilisé, les buses ultrasoniques travaillant avec de très faibles quantités de liquides, peuvent mettre davantage en jeu l'effet de la viscosité du liquide, qui a une influence sur la propagation des ondes dans le milieu.

Par la suite, la mise en place du modèle numérique du dispositif, sera présentée. L'objectif principal étant la vérification des phénomènes d'évaporation et coalescence des gouttes, intervenant dans l'évolution de la taille des gouttelettes formées, lors de leur transport en aval du générateur d'aérosol.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre IV. Simulation numérique du transport et du traitement des gouttes après formation

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Introduction

L'objectif de cette partie du travail est d'obtenir un modèle fiable et valide de l'écoulement gazeux et du transport/traitement des gouttes en amont du générateur d'aérosol de façon à pouvoir :

- Optimiser dans le futur la géométrie du dispositif afin d'en augmenter l'efficacité, notamment le transport des gouttes ;
- Etudier l'influence de certains phénomènes tels que l'évaporation des gouttes, de leurs interactions avec les parois ou entre elles, pour expliquer les évolutions des distributions en taille qui ont été observées expérimentalement lors du transport des gouttes vers le four de pyrolyse et au travers de différents accidents géométriques telles que le rétrécissement ou le coude. Cette étape permet en même temps de valider le modèle par comparaison des résultats avec les mesures par ombroscopie ;
- De reconstruire, à partir du modèle validé, la distribution en taille de gouttes qui n'a pas pu être mesuré à proximité de la surface du liquide, les mesures étant faites à une quinzaine de centimètres en aval.

En raison de l'absence des données nécessaires pour décrire les transferts de masse et de chaleur du précurseur d'intérêt, l'hexaméthyldisilazane (HMDS), la modélisation a été menée en utilisant l'éthanol comme liquide nébulisé. L'éthanol a été l'un des trois liquides « fantômes » choisis pour la détermination de la taille des gouttes, en raison de ses caractéristiques clés pour la nébulisation (tension de surface et viscosité) proches de celles de l'HMDS. Par ailleurs, du fait de la complexité à modéliser les mécanismes formateurs de l'aérosol à partir du volume de liquide, ce modèle considère des gouttelettes déjà formées.

Le modèle a été réalisé en deux étapes, pour la première seul l'écoulement gazeux a été considéré, en prenant en compte un mélange non réactif à deux espèces, argon et vapeur d'éthanol, pour considérer le couplage retour de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie de la phase dispersée vers la phase continue.

En ce qui concerne la phase dispersée, l'injection des gouttes est réalisée de façon discrète dans le temps et l'espace par lecture d'un fichier qui précise leurs positions, leurs vitesses, leurs tailles, débits massiques et températures correspondants pour chaque point d'injection. Les gouttes sont supposées sphériques et soumises aux forces de traînée et de gravité. Elles ne peuvent pas se fragmenter compte tenu des faibles nombres de Weber rencontrés, mais peuvent coalescer entre elles, se vaporiser et interagir avec les parois solides par rebond élastique ou par leur élimination du domaine. Le domaine du calcul s'étend de la surface du liquide, où a lieu la formation des gouttes, jusqu'à l'entrée du four de pyrolyse. En conséquence les transferts thermiques ne sont liés qu'à l'évaporation des gouttes.

BY-NC-ND

La première partie de l'étude concerne la présentation et l'analyse des champs de l'écoulement gazeux au sein du dispositif, ainsi que l'influence de la finesse du maillage sur la solution afin de déterminer la taille minimum des cellules à utiliser pour obtenir une précision correcte.

La seconde partie concerne l'étude du comportement de la phase dispersée dans l'écoulement et de son interaction avec celui-ci. Pour obtenir les distributions en taille des gouttes à partir du modèle, différents plans situés aux positions de mesure réalisées par ombroscopie (P1, P2 et P3) ont été créés dans le domaine de calcul afin de permettre la comparaison des résultats avec les distributions obtenues expérimentalement. Les conditions d'injection des gouttes, les critères d'évaluation de la convergence du calcul ainsi que les sources de différence entre les mesures expérimentales et les simulations sont ensuite recensées préalablement aux interprétations qui suivront.

Ce modèle complet, va d'abord être utilisé pour évaluer l'importance des phénomènes physiques (évaporation) et hydrodynamiques (coalescence des gouttes, interactions avec les parois du dispositif) auxquels sont sujettes les gouttes vis-à-vis de l'évolution des distributions en taille de gouttes observées expérimentalement. Par comparaison avec les résultats d'ombroscopie laser, cette première étape permettra également de valider le modèle. Pour cette partie, l'introduction de la phase dispersée est alors réalisée suivant une distribution bimodale représentative de celle mesurée au premier plan (P1), injectée à proximité de cette position. Cette démarche, permet d'étudier l'effet de la seule évaporation des gouttes, puis l'effet des interactions avec les parois du dispositif (rebond élastique qui permet de conserver la goutte dans le domaine ou une pure suppression de celle-ci) et finalement de l'effet de la coalescence des gouttes entre elles, sur la distribution en taille et le nombre de gouttes dans les différents plans.

Ensuite, comme la mesure de la distribution en taille des gouttes par ombroscopie n'a pas été possible à proximité de la surface du liquide nébulisé, mais seulement une quinzaine de centimètres en aval (position P1), le modèle validé précédemment, va être utilisé pour reconstruire la distribution en taille des gouttes dans le plan de leur formation. Pour ce faire, différentes distributions en taille de gouttes, uniforme ou bimodale, vont être injectées à proximité de la surface de nébulisation du liquide et leur évolution sera comparée à l'expérience. La qualité de la corrélation entre les distributions en taille de gouttes dans ce plan apportera des informations sur la distribution qui est réellement générée par le nébuliseur. Dans cette partie, l'évaporation des gouttes, leur coalescence et interaction avec les parois sont prises en compte.

BY-NC-ND

IV.1. Simulation numérique de l'écoulement gazeux. Influence de la finesse du maillage

L'objectif de ce paragraphe est double : (i) présenter les caractéristiques de l'écoulement au sein du dispositif et (ii) étudier l'effet de la finesse du maillage sur la solution pour sélectionner le maillage suffisant en termes de raffinement permettant d'obtenir une solution indépendante du maillage.

Pour la mise en place du modèle numérique, une géométrie en trois dimensions de la partie du générateur d'aérosol considérée dans le domaine de calcul a été réalisée. Le domaine de calcul s'étend de la surface supérieure du volume du liquide, jusqu'à l'entrée au four de pyrolyse, comme le montre la délimitation par les traits rouges dans la Figure IV-1.

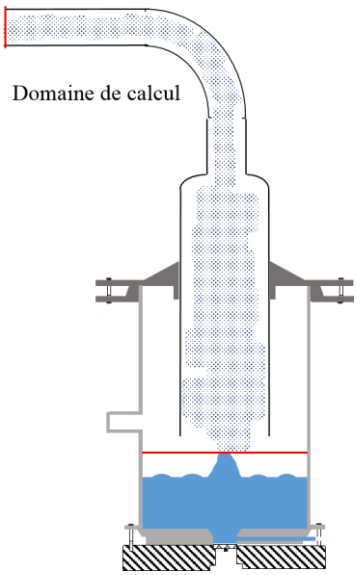


Figure IV-1. Limite du domaine de calcul du procédé.

Comme mentionné dans le chapitre II, paragraphe II.5.3, la géométrie a été coupée suivant l'axe de symétrie XY pour ne garder qu'une moitié, puis a été divisée en plusieurs volumes pour utiliser une majorité de mailles hexaédriques.

Afin d'étudier l'effet de la finesse du maillage sur les champs de l'écoulement, deux tailles moyennes de mailles différentes ont été testées. Le premier maillage est composé de 7 709 790 éléments de taille moyenne de 0,35 mm et le deuxième est composé de 2 650 440 éléments de taille moyenne 0,5 mm. Dans les deux cas la taille minimale locale des éléments est fixée par défaut et correspond à $5{,}6.10^{-2}$ mm (56 µm). Avec les deux maillages, le calcul de l'écoulement et la comparaison des grandeurs caractéristiques notamment la vitesse de l'écoulement et les lignes de courant ont été réalisés. Les résultats sont présentés ci-dessous.

BY-NC-ND

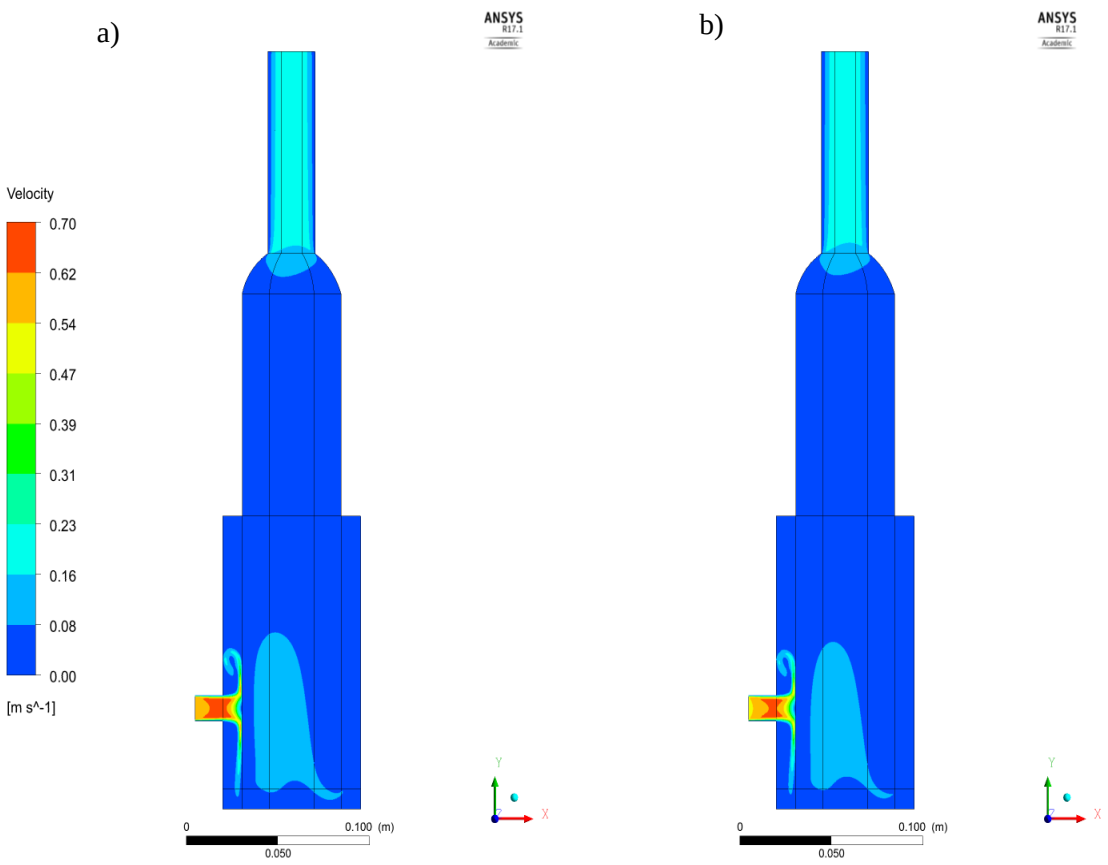


Figure IV-2. Contours de la norme de la vitesse de l'écoulement dans le plan de symétrie XY, obtenus avec les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm.

La Figure IV-2 présente les contours de la norme de la vitesse de l'écoulement dans le plan de symétrie XY pour les deux maillages. L'écoulement est similaire dans les deux cas, avec des valeurs de vitesse allant jusqu'à les 0,7 m.s^{-1} au niveau de la section d'entrée du gaz porteur. Pour comparer plus précisément l'écoulement, les champs de vitesse sont montrés dans une section du dispositif (plan XZ) située à 100 mm de la surface du bas du domaine (Figure IV-3).

BY-NC-ND

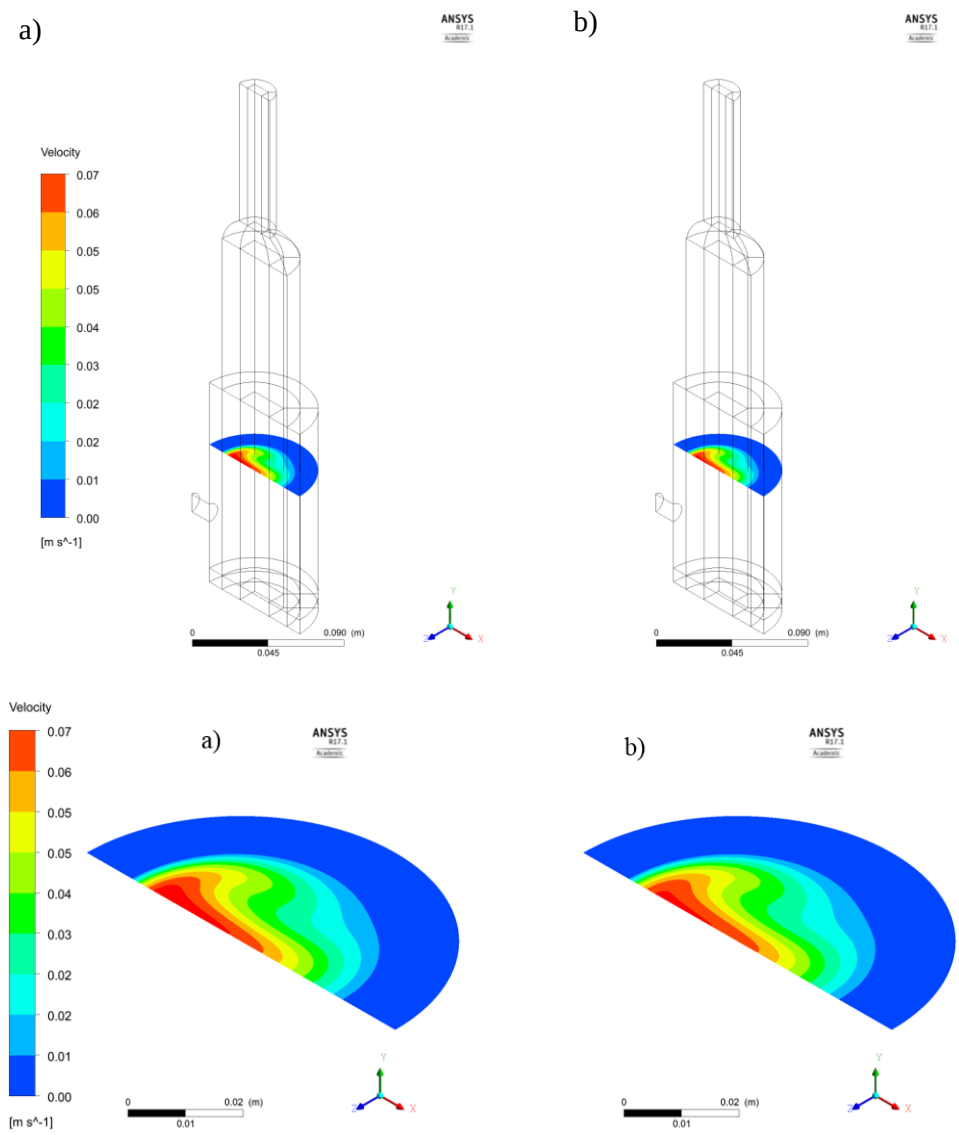


Figure IV-3. Champs de la norme de la vitesse dans une section droite (XZ) du dispositif, située à 100 mm du bas du domaine, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm.

A ce niveau l'écoulement est canalisé à l'intérieur de l'ampoule guide, et c'est pour cela que la vitesse dans l'anneau extérieur qui correspond à l'espace extérieur de l'ampoule, est nulle. L'écoulement dans l'ampoule présente une dissymétrie relativement marquée liée au mode d'injection du gaz par le côté. La Figure IV-4 présente les vecteurs de vitesse pour les deux maillages dans le plan de symétrie XY.

BY-NC-ND

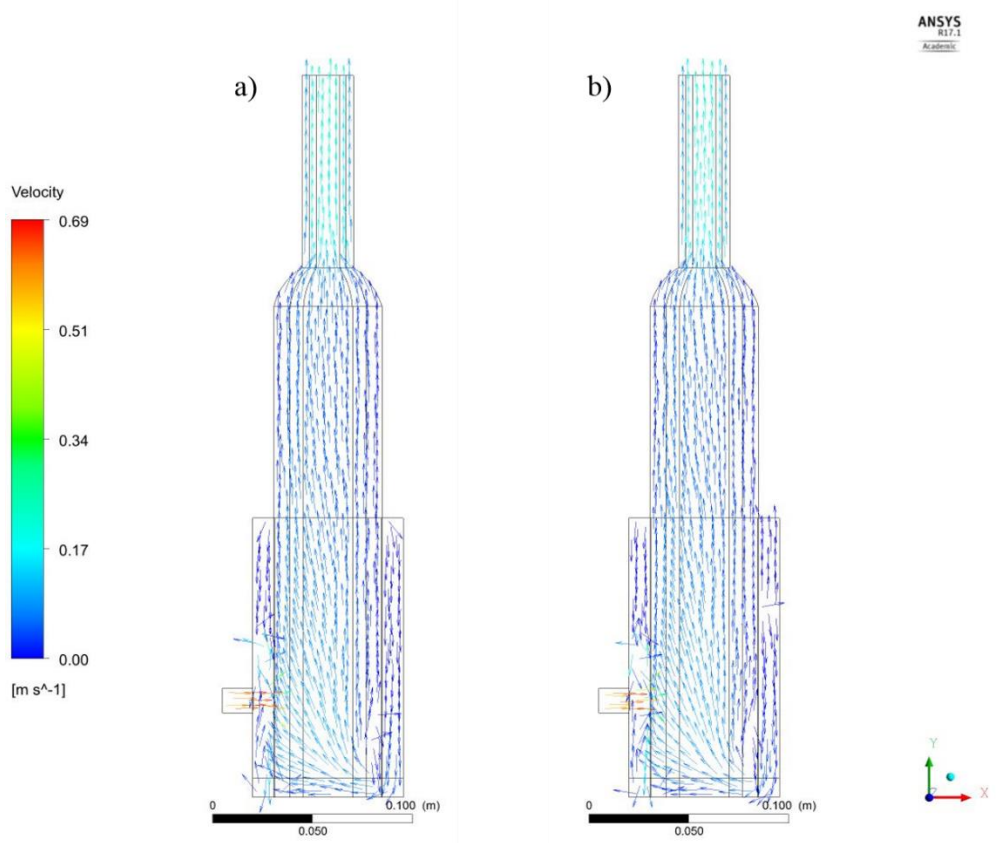


Figure IV-4. Vecteurs de vitesse dans le plan de symétrie XY présentés pour les deux maillages, a) maille 0,35 mm et b) maille 0,5 mm.

Les Figure IV-2, Figure IV-3 et les vecteurs de vitesse (Figure IV-4), ne montrent pas de différences apparentes entre les champs de vitesse obtenus avec les deux maillages. Les champs de vecteurs vitesse mettent en évidence que le gaz, qui pénètre par la gauche dans l'espace entre le réservoir et l'ampoule « guide », contourne l'ampoule du fait de son inertie et atteint le côté droit du dispositif, descend, et alimente de façon privilégiée l'ampoule guide par le côté droit. Du fait de la déviation imposée par l'ampoule guide et de l'inertie du gaz, celui-ci est dévié alors vers le côté gauche de l'ampoule guide, expliquant la dissymétrie observée. Pour quantifier d'éventuelles différences, les profils de la norme de la vitesse ont été tracés sur une ligne dirigée suivant l'axe x et située à y = 100 mm (qui correspond aux contours observés à la Figure IV-2), ainsi qu'aux positions de mesure par ombroscopie, P1 à y = 155 mm et P2 à y = 365 mm mesurées depuis la surface du liquide et schématisés dans la Figure IV-5. Les profils de vitesse sont présentés sur la Figure IV-6.

BY-NC-ND

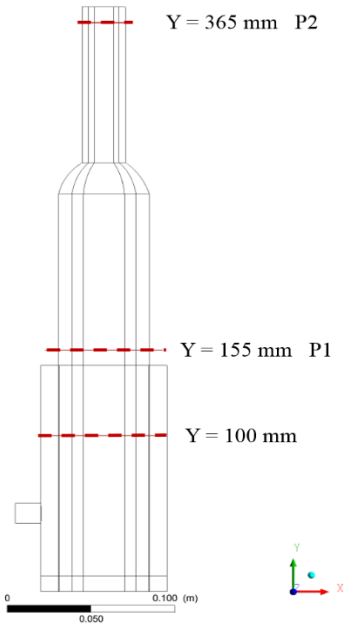


Figure IV-5. Schéma des positions des lignes sur lesquelles les profils de vitesse sont tracés.

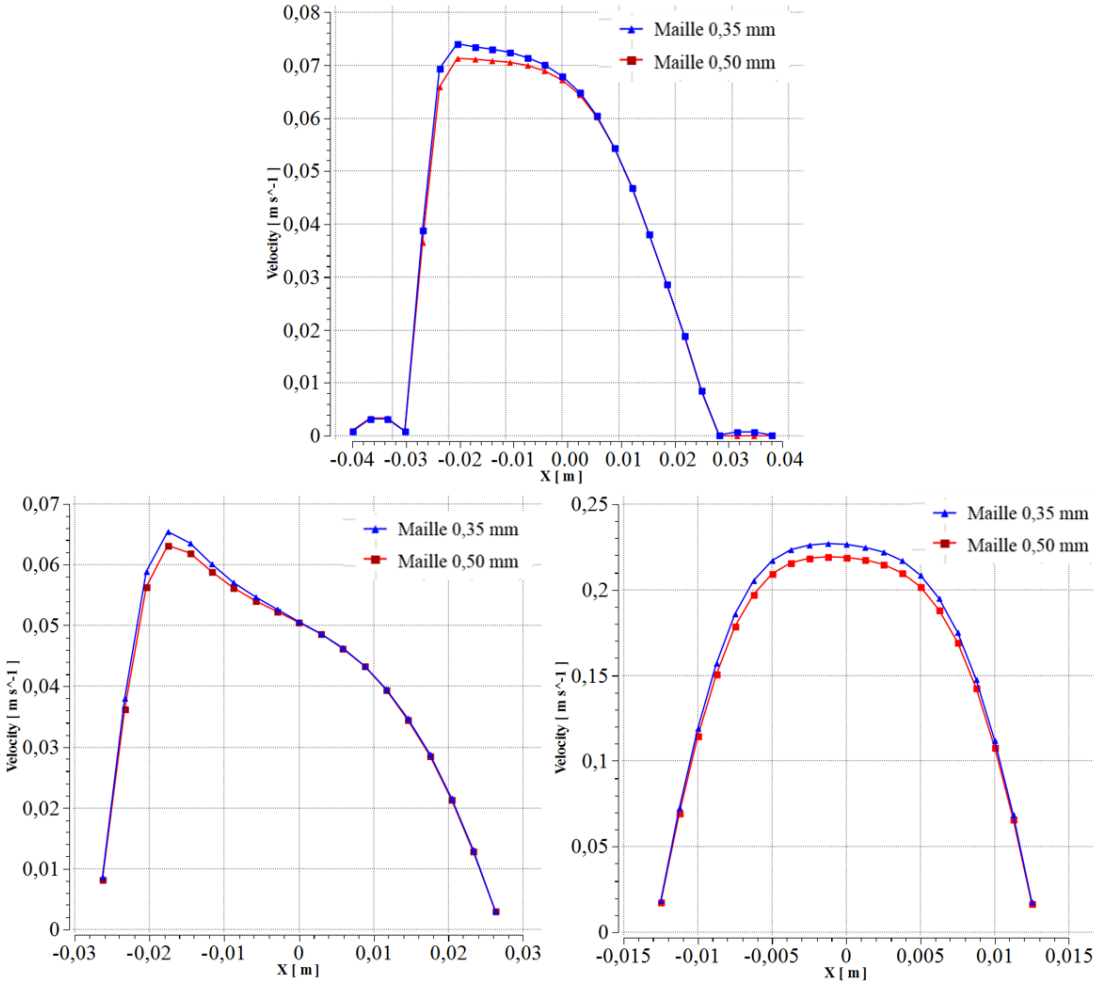


Figure IV-6. Profils de la norme de la vitesse obtenus à : a) Y = 100 mm, b) Y = 155 mm et c) Y = 365 mm, pour les deux maillages utilisés.

BY-NC-ND

Les profils de vitesse montrent que la vitesse maximale du gaz ne dépasse pas 0,075 m. s^{-1} dans l'ampoule guide et une très légère différence liée à la finesse du maillage est mise en évidence mais qui reste de l'ordre de 0,002 $m.s^{-1}$ soit 0,03 %. Cet écart diminue à 0,001 $m.s^{-1}$ (soit 0,01 %) lorsque la vitesse du gaz augmente dans le tube de section rétrécie. La comparaison des profils en Y = 100, 155 et 365 mm montre que la dissymétrie liée à la position de l'entrée de gaz porteur est très marquée pour les deux premières positions et s'estompe dès que l'écoulement s'accélère dans le conduit de section réduite pour atteindre 0,23 $m.s^{-1}$.

Les lignes de courant générées à partir de la section d'entrée du gaz porteur ont été simulées pour les deux maillages, et présentées coloriées selon le temps de séjour du gaz dans le dispositif. Elles sont montrées sur la Figure IV-7 et illustrent bien le trajet du gaz décrit précédemment.

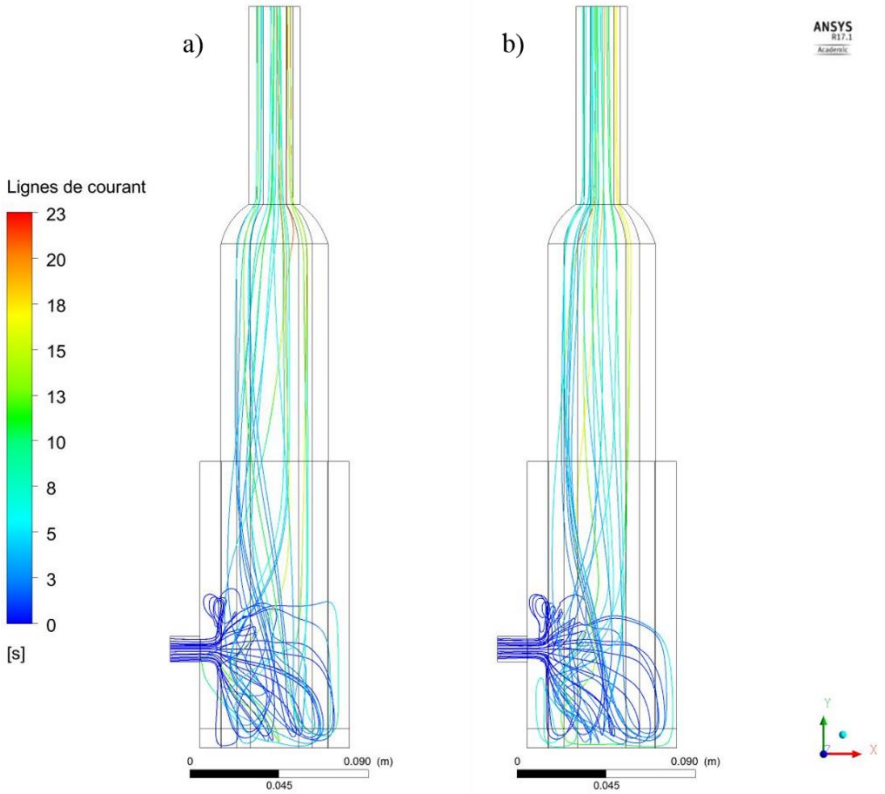


Figure IV-7. Lignes de courant, représentes depuis l'entrée du gaz et coloriées par le temps de séjour des particules fluides pour les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm.

La disposition des lignes de courant est similaire pour les deux maillages et le temps de séjour maximum observé correspond à 23 secondes quel que soit le maillage utilisé pour le calcul de l'écoulement. Il est à noter que, comme observé sur les champs des vecteurs de vitesse, le fluide contourne l'ampoule « guide » par sa périphérie extérieure et revient du côté de la section d'injection lorsqu'il rentre dans la zone interne de l'ampoule.

BY-NC-ND

Les lignes de courant générées cette fois à partir de la surface du fond du domaine (surface du liquide) et coloriées selon le temps de séjour du gaz sont présentées dans la Figure IV-8.

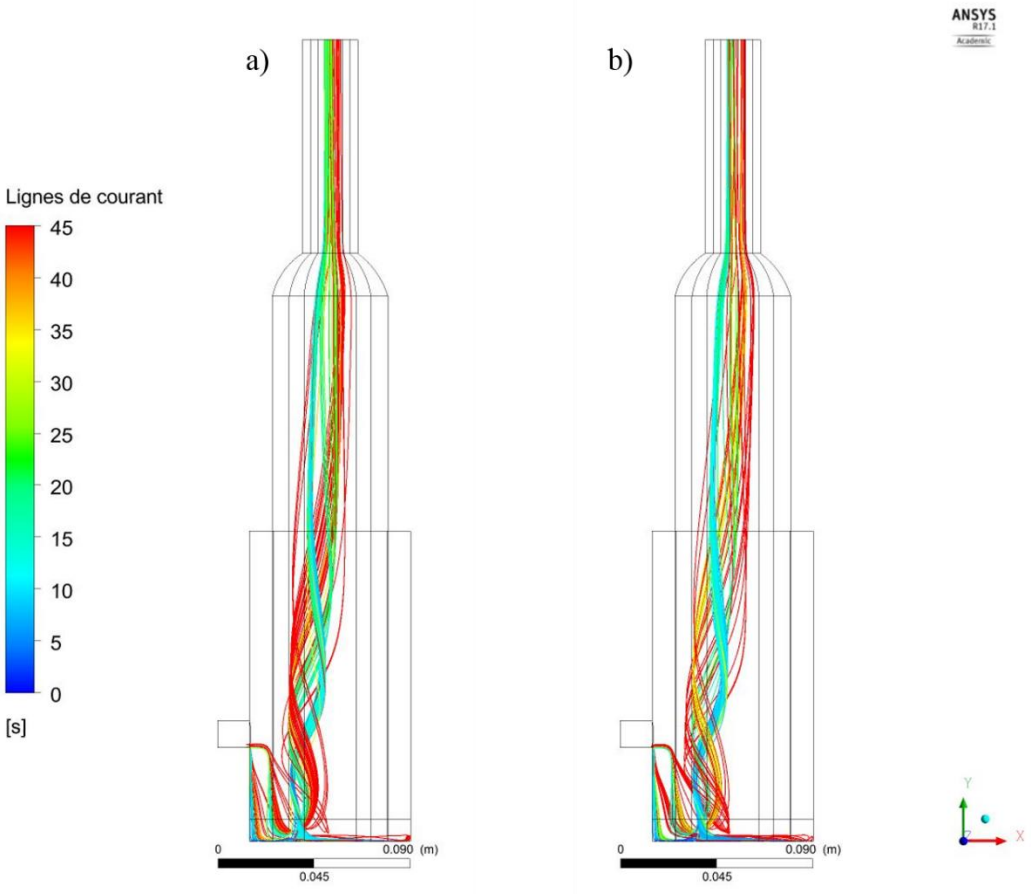


Figure IV-8. Lignes de courant représentées à partir de la surface du fond du domaine, coloriées par temps de séjour des particules fluides pour les deux maillages, a) maille de 0,35 mm et b) maille de 0,5 mm.

Ces lignes permettent d'estimer le parcours qui sera réalisé par les gouttelettes une fois injectées. Le temps de séjour du gaz est plus important (parfois le double) lorsque les lignes de courant sont simulées depuis la surface du liquide (Figure IV-7) que lors du tracé partant de l'entrée du gaz porteur (Figure IV-8). Ce phénomène pourrait provenir de : (i) la couche limite liée à la paroi inférieure et (ii) des recirculations du fluide liées à la dissymétrie de son injection dans l'ampoule guide. Il existe des différences entre les distributions spatiales et le temps de séjour du gaz représenté par ces lignes de courant pour les deux maillages mais elles restent limitées et montrent toujours que les lignes de courant sont détournées vers la partie gauche du dispositif, ce qui sera sans doute aussi le cas pour les gouttes. Ces observations motivent par la suite l'injection des gouttes 10 mm au-dessus de la surface du liquide et non pas au niveau de la paroi inférieure, de manière à ce que les gouttes ne soient pas piégées par la couche limite dynamique gazeuse qi s'y développe.

BY-NC-ND

En conclusion, compte tenu de la faible différence de comportement de l'écoulement obtenu pour les deux maillages différents, on peut conclure que la solution du calcul n'est pas dépendante de la taille des mailles pour les valeurs testées. Ainsi, dans l'objectif de diminuer le nombre de mailles et en conséquence le temps de calcul, le maillage de 0,5 mm de taille d'élément moyenne a été adopté par la suite.

D'autre part, il a été observé une dissymétrie des profils de vitesse créée par le fait que le gaz porteur est introduit d'un seul côté du dispositif. L'amélioration de la géométrie du générateur d'aérosol, notamment en termes de mode d'injection du gaz porteur, peut être envisagée. Par exemple, réaliser l'injection du gaz sous la forme d'une couronne par l'intermédiaire d'une fente située au bas du cylindre permettrait de rendre l'écoulement plus axisymétrique en évitant probablement des recirculations du fluide. L'obtention d'un écoulement plus uniforme devrait alors permettre un transport plus régulier des gouttelettes qui seront formées dans le dispositif.

IV.2. Simulation numérique de la phase dispersée

L'introduction de la phase dispersée dans l'écoulement a été réalisée à partir de l'injection de gouttes d'éthanol déjà formées compte tenu de la complexité de la modélisation des mécanismes de formation de gouttelettes à partir d'un volume de liquide. Pour injecter les gouttelettes, deux distributions en taille ont été utilisées. La première, une distribution bimodale obtenue à partir des résultats expérimentaux par ombroscopie en position P1, puis une deuxième correspondant à une distribution monodisperse. Les paramètres qui peuvent être à l'origine des différences observées entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus lors de la réalisation du modèle, sont présentés dans ce paragraphe. Ensuite, l'évaluation des phénomènes responsables des évolutions des distributions en taille des gouttes a été réalisée. Pour cette partie la distribution bimodale injectée légèrement en dessous de la position P1 a été utilisée et ceci permet d'observer l'évolution des distributions en prenant en compte les effets de l'évaporation, la coalescence entre gouttes et les effets des parois (rebond et élimination) séparément. Enfin, pour reconstruire la distribution en taille des gouttes au point de formation de l'aérosol, l'injection des différentes distributions a été entreprise pour suivre leur évolution et la comparer aux résultats expérimentaux.

IV.2.1. Description de l'injection des gouttes

Dans la mesure où l'injection doit pouvoir représenter deux tailles de gouttes simultanément et dans des proportions bien définies, elle ne peut être réalisée que par lecture d'un fichier contenant la position, la vitesse, le diamètre des gouttes, leur température et le débit massique de liquide à injecter à chaque point d'injection. Le débit de liquide total considéré correspond à l'expérience (1 $mL.min^{-1}$). Les gouttes sont injectées à température ambiante (298 K) et leur vitesse initiale est

BY-NC-ND

définie comme égale à la vitesse de l'écoulement à l'aide d'une fonction utilisateur (UDF, User Defined Function). Ce dernier paramètre a été choisi pour deux raisons : (i) la vitesse des gouttes éjectées de la surface liquide par le dispositif de nébulisation est inconnue et (ii) compte tenu de la faible taille des gouttes (diamètre moyen inférieur à 10 µm) et donc de leur faible inertie, celles-ci vont rapidement s'adapter à la vitesse du gaz.

Deux types d'injection ont été réalisés :

- ✓ A partir du plan x-z situé à l'ordonnée y = 145 mm : afin étudier l'évolution des distributions et de les comparer à celles mesurées lors des essais d'ombroscopie aux positions P1, P2 et P3, l'injection de la phase dispersée a eu lieu à 10 mm plus bas que la position du plan P1 (correspondant au point de mesure le plus proche de la surface du liquide). La distribution réalisée correspond à une distribution de deux diamètres de gouttes différents appelée injection bimodale et obtenue par traitement des distributions expérimentales. Afin de fixer une proportion à chacune des deux populations, la distribution en taille des gouttes d'éthanol obtenue expérimentalement en position P1 a été utilisée. Elle est rappelée dans la Figure IV-9.

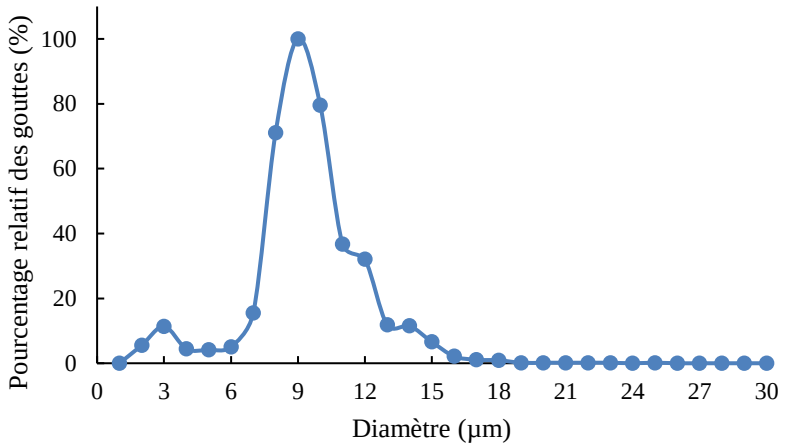


Figure IV-9. Distribution en taille des gouttes obtenues expérimentalement pour l'éthanol en position 1 (y = 155 mm).

L'objectif est de modéliser ces deux populations de diamètres moyens 3 et 9 µm par une injection de gouttes de 3 µm simultanée à une injection de gouttes de 9 µm dans des proportions représentatives de l'expérience (Figure IV-9) et ce, pour simplifier l'interprétation des résultats de simulation à venir. L'intégration du pourcentage relatif de gouttes représentant les deux populations de gouttes, celles centrées autour de 3 µm puis celles centrées autour de 9 µm, a été réalisée. Le point de coupure entre les deux populations correspond à 5 µm. Ainsi, toutes les gouttes entre 1 et

BY-NC-ND

5 µm ont été comptées pour la première distribution et celles entre 6 et 25 µm sont considérées comme appartenant à la deuxième population. Le pourcentage en nombre de chaque population (représentée par son diamètre moyen) a été déterminé. La population de petites gouttes représente 6,4 % (en nombre) de la distribution et les plus grandes gouttes représentent 93,6 %. Les points d'injection sont repartis sur toute la section de l'ampoule guide, qui correspond au plan d'injection (une surface de 47,5 mm de diamètre) et les points sont espacés de 1,25 mm pour un total de 660 points dont un sur deux appartient à l'une des populations. Ainsi, pour respecter le débit total de liquide, la pondération a été faite à partir du pourcentage de chaque population et il est ensuite divisé par 330 points dans chaque cas (les petites gouttes correspondent à $5{,}54.10^{-8}$ kg.s^{-1} et les grandes gouttes à $6{,}52.10^{-6}$ kg.s^{-1}). Le schéma dans la Figure IV-10 montre la répartition de l'injection.

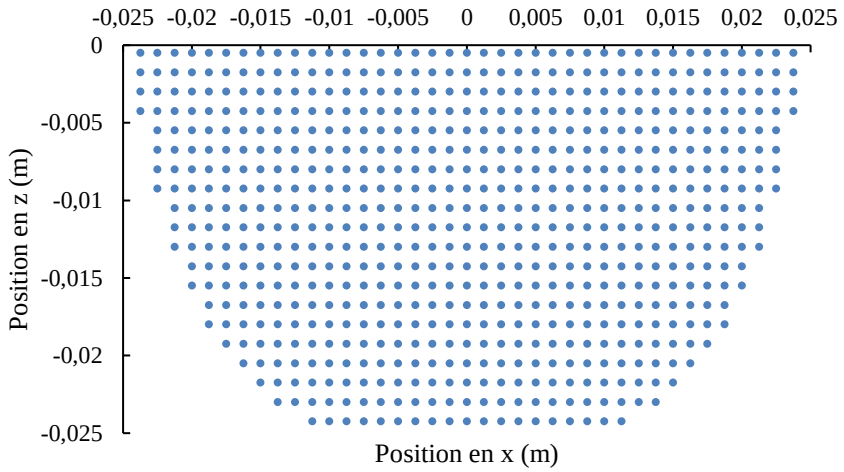


Figure IV-10. Répartition des points d'injection dans le plan x-z situé en y = 145 mm.

- ✓ <u>A partir du plan x-z situé à l'ordonnée y = 10 mm</u> : afin de reconstruire la distribution initiale des gouttes qui n'a pas pu être mesurée expérimentalement, deux injections différentes (injection des gouttes de distribution monodisperse et injection d'une distribution bimodale) ont été réalisées légèrement au-dessus de la surface du liquide où la formation de l'aérosol a lieu. Cette position a été choisie afin d'éviter que les gouttes « stagnent » au niveau de la surface du liquide du fait de la couche-limite dynamique du gaz qui s'y développe. A cette position, en prenant en compte que la formation d'aérosol est produite à partir d'une fontaine formée en surface du liquide mais ne couvrant pas toute la surface (diamètre du réservoir), les points d'injection ont été circonscrits à une surface de 25 mm de diamètre. Pour l'injection bimodale, les deux diamètres ont été répartis équitablement sur un total de 330 points espacés de 0,6 mm (points bleus et rouges Figure IV-11). Le débit de liquide

BY-NC-ND

correspondant à chacun des diamètres est calculé à partir des pourcentages de chaque population (3 et 9 µm) comme dans le cas précédent, puis divisé par 165. Dans le cas de la distribution monodisperse, l'injection est réalisée à partir des 330 points.

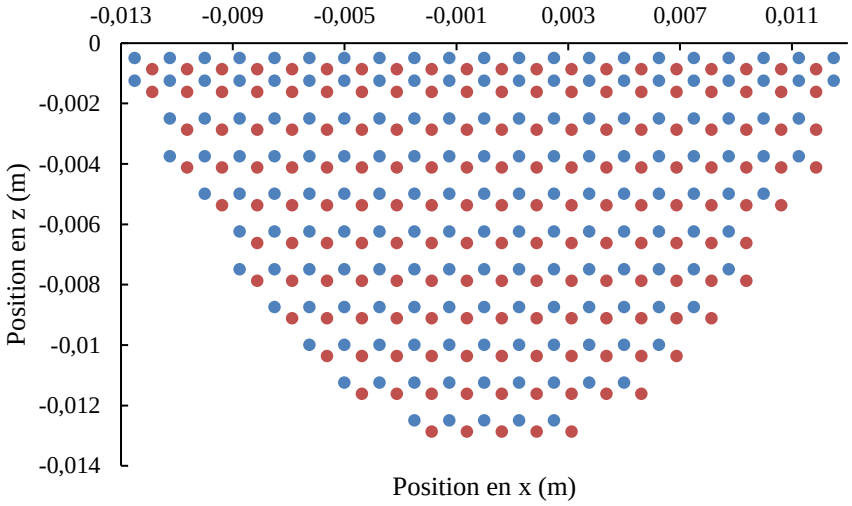


Figure IV-11. Schéma de la répartition des points d'injection dans le plan x-z en y = 10 mm.

IV.2.2. Identification des différences entre les résultats numériques et expérimentaux

Lors de la mise en œuvre des simulations de la phase dispersée, certaines hypothèses sont émises, principalement en raison de l'absence de données sur la distribution en taille des gouttes à la surface du liquide. Dans cet ordre d'idées, il est important lors de l'interprétation et de la comparaison des résultats simulations/expérience de garder à l'esprit quelques aspects qui diffèrent entre les mesures expérimentales et la manière dont est réalisée l'injection et l'interprétation des données.

✓ En ce qui concerne le dispositif de mesure par ombroscopie :

- L'utilisation de la fente, pour limiter le bruit de fond dans les images, peut être légèrement intrusive et perturber l'écoulement du gaz et le transport des gouttes ;
- Dans la configuration normale du dispositif, la formation de gouttes et leur transport ont lieu dans un système fermé. Dans le cas des essais d'ombroscopie, les mesures sont faites au niveau des surfaces ouvertes, en l'absence de la partie aval du dispositif ; cet aspect peut produire des perturbations de l'écoulement qui n'ont pas forcément lieu lors du déroulement des synthèses ;
- La résolution de la mesure ne permet pas la détection des particules au-dessous de 1,2 µm ;

BY-NC-ND

- Les mesures sont réalisées dans un volume très restreint (0,6 x 0,45 x 0,3 mm^3) et sont donc très locales, et la quantité de gouttes détectées est limitée. Alors que la répartition réelle des gouttes n'est pas forcément homogène dans tout le plan de mesure ;

✓ En ce qui concerne l'injection des gouttes simulées :

- Lors de l'injection bimodale légèrement en dessous du plan P1 (y = 145 mm), l'injection des gouttes simulées est réalisée de façon identique sur toute la section du tube à partir de ces mesures locales. Certes, le fait que le traitement des images soit réalisé à plusieurs reprises et sur une quantité importante d'images permet d'obtenir des résultats représentatifs. Néanmoins quand l'injection de la phase dispersée est réalisée dans le modèle, la quantité des gouttes suivies et traitées dans chaque position de mesure est beaucoup plus importante. L'aspect quantitatif des distributions obtenues n'est pas donc comparable étant déterminé à partir des mesures expérimentales locales ;
- Lors de l'injection bimodale légèrement en dessous du plan P1, l'injection des gouttes simulées est représentée par deux populations de tailles uniques et dont les proportions sont liées aux distributions expérimentales dans le plan P1. Ainsi une répartition bimodale qui s'étend entre 1 et 25 µm avec les diamètres moyens de chaque population à 3 et 9 µm respectivement, est traduite en une population double formée de gouttes de deux tailles uniques, 3 et 9 µm, pour faciliter l'interprétation des résultats. La distribution qui était à la base continue est alors discrétisée ;
- Dans le même ordre d'idée, les gouttes sont injectées à des points précis, discrets.

IV.2.3. Critère de convergence des calculs

Le transport des gouttes est un processus long, plus encore que l'écoulement du gaz porteur et qui peut être affecté par l'apparition de zones de recirculation du gaz liées à la présence de gouttes (couplage retour gouttes → gaz). Ces zones de recirculation, qui comme observées précédemment existent déjà dans l'écoulement gazeux seul, vont alors allonger le temps de séjour des gouttes dans le dispositif. Afin d'assurer un régime stationnaire dans le calcul pour les phases continue et dispersée, le calcul est réalisé jusqu'à ce que le taux de vapeur d'éthanol en sortie du domaine et le flux de gouttes dans le dernier plan de mesure (P3) soient stables (environ 20 000 itérations). Le calcul est alors poursuivi comme une suite de calculs sur un nombre d'itérations suffisant (1 000 itérations) pour obtenir une statistique par plan sur un nombre conséquent de gouttes (de l'ordre de 10^8) afin de construire la distribution en taille.

BY-NC-ND

IV.2.4. Etude des phénomènes responsables de l'évolution des distributions en taille des gouttes. Validation du modèle

L'injection de la phase dispersée (plan x-z situé à l'ordonnée y = 145 mm) légèrement en amont du premier plan de mesure, avec une distribution bimodale représentative de celle mesurée par l'expérience va permettre : (i) d'étudier l'influence des différents phénomènes physiques et hydrodynamiques supposés impliqués lors du transport des gouttes vers l'aval du dispositif, sur la distribution en taille et le nombre de gouttes et, (ii) par comparaison avec les mesures dans les plans (P1, P2, et P3), de valider le modèle de la phase dispersée. Ici, l'effet de l'évaporation des gouttes, de leur interaction hydrodynamique avec les parois et de leur coalescence est évalué séparément.

IV.2.4.1. Effet de l'évaporation des gouttes sur leur distribution en taille

Dans ce premier cas, seule l'évaporation des gouttes est prise en compte. Une condition de rebond élastique aux parois (type « reflect ») permet de maintenir les gouttes à l'intérieur du domaine. Celles-ci ne peuvent disparaître que par évaporation complète ou lorsqu'elles ont subi le nombre d'itérations temporelles maximum spécifié (10 000). La coalescence entre gouttes n'est pas prise en compte.

Comme dans tous les cas qui suivent, le nombre de gouttes dans chaque plan de mesure est comptabilisé lors du croisement de leur trajectoire avec ces plans, et permet d'obtenir les distributions en taille des gouttes. Le Tableau IV-1 présente le nombre total de gouttes passées dans chaque plan (P1, P2 et P3) et leur pourcentage par rapport au plan P1. Pour évaluer l'évolution des deux populations séparément, le nombre de gouttes de chaque population (les petites gouttes distribuées autour de 3 µm et les grosses gouttes distribuées autour de 9 µm) et leur pourcentage par rapport au premier plan de mesure (quantité totale de gouttes) sont montrés. Le nombre de gouttes des deux populations est calculé par intégration du nombre des gouttes entre 1 et 5 µm pour les petites (population de 3 µm) et de 5 µm jusqu'au diamètre maximal pour les plus grosses (population de 9 µm).

Tableau IV-1. Evolution du nombre de gouttes total et pour chaque population par plan de mesure, lors de l'évaporation des gouttes.

	Nombre (Nb) de gouttes total	**% de gouttes** (par rapport à P1 total)	**Nb de gouttes centrées sur 3 µm**	**Nb de gouttes centrées sur 9 µm**	**% de gouttes 3 µm** (par rapport à P1 total)	**% de gouttes 9 µm** (par rapport à P1 total)
P1	391 927 381	100	26 262 150	365 665231	7	93
P2	207 959 054	53	15 954800	192 004 254	4	49
P3	204 962 662	52	16 635 236	188 327 427	4	48

BY-NC-ND

Entre P1 et P2, le rétrécissement du tube du dispositif (diminution de la moitié de la section) entraîne la perte d'environ 47 % du nombre total de gouttes suivies depuis le plan P1, et le changement de direction du flux, au niveau du coude vers la zone réactionnelle, entraîne une perte supplémentaire de 1 %. La perte de gouttes est légèrement plus importante pour la population de gouttes de grande taille (1-49/93 = 48 %) en comparaison avec celle pour les petites gouttes (1-4/7 = 43 %), population qui, de plus, ne représente initialement que 7 % de la population totale.

Pour évaluer l'évolution des gouttes dans le dispositif, les distributions en taille des gouttes dans chaque plan ont été tracées et sont présentées à la Figure IV-12.

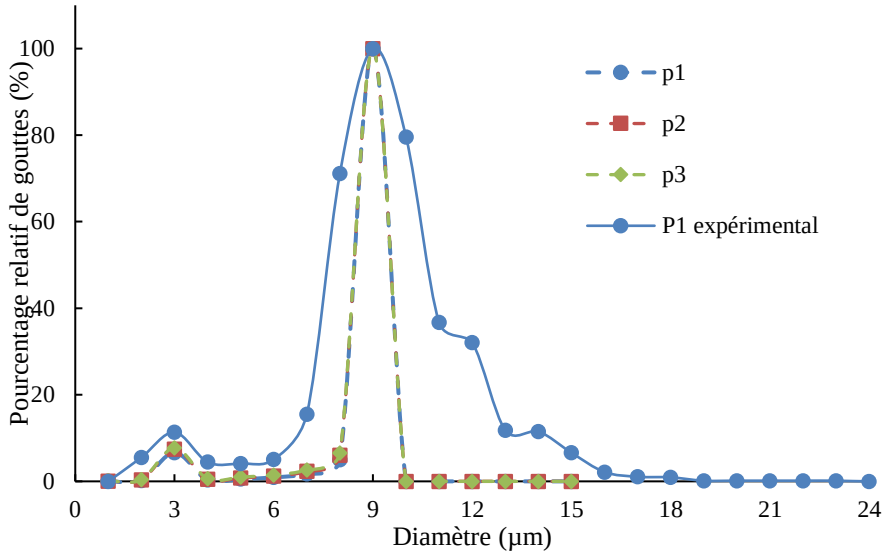


Figure IV-12. Evolution des distributions en taille des gouttes, obtenues par simulation, pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1.

Les distributions en taille des gouttes sont représentées en pourcentage relatif du nombre de gouttes en fonction de leur diamètre, par réalisation de moyennes sur des intervalles de 1 µm. Le pourcentage relatif de gouttes est utilisé pour obtenir des distributions normalisées, comme lors des mesures par ombroscopie. Il est déterminé en divisant le nombre de gouttes correspondant à chaque intervalle de diamètre par le nombre de gouttes le plus important qui est pris comme égal à 100 %.

La taille des gouttes dans les distributions observées varie entre 3 et 9 µm. Aucune évolution significative n'est observée sous l'effet de l'évaporation, si ce n'est une légère augmentation de la quantité de gouttes entre 5 et 8 µm. Cette évolution est observée dès la position P1 pourtant située seulement 10 mm en aval du plan d'injection et l'augmentation est presque imperceptible dans les plans situés plus loin (P2 et P3).

L'évolution de la distribution est donc observée uniquement du côté des gouttes de plus grande taille (taille initiale centrée sur 9 µm) par un élargissement de la distribution entre 5 et 8 µm.

BY-NC-ND

Le taux de vapeur d'éthanol dans ces conditions de calcul, atteint 2,6 %. L'évaporation se traduirait donc par une perte pure et simple d'une partie de la population des gouttes de petite taille (43 %) et par un décalage de la population des plus grosses gouttes vers des diamètres plus faibles, accompagné d'une perte de gouttes. Comme le montre la Figure IV-13, qui présente les champs de vecteurs dans le plan de symétrie (XY) et au niveau du plan P1 (sans et avec gouttes), la recirculation du gaz, notamment en amont et en aval du plan P1, accentuée par le couplage retour lié à la phase dispersée, pourrait expliquer la perte de gouttes importante entre le plan P1 et P2 ainsi que l'évolution rapide de la distribution en taille entre le plan d'injection (P inj, y = 145 mm) et le plan P1 (y = 155 mm).

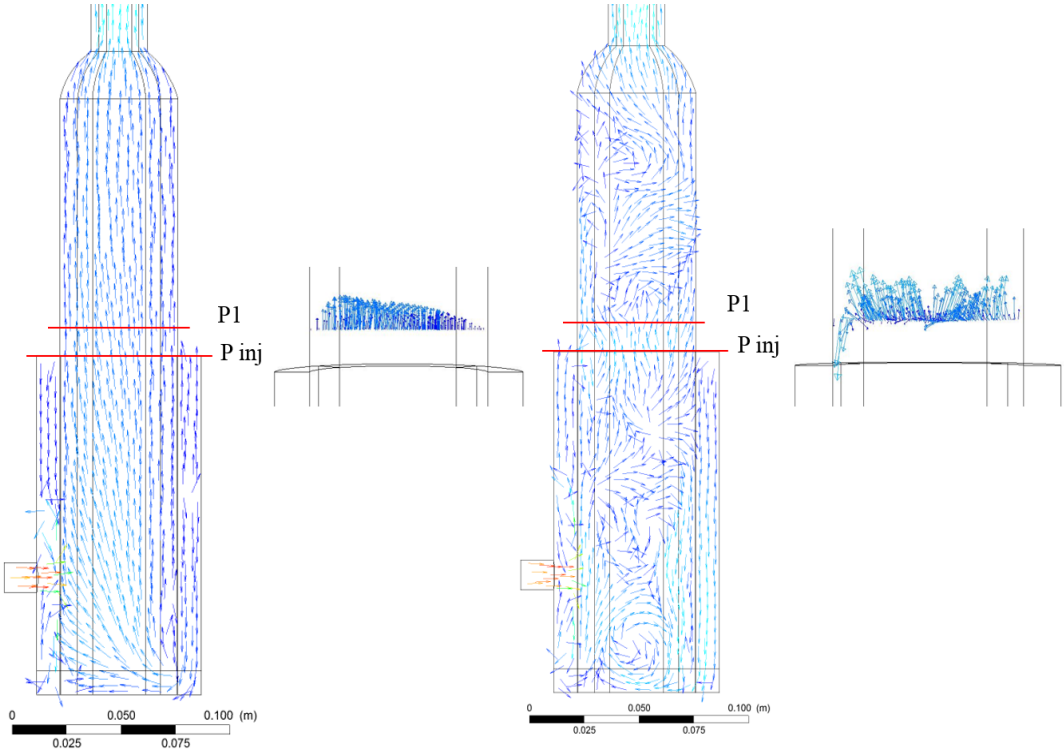


Figure IV-13. Vecteurs vitesse du gaz sur la surface de symétrie (plan XY) et dans le plan P1.Pour l'écoulement seul et avec la phase dispersée, où seule l'évaporation est prise en compte.

En effet, les particules qui auraient séjourné trop longtemps dans l'écoulement du fait de ces recirculations seraient supprimées du domaine de calcul à l'issue d'un nombre d'itérations temporelles maximum fixé par l'utilisateur (ici 10 000). Pour vérifier cette hypothèse, ce cas de simulation a été repris avec un nombre d'itérations temporelles maximum 5 fois plus important, et la perte de gouttes est toujours aussi importante. D'autre part, considérant la possibilité que les gouttes redescendent vers la surface du liquide pour être éliminées du fait de la condition d'interaction de type « escape » utilisée pour cette simulation, cette condition a été changée par un rebond élastique « reflect » de façon à ce qu'elles restent dans le domaine de calcul. Aucun

BY-NC-ND

changement du pourcentage de perte de gouttes n'a été observé. Ainsi, la diminution du nombre de gouttes entre les plans P1 et P2 est produite par l'évaporation intégrale d'environ 40 à 50 % des gouttelettes, et affecte plus la population de grande taille, probablement du fait de leur séjour plus long dans le dispositif.

Les résultats des simulations prenant en compte uniquement l'effet de l'évaporation sur la distribution en taille des gouttes montrent donc un effet relativement faible de ce phénomène sur l'allure des distributions en taille au niveau des différents plans de mesure, mais une évaporation intégrale d'une partie importante des gouttes. Dans le paragraphe suivant, l'interaction des gouttes avec les parois en plus de leur évaporation est évaluée.

IV.2.4.2. Effet des interactions gouttes/parois sur la distribution en taille des gouttes

Dans ce deuxième cas, le phénomène d'évaporation est pris en compte mais les gouttes qui rentrent en contact avec une paroi vont être supprimées du domaine (condition de type « escape »). La coalescence des gouttes n'est pas encore prise en compte. De manière similaire aux résultats du paragraphe précédent, le nombre total de gouttes par plan de mesure est présenté dans le Tableau IV-2 permettant d'évaluer l'effet de perte de gouttes lors de l'étranglement de la section et du changement de la direction du flux.

Tableau IV-2. Evolution du nombre de gouttes total et par population, par plan de mesure, lors de la prise en compte des interactions avec les parois.

	Nombre (Nb) de gouttes total	**% de gouttes** (par rapport à P1 total)	**Nb de gouttes centrées sur 3 μm**	**Nb de gouttes centrées sur 9 μm**	**% de gouttes 3 μm** (par rapport à P1 total)	**% de gouttes 9 μm** (par rapport à P1 total)
P1	409 581 615	100	30 345 666	379 235 949	7	93
P2	207 880 987	51	16 641 966	191 239 021	4	46
P3	201 434 454	49	16 612 630	184 821 823	4	45

Une perte légèrement plus importante que dans le cas de seule l'évaporation (d'environ 2 à 3 points supérieurs) est observée sur le nombre de gouttes total entre les positions P1 et P2, et 1 % de perte supplémentaire a lieu lors du changement de la direction du flux entre P2 et P3. De plus, cette perte est plus forte pour la population de grandes gouttes (1-46/93 = 51 % en comparaison à 1- 4/7 = 43 % pour les petites gouttes). Cette augmentation du nombre de gouttes perdues au passage du rétrécissement par rapport au cas avec évaporation seule, est donc principalement liée à la condition « escape » correspondant à l'élimination du domaine des gouttes qui rentrent en contact

BY-NC-ND

avec les parois. Cet effet est accentué par la déviation de l'écoulement (causé par le rétrécissement ou le coude du conduit), qui associé à l'inertie plus importante des plus grosses gouttes, favorise l'interaction avec les parois et donc leur élimination du domaine ; et ce d'autant plus qu'elles sont grosses.

L'évolution des distributions en taille des gouttes obtenues lors des calculs dans ces conditions est présentée dans la Figure IV-14.

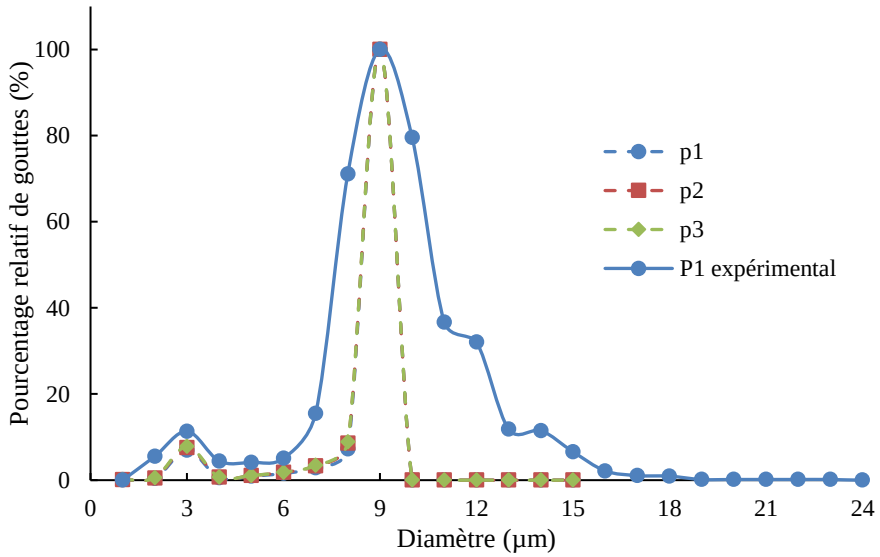


Figure IV-14. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position, obtenues par simulation pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1. Les interactions avec les parois sont prises en compte.

Par rapport aux résultats où seule l'évaporation des gouttes était prise en compte, l'évolution des distributions n'est pas significative. L'apparition des gouttes de tailles autour de 5 à 8 µm est toujours observée et aucune évolution avec la position n'est mise en évidence. Le taux de vapeur d'éthanol en sortie diminue légèrement par rapport au cas avec rebond aux parois (2,4 %). Cette diminution est logique et serait liée à la quantité de gouttelettes qui sortent du domaine et qui ne contribuent donc plus au taux de vapeur générée. Sur l'allure des distributions en taille des gouttes, leur interaction avec les parois du dispositif n'a pas d'influence.

Si la comparaison des deux distributions simulées (évaporation seule et évaporation plus élimination lors d'interactions avec les parois) avec la distribution expérimentale en position P1 est réalisée, il est évident que l'évolution des distributions observée expérimentalement n'est pas uniquement due au phénomène d'évaporation. Dans la distribution expérimentale, une évolution vers de plus grandes tailles est constatée avec une variation entre 2 et 18 µm. Il reste donc à étudier l'effet du phénomène de la coalescence entre gouttelettes et sera présenté au paragraphe suivant.

BY-NC-ND

IV.2.4.3. Effet de la coalescence des gouttes sur leur distribution en taille

Dans cette partie de l'étude, l'ensemble des phénomènes impliqués sont pris en compte : la coalescence des gouttelettes est possible, elles peuvent s'évaporer, et interagir avec les parois en étant éliminées si elles rentrent en contact avec celles-ci (condition « escape »). Ici, comme dans les conditions précédemment testées, le nombre de gouttes total et celui de chaque population, par plan de mesure, est comparé. Les résultats sont montrés au Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Evolution du nombre de gouttes total et par population, par plan de mesure lors de la prise en compte de la coalescence.

	Nombre (Nb) de gouttes total	**% de gouttes** (par rapport à P1 total)	**Nb de gouttes centrées sur 3 μm**	**Nb de gouttes centrées sur 9 μm**	**% de gouttes 3 μm** (par rapport à P1 total)	**% de gouttes 9 μm** (par rapport à P1 total)
P1	150 547 971	100	15 450 165	135 097 806	11	89
P2	66 948 477	45	10 458 094	56 490 383	7	37
P3	61 500 167	41	10 445 927	51 054 241	7	34

Le Tableau IV-3 montre que prendre en compte la coalescence des gouttes conduit à une diminution importante du nombre de gouttes total par rapport aux cas précédents (d'environ 400 millions à 150 millions de gouttes) et ce dès le plan P1, ce qui montre que la coalescence a lieu très rapidement probablement du fait de la forte densité volumique de gouttes associée aux recirculations du gaz dans la zone d'injection. Ces statistiques montrent également une perte de gouttes entre P1 et P2, lors du rétrécissement de la section, d'environ 5 à 8 points plus élevée que dans les cas précédents et qui est plus marquée pour les gouttes de grande taille (59 % de perte de la population) en comparaison aux plus petites (30 % de perte de la population). Par ailleurs, le pourcentage de perte de gouttes entre les positions P2 et P3, lors du changement de la direction du flux, augmente à 4 % supplémentaire par rapport à ce qu'il était dans le cas où la coalescence n'était pas prise en compte (de 1 %). La population de petites gouttes est également légèrement plus importante par rapport aux cas précédents sans coalescence (10 % de la population totale).

Cette perte du nombre de gouttes plus marquée peut être expliquée, d'une part directement par la prise en compte du phénomène de coalescence qui réduit le nombre de gouttes et ce d'autant plus que leur densité volumique est importante, ce qui est le cas pour le rétrécissement de section du conduit et d'autre part, indirectement par le fait que la coalescence conduit à des gouttes de plus grande inertie qui vont être moins « guidées » par l'écoulement et donc plus être plus probablement supprimées du domaine de calcul lors de leur interaction avec les parois.

BY-NC-ND

La Figure IV-15 présente l'évolution des distributions en taille des gouttes pour les trois positions de mesure, obtenues par simulations numériques et comparées à la distribution expérimentale en P1.

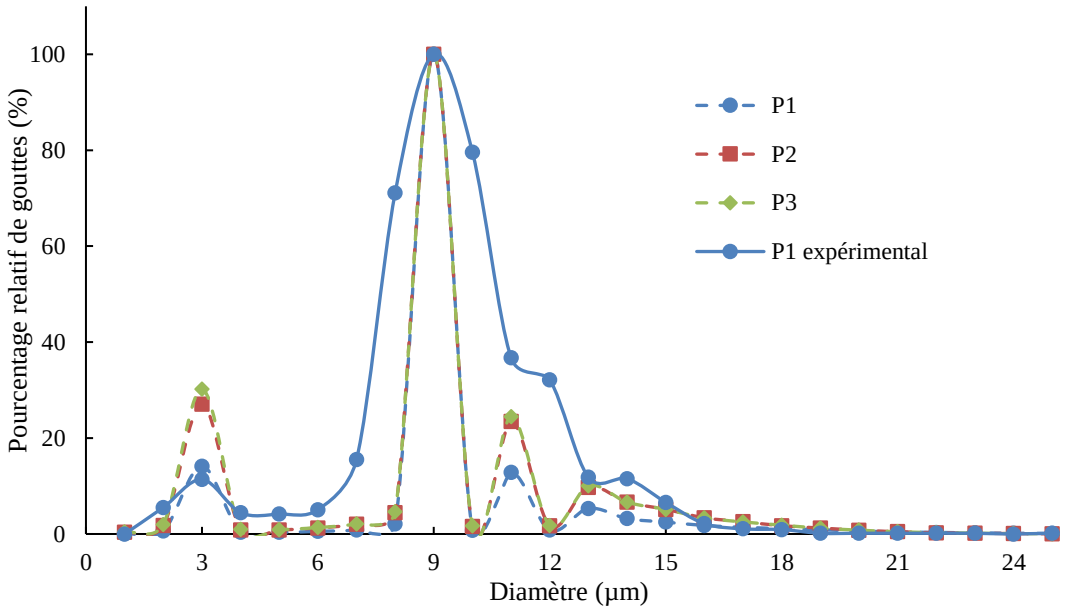


Figure IV-15. Evolution des distributions en taille de gouttes obtenues par simulation pour les différents plans de mesure et comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1. La coalescence est prise en compte.

Les gouttes sont injectées seulement 10 mm en dessous du plan P1 avec des diamètres uniformes de 3 et 9 µm. A la position P1, l'effet de la coalescence est déjà bien marqué, ce phénomène a donc lieu de manière rapide entre le plan d'injection et le plan P1 où il conduit à l'élargissement de la distribution en taille entre 2 et 19 µm.

Le taux de vapeur d'éthanol en sortie de conduite est de 5,3 % en volume soit le double de ceux observés sans coalescence. Il est probable que même si la surface spécifique des gouttes diminue et devrait conduire à une diminution de ce taux, l'augmentation de taille et donc du poids des particules les conduisent à séjourner plus longtemps dans l'écoulement ce qui favoriserait leur évaporation.

Pour la comparaison entre la distribution expérimentale et celle obtenue par simulation, comme discuté lors du début de ce chapitre, des comparaisons quantitatives en terme de nombre de gouttes ne sont pas réalisables puisque : (i) l'injection a été représentée dans la simulation en résumant la distribution expérimentale en P1, issue d'une mesure locale, à deux populations uniques (rendue discrète en diamètre alors qu'était continue auparavant) pour simplification

BY-NC-ND

d'interprétation, (ii) l'échelle d'observation pour les statistiques est l'échelle de la surface du plan dans les simulations et dans le cas des essais d'ombroscopie laser est le volume de mesure, qui est beaucoup plus local. La distribution simulée est donc plus discrète que dans l'expérience. Toutefois, dans les distributions simulées les populations de gouttelettes correspondant à celles retrouvées lors de l'expérience. Un premier pic qui correspond bien évidemment à la population des plus petites gouttes injectées (3 µm) mais sans qu'une réelle évolution de la distribution soit observé depuis le plan d'injection, ensuite l'apparition de gouttes entre 5 et 8 µm, en plus faible quantité que dans l'expérience, mais qui correspondraient à l'évaporation des gouttes les plus grosses (aussi observées dans les Figure IV-12 et Figure IV-14 où seule l'évaporation est considérée). La population de 9 µm reste présente, puis l'apparition d'un pic vers les 11 µm et un autre entre 13 et 16 µm sont observés.

Considérant qu'initialement uniquement des gouttes de 3 et de 9 µm sont introduites dans le domaine, la coalescence dans un premier temps de gouttes de 3 µm ou de 9 µm entre elles et une combinaison d'une goutte de 3 µm avec une de 9 µm serait possible. Ainsi, en respectant la conservation de la masse des deux gouttes qui coalescent le diamètre des nouvelles gouttes peut être estimé :

- la coalescence de deux gouttes de 3 µm donne lieu à la formation d'une goutte de 3,7 µm,
- la coalescence de deux gouttes de 9 µm se traduit en une goutte de 11 µm
- et la coalescence d'une goutte de 3 µm et d'une goutte de 9 µm formerait une goutte de 9,1 µm.

L'obtention de gouttes de 13 µm peut être issue de la coalescence entre gouttes de 11 et 10 µm, et celle de 18 µm (taille maximale observée dans les populations) serait issue de la combinaison de gouttes de 14 µm, elles-mêmes formées à partir de la coalescence de gouttes de 11 µm. Ce scénario permettrait d'imaginer, du fait de la haute densité volumique de l'aérosol, la coalescence rapide entre gouttes de 9 µm, entre elles puis avec celles formées par coalescence se traduisant en l'élargissement rapide de la distribution observée depuis le plan P1.

La Figure IV-16 rappelle l'évolution des distributions en taille des gouttes obtenues expérimentalement pour l'éthanol et la compare avec l'évolution des distributions obtenues par simulation.

BY-NC-ND

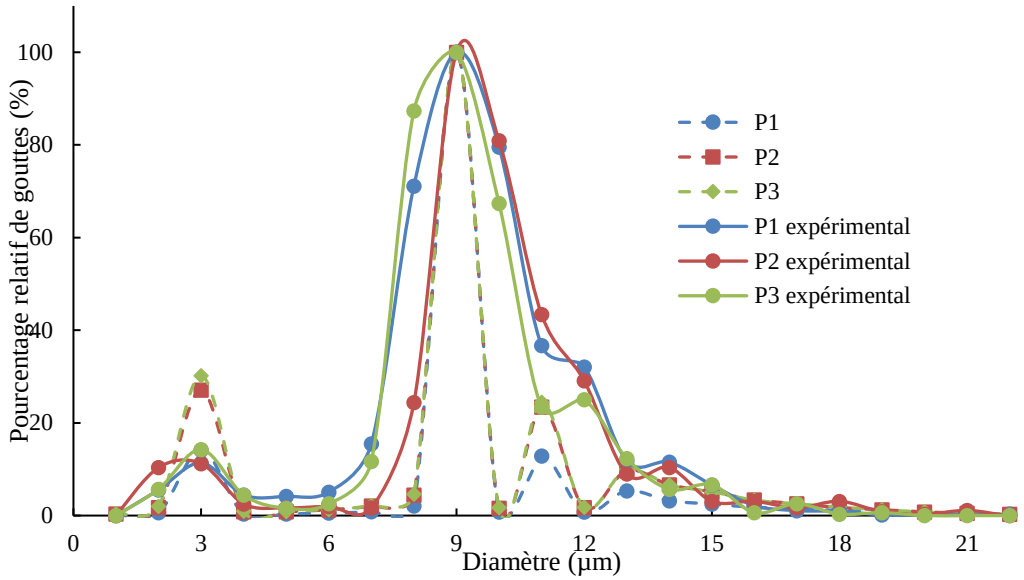


Figure IV-16. Evolution des distributions en taille des gouttes pour l'éthanol, obtenues par simulation en considérant la coalescence et comparées aux distributions expérimentales dans les trois plans de mesure.

Cette figure montre que l'évolution expérimentale de la distribution en taille des gouttes pour l'éthanol évolue peu avec la position de mesure, ce qui correspondrait également à la faible évolution observée par les simulations numériques. La largeur des distributions coïncide et la simulation fait relativement bien ressortir les populations de gouttes prépondérantes observées dans l'expérience.

En résumé, les simulations réalisées en modélisant l'injection d'une double distribution estimée à partir des résultats expérimentaux en position P1, depuis un plan légèrement en aval de ce dernier a permis l'évaluation de l'effet des différents phénomènes supposés à l'origine de l'évolution des distributions en taille des gouttes observée lors de l'expérience mais aussi la validation du modèle numérique. En effet, la distribution simulée montre de manière qualitative les mêmes populations de gouttes dans un domaine de tailles entre 2 et 19 µm, que celles observées dans l'expérience pour l'éthanol (Figure IV-16).

L'évaluation de manière séparée de chacun des phénomènes permet également de conclure que l'interaction avec les parois et l'évaporation seule du liquide conduisent à une évolution de la quantité des gouttes qui sont prises en compte pour la réalisation des distributions mais n'a pas d'influence significative sur l'allure de ces distributions telles qu'elles sont représentées. L'évolution entre P1 et P2 a un effet significatif sur la quantité de gouttes, se traduisant par une perte de l'ordre de 50 % du nombre total de gouttelettes pour n'importe quelle condition étudiée.

Ainsi, considérant que le modèle est valide en prenant en compte aussi bien les phénomènes d'évaporation, que d'adhérence avec les parois (représenté par une suppression du domaine de calcul) et le phénomène de coalescence des gouttes, la suite de ce chapitre présente les simulations

BY-NC-ND

réalisées afin de « reconstruire » la distribution initiale en taille des gouttes, générée à la surface du liquide.

IV.2.5. Reconstruction de la distribution en taille des gouttes sur la surface du liquide

Comme la mesure de la distribution en taille des gouttes à la surface de formation de l'aérosol par ombroscopie n'a pas été possible mais seulement 155 mm en aval (plan P1), le modèle développé précédemment et dont la validité a été vérifiée au paragraphe précédent, va être utilisé pour reconstruire la distribution en taille des gouttes au niveau du plan de leur formation. Pour ce faire, différentes distributions initiales en taille de gouttes (monodisperse et bimodale) vont être injectées dans un plan situé à proximité de la surface du liquide (10 mm au-dessus pour qu'elles ne soient pas piégées par la couche limite gazeuse) et les résultats de leur évolution comparés à l'expérience (P1, P2 et P3). Dans cette partie, l'effet des différents phénomènes sont pris en compte, l'évaporation, la coalescence et l'interaction des gouttes avec les parois.

IV.2.5.1. Injection d'une distribution monodisperse

Dans un premier temps, des gouttes de 3 µm de diamètre ont été injectées suivant la répartition de points d'injection présentée de la Figure IV-11. L'objectif de cette partie consiste à obtenir/retrouver par la simulation de différentes distributions à proximité de la surface du liquide nébulisé, la distribution mesurée dans le plan P1 notamment. Le Tableau IV-4 présente le nombre de gouttes total par plan et les pourcentages correspondants rapporté au nombre de gouttes dans le plan P1.

Tableau IV-4. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection monodisperse de 3 µm.

	Nombre de gouttes	**%**
P1	526 804 891	100
P2	303 688 359	57
P3	296 229 503	56

Ces résultats montrent une perte de 43 % de la population lors du changement de la section du tube puis une perte de 1 % supplémentaire lors du changement de la direction du flux dans le coude du dispositif. Ces ordres de grandeur restent similaires aux résultats pour lesquels l'injection des gouttes est réalisée au plan y = 145 mm. Dans ces conditions de calcul, le taux de vapeur est plus élevé, de l'ordre de 7 %, tendance logique puisque la totalité des gouttes injectées sont de petite taille et donc leur surface spécifique plus importante induit à une évaporation plus importante.

BY-NC-ND

La Figure IV-17 illustre l'évolution des distributions en taille de gouttes dans les différents plans simulées en injectant une distribution monodisperse, et la comparaison avec la distribution expérimentale en P1.

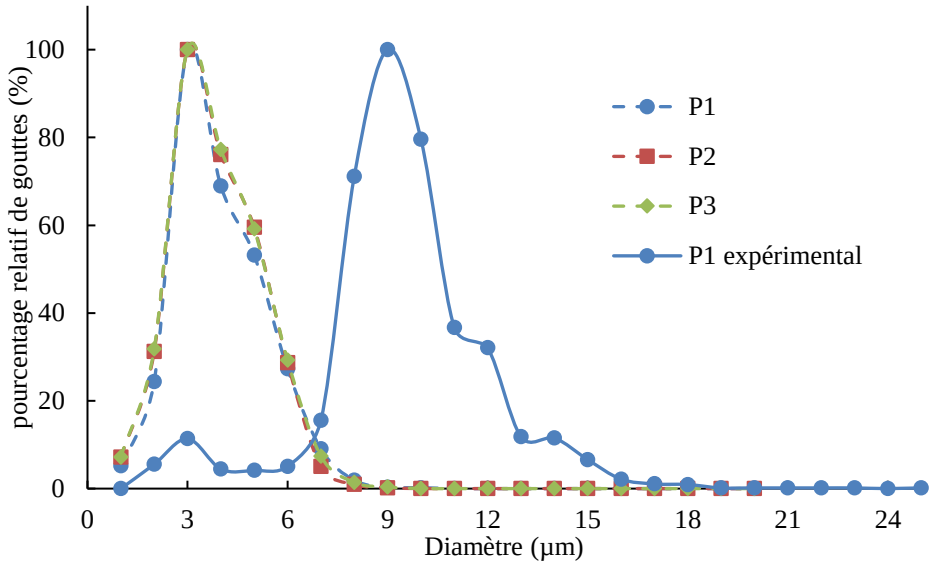


Figure IV-17. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour des gouttes de 3 µm de diamètre, injectées à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience dans le plan P1.

Les distributions simulées et présentées dans la Figure IV-17, montrent un élargissement de la population entre 1 et 8 µm. L'effet de la coalescence et de l'évaporation des gouttes est donc observé et contrairement aux simulations précédentes, l'apparition de gouttes de diamètre inférieur à 3 µm est très nette. Une légère évolution de la distribution a lieu entre P1 et P2 du fait du rétrécissement de la conduite, toujours plus marquée qu'entre P2 et P3. Ce comportement coïncide en partie avec l'évolution des résultats expérimentaux (Figure IV-16) où les différences sont plus évidentes entre P1 et P2, et également avec les résultats présentés précédemment pour toutes les conditions testées. Toutefois, l'évolution vers une distribution bimodale comme celles obtenues par mesure dans le plan P1 n'est pas observée. La distribution reste centrée vers 3 µm. Ainsi, ces résultats permettent de conclure que les gouttes générées à partir des ultrasons ne correspondent pas à la génération de gouttes d'un diamètre unique de 3 µm.

Dans un second temps des gouttes 9 µm de diamètre ont été injectées, pour voir si l'utilisation d'une taille de gouttes plus importante permet l'obtention d'une distribution bimodale par formation de la population de petites gouttelettes par évaporation. Le Tableau IV-5 présente le nombre de gouttes par plan et les pourcentages correspondants rapportés au nombre de gouttes dans le plan P1.

BY-NC-ND

Tableau IV-5. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection de 9 µm.

	Nombre de gouttes	**% total**
P1	54 345 025	100
P2	33 385 663	61
P3	32 212 239	59

Dans ce cas, avec l'injection de gouttes plus grosses le pourcentage de perte de gouttes diminue et est d'environ 40 % lors du changement de la section du tube puis une perte de 2 % supplémentaire lors du changement de la direction du flux dans le coude du dispositif. Le taux de vapeur d'éthanol en sortie diminue, il est d'environ 2,1 %. Les gouttelettes étant plus grosses, leur tendance à l'évaporation est plus faible.

La Figure IV-18 illustre l'évolution simulée dans les différents plans, des distributions en taille de gouttes, et la comparaison avec la distribution expérimentale dans le plan P1.

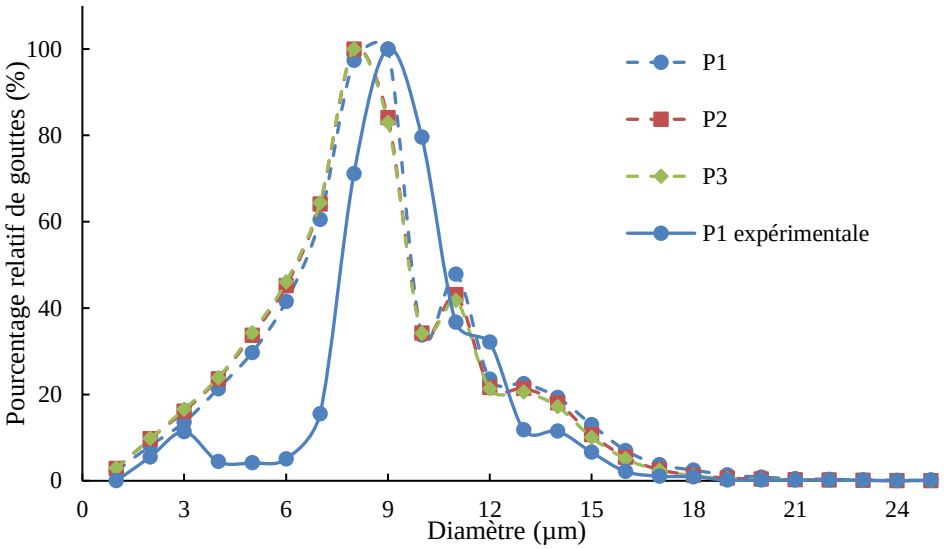


Figure IV-18. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour des gouttes de 9 µm injectées à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience dans le plan P1.

Les distributions présentées à la Figure IV-18, montrent un élargissement de la population simulée entre 1 et 19 µm principalement du fait de la coalescence et de l'évaporation des gouttes. Dans ce cas l'élargissement de la distribution permet également d'obtenir des tailles de gouttes correspondant à la population de petites gouttes observées expérimentalement (3 µm). L'évolution de la distribution entre P1 et P2 du fait du rétrécissement du conduit, est moins marquée que lors de l'injection d'une distribution de gouttes plus petites, mais un décalage du pic de 9 µm vers 8 µm est

BY-NC-ND

observé. Néanmoins, à partir de cette injection, la distribution n'évolue pas vers une distribution bimodale comme obtenue expérimentalement. Ces résultats, en combinaison avec ceux présentés pour l'injection de gouttes de 3 µm, permettent de conclure que la distribution des gouttes générées à partir des ultrasons correspond à une distribution initiale bimodale, similaire à celle déterminée de manière expérimentale dans le plan P1. Par la suite une injection d'une distribution bimodale à 10 mm de la surface du liquide a été entreprise pour vérifier ces observations.

IV.2.5.2. Injection d'une distribution bimodale

Après avoir observé que l'injection de gouttes de distributions monodisperses à la surface de liquide ne permettait pas l'évolution vers une distribution bimodale comme obtenue lors des essais expérimentaux dans le plan P1, l'injection d'une double population de gouttelettes de 3 et 9 µm (dans les proportions de débit de liquide déterminées dans l'étape de validation du modèle, et qui correspondent à 6,4 % pour les petites gouttes et 93,6 % pour les grosses gouttes) a été réalisée.

Tableau IV-6. Evolution du nombre de gouttes par plan de mesure pour l'injection d'une double population.

	Nombre (Nb) de gouttes total	**% de gouttes** (par rapport à P1 total)	**Nb de gouttes centrées sur 3 µm**	**Nb de gouttes centrées sur 9 µm**	**% de gouttes 3 µm** (par rapport à P1 total)	**% de gouttes 9 µm** (par rapport à P1 total)
P1	19 314 920	100	3 630 872	15 684 047	19	81
P2	14 784 228	76	2 771 802	12 012 425	14	62
P3	14 625 016	75	2 930 659	11 694 356	15	60

Le Tableau IV-6, montre que lors de l'injection de gouttes de deux tailles différentes, la perte de gouttes est moins importante que dans le cas de l'injection de gouttes de taille monodisperse. Le pourcentage de perte est d'environ 24 % lors du changement de la section du tube puis une perte de 1 % supplémentaire lors du changement de la direction du flux dans le coude du dispositif. Cette perte est légèrement supérieure pour la population des petites gouttes. D'ailleurs la population des petites gouttes sous ces conditions représente le 19 % du total de la population. Dans ce cas, le taux de vapeur d'éthanol en sortie du dispositif correspond à 3,8 %.

La Figure IV-19 illustre l'évolution, dans les différents plans, des distributions en taille de gouttes simulées, et la comparaison avec la distribution expérimentale en P1.

BY-NC-ND

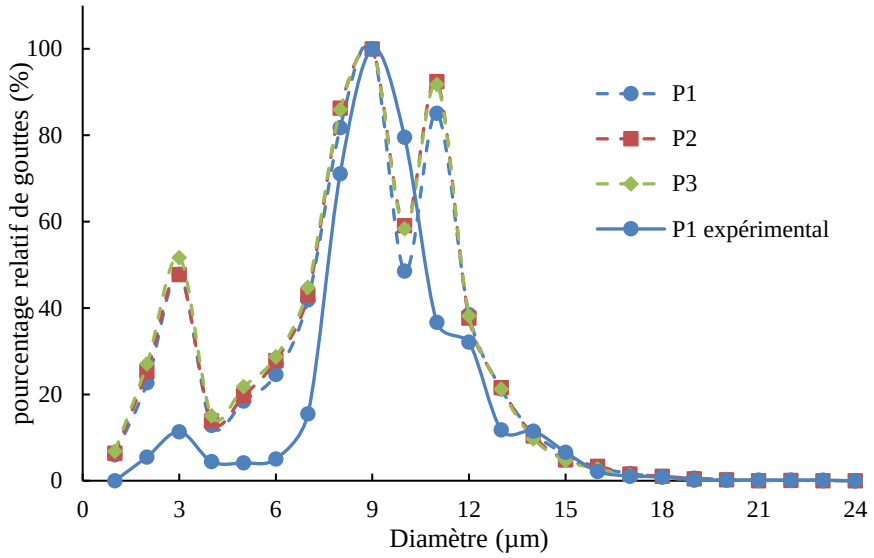


Figure IV-19. Evolution des distributions en taille des gouttes avec la position de mesure simulées pour une double distribution de 3 et 9 µm injectée à 10 mm de la surface du liquide. Comparaison avec l'expérience en position P1.

Les distributions présentées dans la Figure IV-19 montrent des distributions simulées qui s'étendent sur un domaine entre 1 et 19 µm, similaire à la distribution expérimentale. L'effet de la coalescence et de l'évaporation de gouttes conduit à l'apparition de gouttes de plus grande taille et des gouttes avec des diamètres entre 4 et 8 µm. L'évolution de la distribution avec la position n'est pas très marquée. Ces résultats, permettent d'affirmer la formation d'une distribution bimodale, par ultrasons à la surface du liquide. Cette distribution serait composée principalement de deux populations de 3 et 9 µm de diamètre moyen respectivement. En revanche, les proportions des deux populations ne correspondent pas à celles retrouvées lors des essais expérimentaux.

Bilan

Dans ce chapitre, le modèle numérique de l'écoulement a d'abord été mis en place puis exploité. Il a permis de bien appréhender la structure de l'écoulement, le trajet du fluide et son temps de séjour par le tracé des lignes de courant et d'identifier ainsi des zones de recirculation de l'écoulement, notamment au voisinage et légèrement en aval de la surface du liquide nébulisé. Ces dernières peuvent entraver et ralentir le transport des gouttes injectées au sein du dispositif. Une proposition d'injection axisymétrique du gaz porteur sous forme d'une couronne en remplacement de l'injection actuelle par le côté a été avancée et devrait permettre de réduire les zones de recirculation du fluide. Cette proposition devra être validée dans le futur.

Le modèle numérique du comportement de la phase dispersée a ensuite été validé en injectant des gouttes suivant une distribution bimodale représentative des mesures par ombroscopie laser au

BY-NC-ND

niveau du plan P1 puis en comparant les résultats simulés avec les mesures réalisées dans des plans avals. Ces simulations ont en même temps permis d'évaluer séparément l'effet des différents phénomènes supposés impliqués dans l'évolution de la taille des gouttelettes observée lors des essais expérimentaux par ombroscopie l'évaporation des gouttes, coalescence entre gouttes et le type d'interactions goutte-paroi. Lors de l'injection de cette double population de gouttes, les tendances générales montrent une perte d'environ 50 % des gouttes entre les positions P1 et P2 (rétrécissement de la section du conduit) quel que soit le phénomène étudié et qui s'atténue légèrement lors de la prise en compte du phénomène de coalescence. Cette diminution est plus marquée pour la population de gouttes de plus grande taille du fait de leur inertie plus importante qui favorise les collisions avec les parois et entre gouttes. La prise en compte de la coalescence dans les calculs a permis de retrouver la répartition de gouttes entre 2 et 19 µm obtenue par l'expérience : deux populations principales de 3 et 9 µm, puis des gouttes entre 5 et 8 µm, et une quantité non négligeable de gouttes d'entre 11 et 13 µm sont observées. Toutefois, les comparaisons entre les résultats simulés et expérimentaux sont limitées à l'aspect qualitatif des distributions : ceci est lié à l'hypothèse d'une distribution initiale avec de proportions des deux populations correspondantes à celles de la distribution mesurée expérimentalement 155 mm en aval de la surface du liquide. En effet, les proportions réelles initiales des deux populations dans la distribution en taille des gouttes restent inconnues, et leur surestimation (notamment de celle des petites gouttelettes) lors des résultats des simulations est mise en évidence.

Le modèle étant jugé représentatif, la reconstruction de la distribution de gouttes initiale générée par ultrasons a été entreprise puisque celle-ci n'avait pu être mesurée qu'une quinzaine de centimètres en aval de la surface du liquide. Différentes distributions de gouttes ont été injectées au niveau de la surface du liquide et les résultats de simulation comparés aux résultats expérimentaux au niveau du premier plan de mesure situé en aval (P1). L'injection des gouttes de taille monodisperse dans un premier temps, puis bimodale dans un second temps a permis de montrer que les gouttes générées par le système de nébulisation ne sont pas de tailles uniques mais suivent effectivement une répartition bimodale dont l'évolution au sein du dispositif est qualitativement bien représentée par le modèle dans le cas de l'éthanol. La réalisation des calculs avec les autres liquides « fantômes » étudiés permettra de vérifier les tendances observées dans tous les cas.

Le modèle pourra enfin être complété dans le futur pour prendre en compte les phénomènes liés à l'introduction des gouttes dans la zone de réaction ; notamment le traitement thermique donnant lieu à la décomposition du liquide et à la recombinaison des espèces à l'état gazeux pour la formation de poudres céramiques.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre V. Décomposition du précurseur à haute température : approche thermodynamique

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Introduction

Le procédé de spray pyrolyse peut être divisé en deux grandes parties. La première, est la génération de l'aérosol du précurseur d'intérêt qui est transporté par un gaz porteur vers la zone de réaction. Traitée lors des deux précédents chapitres, cette étape a permis d'identifier les phénomènes qui ont lieu lors du transport des gouttelettes vers le four et qui ont des conséquences sur l'évolution de leur taille. C'est dans le four de pyrolyse que la seconde étape du procédé commence, et elle concerne la décomposition du précurseur à haute température pour donner lieu à la germination-croissance de poudres céramiques. L'utilisation du procédé de spray pyrolyse permet d'obtenir des poudres fines multiéléments avec une composition contrôlée en lien direct avec la nature des éléments présents dans le précurseur utilisé. Le contrôle de la composition est déterminant pour l'obtention des propriétés finales souhaitées. Lors des travaux précédemment réalisés au laboratoire [7], [28] concernant l'élaboration par spray pyrolyse de poudres non-oxydes dans le système SiCN, l'hexaméthyldisilazane ($C_6H_{19}Si_2N$) a été utilisé comme précurseur. Par ailleurs, au cours de ces études, l'influence de différents paramètres (température de pyrolyse, débit total de gaz et atmosphère de synthèse) sur l'évolution de la morphologie et de la composition chimique des poudres synthétisées, a été étudiée pour identifier les conditions optimales de synthèse des poudres composites SiC/Si_3N_4. L'analyse thermique des poudres une fois synthétisées a permis de mettre en évidence des différences de comportement en fonction des conditions expérimentales, mais les phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'intérieur du four ne sont pas connus exactement. Les données permettant d'identifier les mécanismes de formation des poudres sont difficilement accessibles par l'expérience.

Ainsi, dans ce travail, le principal objectif était de modéliser le procédé de spray pyrolyse pour mieux comprendre chacune des étapes, de la formation de l'aérosol du précurseur jusqu'à la formation des poudres céramiques en fin de procédé. Après avoir obtenu les distributions en taille des gouttes qui sont introduites dans le four, l'intérêt se porte sur les mécanismes physico-chimiques qui ont lieu à haute température pour la formation des particules solides. Pour étudier l'évolution de la décomposition du précurseur dans le four de pyrolyse, la modélisation du traitement thermique de l'hexaméthyldisilazane (HMDS) a été envisagée. Pour cette étape, le choix a été fait de réaliser l'étude thermodynamique du précurseur en utilisant le logiciel GEMINI1 développé par ThermoData. La démarche a été ici d'identifier, pour un domaine de température défini, les différentes espèces formées et ce à l'équilibre. Cette approche, certes à l'équilibre alors que dans l'expérience les espèces ont un comportement dynamique, servira de base à la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la pyrolyse et permet d'apporter des informations pour la validation des mécanismes réactionnels de formation des particules solides. Ce chapitre fait un bilan, dans un premier temps, des résultats de l'évolution de la composition chimique des poudres

BY-NC-ND

pour les différentes conditions de synthèse issus des travaux de V. Salles [28] et S. Chehaidi [7]. Ensuite, les mécanismes de germination-croissance des particules à partir de l'état gazeux seront décrits et discutés à partir des variations morphologiques des poudres, observées lors des travaux précédents [7]. Enfin, les résultats obtenus lors des calculs thermodynamiques de décomposition du HMDS, pour les différentes conditions étudiées, seront présentés et comparés aux résultats des études expérimentales précédentes.

V.1. Travaux précédents. Synthèse par spray pyrolyse des poudres SiCN à partir de l'hexaméthyldisilazane

Comme mentionné précédemment, l'influence des paramètres, comme la température de pyrolyse, le débit de gaz et l'atmosphère de synthèse, sur l'évolution de la morphologie et de la composition chimique des poudres synthétisées a été étudiée. A partir de cette étude, les valeurs optimales de la température de synthèse et du débit de gaz ont été choisies. Ainsi, dans ce paragraphe, le choix a été fait de présenter seuls les résultats qui concernent l'effet de la modification de l'atmosphère de synthèse sur la distribution en taille et la composition chimique des poudres. Ces résultats ont été obtenus à partir des poudres synthétisées par spray pyrolyse à une température de 1400 °C, pour favoriser la décomposition du précurseur, et avec un débit de gaz total de 3 $L.min^{-1}$, pour favoriser l'évacuation des espèces carbonées et limiter le grossissement des particules [28]. Cet aspect permettra de faire un lien avec la modélisation thermodynamique présentée dans la suite du chapitre.

Dans un premier temps, les synthèses des poudres ont été réalisées avec l'utilisation d'un précurseur appelé aluminosilazane issu de la réaction entre l'hexaméthyldisilazane et le triméthylaluminium, et synthétisé avec un rapport molaire Si/Al égal à 15. Les conditions de synthèse du précurseur ont été optimisées pour contrôler la viscosité de ce dernier et ainsi permettre sa nébulisation. Les compositions chimiques des poudres obtenues pour les différentes conditions de synthèse, ainsi que les hypothèses émises pour expliquer les observations sont présentées ci-après. Les synthèses se sont déroulées sous atmosphère inerte (argon) ou réactive (mélange Ar/NH_3 et mélange $Ar/H_2/NH_3$). Il a été montré que la nature de l'atmosphère de synthèse avait une influence sur les rapports molaires Si/N, C/N, C/Si des poudres finales.

V.1.1. Synthèse des poudres sous atmosphère neutre (Ar) et sous mélange réactif (Ar/NH_3)

Les synthèses des poudres ont été réalisées sous atmosphère d'argon et sous un mélange d'argon/ammoniac en faisant varier la teneur en ammoniac dans le mélange, à savoir 5, 10, 15 et 25 % de NH_3 en volume dans l'argon. Le Tableau V-1 rassemble les compositions chimiques

BY-NC-ND

élémentaires des poudres ainsi que les rapports C/N, C/Si, Si/N et Si/Al initiaux (théoriques) et finaux pour les essais réalisés sous argon et pour différentes teneurs en ammoniac.

Tableau V-1. Composition chimique des poudres obtenues en fonction de l'atmosphère de synthèse [28].

NH_3	**Composition**				**Rapport molaire**							
(% vol)	**(% massique)**				**C/N**		**C/Si**		**Si/N**		**Si/Al**	
	Si	**C**	**N**	**Al**	th.*	final	th. *	final	th.*	final	th.*	final
0	36,6	45,8	11,9	0,5		4,5		2,9		1,5		70,3
5	47,3	22,5	34,8	1,5		0,8		1,1		0,7		30,3
10	49,2	12,5	35,0	1,4	6,4	0,4	3,2	0,6	2,0	0,7	15,0	33,8
15	51,6	4,6	37,0	1,2		0,1		0,2		0,7		41,3
25	44,6	3,4	46,6	0,9		0,1		0,2		0,5		47,6

* Calculés à partir des quantités des réactifs utilisés pour la synthèse de l'aluminosilazane.

Dans le Tableau V-1, la composition chimique des poudres synthétisées sous atmosphère neutre montre un taux de carbone très élevé, avec un rapport molaire C/N de 4,5. Ceci indique que les poudres sont riches en carbone libre. En revanche, lors de l'introduction d'ammoniac dans l'atmosphère de synthèse, la diminution de la teneur en carbone est importante (de 45,8 à 3,4 %) avec l'augmentation de la teneur en ammoniac de 0 à 25 % en volume. L'introduction d'ammoniac dans le système favorise le départ des espèces carbonées et en même temps permet d'enrichir le système en azote, (de 11,9 à 46,6 % massique en azote en passant de 0 à 25 % volumique de NH_3). Dans la littérature, cette diminution de la teneur en carbone présent dans les poudres avec l'ajout d'ammoniac a également été retrouvée [33], [112], [113]. L'apport en azote observé, a été expliquée par une attaque nucléophile du silicium par des espèces azotées [114], selon la réaction dans l'équation .

$$NH_3(g) + \equiv Si - CH_3 \rightleftharpoons H_2N - Si \equiv + CH_4(g) \qquad \text{Eq. V-1}$$

L'apport d'azote dans les poudres devient tellement important pour des teneurs en ammoniac supérieures à 5 % qu'il limite la formation de carbure de silicium en raison de la nitruration de la totalité du silicium disponible. Ce phénomène de nitruration a lieu généralement entre 400 et 700 °C [114]–[116] et quelques mécanismes ont été proposées dans la littérature dans le cas de la pyrolyse de polycarbosilanes et polysilazanes [112], [113].

Selon Corriu *et al.* [113] pour des températures supérieures à 500 °C, un mécanisme à partir de la formation de radicaux de silicium doit être considéré. Ces radicaux issus de la rupture des

BY-NC-ND

liaisons Si-CH_3 (Si• et CH_3•) réagissent avec l'ammoniac pour donner naissance à des espèces intermédiaires puis à des composés plus stables, de type $SiNH_2$ ou SiNHSi. Les radicaux formés peuvent également réagir avec les atomes d'hydrogène des liaisons N-H de ces espèces et donner lieu à des espèces azotées comme par exemple Si_2N•, Si_3N. Cette consommation des radicaux de silicium pour la formation d'espèces azotées limite la formation des liaisons Si-C-Si, et donc la formation du carbure de silicium [113]. Il est à noter que les mécanismes de formation de poudres proposées dans la littérature sont issus des informations obtenues à partir des analyses de stabilité et du comportement thermique des poudres synthétisées.

Dans cette étude, le précurseur utilisé est un liquide non polymérisé, qui est nébulisé en fines gouttelettes qui seront par la suite décomposées. D'autre part, les vitesses de montée en température et de trempe subies par les gouttelettes dans le four de pyrolyse sont plus élevées que dans le cas d'un traitement thermique conventionnel. Notre étude de synthèse de poudres par spray pyrolyse présente des particularités physicochimiques (génération de gouttelettes, évaporation et décomposition du précurseur et cinétique de transport des espèces importantes) qui auront vraisemblablement un impact sur les mécanismes réactionnels.

V.1.2. Synthèse de poudres sous mélange réactif ($Ar/H_2/NH_3$)

Dans le paragraphe précédent, il a été observé que lors de l'utilisation d'une atmosphère inerte, les poudres obtenues sont très riches en carbone libre et l'ajout d'ammoniac à l'atmosphère de synthèse permet la diminution du taux de carbone dans les poudres. Néanmoins cette diminution est accompagnée d'un apport très important en azote via la formation de manière prépondérante de Si_3N_4 et limitant la formation de SiC. L'incorporation du dihydrogène à l'atmosphère argon/ammoniac a été envisagée pour obtenir une meilleure maîtrise du rapport C/N final. Dans la littérature, l'ajout de dihydrogène s'est accompagné d'une diminution du taux de carbone, grâce au départ des espèces sous forme d'hydrocarbures [41], [117], [118]. La présence de dihydrogène dans l'atmosphère limiterait la décomposition de l'ammoniac, et ainsi la nitruration totale du silicium. Ce dernier serait donc encore disponible pour réagir avec le carbone et former du carbure de silicium. Les conditions de synthèse pour cette partie de l'étude ont été maintenues constantes avec un rapport Si/Al = 15 pour l'aluminosilazane, une température de synthèse de 1400 °C, et un débit de gaz total de 3 L. min^{-1}. Le dihydrogène dans l'atmosphère de synthèse a été introduit à volume fixe de 10 % dans l'argon pour des teneurs en ammoniac de 5, 15 et 25 % en volume.

BY-NC-ND

Tableau V-2. Composition chimique des poudres obtenues par synthèse sous atmosphère réactive $Ar/H_2/NH_3$ [7].

H_2	NH_3	Composition (% mass.)				Rapport molaire	
(% vol)	(% vol)	C	N	Si	Al	C/N	Si/N
10	5	28,4	23,9	43,4	1,2	1,3	1,0
10	15	21,1	28,9	45,2	1,3	0,8	0,8
10	25	8,6	33,1	49,1	1,4	0,3	0,7

Le Tableau V-2 met en évidence que lors de l'introduction de H_2 pour une teneur de 25 % de NH_3 dans l'atmosphère, une augmentation du taux de carbone (de 3,4 à 8,6 % massique) et une diminution de la teneur en azote (de 46,6 à 33,1 %) est obtenue en comparaison avec les résultats en absence de H_2 (Tableau V-1). Ainsi, avec la variation de 5 à 25 % en volume de NH_3 et avec l'ajout de 10 % de H_2, une diminution du taux de carbone accompagnée d'une augmentation de l'azote sont observées. Cette composition permet d'accéder à un rapport C/N inférieur à 0,7 qui permettrait d'obtenir un composite SiC/Si_3N_4 [119].

Différents auteurs se sont intéressées aux mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la pyrolyse des précurseurs organométalliques, plus précisément dans le système Si/C/N [17], [112], [113], [120], [121]. Pour suivre l'évolution de la décomposition des précurseurs, l'idéal est la mise en place des techniques de caractérisation *in situ*. Ce type d'analyse n'est pas exposé dans la littérature. Deux aspects doivent être abordés en fonction des conditions de synthèse : un premier qui sera dédié à l'étude des mécanismes régissant la germination-croissance des poudres et un second qui permettra d'avoir accès aux phénomènes de décomposition du HMDS en température et la recombinaison des espèces en phase stables. Tout d'abord le paragraphe suivant est dédié aux phénomènes physiques responsables de la formation des particules solides à partir de la phase gazeuse, à savoir la germination-croissance des espèces. Puis, une étude thermodynamique de la décomposition du précurseur HMDS a été réalisée. Ces calculs thermodynamiques effectués à l'équilibre pour un domaine de température allant de 873 à 1673 K (600 à 1400 °C), 1400 °C étant la température de pyrolyse, sont présentés dans la suite de ce chapitre. Les résultats obtenus pour les différentes conditions de synthèse seront discutés et comparés aux résultats de la composition chimique des poudres issus des travaux précédents.

V.2. Formation des poudres céramiques par germination-croissance à partir de la phase gazeuse

La formation des poudres céramiques à partir d'un précurseur organométallique, n'est pas seulement liée aux réactions chimiques entre les espèces. Quand le précurseur est

BY-NC-ND

vaporisé/décomposé, l'accumulation des espèces en phase gazeuse produit une sursaturation suffisante pour qu'un changement de phase ait lieu. Ainsi, la conversion gaz-particules est initiée en deux étapes, la première est la formation d'un germe critique, puis la croissance de ce germe par agglomération ou par de réactions en surface [122]. La taille finale des particules dépend de la quantité de matière disponible, mais la répartition granulométrique est liée à la croissance des germes critiques. Dans le cas du procédé de spray pyrolyse, l'apport des espèces est réalisé grâce au gaz porteur et va dépendre de la diffusivité de ce gaz. Les différents paramètres liés à ces mécanismes ainsi que les observations faites dans les travaux précédents [7] sont présentés ci-après.

V.2.1. Mécanisme de germination en phase gazeuse

Lorsque la phase vapeur atteint la sursaturation une phase solide par condensation sur des surfaces ou par germination homogène peut apparaître. La germination correspond à une association des espèces, qui a lieu de manière statistique, pour la formation d'embryons avec une énergie de surface élevée, et qui vont atteindre une taille critique, et dans une deuxième étape ces germes grossissent, c'est l'étape de croissance. La transformation de phase dépend de la cinétique et des phénomènes de transport des espèces. La vitesse de germination est généralement dépendante de la concentration en espèces.

Pour décrire le mécanisme de germination en phase gazeuse, la théorie classique de germination (« Classical Nucleation Theory », CNT) est utilisée [123]. Cette théorie est basée sur le modèle en phase liquide. L'énergie libre de formation d'un embryon est la combinaison de deux termes : une contribution de la surface et un terme lié au volume. Si la phase la plus stable est la phase condensée, la contribution du volume à l'enthalpie libre est négative (Eq. V-4) et la formation de l'embryon représente un gain d'énergie. La contribution de la surface, représente le coût énergétique pour la création d'une interface gaz/solide, et elle est positive (Eq. V-3). Ces deux contributions, sont exprimées, par unité de surface et de volume respectivement, comme suit :

$$\Delta G = \Delta G_{surf} + \Delta G_{vol} \qquad \text{Eq. V-2}$$

$$\Delta G_{surf} = 4\pi R^2 \sigma \qquad \text{Eq. V-3}$$

$$\Delta G_{vol} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{K_B T log S}{v_a} \qquad \text{Eq. V-4}$$

Où σ est l'énergie de surface, v_a le volume atomique, K_B la constante de Boltzmann, T la température, et S le taux de sursaturation entre la pression de vapeur en phase gazeuse et la pression

BY-NC-ND

de vapeur sur la surface plate correspondant au solide (S>> 1). A l'équilibre, la valeur de la taille critique de l'embryon est obtenue selon l'équation Eq. V-5 [123], [124] :

$$R^* = \frac{2\sigma v_a}{K_B T log S} \qquad \text{Eq. V-5}$$

Les embryons qui ont une taille plus faible que R* sont susceptibles de s'évaporer et non de croître. Ainsi, la barrière énergétique pour la germination est [123], [124] :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 {v_a}^2}{3(k_B T log S)^2} \qquad \text{Eq. V-6}$$

Pour le mécanisme de germination, un autre paramètre important est le taux de germination, exprimé par :

$$J = J_o exp \frac{-\Delta G}{K_B T} \qquad \text{Eq. V-7}$$

Le facteur *Jo* est défini à partir de la cinétique des gaz.

Pour l'élaboration des poudres céramiques par spray pyrolyse, une distribution bimodale des gouttelettes formées par nébulisation par ultrasons a été mise en évidence. Cette répartition des gouttelettes est supposée avoir une influence sur la cinétique de germination et par conséquent sur la cinétique de croissance des particules solides. Comme mentionné auparavant, le procédé de spray pyrolyse est basé sur un mécanisme *One Droplet One Particle*, ainsi une particule serait formée à partir d'une gouttelette de précurseur.

Etant donné que les mécanismes de germination se produisent en phase gazeuse, nous pouvons imaginer un phénomène d'évaporation du liquide en deux temps, lié à la taille des gouttes introduites dans le four. Les gouttelettes les plus fines seraient évaporées plus rapidement que celles de plus grande taille. Le précurseur est acheminé vers le four sous forme de gouttelettes. Au sein de chacune d'entre elles se trouve une forte concentration en espèces réactives et lors de l'évaporation de ces gouttelettes, les sites de germination peuvent alors se déployer rapidement et de manière locale. Ceci permettrait de faire un lien entre la distribution bimodale en taille des gouttes du liquide et la répartition granulométrique des particules solides formées lors de la synthèse, également bimodale [7].

BY-NC-ND

Dans l'expérience, les phénomènes de germination et de croissance des particules ont lieu de façon simultanée, ce qui conduit en général à une distribution de particules assez large. Le mécanisme de croissance des germes formés, est présenté ci-après.

V.2.2. Mécanisme de croissance des germes

Après leur formation, les germes critiques vont croître par incorporation d'espèces gazeuses au germe critique ou par agglomération des germes [122], [123]. Pour les mécanismes de croissance en phase gazeuse, les grandeurs qui interviennent restent les mêmes que dans la phase liquide, mais dans ce cas c'est la pression de vapeur saturante des espèces qui est prise en compte au lieu des concentrations des espèces. Les phénomènes de croissance ont lieu selon deux étapes :

- Par diffusion en phase gazeuse des espèces réactives vers les germes
- Par incorporation de ces espèces à la surface du germe

En fonction de l'étape limitante, les répartitions granulométriques des poudres finales peuvent être différentes. Si le régime est contrôlé par la diffusion en phase gazeuse l'évolution du rayon des particules est produite selon :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\ (C - C_s)V}{r} \qquad \text{Eq. V-8}$$

Où D est le coefficient de diffusion des espèces dans le milieu, C la concentration des espèces, Cs la concentration de saturation, V le volume molaire du matériau constituant la particule et r le rayon de la particule formée. Dans ce cas, les répartitions granulométriques des poudres finales sont relativement étroites. Si au contraire, l'étape limitante est l'incorporation des espèces à la surface du germe, chaque couche à la surface a besoin d'être nucléé pour pouvoir croître, et la vitesse de croissance des germes varie proportionnellement à r^2. Dans ce cas, la répartition granulométrique s'élargit de manière sensible.

Dans le procédé de spray pyrolyse, la croissance des particules à partir des espèces gazeuses est contrôlée par le temps de séjour des espèces en zone isotherme qui dépend lui-même des conditions de synthèse, notamment du débit gazeux.

Lors des synthèses de poudres multiéléments réalisées par spray pyrolyse la variation de l'atmosphère de synthèse a montré avoir une influence sur la composition finale des poudres obtenues, résultats présentés dans le paragraphe V.1 de ce chapitre. Deux atmosphères réactives ont été utilisées, un mélange Ar/NH_3 et $Ar/H_2/NH_3$. Egalement lors de cette étude, une variation de la

BY-NC-ND

répartition granulométrique des poudres a été observée. Ces observations sont décrites à continuation.

V.2.3. Compréhension de l'influence de l'atmosphère dans la répartition granulométrique des poudres synthétisées

Les poudres obtenues lors des synthèses sont denses et sphériques quelle que soit la nature de l'atmosphère. Toutefois, selon le gaz réactif utilisé, la taille des poudres varie légèrement.

- Sous atmosphère Ar/NH_3, les poudres obtenues sont plus fines que sous atmosphère inerte (Argon).
- Lorsque du dihydrogène est introduit dans l'atmosphère de synthèse, la distribution granulométrique des poudres se resserre, en comparaison aux résultats obtenus pour les granulométries des poudres synthétisées sous Ar/NH_3.

La croissance des germes peut être contrôlée soit par la diffusion des espèces réactives vers les germes, soit par l'incorporation des espèces à la surface de ces germes. Selon ces observations, la différence dans la répartition granulométrique des poudres synthétisées est observée uniquement lors de l'introduction du dihydrogène dans l'atmosphère. Ainsi, la diffusivité des espèces présentes dans l'atmosphère aurait une influence sur la croissance des particules. L'hydrogène a une diffusivité plus importante que les autres espèces présentes dans le gaz porteur. Ainsi, sous atmosphère inerte (par exemple d'argon), les réactions ne vont dépendre que des réactions chimiques entre les espèces provenant de la décomposition du précurseur liquide, l'argon ne réagit pas avec Si/C/N. La diffusion des espèces se fait de manière « uniforme » et l'étape de réactions d'incorporation des espèces gazeuses en surface du germe est l'étape limitante, ce qui conduit à un élargissement de la distribution granulométrique. Dans l'autre cas, en présence d'hydrogène, l'ammoniac est l'espèce majoritaire dans le mélange gazeux, sa décomposition étant limitée selon le principe de Le Chatelier, et c'est la diffusion des espèces à l'état gazeux qui devient l'étape limitante. Cela se traduit en une répartition granulométrique plus étroite.

En résumé, pour les mécanismes physiques de formation des gouttes à partir des gouttelettes de précurseur, des sites de germination préférentielle pourraient être issus d'un confinement des espèces contenues dans les gouttes initiales et qui subissent une évaporation, comme mentionné dans le paragraphe V.2.1. Ainsi, si une cinétique en deux temps (liée à la taille des gouttes) est développée, la répartition granulométrique des particules solides correspondrait à une distribution bimodale comme observé pour les gouttes de précurseur formées.

Dans le cas de synthèse sous atmosphère inerte, une répartition granulométrique des particules solides similaire à celle des gouttes introduites en zone de réaction serait attendue. Dans

BY-NC-ND

ce travail, la réalisation de synthèses des poudres à partir de l'hexaméthyldisilazane sous atmosphère inerte d'argon a été menée pour ensuite comparer leur répartition granulométrique avec les distributions en taille des gouttelettes d'aérosol mesurées par ombroscopie. La Figure V-1 présente les clichés de Microscopie Electronique à Balayage réalisée à des poudres brutes après synthèse à 1400 °C, en utilisant un générateur d'aérosol de 800 kHz pour la formation du brouillard. Il est observé une répartition en taille des poudres qui est bimodale avec des particules entre 20 et 160 nm.

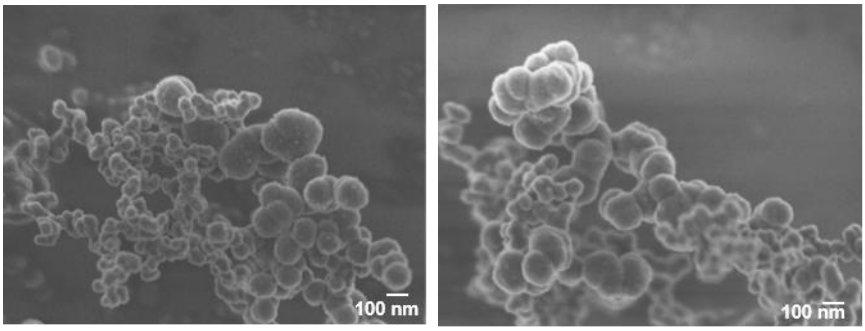


Figure V-1. Répartition granulométrique des poudres obtenues lors de la pyrolyse du HMDS, sous atmosphère d'argon à 1400 °C.

Toutefois, lors de l'introduction des espèces réactives dans l'atmosphère de synthèse, les mécanismes de croissance des germes sont dépendants de la diffusion et des réactions des espèces présentes dans le mélange gazeux. De cette manière, une évolution des distributions granulométriques, selon la cinétique des espèces réactives est observée. Lors de l'introduction de dihydrogène dans l'atmosphère, c'est la diffusion des espèces qui est l'étape limitante, car la diffusivité de l'hydrogène plus importante que celle des autres gaz (NH_3, N_2, Ar), ainsi la croissance des particules se fait de manière uniforme, et la distribution granulométrique se resserre.

V.3. Etude thermodynamique du comportement de l'hexaméthyldisilazane par minimisation d'énergie

Afin de pallier à la problématique de l'absence d'information sur les mécanismes mis en jeu pour la formation des poudres en phase gazeuse à partir de l'hexaméthyldisilazane, la modélisation thermodynamique de la décomposition du précurseur a été entreprise. Cette étape a été réalisée grâce à l'utilisation du logiciel GEMINI1, décrit dans le chapitre II, paragraphe II.5.4. Dans un premier temps, l'absence de description thermodynamique de l'hexaméthyldisilazane nous a menés à compléter la base de données à partir des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Ensuite, les calculs thermodynamiques ont été réalisés en prenant en compte les différentes atmosphères de synthèse employées lors des travaux précédents (Ar, Ar/NH_3, Ar/H_2/NH_3) [7], [28].

BY-NC-ND

Dans cette étude, seul le précurseur HMDS est considéré sans l'ajout de triméthylaluminium, car les données thermodynamiques de l'aluminosilazane sont inaccessibles.

V.3.1. Ajout des grandeurs à la base de données

L'étude thermodynamique du comportement du précurseur lors de la pyrolyse a été réalisée à l'aide du logiciel de minimisation de l'énergie de Gibbs GEMINI1 (Gibbs Energy MINImizer) couplé à la base de données COACH (COmputer Aided CHemistry), tous les deux édités par ThermoData [103], [104]. La base de données contient l'ensemble des corps purs et la description polynomiale de l'énergie de Gibbs d'un grand nombre de composés définis. Elle s'apparente à la base des substances SGSUB (SGTE SUBstance database) éditée par le SGTE (Scientific Group ThermoData Europe). Par ailleurs, afin de compléter la base de données utilisée lors des calculs, les grandeurs, disponibles dans la littérature pour l'hexaméthyldisilazane, ont été ajoutées (l'évolution de la capacité calorifique Cp en fonction de la température, l'enthalpie de formation et l'entropie à 298 K). Il a été nécessaire de modéliser l'évolution du Cp en fonction de la température à partir des données de la littérature pour fournir une description polynomiale compatible avec celle imposée par la base SGTE (qui comporte plusieurs degrés en fonction de la température). Ce formalisme est issu de la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) [125], plus couramment utilisée pour construire des bases de données et modéliser des systèmes d'ordres élevés (ternaires et plus). Cette méthode repose sur une description des corps purs (dans tous les états d'agrégation, solide, liquide ou gazeux, conduisant à des phases stables et métastables), des composés définis et des solutions sur la base de polynômes de l'énergie de Gibbs de la phase considérée. Dans le cas des solutions, d'autres paramètres sont ajoutés pour décrire l'écart à l'idéalité des solutions.

Dans notre cas, le travail de modélisation se restreint à (i) modéliser l'évolution du Cp en fonction de T en respectant le polynôme type utilisé par le logiciel ($a+bT+cT^2+dT^{-2}$), et (ii) prendre en compte l'enthalpie de formation et l'entropie du composé à 298 K. La Figure V-2 présente la modélisation du Cp en fonction de T du HMDS introduit dans la base de données du logiciel et sa comparaison avec le Cp obtenu à partir de la littérature (C_p de référence) [126].

BY-NC-ND

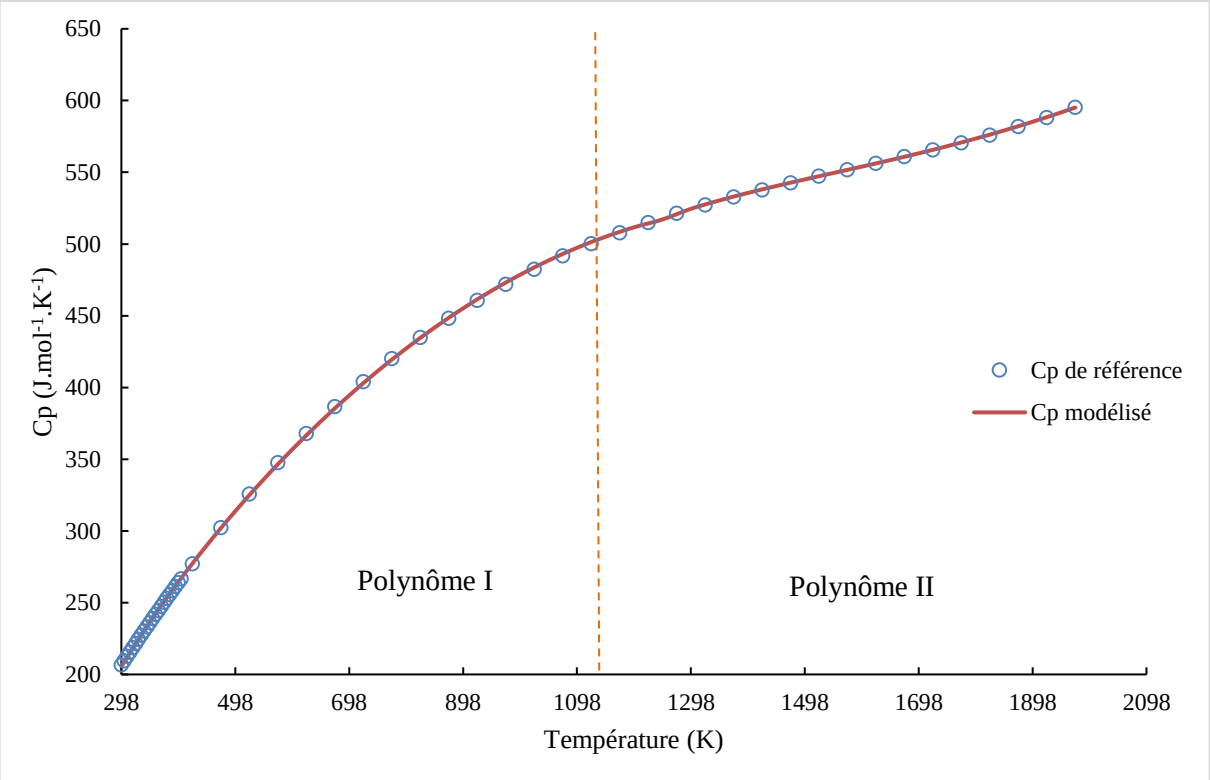


Figure V-2. Représentation du C_p de référence et de la modélisation du C_p du précurseur utilisée pour les calculs thermodynamiques.

Afin d'affiner la modélisation du Cp de l'hexaméthyldisilazane, qui n'est pas satisfaisante à partir d'un seul polynôme, deux polynômes ont été utilisés, chacun défini pour un intervalle de température, (I) 298 – 1273 K et (II) 1273 – 1973 K. Ces deux polynômes sont présentés aux équations Eq. V-9 et Eq. V-10. Le choix de la température de césure repose sur des considérations de divergence du polynôme par rapport aux données expérimentales. Ce choix n'a aucun rapport avec un phénomène particulier mais est seulement un choix de modélisation dans notre cas.

$$C_{p(298-1273)} = 5{,}230.10^{1} + 6{,}508.10^{-1} \times T - 2{,}223.10^{-4} \times T^{2} - 1{,}849.10^{6} \times T^{-2} \qquad \text{Eq. V-9}$$

$$C_{p(1273-1973)} = 1{,}190.10^{3} - 5{,}813.10^{-1} \times T + 1{,}623.10^{-4} \times T^{2} - 3{,}111.10^{8} \times T^{-2} \qquad \text{Eq. V-10}$$

Tous les paramètres de ces deux polynômes constituent les résultats de la modélisation. Par ailleurs, l'enthalpie de formation et l'entropie à 298 K, obtenues à partir de la littérature, sont données ci-après [127].

$$\Delta_f H° (298) = -490{,}37 \text{ kJ.mol}^{-1}, \; S° (298) = 556{,}47 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

BY-NC-ND

A partir de la base de données complétée, les composés sélectionnés correspondent à ceux qui interviennent (réactifs) dans les conditions de l'étude et à ceux susceptibles de se former (produits). Pour chaque calcul, les composés (HMDS, Ar et/ou NH_3 et/ou H_2) ont été ajoutés en quantités molaires et les différentes atmosphères de synthèse ont été considérées. Les calculs ont été réalisés pour chaque température, le nombre de moles de chaque composé a été déterminé pour maintenir le volume de gaz dans la zone isotherme constant, les calculs ayant été conduits en condition isobare. Les calculs réalisés n'ont concerné que l'hexaméthyldisilazane (HMDS), tout d'abord sous atmosphère inerte d'argon, puis sous des mélanges réactifs (Ar/NH_3 et $Ar/H_2/NH_3$) correspondant aux différentes atmosphères de travail.

Pour déterminer les quantités molaires des réactifs à introduire dans les calculs, le volume de la zone isotherme du four, qui correspond à un cylindre de 5 cm de long et 2,5 cm de diamètre, a été considéré comme le volume total (étant égal à $2{,}45.10^{-05}$ m^3). Ainsi le nombre total de moles d'espèces gazeuses est obtenu à partir de l'équation d'état du gaz parfait pour une température donnée, selon l'équation Eq. V-11.

$$n_{gaz} = \frac{P.V}{R.T} \qquad \text{Eq. V-11}$$

Avec P, la pression totale qui est maintenue à la pression atmosphérique $1{,}01325.10^5$ Pa, V le volume total, R la constante des gaz parfaits 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en K. Ici la température varie dans le domaine de 873 à 1673 K (600 à 1400 °C), avec un pas de 50 °C entre 873 et 1273 K (600 et 1000 °C) puis tous les 25 °C entre 1273 et 1673K (1000 et 1400 °C). Le choix du domaine de température étudiée repose sur la considération du précurseur HMDS à l'état gazeux. Egalement, une température de 600 °C est proche de celle de décomposition du NH_3 (entre 600 et 700 °C), et c'est à cette température que l'ammoniac est introduit dans le four de pyrolyse lors des expériences, pour éviter sa réaction préalable avec le précurseur.

Ensuite, le rapport volumique HMDS/Ar calculé à partir des débits de gaz (3 $L.min^{-1}$) et de liquide entraîné, calculé expérimentalement (1 $mL.min^{-1}$), est utilisé pour obtenir le volume de HMDS, comme montré dans l'équation Eq. V-12. Un débit gazeux de 3 $L.min^{-1}$ correspond à un temps de séjour des gouttelettes de 0,5 s dans la zone isotherme du four.

$$V_{HMDS} = V_{Total}.HMDS/Ar \qquad \text{Eq. V-12}$$

Le calcul du nombre de moles du précurseur et des espèces gazeuses, est réalisé selon l'atmosphère utilisée. Sous atmosphère neutre, le nombre de moles de précurseur HMDS est calculé

BY-NC-ND

et le nombre de moles d'argon correspond à la différence entre le nombre de moles totales (Eq. V-11) et celui du HMDS (Eq. V-13 et Eq. V-14).

$$n_{HMDS} = \frac{V_{HMDS} . n_{gaz}}{V_{total}} \quad \text{Eq. V-13}$$

$$n_{Ar} = n_{gaz} - n_{HMDS} \quad \text{Eq. V-14}$$

Sous mélange réactif Ar/ NH_3, le volume d'ammoniac dans l'atmosphère est fixé, ainsi le nombre de moles d'ammoniac correspond au pourcentage respectif du nombre de moles de gaz totales, puis à partir de la différence du nombre des moles totales et du nombre de moles de NH_3, ceux du précurseur et d'argon sont déterminés comme dans le cas d'atmosphère neutre (Eq. V-15, Eq. V-16 et Eq. V-17).

$$n_{NH_3} = \%NH_3 . n_{gaz} \quad \text{Eq. V-15}$$

$$n_{HMDS} = \frac{(n_{gaz} - n_{NH_3}) V_{HMDS}}{V_{total}} \quad \text{Eq. V-16}$$

$$n_{Ar} = (n_{gaz} - n_{NH_3}) - n_{HMDS} \quad \text{Eq. V-17}$$

Sous atmosphère réactive avec l'ajout du dihydrogène (Ar/ H_2/NH_3), le calcul pour la détermination du nombre de moles des espèces est similaire, en prenant en compte 10 % en volume de H_2 fixe dans l'argon (Eq. V-18 et Eq. V-19).

$$n_{Ar} = 0{,}9((n_{gaz} - n_{NH_3}) - n_{HMDS}) \quad \text{Eq. V-18}$$

$$n_{H_2} = 0{,}1((n_{gaz} - n_{NH_3}) - n_{HMDS}) \quad \text{Eq. V-19}$$

Ainsi le nombre de moles obtenu dans ce calcul, pour chaque composé, définit les conditions initiales de la modélisation thermodynamique. Les données en sortie de calculs, correspondent au nombre de moles des espèces formées à l'équilibre à la température choisie. Ces résultats sont présentés ci-après.

V.3.2. Calculs thermodynamiques sous atmosphère inerte

La Figure V-3 présente la fraction molaire des différents composés formés à l'équilibre en fonction de la température, lors de la pyrolyse sous atmosphère d'argon.

BY-NC-ND

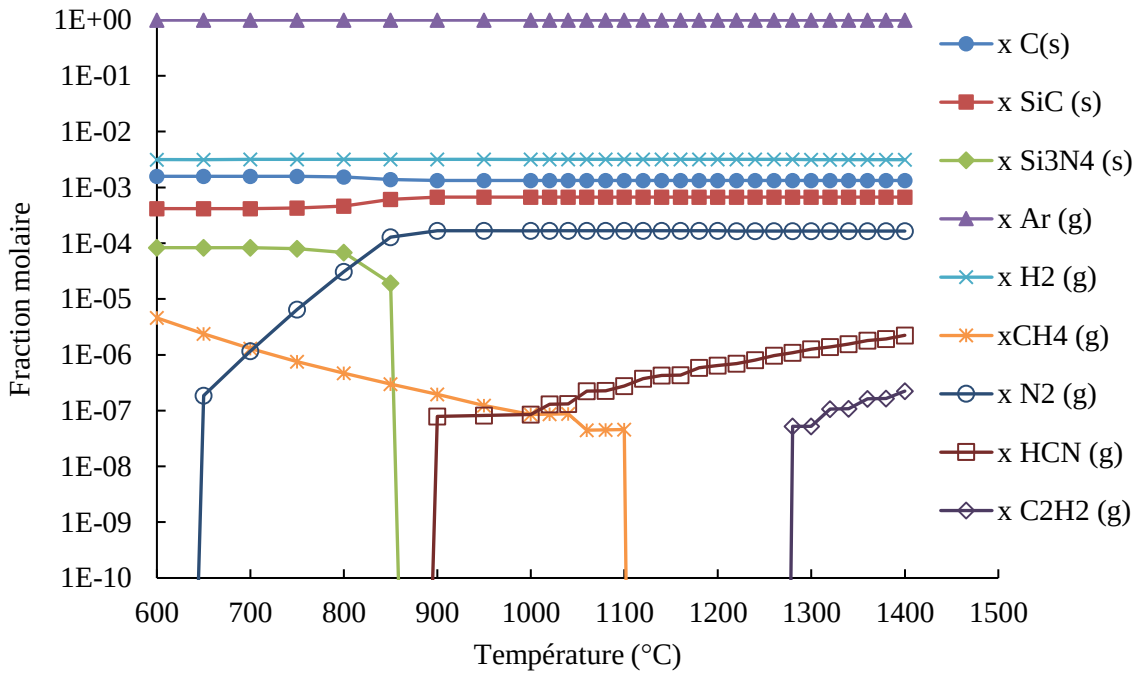


Figure V-3. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère inerte d'argon.

Dans la Figure V-3, l'évolution des différentes espèces majoritaires, gazeuses et à l'état solide formées à partir de la décomposition du HMDS, $C_6H_{19}Si_2N$, est observée. La formation, la diminution et la stabilisation de certaines espèces ont lieu sur toute la gamme de température étudiée. Il est observé que dès 600 °C le précurseur ne se trouve plus sous forme moléculaire, malgré une température de décomposition du HMDS autour de 1000 °C selon la littérature [128].

Dès 600 °C, une quantité importante de dihydrogène, H_2, est présente et elle demeure constante tout au long du domaine de température. A 650 °C, l'apparition d'azote, N_2, est mise en évidence et sa quantité augmente jusqu'à sa stabilisation vers 850 °C. Le méthane, CH_4, est présent dès 600 °C et sa teneur diminue progressivement jusqu'à disparaitre à 1100 °C. A des températures plus élevées, l'apparition de cyanure d'hydrogène, HCN, et d'acétylène, C_2H_2, est observée vers 900 et 1280 °C respectivement.

Parmi les phases condensées, le carbure et le nitrure de silicium sont présents dès 600 °C, ainsi qu'une quantité non négligeable de carbone libre (de l'ordre de 0,1 %) observée sur tout le domaine de température. Cette quantité de carbone libre est prévisible du fait du rapport C/Si initial dans l'HMDS égal à 3, conduisant inexorablement soit à la formation d'hydrocarbures volatiles, soit à la formation directe de carbone. Les calculs thermodynamiques prévoient la formation du carbure de silicium, SiC, sur toute la gamme de température, en équilibre avec du carbone. Il est également observé qu'à basse température, les composés SiC et Si_3N_4 coexistent (entre 600 et 800

BY-NC-ND

°C), puis autour de 850 °C le nitrure de silicium disparaît au profit de SiC et de N_2. La température de disparition du nitrure de silicium, Si_3N_4, coïncide également avec la stabilisation de l'azote dans l'atmosphère et avec l'apparition de composés volatiles, tels que du cyanure d'hydrogène, HCN, dans de très faibles proportions (2,24 ppm à 1400 °C).

D'après les calculs présentés sur la Figure V-3, avec une disparition à relativement faible température (850 °C) de la phase Si_3N_4, les poudres synthétisées seraient très riches en SiC et en C libre. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par V. Salles [28] lors des travaux précédents, pour lesquels les analyses par Diffraction des Rayons X des poudres ont montré la présence du C graphite et de la phase β du SiC. Ainsi, les analyses de la composition chimique des poudres présentées dans le Tableau V-1 pour la synthèse sous argon mettaient en évidence un taux de carbone très important.

Le paragraphe suivant prend en compte l'ajout de l'ammoniac dans l'atmosphère de synthèse pour la réalisation des calculs thermodynamiques aux différentes teneurs étudiées expérimentalement. Cet ajout avait permis la diminution du taux de carbone dans les poudres synthétisées.

V.3.3. Calculs thermodynamiques sous atmosphère réactive

V.3.3.1. Mélange argon/ammoniac

Les calculs ont été réalisés avec des ajouts d'ammoniac dans l'atmosphère de synthèse de 5, 10, 15, 20 et 25 % en volume. Les Figure V-4 et Figure V-5 présentent le résultat des calculs avec 5 et 25 % de NH_3 dans l'atmosphère. Les essais réalisés avec des teneurs de NH_3 intermédiaires (10, 15 et 20 %) sont présentés en Annexe 2.

BY-NC-ND

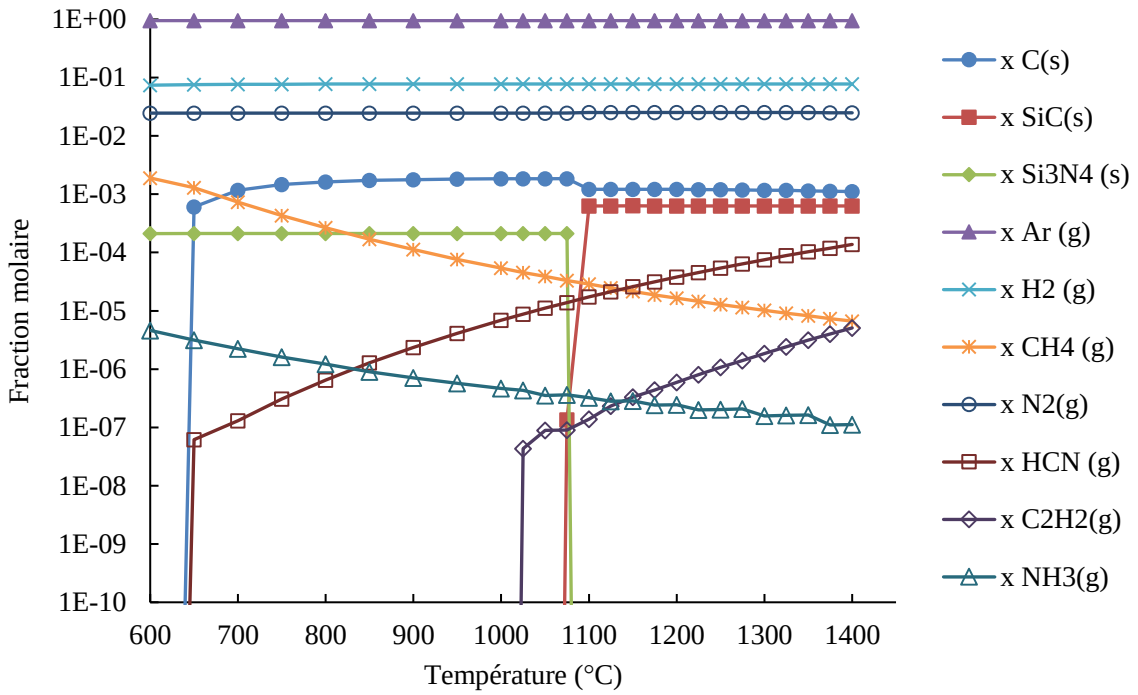


Figure V-4. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 5 % NH_3.

Dans la Figure V-4, il est à noter, dès les plus basses températures la présence d'azote et de dihydrogène, dont leur fraction molaire demeure quasi constante sur le domaine de température. Leur quantité formée est plus importante que lors des calculs réalisés sous atmosphère neutre (Figure V-3), fait qui est vraisemblablement attribué à l'introduction d'ammoniac dans l'atmosphère. Par ailleurs, la diminution de la quantité d'ammoniac, de manière progressive, est observée. En effet, l'ammoniac se décompose en température pour produire du dihydrogène et du diazote.

Tout comme l'ammoniac, la quantité de méthane diminue progressivement sur tout le domaine de température. L'apparition du HCN et du C_2H_2, en faibles quantités, est aussi constatée. En présence d'ammoniac, ces deux espèces sont formées à plus basse température (650 et 1025 °C, pour le cyanure d'hydrogène et l'acétylène respectivement) en comparaison avec les résultats sous atmosphère inerte (900 et 1280 °C pour l'HCN et le C_2H_2, respectivement, Figure V-3).

Du côté des phases condensées, la formation de carbone libre a lieu vers les 650 °C. Seul le nitrure de silicium est présent à 600 °C et ce n'est que lors de sa disparition vers 1075 °C, que la formation de SiC est observée. La stabilité du Si_3N_4, limite la disponibilité des atomes de silicium, et ce fait additionné au retard de la formation du C libre, n'induisent la formation du carbure de silicium que lors de la décomposition du nitrure de silicium. L'évolution observée est similaire pour

BY-NC-ND

les résultats aux différentes teneurs en ammoniac (voir Annexe 2), seul un décalage de la température de la formation du C, SiC, HCN, C_2H_2 et C_2H_4 est observé.

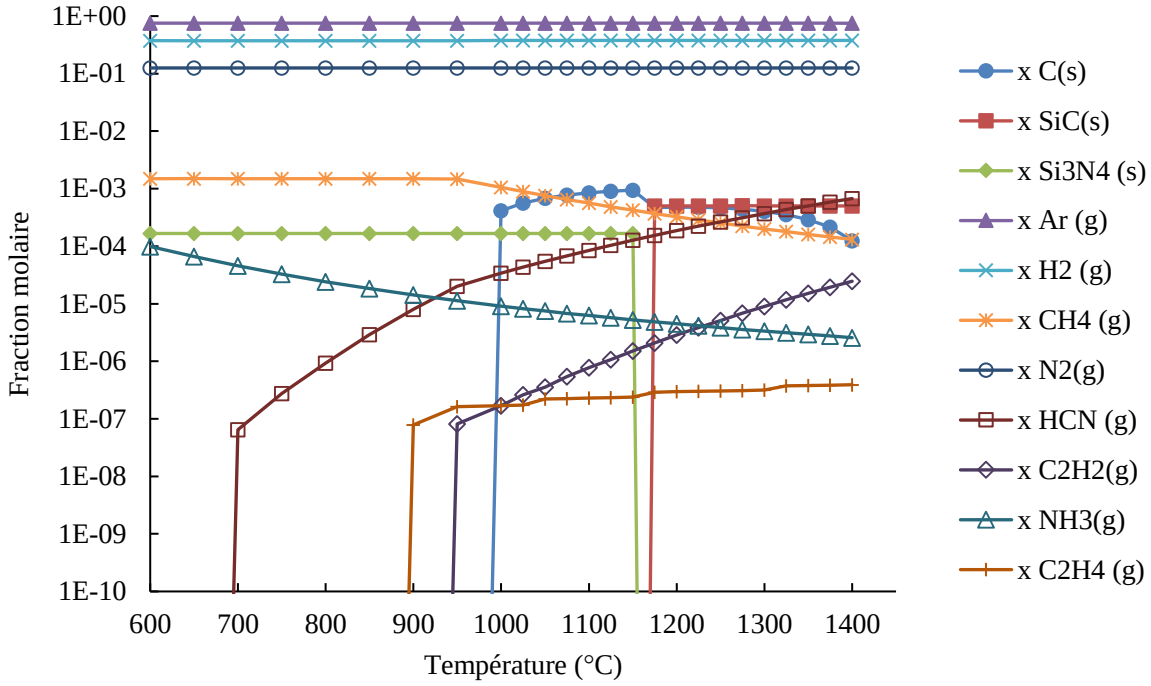


Figure V-5. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 25 % NH_3.

La température d'apparition du carbure de silicium augmente avec la teneur en ammoniac dans l'atmosphère, elle est autour de 1100 °C avec 5 % de NH_3 (Figure V-4) et de 1175 °C avec 25 % (Figure V-5). La température d'apparition du carbone libre varie de 650 à 1000 °C pour 5 et 25 % de NH_3 respectivement. Ces observations permettent de dire que l'ajout d'ammoniac dans l'atmosphère stabilise la formation du Si_3N_4, renforçant les liaisons Si-N du composé.

A l'issue de ces calculs, la diminution de la fraction molaire du méthane débute en même temps que l'apparition du carbone libre pour les différentes teneurs en ammoniac. Ce fait supposerait la rupture des liaisons Si-CH_3 au sein du composé initial, qui pourrait avoir lieu selon les mécanismes radicalaires proposés sous atmosphère réactive dans la littérature. Ainsi, c'est à partir de la décomposition du CH_4 que le carbone libre et les espèces gazeuses carbonées seraient formées. En revanche, lors de la proposition des mécanismes de substitution des espèces azotées la formation de Si-NH_2 est généralement retrouvée [112]–[114] mais dans les résultats des calculs présentés la formation de cette espèce n'a pas été observée.

Parmi les composés gazeux formés à l'équilibre, l'espèce HCN apparaît en proportions plus importantes, restant du même ordre de grandeur que les phases condensées présentes à 1400 °C. La

BY-NC-ND

formation du cyanure d'hydrogène est rapportée dans la bibliographie pour des températures au-dessus de 700 °C sous atmosphère d'ammoniac, et cette espèce serait formée à partir des réactions des espèces carbonées avec l'ammoniac [112], [113]. La formation d'HCN, est retrouvée dans la littérature et peut contribuer à la diminution du carbone libre dans les poudres. Elle est généralement accompagnée de la dissociation de l'ammoniac [129].

De faibles quantités d'éthylène, C_2H_4, (10^{-5} %) sont retrouvées à partir de 10 % d'ammoniac ajouté dans l'atmosphère. Sa formation est observée vers 1200 °C avec 10 % d'ammoniac dans l'atmosphère. Alors qu'avec des quantités plus importantes en NH_3 dans l'atmosphère (25 %) cette espèce, C_2H_4, est formée à plus basse température vers 900 °C (Figure V-5). Ce décalage en température serait lié à une disponibilité plus importante d'ammoniac, et donc d'azote et de dihydrogène, contribuant à la formation des espèces hydrogénées en plus grande quantité. Le cyanure d'hydrogène, HCN, est formé plus tôt en température et en même temps, il y a une compétition entre la formation de carbone libre et celle des espèces gazeuses carbonées (C_2H_4, C_2H_2). Ce fait serait également lié au retard de la formation de carbone libre lors de l'augmentation de la teneur en ammoniac.

Pour mieux illustrer l'influence de la teneur en ammoniac lors de la formation des poudres, les Figure V-6, Figure V-7, Figure V-8 et Figure V-9 montrent l'évolution de la fraction molaire du SiC, du Si_3N_4, du C et du HCN, espèces majoritaires, en fonction de la température et pour les différentes teneurs en NH_3 étudiées.

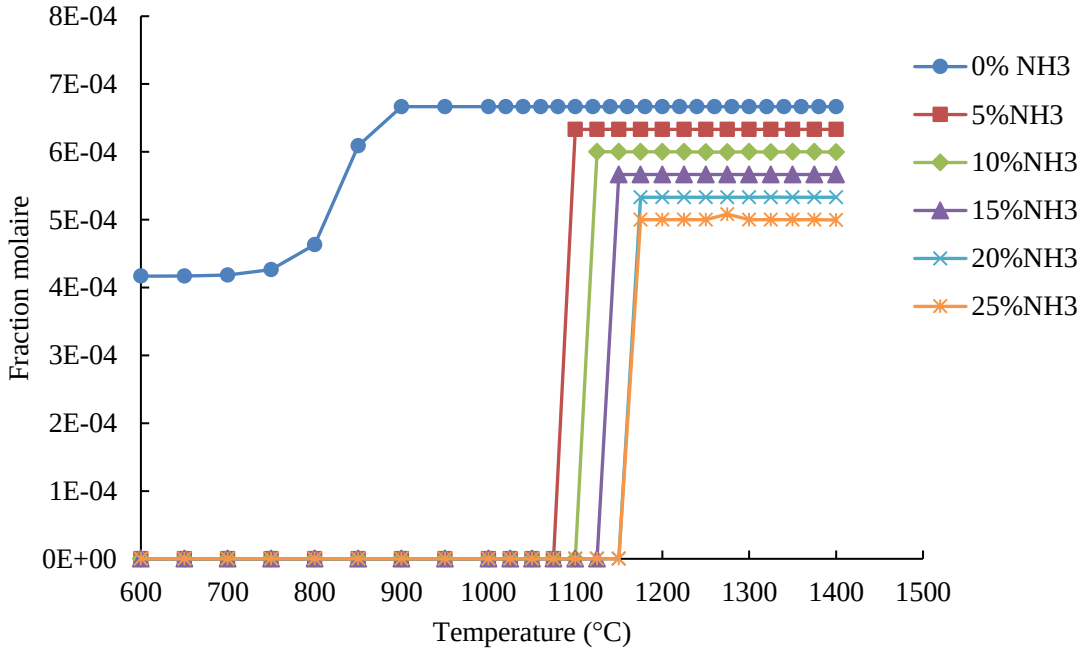


Figure V-6. Evolution de la fraction molaire de SiC en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère.

BY-NC-ND

Dans la Figure V-6, l'évolution de la température de formation et de la fraction molaire de carbure de silicium avec l'introduction d'ammoniac dans l'atmosphère est observée. En absence d'ammoniac le SiC est présent à basse température (600 °C), et il est formé en quantité plus importante qu'en présence d'ammoniac. Lors de l'ajout d'ammoniac, un décalage important en température pour la formation de SiC est mis en évidence. Ce décalage est d'autant plus important avec l'augmentation de la teneur en NH_3 (de 1100 – 1175 °C) entre 5 et 25 % d'ammoniac. Ce fait est accompagné d'une diminution de la quantité de composé formé. Pour les calculs avec 20 et 25 % en teneur d'ammoniac, la formation de SiC a lieu à la même température, néanmoins une légère diminution de la quantité de cette phase est observée pour un taux d'ammoniac plus important. Cette diminution de la fraction molaire de SiC formée, peut être liée à une compétition entre les réactions du carbone avec l'azote pour la formation du HCN et avec le silicium pour la formation de SiC. Néanmoins, les atomes de silicium étant indisponibles en raison de la présence du nitrure de silicium, la réaction de formation d'HCN serait plus favorable. En effet, le cyanure d'hydrogène est formé à des températures plus basses pour une teneur plus importante en ammoniac et en quantités plus importantes (Figure V-9).

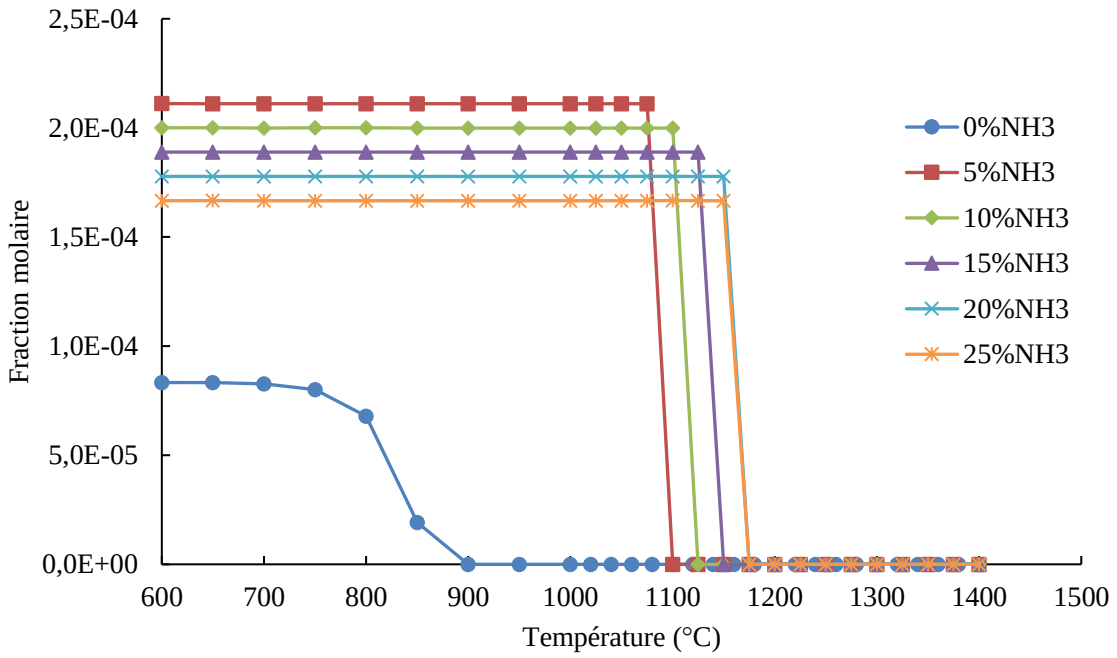


Figure V-7. Evolution de la fraction molaire de Si_3N_4 en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère.

Dans le cas de l'évolution des quantités du composé Si_3N_4, illustrée dans la Figure V-7, sa formation a lieu pour des températures autour de 600 °C quelle que soit l'atmosphère de synthèse. En absence d'ammoniac, la fraction molaire formée est faible et sa température de disparition reste

BY-NC-ND

basse (900 °C). Dès 5 % de NH_3 ajoutés, la température de disparition du nitrure de silicium augmente et sa teneur est doublée. Ce décalage de température évolue avec la teneur en ammoniac introduite, allant de 1075 à 1150 °C pour 5 et 25 % d'ammoniac respectivement. La teneur en ammoniac aide à stabiliser cette phase, déplaçant sa décomposition à plus haute température avec l'augmentation du volume d'ammoniac. Toutefois, la quantité de composé formé sous atmosphère réactive diminue avec l'augmentation du taux de NH_3 dans l'atmosphère de pyrolyse. Nous pouvons également remarquer que pour toutes les conditions, la quantité de Si_3N_4 formée est inférieure à celle du SiC, présentée dans la Figure précédente. Cette différence de quantité de composé formée, serait liée au besoin de trois fois plus d'atomes de silicium pour la formation du nitrure de silicium que pour former du carbure de silicium.

La Figure V-8 présente l'évolution de la teneur en carbone dans le four pour les différentes conditions étudiées.

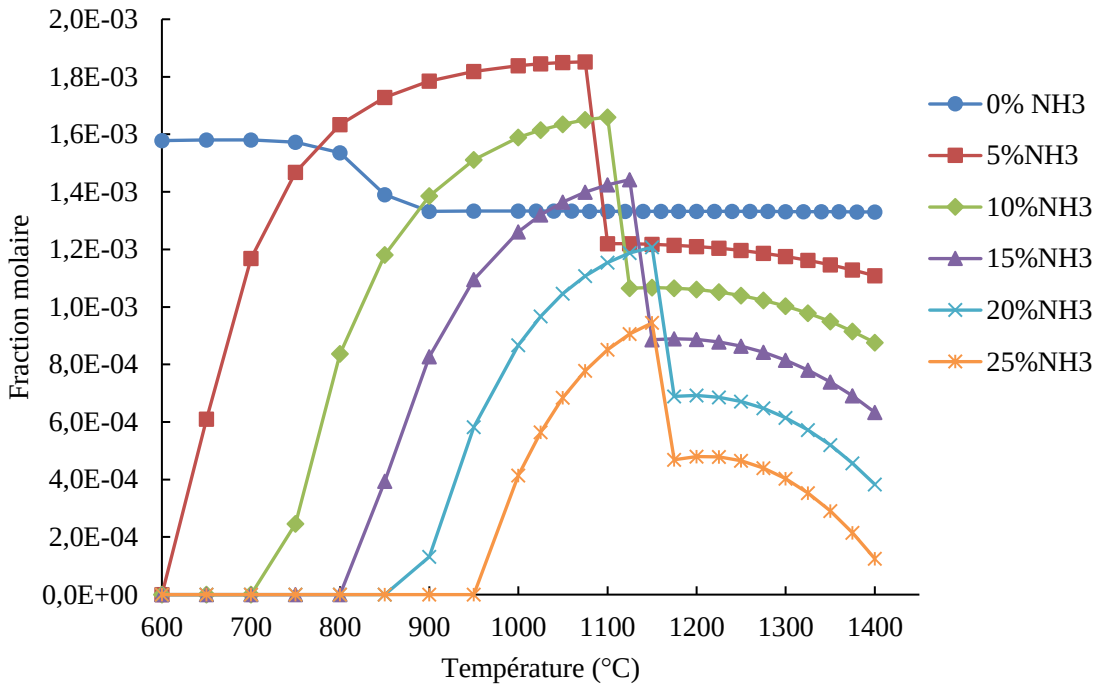


Figure V-8. Evolution de la fraction molaire de C en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère.

A l'exception des résultats obtenus sous atmosphère inerte, où la variation de la fraction molaire du carbone est relativement faible, une augmentation progressive de la quantité de C avec la température est observée. Au point de disparition du Si_3N_4, les courbes subissent une chute importante pour continuer à diminuer progressivement jusqu'à 1400 °C, et ce fait est d'autant plus important que les teneurs en NH_3 sont plus élevées. Cet effet est lié à la combinaison du carbone au silicium pour former du SiC dès la décomposition du Si_3N_4, qui laisse des atomes de silicium

BY-NC-ND

disponibles pour se recombiner avec le carbone. Ces résultats, coïncident en partie avec les observations faites lors des travaux expérimentaux rapportés dans la littérature [28]. L'introduction de l'ammoniac dans l'atmosphère dès 5 % en volume diminuait la quantité de carbone libre dans les poudres obtenues (Tableau V-1). En revanche, en accord aux résultats des calculs thermodynamiques, bien que la présence d'ammoniac stabilise la phase Si_3N_4, les deux phases, SiC et Si_3N_4, ne coexistent pas sous ces conditions. Le SiC n'est formé que lorsque le silicium est disponible par décomposition de Si_3N_4

La Figure V-9 présente la variation de la fraction molaire d'HCN en fonction de la température pour les différentes teneurs en ammoniac dans l'atmosphère.

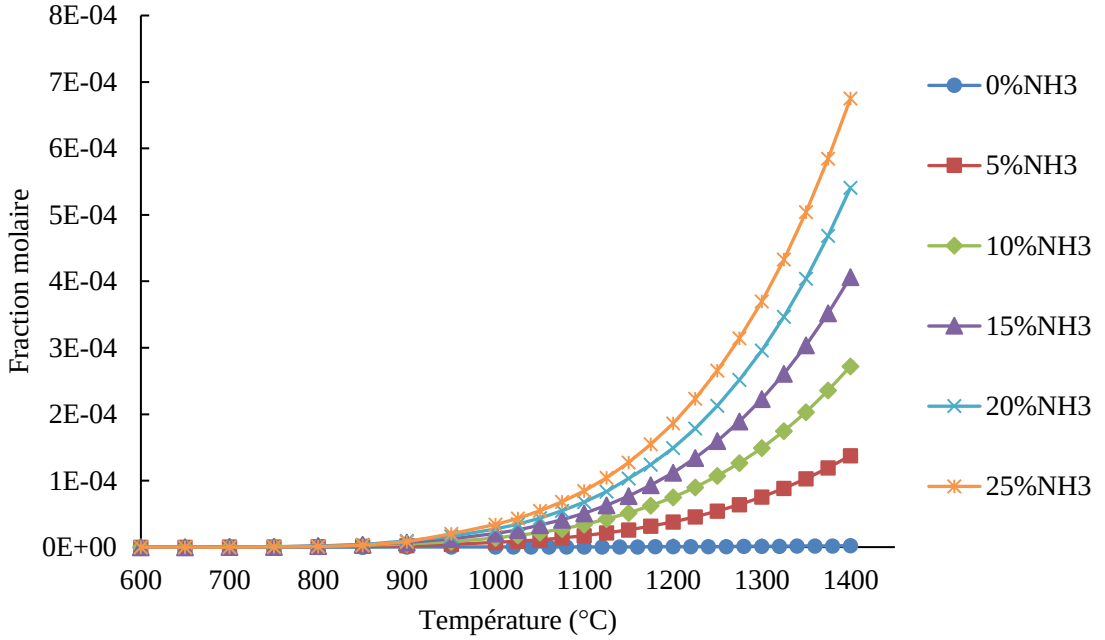


Figure V-9. Evolution de la fraction molaire de HCN en fonction du volume de NH_3 dans l'atmosphère.

La température de formation de ce composé, en absence d'ammoniac, est aux environs de 900°C, et la quantité du composé formé est très faible (de l'ordre de 10^{-5} %). Lors de l'introduction d'ammoniac dans l'atmosphère, cette température de formation est décalée vers 650 °C à 25 % de NH_3. Et lorsque la teneur en ammoniac augmente, la quantité d'HCN augmente également, atteignant une fraction molaire équivalente à celle des phases condensées. Selon van Dijen et Pluijmakers [129], la formation du cyanure d'hydrogène a lieu à des températures en dessus de 700 °C par la réaction entre le carbone et l'ammoniac, et la décomposition de l'ammoniac est observée simultanément. En revanche, en absence d'ammoniac, la réaction peut avoir lieu avec l'azote et le dihydrogène, mais à températures plus élevées (1400 °C, dans le cas des poudres) [130], [131]. Ainsi, la température de formation plus élevée du HCN sous atmosphère neutre, peut être

BY-NC-ND

attribuée à l'interaction entre le diazote et le dihydrogène présents (Figure V-3). Une quantité plus importante d'HCN lors de l'ajout d'une quantité importante d'ammoniac, peut s'expliquer par la réactivité des espèces vis-à-vis du carbone, fait lié à la compétition entre la réaction du carbone avec l'azote ou avec le silicium discutée précédemment.

En raison de l'apport très important en azote observé dans les poudres obtenues lors des précédents travaux de synthèse [7], [28], sous atmosphère réactive Ar/NH_3, l'ajout de dihydrogène à l'atmosphère a été envisagé. Les calculs thermodynamiques réalisés sous ces conditions sont présentés ci-après.

V.3.3.2. Mélange argon/hydrogène/ammoniac

Dans cette dernière partie, l'effet de l'addition d'un pourcentage défini de dihydrogène au mélange Ar/NH_3 sur la formation des espèces a été évalué. Trois compositions ont été retenues pour réaliser les calculs, à savoir 5, 15 et 25 % d'ammoniac, pour 10 % de H_2 fixé, dans l'argon. Aucune évolution significative des phases condensées, en comparaison aux calculs menés avec l'ajout de NH_3 seul n'a été observée. Les Figure V-10 et Figure V-11 ci-après montrent l'évolution des phases formées pour 5 et 25 % en volume d'ammoniac, le calcul intermédiaire (15 %) est présenté en Annexe 2.

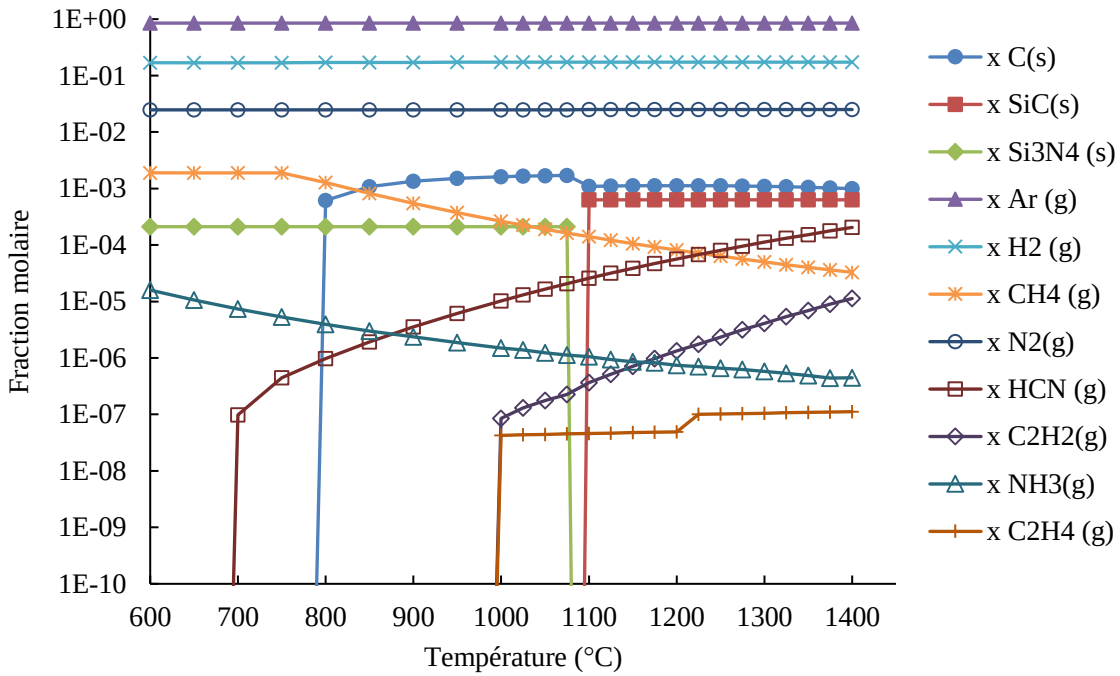


Figure V-10. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % H_2/ 5 % NH_3.

BY-NC-ND

Dans la Figure V-10 le décalage en température pour la formation de SiC (de 1100 à 1175 °C, en passant de 5 à 25 % de NH_3) au détriment du Si_3N_4 reste présent, mais aucune évolution de cette température n'est observée en présence de H_2. En revanche, la température de la formation du C libre augmente lors de l'ajout de dihydrogène et ce pour les trois compositions de l'atmosphère de synthèse étudiées. Ce phénomène est sensiblement plus important dans le cas où la teneur volumique en NH_3 est de 5 %, variant de 650 à 800 °C en absence et présence de H_2 respectivement.

Concernant l'évolution des composés formés lors des calculs réalisés avec 25 % NH_3, 10 % H_2 et 65 % Ar, l'apparition en très faibles quantités, et dans un domaine de température restreint (1100-1250 °C), de l'acétonitrile (C_2H_3N) a été mise en évidence. De plus, la formation de l'éthylène, C_2H_4, a lieu en présence d'hydrogène dès 5 % de NH_3 ajouté à l'atmosphère. Ce composé n'était pas présent lors des faibles teneurs en ammoniac (Figure V-4) en absence de H_2. L'évolution des quantités d'espèces gazeuses restent proches de celles mises en évidence pour les calculs réalisés sans H_2 dans l'atmosphère. La diminution de la quantité de méthane CH_4, puis à l'apparition de l'acétylène est observée, ainsi que la formation de HCN vers 700 °C.

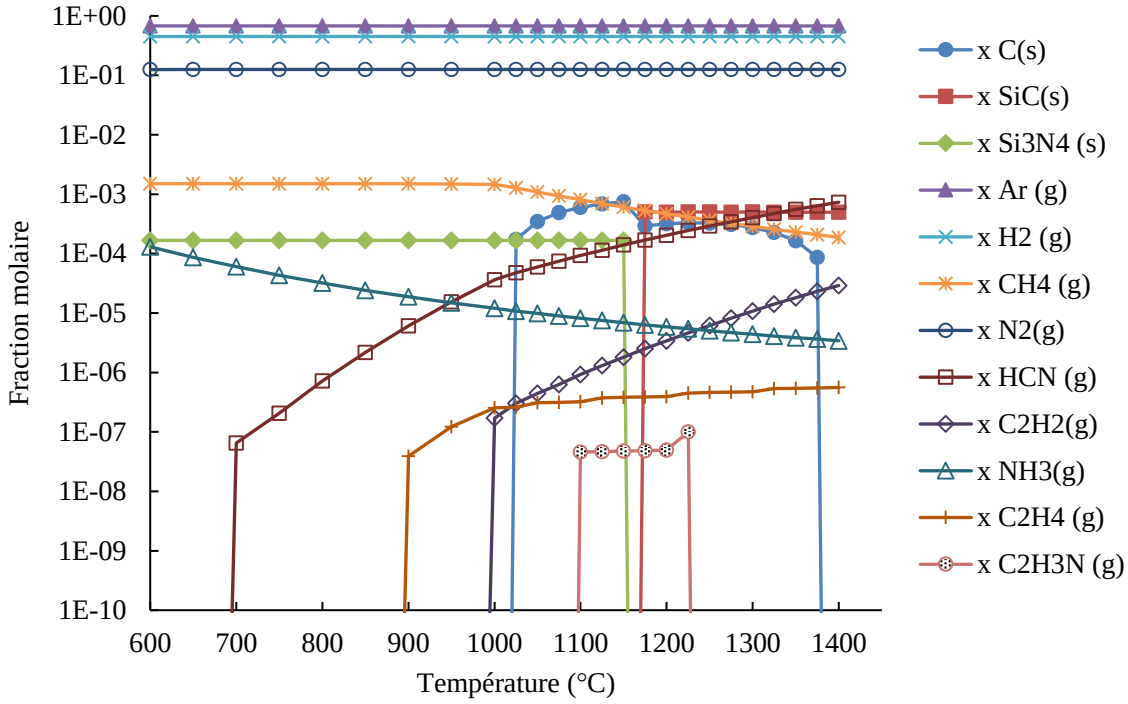


Figure V-11. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % H_2/ 25 % NH_3.

Pour comparer l'influence de l'atmosphère, l'évolution de la fraction molaire de SiC, Si_3N_4, C et HCN avec la température pour les calculs sous atmosphère neutre, puis avec 25 % de NH_3, en

BY-NC-ND

absence et présence de dihydrogène, est présentée dans les Figure V-12, Figure V-13, Figure V-14 et Figure V-15.

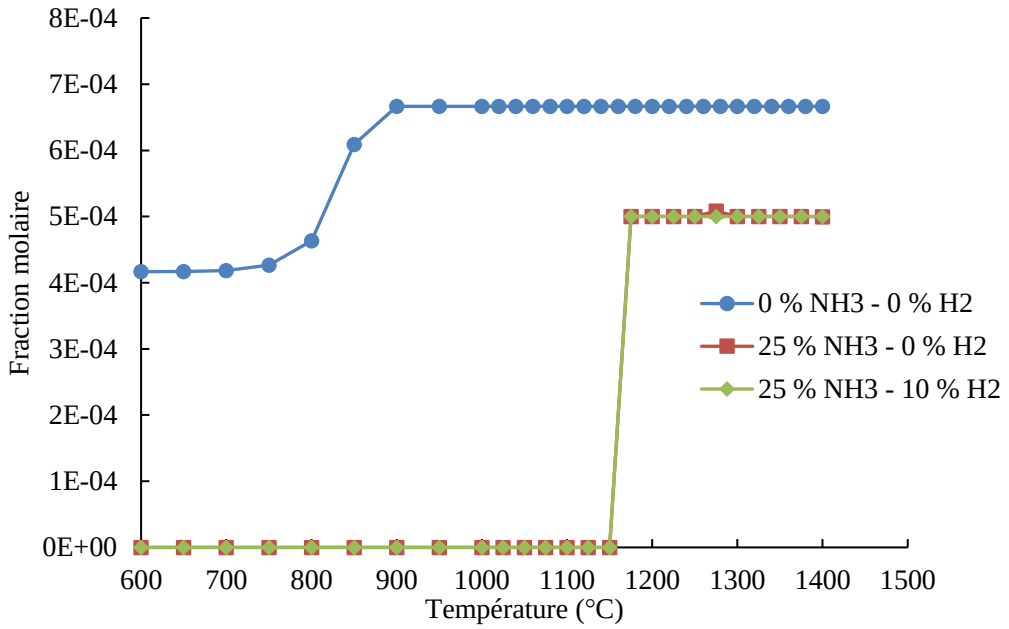


Figure V-12. Evolution de la fraction molaire de SiC avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2.

Les courbes d'évolution de la quantité de SiC avec l'atmosphère ne montrent pas de changement de la fraction molaire de ce composé pour une même quantité d'ammoniac avec l'ajout de l'hydrogène, et la température de formation de la phase est la même dans les deux cas. La quantité de SiC est moindre par rapport aux synthèses sous atmosphère inerte. Le même comportement est observé pour Si_3N_4 (Figure V-13). Dans ce cas, la quantité de phase Si_3N_4 formée est plus importante que lors des synthèses sous atmosphère inerte, comme déjà observé lors des calculs en absence de H_2. Néanmoins, l'ajout de H_2 ne produit pas d'évolution significative de la température de décomposition de Si_3N_4 ou de sa quantité formée.

BY-NC-ND

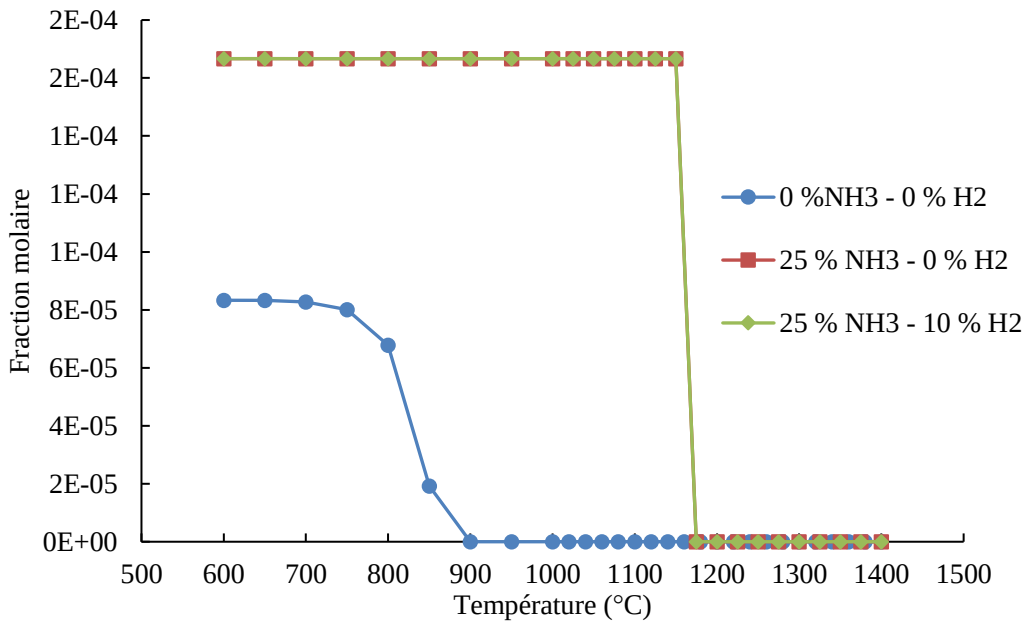


Figure V-13. Evolution de la fraction molaire de Si_3N_4 avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2.

En revanche, l'évolution de la quantité de carbone est influencée par l'ajout de dihydrogène, et diminue dès l'introduction de 10 % de H_2 dans l'atmosphère (Figure V-14).

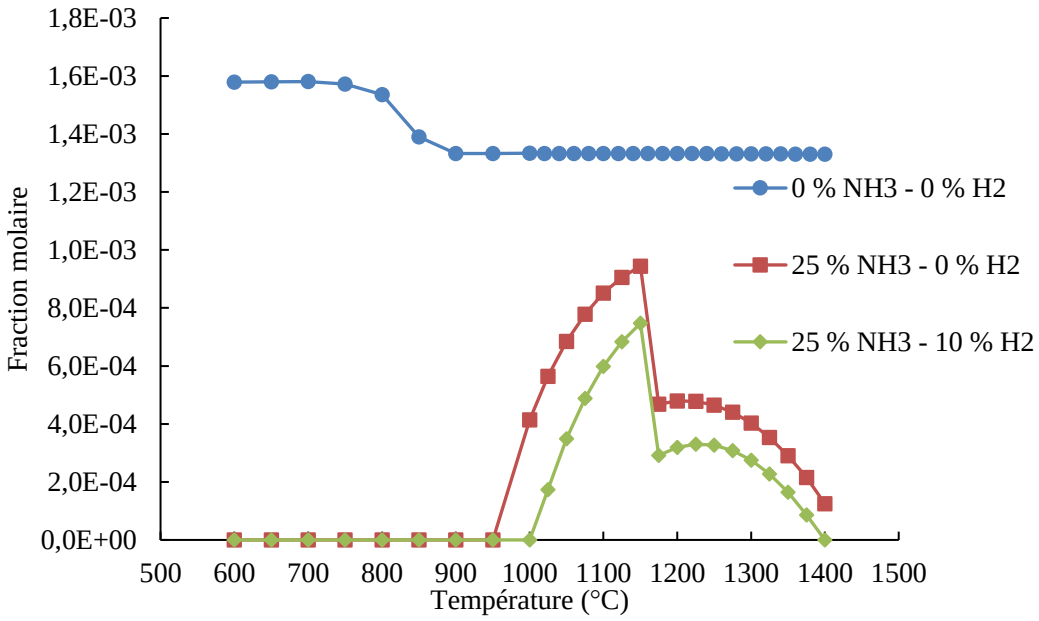


Figure V-14. Evolution de la fraction molaire du C avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2.

BY-NC-ND

Un léger décalage de la température d'apparition du carbone est observé en comparaison avec les résultats en absence de dihydrogène. Cette limitation de la quantité du carbone libre, a également été retrouvée dans les analyses de la composition chimique des poudres présentées dans le Tableau V-2 [7] qui confirme la diminution du rapport C/N.

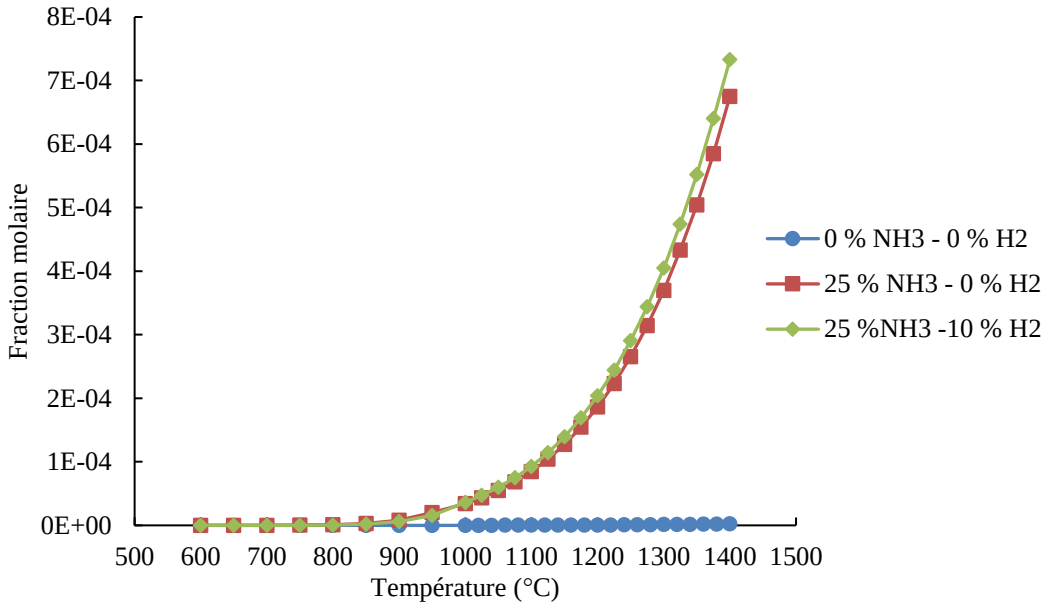


Figure V-15. Evolution de la fraction molaire de HCN avec la teneur de NH_3 dans l'atmosphère Ar/ 10 % de H_2.

Dans la Figure V-15 il est à noter que l'influence de l'ajout de H_2 sur la formation de HCN est faible, produisant une légère augmentation de la fraction molaire de ce composé en comparaison des résultats en absence de H_2. Néanmoins la quantité de composé formé reste du même ordre de grandeur que lors des précédents calculs, et sa formation a lieu à des températures plus basses lors de l'utilisation d'une atmosphère réactive.

Bilan et discussions

Un schéma récapitulatif, des phases majoritaires formées à l'équilibre et leurs domaines de température pour les calculs sous les différentes atmosphères utilisées, considérant la teneur maximale d'ammoniac, est présenté dans la Figure V-16.

BY-NC-ND

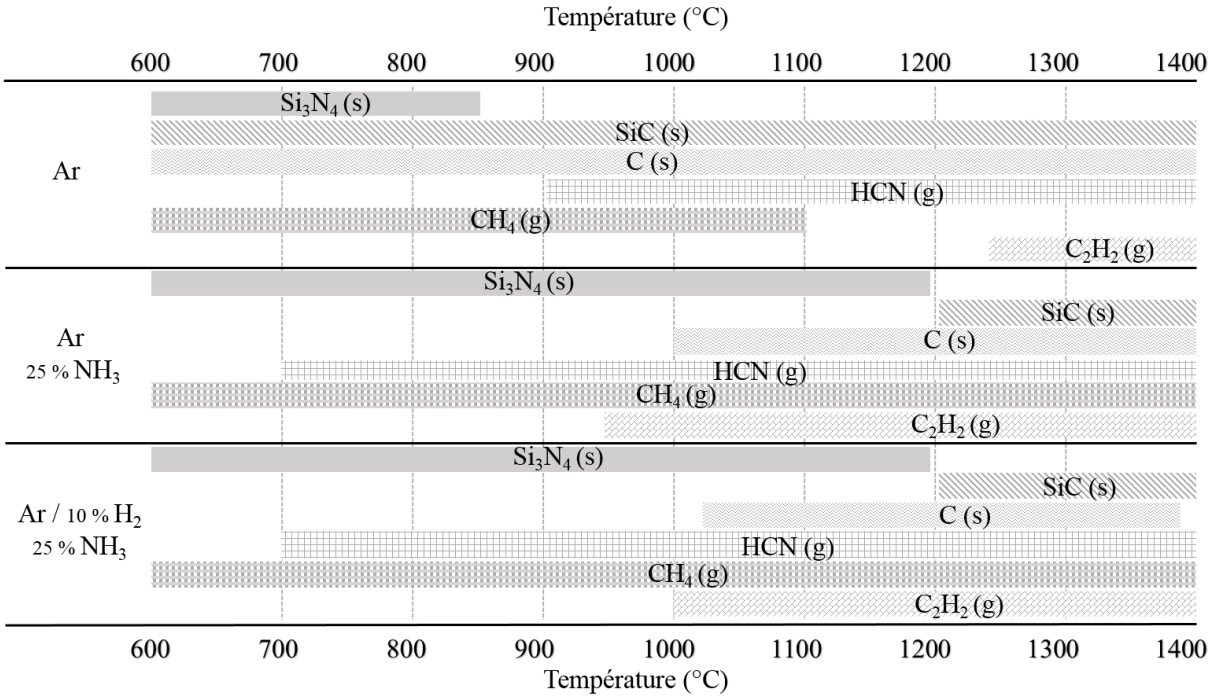


Figure V-16. Schéma récapitulatif du domaine de stabilité des phases majoritaires formées à l'équilibre, en fonction de la température et selon l'atmosphère de synthèse.

D'après les calculs réalisés, on peut remarquer que l'ajout d'ammoniac dans la phase gazeuse permet de conserver la phase Si_3N_4 stable d'autant plus haut en température que la quantité d'ammoniac est importante. Cependant, les calculs thermodynamiques ne montrent pas la coexistence des deux phases condensées Si_3N_4 et SiC sur une large plage de température lors de l'ajout d'ammoniac pour les conditions testées. Cette coexistence a été uniquement retrouvée pour les calculs réalisés sous argon, pour lesquels les deux phases coexistent à basse température (entre 600 et 850 °C). Dans l'idée de déterminer la teneur en ammoniac limite pour laquelle les deux phases coexistent, des calculs à des teneurs en ammoniac comprises entre 0 et 5 % en volume ont été réalisés. L'évolution des phases condensées (C, SiC et Si_3N_4) pour chaque composition de l'atmosphère testée est présentée en Annexe 2. A l'issue de ces calculs, il s'avère que cette teneur limite en NH_3 pour conserver la coexistence des deux phases, SiC et Si_3N_4 est de 0,2 % en volume de NH_3. La Figure V-17, montre l'évolution avec la température des phases condensées à la teneur d'ammoniac limite retrouvée pour la coexistence des phases et qui est égal à 0,2 % en volume de NH_3.

En effet, lors de l'introduction de 0,2 % d'ammoniac dans l'atmosphère, le carbure de silicium apparaît juste avant la disparition complète du nitrure. Cette teneur maximale d'ammoniac pour la coexistence des phases condensées recherchée selon les calculs thermodynamiques reste très faible.

BY-NC-ND

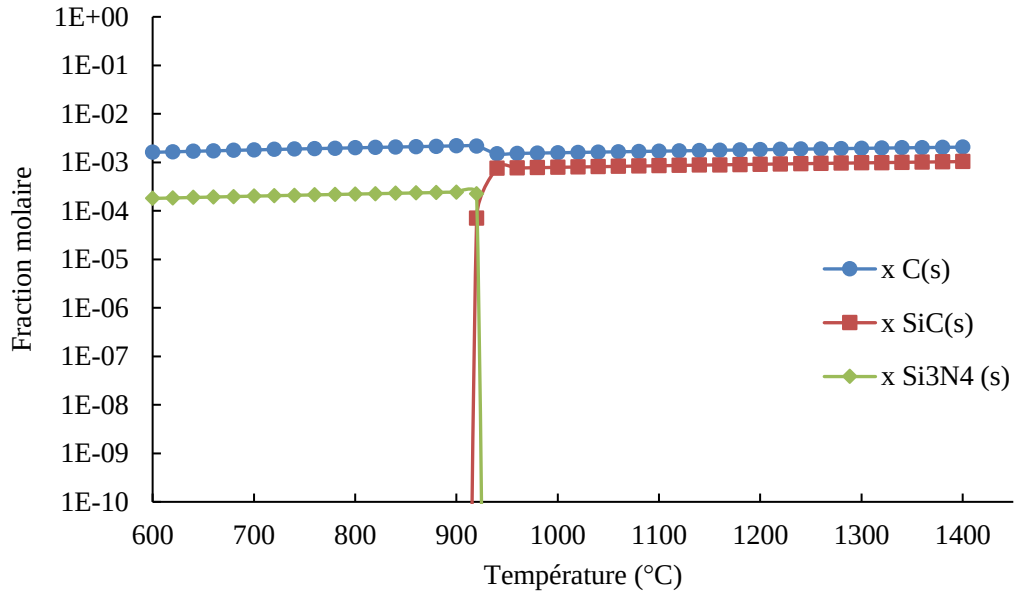


Figure V-17. Evolution des phases condensées avec la température avec 0,2 % de NH_3 dans l'atmosphère de synthèse.

La modélisation thermodynamique réalisée sous les différentes conditions de synthèse des poudres obtenues expérimentalement prédit les mêmes tendances de diminution de carbone libre observées dans les poudres avec l'ajout d'hydrogène dans l'atmosphère. L'apport en azote très important a été également vérifié dès l'ajout d'ammoniac à 5 % en volume. Malgré seule la prise en compte des espèces à l'équilibre, le modèle thermodynamique permet d'estimer l'évolution générale des espèces générées lors de la décomposition du précurseur et de proposer des mécanismes réactionnels pour expliquer les observations faites. Un bilan des phases formées, leur évolution avec la température et les possibles réactions à l'origine de leur apparition, pour chaque atmosphère étudiée, est présenté ci-après.

<u>Sous atmosphère inerte (Argon) :</u>

Lors des calculs réalisés sous atmosphère inerte, des températures caractéristiques avec l'apparition et/ou disparition d'espèces ont été identifiées. A partir de ces observations, nous avons cherché à établir les mécanismes réactionnels mis en jeu.

- A basse température les trois phases condensées (C, SiC et Si_3N_4) sont présentes, ainsi que de l'hydrogène et du méthane dans la phase gazeuse. En effet, une rupture dans un premier temps des liaisons Si-CH_3 (370 – 447 kJ.mol^{-1}) [132]–[134] et des liaisons N-H (314 – 339 kJ.mol^{-1}) [132]–[134] pourrait avoir lieu. Et selon les mécanismes retrouvés

BY-NC-ND

dans la littérature, la rupture des liaisons Si-CH_3 engendrait la formation des radicaux de silicium et des radicaux méthyl comme illustré dans l'équation Eq. V-20.

$$\equiv Si - CH_3(g) \rightleftharpoons \equiv Si^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \qquad \text{Eq. V-20}$$

Ainsi, les radicaux de $CH_3^{\bullet}$ réagiraient avec l'hydrogène issu de la rupture des liaisons N-H pour former du méthane, CH_4.

- A 650 °C, la diminution de la fraction molaire du méthane jusqu'à sa disparition à 1100 °C, peut être associée à sa décomposition généralement entre 600 et 800 °C [135], donnant lieu à la formation des espèces carbonées (Eq. V-21).

$$CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2(g) \qquad \text{Eq. V-21}$$

Ce carbone issu de la décomposition du méthane, réagirait avec le nitrure de silicium pour former du carbure de silicium et de l'azote (Eq. V-22) [136]. Ceci expliquerait l'apparition de l'azote en même temps qu'une légère diminution du nitrure de silicium et une légère augmentation du carbure de silicium.

$$Si_3N_4\,(s) + 3C\,(s) \rightleftharpoons 3SiC(s) + 2N_2(g) \qquad \text{Eq. V-22}$$

Ainsi, la fraction molaire d'azote augmente jusqu'à se stabiliser à 850 °C, température à laquelle la disparition du Si_3N_4 se produit.

- La deuxième évolution importante est observée à 900 °C, avec l'apparition du cyanure d'hydrogène, HCN, dont la fraction molaire augmente progressivement jusqu'à 1400 °C. Ce composé, peut être formé par la réaction en équation Eq. V-23, où l'azote et l'hydrogène dans l'atmosphère réagissent avec le carbone.

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) + C(s) \rightleftharpoons HCN(g) \qquad \text{Eq. V-23}$$

- Finalement vers 1280 °C, l'apparition de l'acétylène en faibles quantités est observée et sa quantité augmente jusqu'à 1400 °C. En général, l'acétylène est issu de la décomposition du méthane (Eq. V-24). Dans ce cas, le méthane a complètement disparu à 1100 °C, ainsi la

BY-NC-ND

formation de l'acétylène est supposée issue de la réaction entre le carbone et l'hydrogène, selon l'équation Eq. V-25.

$$2CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3H_2(g) \qquad \text{Eq. V-24}$$

$$2C(s) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) \qquad \text{Eq. V-25}$$

<u>Sous atmosphère réactive Ar/NH_3</u>

En présence d'ammoniac la nature de la majorité des espèces formées est la même que sous atmosphère inerte. Toutefois, des différences dans les températures d'apparition ou disparition des phases sont observées.

- A basse température, seul le nitrure de silicium est présent parmi les phases condensées. De l'hydrogène, de l'azote, du méthane et de l'ammoniac font partie de la phase gazeuse. Les quantités de méthane et d'ammoniac diminuent progressivement sur tout le domaine de température. Un mécanisme similaire que celui sous atmosphère inerte est considéré. La rupture des liaisons Si-CH_3 et N-H pour permettre la formation de CH_4, peut avoir lieu. En revanche, lors de l'introduction de l'ammoniac, les radicaux formés réagissent pour former des espèces plus stables, et qui pourraient être intermédiaires pour la formation du Si_3N_4 (Eq. V-26 et Eq. V-27).

$$CH_3^{\bullet} + NH_3(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + {}^{\bullet}NH_2 \qquad \text{Eq. V-26}$$

$$\equiv Si^{\bullet} + {}^{\bullet}NH_2 \rightleftharpoons \equiv SiNH_2(g) \qquad \text{Eq. V-27}$$

La diminution progressive de l'ammoniac est attribuée en partie à sa décomposition, qui a lieu entre 650 et 700 °C [112], selon la réaction sur l'équation Eq. V-28, et qui expliquerait également l'augmentation des quantités de H_2 et N_2 présentes, en comparaison au calcul mené sous atmosphère inerte.

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g) \qquad \text{Eq. V-28}$$

La réaction de l'ammoniac avec le silicium, selon l'équation Eq. V-29, pour produire du nitrure de silicium est aussi envisageable. La variation d'enthalpie libre de cette réaction est négative sur toute la gamme de température étudiée (voir Annexe 2).

$$3Si(s) + 4NH_3(g) \rightleftharpoons Si_3N_4(s) + 6H_2(g) \qquad \text{Eq. V-29}$$

BY-NC-ND

Cette réaction du silicium avec l'ammoniac, serait en accord avec la nitruration totale des atomes de silicium et la stabilité du nitrure de silicium lors de l'ajout d'ammoniac dans l'atmosphère.

- A 650 °C, l'apparition du carbone et du cyanure d'hydrogène a lieu simultanément. La diminution de la quantité du méthane observée peut donc être attribuée d'une part à sa décomposition pour la formation du carbone selon l'équation Eq. V-30 et d'autre part à sa recombinaison avec l'ammoniac pour former du HCN (Eq. V-31). La recombinaison du méthane avec l'ammoniac est supposée plus facile qu'avec l'azote et l'hydrogène dans l'atmosphère, car l'ammoniac est plus réactif que l'azote.

$$CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2(g) \qquad \text{Eq. V-30}$$

$$CH_4(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons HCN(g) + 3H_2(g) \qquad \text{Eq. V-31}$$

L'augmentation de la quantité de cyanure d'hydrogène est sensiblement plus importante que celle du carbone. Ainsi, la formation du HCN à partir de la réaction du carbone, issu de la décomposition du CH_4, avec de l'ammoniac peut être envisagée (Eq. V-32).

$$C(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons HCN(g) + H_2(g) \qquad \text{Eq. V-32}$$

- A 1025 °C, la formation de l'acétylène est observée. L'apparition de cette espèce se fait à plus basse température en comparaison avec les essais réalisés en absence d'ammoniac (1280 °C). Dans ce cas, le méthane étant toujours présente dans l'atmosphère, la formation du C_2H_2 est supposée se produire à partir de la décomposition du CH_4, selon la réaction (Eq. V-24), ou par la réaction du carbone avec l'hydrogène (Eq. V-25).
- A 1075 °C, la disparition du nitrure de silicium est mise en évidence, au profit de la formation du carbure du silicium (Eq. V-22). Cette température augmente jusqu'à 1175 °C avec 25 % de NH_3. La diminution du carbone au moment de la disparition du Si_3N_4 pour sa recombinaison avec les atomes du silicium, pour la formation du carbure de silicium selon l'équation Eq. V-33, est également observée. La variation d'enthalpie libre de cette réaction est négative sur le domaine de température étudié (Annexe 2).

$$Si\ (s) + C(s) \rightleftharpoons SiC\ (s) \qquad \text{Eq. V-33}$$

BY-NC-ND

Avec l'introduction des teneurs en ammoniac plus élevées, à partir de 10 % en volume, l'apparition de l'éthylène, C_2H_4, à 1175 °C est observée. Cette température de formation est également décalée vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en ammoniac, atteignant les 900 °C avec 25 % d'ammoniac dans l'atmosphère. La formation d'éthylène serait issue de la décomposition du méthane, selon la réaction dans l'équation Eq. V-34 ou de la réaction entre le carbone produit par la décomposition du CH_4 et l'hydrogène dans l'atmosphère (Eq. V-35), ce dernier étant présent en quantité plus importante en raison de l'introduction de plus d'ammoniac.

$$2CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + 2H_2(g) \qquad \text{Eq. V-34}$$

$$2C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) \qquad \text{Eq. V-35}$$

<u>Sous atmosphère réactive $Ar/H_2/NH_3$</u>

Lors de l'introduction du dihydrogène dans l'atmosphère, les mêmes espèces sont retrouvées issues de la décomposition du précurseur. Néanmoins, des décalages en température de formation ou disparition des espèces sont observés.

- A basse température, la phase condensée identifiée est le nitrure de silicium. Dans la phase gazeuse de l'hydrogène, de l'azote, du méthane et de l'ammoniac sont présents.
- A 700 °C, l'apparition du cyanure d'hydrogène est constatée, 50 °C plus haut qu'en absence d'hydrogène. Cette formation aurait lieu selon la réaction dans l'équation Eq. V-31.
- A 800 °C le carbone apparait et ce dès le début de la diminution de la quantité de méthane. L'apparition du carbone est décalée en température lors de l'introduction des teneurs en ammoniac plus importantes, augmentant jusqu'à 1025 °C à 25 % de NH_3.
- A 1000 °C l'apparition simultanée de l'acétylène et de l'éthylène est observée. Ces espèces seraient issues de la décomposition du CH_4 d'une part (Eq. V-24 et Eq. V-34) et des réactions entre le carbone et l'hydrogène d'autre part, l'hydrogène étant en quantité importante en raison de son introduction dans l'atmosphère (Eq. V-25 et Eq. V-35).
- Finalement à 1075 °C, de manière similaire qu'en absence d'hydrogène, la disparition du nitrure de silicium (Eq. V-22) et la formation du carbure est observé (Eq. V-33).

Les différentes réactions proposées pour expliquer les évolutions de phases observées lors des calculs thermodynamiques permettent d'envisager des mécanismes de décomposition du précurseur différents selon l'atmosphère de synthèse. Ainsi, les tendances de diminution de la quantité de carbone libre dans les poudres, avec l'ajout de H_2 dans l'atmosphère de synthèse, montrées dans le Tableau V-1, sont vérifiées. La formation des phases gazeuses carbonées permettrait de contribuer à la diminution de la quantité de carbone dans les poudres.

BY-NC-ND

En revanche, selon les calculs, les deux phases condensées, SiC et Si_3N_4, ne coexistent pas pour les compositions de l'atmosphère étudiées expérimentalement. Il est à noter que les résultats ne considèrent que des équilibres thermodynamiques, c'est-à-dire la possibilité de formation des espèces, mais ne prennent pas en compte la cinétique des réactions. En effet, ce procédé de spray pyrolyse est un procédé dynamique, et les phénomènes cinétiques liés au transport des gouttes de précurseur et de leur vapeur, semblent avoir beaucoup d'importance pour la détermination des phases présentes dans les poudres finales. Il faudrait donc envisager une étude complémentaire où l'influence de la cinétique serait considérée. Selon les calculs, les poudres obtenues seraient riches en carbure de silicium et en carbone libre, mais sans formation de Si_3N_4. Lors des expériences précédentes, dans les poudres brutes de synthèse, ces deux phases n'apparaissent pas car elles ne sont pas cristallisées, et la formation de SiC et Si_3N_4 n'apparaît qu'après traitement thermique post-synthèse. Ce constat prouve que les phénomènes cinétiques sont aussi importants que ceux gouvernées par la thermodynamique.

Un aspect d'importance à relever est le choix de ne pas introduire de l'oxygène dans le système. Certes le procédé de spray pyrolyse dans ces études vise à l'obtention de céramiques non-oxydes, néanmoins la pollution avec de l'oxygène doit être considérée. Des traces d'oxygène peuvent être introduites dans le gaz porteur et lors de la manipulation du précurseur, HMDS. L'introduction d'oxygène dans l'atmosphère peut être source de différences dans les résultats observés. Lors des synthèses de poudres dans les travaux précédents [7], [28] des traces d'oxygène (entre 0,6 et 5 % massique) ont été retrouvées dans les analyses de composition chimique des poudres obtenues. Cette pollution peut provenir de l'échantillonnage et le stockage des poudres

Dans ce chapitre, les mécanismes physico-chimiques de formation des poudres céramiques ont été proposés, et ceci permet d'envisager une influence importante de la distribution en taille des gouttes du précurseur qui est introduite dans le four de pyrolyse. Le rôle de l'atmosphère de synthèse est également important, dans les phénomènes de croissance des particules dépendants de la diffusivité des gaz, mais aussi dans la composition chimique des poudres finales.

BY-NC-ND

Conclusion générale

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'apporter des éléments de compréhension du procédé de spray pyrolyse grâce à une double approche modélisation-expérience. En effet, le procédé de spray pyrolyse permet l'obtention des poudres multiéléments avec une composition chimique contrôlée à partir de précurseurs organométalliques qui contiennent les éléments désirés de la céramique finale. Des études précédentes portant sur l'élaboration de poudres non-oxydes dans le système Si/C/N, ont permis d'identifier les paramètres de synthèse qui ont une influence sur la composition chimique des poudres obtenues ainsi que sur leur répartition granulométrique. Toutefois, les informations qui concernent les mécanismes ayant lieu dans le four de pyrolyse pour la formation des particules solides sont limitées. Ce travail visait donc à étudier les différentes étapes du procédé, génération de l'aérosol, transport des gouttes et décomposition du précurseur dans le four de pyrolyse, afin d'améliorer leur compréhension et en même temps établir un lien entre les distributions en taille des gouttes formées lors de la génération d'aérosol et celles des poudres céramiques obtenues en fin de procédé.

Cette étude a débuté par la détermination, de manière expérimentale, des distributions en taille des gouttes générées par ultrasons grâce à la technique d'ombroscopie laser. Dans cette partie, l'effet de la variation des paramètres opératoires, fréquence et puissance des ultrasons notamment, sur la taille des gouttes a été étudié. Trois fréquences d'ultrasons (800, 1300 et 2100 kHz) ont été testées pour nébuliser l'eau et l'éthanol, deux des liquides « fantômes » choisis pour estimer le comportement du précurseur d'intérêt, l'hexaméthyldisilazane. Les mesures de la taille des gouttes ont été réalisées à la position la plus proche possible du point de formation de l'aérosol, position P1. Durant ces essais, de légères variations entre les distributions ont été observées lors du changement des paramètres, distributions qui restaient dans tous les cas de type bimodal. A la fin de ces tests, l'utilisation de la fréquence de 800 kHz a été retenue en raison de l'obtention de distributions plus uniformes, un brouillard dense et homogène et la possibilité de nébuliser les trois liquides étudiés. La configuration du dispositif d'ombroscopie a alors été optimisée, de façon à diminuer le bruit de fond des images et à améliorer la résolution de mesure. Dans un premier temps, l'influence des caractéristiques du liquide à nébuliser a été évaluée montrant une légère variation des diamètres moyens obtenus pour chaque liquide. En effet la tendance observée, a mis en évidence une contribution des caractéristiques des liquides, viscosité et tension de surface, produisant des gouttes de diamètre plus important avec l'eau, liquide de tension superficielle plus élevée. Ensuite, les distributions en taille des gouttes, pour les trois liquides, ont été évaluées à différentes positions du dispositif, et l'évolution observée a permis d'identifier de possibles phénomènes (évaporation,

BY-NC-ND

interactions gouttes/parois, coalescence) qui auraient lieu lors du transport des gouttes et qui sont favorisés par les accidents géométriques du dispositif (rétrécissement, coude).

Dans un second temps, après avoir déterminé les distributions des gouttes générées et les diamètres moyens pour chacun des liquides, l'étape suivante a consisté à comparer ces résultats avec les diamètres obtenus à partir des corrélations disponibles dans la littérature. Ces différentes expressions ont été déterminées lors d'études de nébulisation par ultrasons utilisant des dispositifs de type buse ultrasonique et en prenant en compte les deux mécanismes formateurs de gouttelettes, la formation des ondes capillaires en surface du liquide et le phénomène de cavitation. Le formalisme de ces corrélations met en jeu les caractéristiques du liquide ainsi que les paramètres opératoires du système de nébulisation par le biais de nombres adimensionnels décrivant les deux phénomènes impliqués, cités précédemment. Lors de l'utilisation de ces corrélations, aucune correspondance n'a été trouvée pour les liquides utilisés dans cette étude. Ainsi, la démarche a été de recalculer les exposants et les coefficients des expressions proposées afin de les adapter au système étudié. Ayant toujours un décalage entre les résultats calculés et expérimentaux, la redéfinition des nombres adimensionnels utilisés dans les expressions a été entreprise afin d'adapter ces nombres au système de cette étude qui diffère légèrement de ceux de la littérature. Après cette étape d'optimisation, une expression mathématique a été établie et a permis de corréler les diamètres moyens des gouttes calculés à ceux déterminés expérimentalement pour les trois liquides étudiés [137].

$$d = 1{,}2765\left[\left(\frac{\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{\frac{1}{3}} + 9{,}48.10^{-7}(We')^{0{,}347}(Oh')^{0{,}435}(In')^{-1{,}65}\right]$$

Cette équation est valable pour les liquides possédant les caractéristiques suivantes : masse volumique comprise entre 774 et 1000 kg.m^{-3}, tension superficielle entre 18 et 72,8 mN.m^{-1} et viscosité entre 0,62 et 1,2 mPa.s.

Cette première partie de l'étude a permis d'identifier les phénomènes (évaporation, coalescence et collision avec les parois du dispositif) qui ont lieu lors du transport des gouttelettes dans le dispositif. Ainsi, l'identification des distributions en taille de gouttes de type bimodal, qui s'étendent entre 2 et 19 µm, avec deux populations principales à 3 et 9 µm, et qui subissent une légère évolution jusqu'à l'entrée dans le four de pyrolyse, est possible. ***La nécessité de développer une expression qui permettrait de décrire les distributions en taille des gouttes avec l'estimation des deux diamètres modaux séparément a été mis en évidence. Les expressions de la littérature et celle proposée dans ce travail, donnent lieu à un unique diamètre moyen ce qui ne permet pas la description d'une double distribution en taille des gouttes comme celle formée avec notre***

BY-NC-ND

générateur. La limitation de cette approche repose sur l'interaction des deux mécanismes formateurs des gouttes, l'instabilité des ondes capillaires et la cavitation, rendant l'attribution de chaque population à l'un des mécanismes impossible. Toutefois, le traitement statistique des courbes obtenues permettrait d'identifier l'influence pondérée des deux mécanismes mis en jeu et leur impact sur les proportions de gouttes pour une population donnée.

La deuxième partie du travail a consisté à vérifier les hypothèses avancées concernant les phénomènes qui seraient responsables de l'évolution de la distribution en taille des gouttes lors de leur transport jusqu'au four, et ce grâce à la réalisation d'un modèle numérique de l'écoulement gazeux et du transport de la phase dispersée (les gouttes). Dans cette partie, des gouttes d'éthanol déjà formées ont été injectées dans le modèle selon deux modes différents (juste en dessous du premier plan de mesure, et depuis la surface du liquide). Tout d'abord l'injection d'une distribution bimodale, de proportions estimées à partir des résultats expérimentaux, a été effectuée quelques millimètres en dessous du premier plan de mesure, et a permis la validation du modèle numérique. Différentes conditions correspondant à la prise en compte séparée des phénomènes impliqués (évaporation, écrasement des gouttes sur les parois de l'ampoule et la coalescence des gouttes) ont été testées et leur impact sur l'évolution des distributions en taille avec la position de mesure a été évalué. Ces simulations ont mis en évidence l'évolution rapide des distributions en taille des gouttes, avec leur élargissement dès la position P1, située uniquement à 10 mm du point d'injection. Egalement, une perte d'environ 50 % des gouttes a été observée entre P1 et P2, et ce de manière reproductible pour toutes les conditions testées. Cette quantité de gouttes perdues est attribuée, après l'évaluation de différents paramètres, au phénomène d'évaporation.

Après ces différents tests, il s'est avéré primordial de prendre en compte tous les phénomènes identifiés (évaporation, écrasement sur les parois et la coalescence des gouttes) pour modéliser au mieux les distributions en taille des gouttes tout au long de leur trajet dans le dispositif.

Après validation du modèle, la suite a été consacrée à la reconstruction de la distribution en taille de gouttes générée par ultrasons, en prenant en compte l'ensemble de phénomènes impliqués dans le procédé. Dans ce travail, lors des essais d'ombroscopie, les mesures n'ont pas pu être faites à la surface du liquide mais seulement à 155 mm au-dessus. Pour déterminer la distribution formée initialement, l'injection de deux types de distribution a été réalisée à 10 mm au-dessus de la surface du liquide, afin d'éviter que les gouttes soient piégées dans la couche limite dynamique formée dans la surface du liquide (fond du domaine de calcul). Dans un premier temps, deux distributions monomodales de 3 et 9 µm respectivement ont été injectées, néanmoins les distributions n'évoluent pas vers une distribution bimodale similaire à celles obtenues de manière expérimentale en aval dans le dispositif. Ainsi, une distribution bimodale de gouttes similaire à celle observée

BY-NC-ND

expérimentalement près du premier plan de mesure (injectée à y = 145 mm dans l'étape de validation du modèle) a alors été injectée. Cette dernière injection a permis de montrer que l'évolution des distributions avec la position reste dans la gamme de tailles correspondantes à l'expérience et permet de retrouver les diamètres correspondants aux différentes populations de gouttelettes. Ainsi si les populations ont été qualitativement bien estimées en termes de diamètre, les proportions de chaque population de gouttes formées par nébulisation doivent être précisées pour correspondre aux proportions des mesures réalisées en aval du générateur d'aérosol.

Comme perspectives de ce travail, différentes proportions initiales de taille des gouttes devraient être testées, en vue d'obtenir des résultats de simulations comparables de manière quantitative avec l'expérience. Un deuxième point d'amélioration a été identifié lors de la description de l'écoulement gazeux. Il a été observé, que la dissymétrie de l'écoulement produite par le mode d'injection du gaz porteur favorise l'apparition de zones de recirculation qui s'accentuent lors de l'introduction de la phase dispersée et qui ont des effets sur le transport des gouttelettes. La modification du mode d'injection du gaz porteur afin d'obtenir un écoulement symétrique pourrait être envisagée, pour aboutir à un écoulement plus uniforme et en conséquence à un transport des gouttelettes plus efficace. La poursuite de ce travail à long terme serait de pallier l'absence de données physiques, et thermodynamiques du précurseur afin d'inclure les schémas cinétiques réactionnels dans le modèle numérique et de vérifier la validité des évolutions qui ont été observées pour l'éthanol.

Enfin, le dernier axe de ce travail de thèse a consisté, en partant des études précédentes sur la synthèse des poudres composites dans le système Si/C/N, d'apporter des informations nécessaires pour améliorer la compréhension des mécanismes développés pour la formation de particules solides à partir de la décomposition des gouttelettes du précurseur. Il a été montré que la modification de la nature de l'atmosphère de synthèse permettait de moduler la composition chimique des poudres obtenues et qu'elle avait également un effet sur leur répartition granulométrique. La description des mécanismes de germination-croissance des poudres a permis de faire un lien entre les observations faites sur la granulométrie des poudres synthétisées et le comportement des espèces réactives. Egalement, un effet lié à la distribution en taille des gouttes introduites dans la zone réactionnelle est supposé, et serait en accord avec l'obtention de distributions granulométriques de tendance bimodale. Concernant l'évolution de la composition chimique des poudres synthétisées, une approche thermodynamique a permis de proposer des mécanismes réactionnels à partir de la décomposition de l'hexaméthyldisilazane en fonction de la température et ce pour de différentes atmosphères de synthèse. Trois atmosphères différentes ont été testées, une atmosphère inerte, un mélange réactif argon/ammoniac puis un mélange réactif

BY-NC-ND

argon/hydrogène/ammoniac. Les calculs réalisés à l'équilibre, ont montré l'évolution des espèces gazeuses et condensées formées sur tout le domaine de température étudié. Pour les espèces majoritaires, les phases condensées d'intérêt, le carbure et le nitrure de silicium, du carbone libre, et du méthane et du cyanure d'hydrogène comme phase gazeuse ont été retrouvées. Les calculs thermodynamiques, ont permis de retrouver les tendances d'évolution de la composition chimique des poudres en fonction des différents paramètres testés. Ainsi, la diminution de la quantité de carbone dans les poudres a été mise en évidence avec l'ajout d'ammoniac dans l'atmosphère, accompagnée d'une augmentation très importante de la teneur en azote. L'introduction de l'hydrogène dans un mélange argon/ammoniac a donc permis de diminuer la quantité de carbone libre dans les poudres tout en diminuant la présence importante d'azote, responsable de la nitruration complète du silicium.

La coexistence des deux phases recherchées pour la formation du composite carbure et nitrure de silicium, ne semble pas favorable selon les lois dictées par la thermodynamique. Toutefois, l'effet cinétique doit être pris en compte, étant donné que le procédé de spray pyrolyse est un procédé dynamique où les changements importants de température que subissent les espèces formées peuvent avoir un effet sur les mécanismes mis en jeu. En effet, lors de la synthèse de poudres non-oxydes par spray pyrolyse, les particules résultantes ne sont pas cristallisées, en raison des faibles temps de séjour dans le four. Donc ces espèces à l'état amorphe évoluent vers la formation des phases désirées (SiC/Si_3N_4) lors d'un traitement thermique post-synthèse.

Cette dernière partie permet de donner des éléments de réponse sur les mécanismes mis en jeu lors de la décomposition des précurseurs, ces informations restent insuffisantes par faute de moyens de caractérisation des espèces formées *in situ*. Cette étude des mécanismes physico-chimiques de formation des poudres a également mis en évidence l'importance des distributions en taille des gouttes introduites dans le four de pyrolyse et de l'atmosphère de synthèse. ***Comme perspective, la mise en place d'un modèle qui prend en compte les effets cinétiques permettrait de vérifier les propositions avancées ici, et d'approfondir la compréhension des mécanismes.***

Ce travail de thèse est basé sur l'étude du procédé pour l'obtention des poudres céramiques dans le système Si/C/N mais cette approche pourrait être transposable à d'autres systèmes pour l'élaboration des poudres à partir des précurseurs liquides nébulisés. La connaissance des caractéristiques du précurseur, notamment sa viscosité et sa tension de surface, ainsi que des données thermodynamiques permettrait d'établir un modèle similaire adapté au système étudié.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Références bibliographiques

[1] R. Riedel and W. Dressier, “Chemical Formation of Ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 22, pp. 233–239, 1996.

[2] F. Riley, “Silicon nitride and related materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 2, pp. 245–265, 2000.

[3] T. Hartman, J. Blair, and C. Mead, “Electrical conduction through thin amorphous SiC films,” presented at the Thin Solid Films, 1968, vol. 2, pp. 79–93.

[4] P. Drew and M. H. Lewis, “The microstructures of silicon nitride ceramics during hot-pressing transformations,” *J. Mater. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 261–269, 1974.

[5] I. Iturriza, F. Castro, and M. Fuentes, “Sinter and sinter-HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 2047–2056, 1989.

[6] G. Babini, A. Bellosi, and C. Galassi, “Characterization of hot-pressed silicon nitride based materials by microhardness measurements,” *J. Mater. Sci.*, vol. 22, pp. 1687–1693, 1987.

[7] S. Chehaidi, “Nanopoudres multiéléments SiCNYO par spray pyrolyse : synthèse et comportement thermique,” Université de Limoges, 2010.

[8] F. Lange, “Silicon nitride polyphase systems: fabrication, microstructure, and properties,” *Int. Met. Rev.*, vol. 1, pp. 1–20, 1980.

[9] B. Doucey, “Nanocomposites Si3N4/SiC: stabilité thermique et densification de poudres SiCN(Al,O) synthétisées par pyrolyse laser; Comportement au fluage des frittés,” Université de Limoges, 1999.

[10] F. Rossignol, “Nitrure de silicium monolithique et composites à fibres courtes Si3N4m/SiCf: Relations microstructure-renforcement-déformation plastique à haute température,” Université de Limoges, 1995.

[11] K. Hwang et al., “Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si3N4/SiC nanocomposite,” *Mater. Lett.*, vol. 32, pp. 251–257, 1997.

[12] M. Mayne, “Elaboration, microstructure et comportement au fluage de nanocomposites Si3N4/SiC,” Université de Limoges, 1997.

[13] T. Kennedy et al., “Silicion nitride- silicon carbide nanocomposites prepared by water processing of comercially available powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996.

[14] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, and M. Omori, “Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7–8, pp. 324–327, 1976.

[15] R. Dez, “Du précurseur liquide au matériau massif. synthèse de nanopoudres SiCN et SiCNY AlO. Elaboration de nanocomposites Si3N4-SiC.Ductilité à haute température,” Université de Limoges, 2003.

[16] D. Seyferth, G. Wiseman, and C. Prud’Homme, “A liquid silazane precursor to silicon nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, p. C 13-4, 1983.

[17] D. Seyferth and G. Wiseman, “High Yield synthesis of Si3N4/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, p. C-132-3, 1984.

[18] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics: Polymer-Derived Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, p. no-no, Jun. 2010.

[19] P. Greil, “Polymer Derived Engineering Ceramics,” *Adv. Eng. Mater*, vol. 2, no. 6, pp. 339–348, 2000.

BY-NC-ND

[20] D. Pizon, “Synthèse par la voie polymères précéramiques et frittage non conventionnel de composites particulaires ZrC-SiC,” Université de Limoges, 2012.

[21] E. Kroke et al., “Silazane derived ceramics and related materials,” *Mater. Sci. Eng. Rep.*, vol. 26, pp. 97–199, 2000.

[22] H. Li *et al.*, “Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 4, pp. 887–891, Jan. 2008.

[23] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, and F. Heatley, “Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part II Pyrolysis and characterisation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 16, pp. 4045–4057, 2001.

[24] E. Bouillon *et al.*, “Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into a SiC-based ceramic material,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1333–1345, 1991.

[25] O. Delverdier, M. Monthioux, D. Mocaer, and R. Pailler, “Thermal behavior of polymer-derived ceramics. I. Si-C and Si-CO systems from both commercial and new polycarbosilane (PCS) precursors,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 12, no. 1, pp. 27–41, 1993.

[26] H. Li *et al.*, “Polymer–ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 8, pp. 2806–2811, Apr. 2008.

[27] B. Boury and D. Seyferth, “Preparation of si/C/Al/N Ceramics by Pyrolysis of Polyaluminasilazanes,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 13, pp. 431–440, 1999.

[28] V. Salles, “Nanopoudres multiéléments SiCNAlO à partir d’un aérosol d’aluminosilazane : synthèse et comportement thermique,” Université de Limoges, 2006.

[29] J. Dunogues, A. Ekouya, R. Calas, and N. Duffaut, “Nouvelle méthode de C-silylation directe de cetones saturées ou [alpha]-éthyléniques,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 87, pp. 151–167, 1975.

[30] T. Uchida, Y. Kita, H. Maekawa, and I. Nishiguchi, “Mg-promoted reductive coupling of aromatic carbonyl compounds with trimethylsilyl chloride and bis(chlorodimethylsilyl) compounds,” *Tetrahedron*, vol. 62, no. 13, pp. 3103–3111, Mar. 2006.

[31] G. Rice, “Laser synthesis of silicon/carbon/nitrogen powders from 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, pp. C183-5, 1986.

[32] K. E. Gonsalves, P. R. Strutt, T. D. Xiao, and P. G. Klemens, “Synthesis of Si (C, N) nanoparticles by rapid laser polycondensation/crosslinking reactions of an organosilazane precursor,” *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 12, pp. 3231–3238, 1992.

[33] M. Cauchetier, O. Croix, N. Herlin, and M. Luce, “Nanocomposite Si/C/N powder production by laser–aerosol interaction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 4, pp. 993–998, 1994.

[34] M. Cauchetier et al., “Nanometric SiCN Powders : Laser synthesis an IR characterization,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 8, pp. 215–219, 1991.

[35] E. Borsella et al., “Laser synthesis of ceramic nanocomposite powders,” *Silic. Ind.*, vol. 67, pp. 3–10, 1997.

[36] R. Dez, F. Ténégal, C. Reynaud, M. Mayne, X. Armand, and N. Herlin-Boime, “Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 16, pp. 2969–2979, 2002.

[37] G. Messing, S.-C. Zhang, and G. Jayanthi, “Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 11, pp. 2707–2726, 1993.

[38] S.-C. Zhang, G. L. Messing, and M. Borden, “Synthesis of solid, spherical zirconia particles by spray pyrolysis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 61–67, 1990.

BY-NC-ND

[39] Y. L. Song *et al.*, “Ultrasonic spray pyrolysis for synthesis of spherical zirconia particles,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 10, pp. 1864–1871, 2004.

[40] V. Salles, S. Foucaud, E. Laborde, E. Champion, and P. Goursat, “Synthesis of SiCNAl(O) pre-alloyed nanopowders by pyrolysis of an aluminosilazane aerosol,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 357–366, Jan. 2007.

[41] M. Cauchetier, E. Musset, M. Luce, N. Herlin, X. Armand, and M. Mayne, *Laser synthesis of nanosized powders*. Legrand A.P and Sénémaud C., 2003.

[42] V. Salles, S. Foucaud, P. Goursat, and E. Champion, “Synthesis under NH3 and thermal behaviour of SiCNAlO polymer-derived nanopowders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 1259–1266, Jan. 2008.

[43] M. Eslamian and N. Ashgriz, “Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying,” *Powder Technol.*, vol. 167, no. 3, pp. 149–159, Sep. 2006.

[44] W.-N. Wang, A. Purwanto, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, H. Chang, and H. D. Jang, “Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1650–1659, Mar. 2008.

[45] I. Akmandor, J. Szekely, and J. Haggerty, “Heat and momentum transfer in laser induced decomposition of silane jets: theory and experiments,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 31, no. 11, pp. 2239–2249, 1988.

[46] M. Amara, “Céramiques Nanocomposites Si/C/N/O: Simulation numérique d’un réacteur de synthèse de nanopoudres par pyrolyse laser,” Université de Limoges, 2004.

[47] M. Amara and M. El Ganaoui, “Simulation of heat and mass transfers inside a nanopowders synthesis reactor,” *Prog. Comput. Fluid Dyn. Int. J.*, vol. 6, no. 6, pp. 371–378, 2006.

[48] M. Amara and M. El Ganaoui, “Etude par simulation numérique d’un réacteur de synthèse de nanopoudres,” *Rev. Eur. Mécanique Numér.*, vol. 16, no. 6–7, pp. 775–794, Nov. 2007.

[49] M. Amara, M. El Ganaoui, and D. Hourlier, “Étude préliminaire sur la synthèse des poudres nanométriques : rôle de l’écoulement dans le réacteur,” *Mécanique Ind.*, vol. 7, no. 2, pp. 131–137, Mar. 2006.

[50] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, and K. Okuyama, “An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 03, pp. 733–743, 2000.

[51] G. V. Jayanthi, S. C. Zhang, and G. L. Messing, “Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis: The Evaporation Stage,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 478–490, Jan. 1993.

[52] Y. Xiong and T. Kodas, “Droplet evaporation and solute precipitation during spray pyrolysis,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 24, no. 7, pp. 893–908, 1993.

[53] H. Lorcet, “Contribution à l’étude et à la modélisation de la pyrogazéification de biomasse par plasma thermique,” Université de Limoges, 2009.

[54] M. Pilch and C. Erdman, “Use of Breakup time data and velocity history data to predict the maximun size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop,” *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 13, no. 6, pp. 741–757, 1987.

[55] L. Le Moyne, *Atomisation, pulvérisation et aérosols*. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.

[56] B. Su and K. Choy, “Electrostatic assisted aerosol jet deposition of CdS, CdSe and ZnS thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 102–106, 2000.

BY-NC-ND

[57] S.-C. Zhang, G. L. Messing, and W. Huebner, "YBa2Cu3O7-x superconductor powder synthesis by spray pyrolysis of organic and acid solutions," *J. Aerosol Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 585–599, 1991.

[58] K. Tang and A. Gomez, "On the structure of an electrostatic spray of monodisperse droplets," *Phys. Fluids*, vol. 6, no. 7, p. 2317, 1994.

[59] B. W. Mwakikunga, "Progress in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Condensed Matter Sciences Developed From Ultrasonic Nebulization Theories Since Michael Faraday," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 46–80, Jan. 2014.

[60] A. A. Barba, M. d'Amore, S. Cascone, G. Lamberti, and G. Titomanlio, "Intensification of biopolymeric microparticles production by ultrasonic assisted atomization," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* vol. 48, no. 10, pp. 1477–1483, Oct. 2009.

[61] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process," *Thin Solid Films*, vol. 77, pp. 81–90, 1981.

[62] J. S. Cho, D. S. Jung, S. K. Hong, and Y. C. Kang, "Characteristics of nano-sized pb-based glass powders by high temperature spray pyrolysis method," *J. Ceram. Soc. Jpn*, vol. 116, pp. 600–604, 2008.

[63] R. Rajan and A. B. Pandit, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation," *Ultrasonics*, vol. 39, pp. 235–255, 2001.

[64] B. Avvaru, M. N. Patil, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties," *Ultrasonics*, vol. 44, no. 2, pp. 146–158, Feb. 2006.

[65] A. Yule and Y. Al-Suleimani, "On droplet formation from capillary waves on a vibrating surface," *Proc R Soc Lond A*, vol. 456, pp. 1069–1085, 2000.

[66] E. Lierke and G. Griesshammer, "The formation of metal powders by ultrasonic atomization of molten metals," *Ultrasonics*, pp. 224–228, 1967.

[67] R. Pohlman, K. Heisler, and M. Cichos, "Powdering aluminium and aluminium alloys by ultrasound," *Ultrasonics*, vol. 12, no. 1, pp. 11–15, 1974.

[68] R. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 34, no. 1, pp. 6–8, 1962.

[69] R. Peskin and R. Raco, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 35, no. 9, pp. 1378–1381, 1963.

[70] D. Sindayihebura, L. Bolle, A. Cornet, and L. Joannes, "Theoretical and experimental study of transducers aimed at low-frequency ultrasonic atomization of liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 103, no. 3, pp. 1442–1448, 1998.

[71] K. A. Ramisetty, A. B. Pandit, and P. R. Gogate, "Investigations into ultrasound induced atomization," *Ultrason. Sonochem*, vol. 20, no. 1, pp. 254–264, Jan. 2013.

[72] M. Dobre and L. Bolle, "Theoretical prediction of ultrasonic spray characteristics using the maximum entropy formalism," in *Proceedings ILASS-Europe*, 1998, vol. 98, pp. 7–12.

[73] J.-P. Franc and J.-M. Michel, *Fundamentals of cavitation*. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

[74] M. S. Plesset and A. Prosperetti, "Bubble dynamics and cavitation," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 145–185, 1977.

[75] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "Engineering design method for cavitational reactors: I. Sonochemical reactors," *AIChE J.*, vol. 46, no. 2, pp. 372–379, 2000.

BY-NC-ND

[76] Y. Bouguslavskii and O. Eknadiosyants, “Physical mechanism of the acoustic atomization of a liquid,” *Sov. Phys. Acoust.*, vol. 15, 1969.

[77] M. Kurosawa, T. Watanabe, A. Futami, and T. Higuchi, “Surface acoustic wave atomizer,” *Sens. Actuators A*, vol. 50, pp. 69–74, 1995.

[78] K. Söllner, “Experiments to demonstrate cavitation caused by ultrasonic waves,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 32, pp. 1537–1539, 1936.

[79] P. R. Gogate, I. Z. Shirgaonkar, M. Sivakumar, P. Senthilkumar, N. P. Vichare, and A. B. Pandit, “Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction,” *AIChE J.*, vol. 47, no. 11, pp. 2526–2538, 2001.

[80] O. Mc Callion, K. Taylor, M. Thomas, and A. Taylor, “The influence of surface tension on aerosols produced by medical nebulisers,” *Int. J. Pharm.*, vol. 129, pp. 123–136, 1996.

[81] R. Bellman and R. Pennington, “Effects of surface tension and viscosity on Taylor instability,” *Q. Appl. Math.*, vol. 2, pp. 151–162, 1954.

[82] J. Qian and C. K. Law, “Regimes of coalescence and separation in droplet collision,” *J. Fluid Mech.*, vol. 331, pp. 59–80, 1997.

[83] N. Ashgriz and J. Y. Poo, “Coalescence and separation in binary collisions of liquid drops,” *J. Fluid Mech.*, vol. 221, pp. 183–204, 1990.

[84] S. L. Post and J. Abraham, “Modeling the outcome of drop–drop collisions in Diesel sprays,” *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 28, no. 6, pp. 997–1019, 2002.

[85] G. H. Ko and H. S. Ryou, “Modeling of droplet collision-induced breakup process,” *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 31, no. 6, pp. 723–738, Jun. 2005.

[86] J. M. Nedeljković, Z. V. Šaponjić, Z. Rakočević, V. Jokanović, and D. P. Uskoković, “Ultrasonic spray pyrolysis of TiO 2 nanoparticles,” *Nanostructured Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 125–128, 1997.

[87] J. P. Garandet, B. Vinet, and P. Gros, “Considerations on the Pendant Drop Method: A New Look at Tate’s Law and Harkins’ Correction Factor,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 165, no. 2, pp. 351–354, juillet 1994.

[88] B. A. Dilmohamud, J. Seeneevassen, S. D. D. V. Rughooputh, and P. Ramasami, “Surface tension and related thermodynamic parameters of alcohols using the Traube stalagmometer,” *Eur. J. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 1079–1084, Nov. 2005.

[89] N. Vargaftik, B. Volkov, and L. Voljak, “International Tables of the Surface Tension of Water,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, no. 3, pp. 817–820, 1983.

[90] O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, and T. Isoda, “Synthesis of a polyborosilazane and its conversion into inorganic compounds,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 3, pp. 717–723, 1993.

[91] Y. Iwamoto, K. Kikuta, and S. Hirano, “Microstructural development of Si3N4/SiC/Y2O3 ceramics derived from polymeric precursors,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 353–361, Feb. 1998.

[92] V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, and V. I. Karmanov, “IR-spectra and phases structure of sialons,” *Vib. Spectrosc*, vol. 30, no. 2, pp. 169–173, 2002.

[93] H. Hobert, H. Dunken, J. Meinschien, and H. Stafast, “Infrared and Raman spectroscopic investigation of thin films of AlN and SiC on Si substrates,” *Vib. Spectrosc.* vol. 19, pp. 205–211, 1999.

BY-NC-ND

[94] C. Jimenez, S. Gilles, P. Doppelt, C. Bernard, and R. Madar, "Preparation of aluminum nitride films by low pressure organometallic chemical vapor deposition," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76, pp. 372–376, 1995.

[95] ANYS, *ANSYS Fluent Users Guide, release 15*. 2013.

[96] S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC Press, 1980.

[97] A. Douce and I. Flour, "Etude numérique du comportement de particules métalliques injectées dans un plasma d'arc électrique," EDF, Electricité de France, Rapport de DEA, 1995.

[98] J. A. Lewis and W. H. Gauvin, "Motion of particles entrained in a plasma jet," *AIChE J.*, vol. 19, no. 5, pp. 982–990, Sep. 1973.

[99] E. Pfender, "Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 9, pp. 1179–1195, 2009.

[100]S. A. Morsi and A. J. Alexander, "An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems," *J. Fluid Mech.*, vol. 55, no. 02, p. 193, Sep. 1972.

[101]L.-P. Hsiang and G. M. Faeth, "Near-limit drop deformation and secondary breakup," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 18, no. 5, pp. 635–652, 1992.

[102]ANSYS, *ANSYS Fluent Theory Guide, release 15*. 2013.

[103]ThermoData, *GEMINI1, Gibbs Energy Minimizer. Manuel d'utilisation*. 2003.

[104]ThermoData, *COACH, Computer Aided Chemistry. Manuel d'utilisation*. 2003.

[105]C. Dumouchel, D. Sindayihebura, and L. Bolle, "Application of the Maximum Entropy Formalism on Sprays Produced by Ultrasonic Atomizers," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 20, no. 2, pp. 150–161, May 2003.

[106]S. W. Thomson, "On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid," *Philos. Mag.*, vol. 4, no. 42, pp. 448–452, 1871.

[107]D. J. Woodland and E. Mack, "The Effect of Curvature of Surface on Surface Energy. Rate of Evaporation of Liquid Droplets. Thickness of Saturated Vapor Films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 8, pp. 3149–3161, Aug. 1933.

[108]C. Rodes, T. Smith, R. Crouse, and G. Ramachandran, "Measurements of the Size Distribution of Aerosols Produced by Ultrasonic Humidification," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 220–229, Jan. 1990.

[109]M. Tembely, C. Lecot, and A. Soucemarianadin, "Prediction and evolution of drop-size distribution for a new ultrasonic atomizer," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, no. 5, pp. 656–667, Apr. 2011.

[110]W.-N. Wang, A. Purwanto, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, H. Chang, and H. D. Jang, "Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1650–1659, Mar. 2008.

[111]K. Yasuda, Y. Bando, S. Yamaguchi, M. Nakamura, A. Oda, and Y. Kawase, "Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution," *Ultrason. Sonochem*, vol. 12, no. 1–2, pp. 37–41, Jan. 2005.

[112]N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, "Thermogravimetric analysis/mass spectrometry investigation of the thermal conversion of organosilicon precursors into ceramics under argon and ammonia. 2. Poly(silazanes)," *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1263–1271, Nov. 1992.

[113]R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, "Thermogravimetric Mass Spectrometric investigation of the thermal conversion of organosilican precursors into

BY-NC-ND

ceramics under argon and ammonia. 1. Poly(carbosilane),” *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 711–716, May 1992.

[114]M. Birot, J.-P. Pillot, and J. Dunogues, “Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 5, pp. 1443–1477, Jul. 1995.

[115]G. T. Burns and G. Chandra, “Pyrolysis of Preceramic Polymers in Ammonia: Preparation of Silicon Nitride Powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 2, pp. 333–337, Feb. 1989.

[116]A. Lavedrine, “Etude de la décomposition de polysilazanes; comportement à l’oxydation du carbonitrure de silicium obtenu,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1991.

[117]C.-W. Li, S.-C. Lui, and J. Goldacker, “Relation between Strength, Microstructure, and Grain-Bridging Characteristics in In Situ Reinforced Silicon Nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 2, pp. 449–459, 1995.

[118]M. G. Salvetti, M. Pijolat, M. Soustelle, and E. Chassagneux, “Pyrolysis of a polysilazane precursor to SiCN ceramics,” *Solid State Ion.*, vol. 63, pp. 332–339, Sep. 1993.

[119]E. Musset, “Synthèse de poudres nanométriques à base de silicium, carbone et azote par couplage aérosol-laser et leurs caractérisations,” thèse de doctorat, Université Paris XI, 1995.

[120]M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Brück, “Ceramics from organometallic polymers,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 398–404, Sep. 1990.

[121]M. Mayne, D. Bahloul-Hourlier, B. Doucey, P. Goursat, M. Cauchetier, and N. Herlin, “Thermal behaviour of SiCN nanopowders issued from laser pyrolysis,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1187–1194, Jan. 1998.

[122]A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Chapman & Hall, 1997.

[123]Y. Huttel, *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2017.

[124]P. Parneix and F. Calvo, “Theoretical approaches to nucleation in the gas phase. With a glimpse at experiments and dust formation in astrophysics,” *EPJ Web Conf.*, vol. 18, p. 03003, 2011.

[125]H. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, “Computational thermodynamics. The CALPHAD method,” *Comput. Thermodyn. Calphad Method*, vol. 131, Jan. 2007.

[126]C. Yaws, *Handbook of thermodynamics diagrams, Volume 2. Organic compounds C5 to C7*. Gulf Pblishing Company, 1996.

[127]V. A. Titov, V. I. Rakhlin, A. A. Titov, F. A. Kuznetsov, and M. G. Voronkov, “Thermodynamic modeling of the behavior of silicon oxide and nitride precursors in the preparation of dielectric layers,” *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 12, pp. 1907–1910, Dec. 2006.

[128]V. R. Shayapov, V. A. Nadolinnyi, S. I. Kozhemyachenko, Y. M. Rumyantsev, and N. I. Fainer, “Structural defects in SiC x N y H z films obtained by plasma-enhanced chemical deposition from hexamethyldisilazane vapor,” *J. Struct. Chem.*, vol. 56, no. 6, pp. 1070–1075, Nov. 2015.

[129]F. K. van Dijen and J. Pluijmakers, “The removal of carbon or carbon residues from ceramic powders or greenware with ammonia,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 6, pp. 385–390, Jan. 1989.

[130]T. K. Sherwood, E. R. Gilliland, and S. W. Ing, “Hydrogen Cyanide Synthesis from Elements and from Ammonia and Carbon,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 52, no. 7, pp. 601–604, Jul. 1960.

BY-NC-ND

[131]T. K. Sherwood and R. O. Maak, “The Reaction of Ammonia with Carbon at Elevated Temperatures,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 1, no. 2, pp. 111–115, May 1962.

[132]J. A. Dean and N. A. Lange, Eds., *Lange’s handbook of chemistry*, 15. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1999.

[133]J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, and others, “CODATA Key Values for Thermodynamics Hemisphere Publishing Corp,” *NY USA Google Sch.*, 1989.

[134]J. Pola and R. Taylor, “Excimer laser photolysis of hexamethyldisilazane,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 446, no. 1, pp. 131–134, Mar. 1993.

[135]R. C. Cantelo, “The thermal decomposition of methane,” *J. Phys. Chem.*, vol. 28, no. 10, pp. 1036–1048, 1924.

[136]N. Herlin, M. Luce, E. Musset, and M. Cauchetier, “Synthesis and characterization of nanocomposite Si/C/N powders by laser spray pyrolysis of hexamethyldisilazane,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 13, no. 4, pp. 285–291, 1994.

[137]M. Muñoz, S. Goutier, S. Foucaud, G. Mariaux, and T. Poirier, “Droplet size prediction in ultrasonic nebulization for non-oxide ceramic powder synthesis,” *Ultrasonics*, vol. 84, no. Supplement C, pp. 25–33, Mar. 2018.

BY-NC-ND

Annexes

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Annexe 1. Détermination des nombres adimensionnels pour la description de l'écoulement gazeux et du traitement de la phase dispersée

Le Tableau ci-dessous présente les propriétés physiques des espèces qui composent l'écoulement gazeux et la phase dispersée et qui sont utilisées pour la détermination des nombres adimensionnels de Reynolds, de Biot et de Weber

Tableau A-1. Caractéristiques des espèces qui conforment l'écoulement.

Caractéristique	Argon (gaz)	Ethanol (liquide)
Masse volumique ($Kg.m^{-3}$)	1,69	789
Chaleur spécifique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)	521,6	2460
Tension de surface ($mN.m^{-1}$)	---	22,2
Viscosité dynamique (mPa.s)	$2,19.\ 10^{-2}$	1,20
Conductivité thermique ($W.\ m^{-1}.K^{-1}$)	0,0172	0,1690

*Les caractéristiques de l'argon sont à 15 °C et l'éthanol à 20 °C

A-1.1 Détermination du nombre de Reynolds de l'écoulement

Afin de déterminer si l'écoulement est turbulent ou non, le nombre de Reynolds a été déterminé à partir de l'équation présentée ci-après et pour les différentes sections du dispositif schématisé sur la Figure A- 1, afin de déterminer sa valeur maximale.

$$Re = \frac{\rho d \bar{v}}{\eta}$$

La vitesse moyenne du gaz a été calculée à partir du débit volumique du gaz utilisé pour les essais d'ombroscopie (4 $L.min^{-1}$).

$$v = \frac{Q_{vol}}{\pi r^2}$$

Où Q_{vol} est le débit volumique de gaz ($m^3.s^{-1}$), et r le rayon de la section du tube (m). Le Tableau A- 2, présente les résultats du nombre de Reynolds de l'écoulement correspondant à la plus petite section.

BY-NC-ND

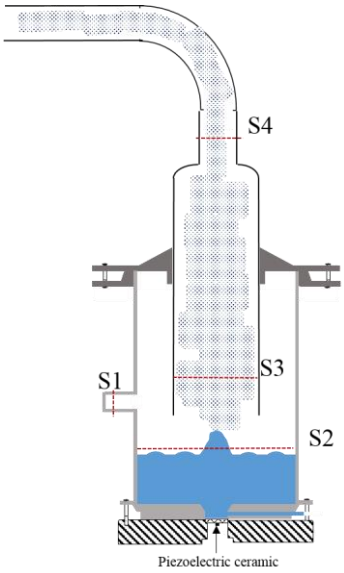


Figure A- 1. Schéma montrant les différentes sections du dispositif.

Tableau A- 2.Nombre de Reynolds de l'écoulement tout au long du dispositif.

	Section 1
Diamètre du tube (m)	0,01267
Vitesse du gaz (m.s^{-1})	0,5290
Re écoulement	517

La valeur maximale du nombre de Reynolds étant inférieur à 2000 dans des sections circulaires, l'écoulement est laminaire.

A-1.2 Détermination du nombre de Biot thermique

Pour le traitement thermique de la phase dispersée, la température des gouttelettes peut être considérée comme uniforme si le nombre de Biot, qui compare la résistance au transfert thermique à la surface et au sein d'un corps, est inférieur à 0,1. Il est déterminé selon l'expression suivante :

$$Bi_T = \frac{h_T d_p}{k_l}$$

BY-NC-ND

Le coefficient de transfert thermique, h_T, a été calculé à partir du nombre de Nusselt (Eq. II-22), qui utilise à la fois le nombre de Prandtl (Eq. II-21) et le nombre de Reynolds des gouttes, calcule selon l'expression :

$$Re_p = \frac{\rho_f d_p \, \Delta U}{\eta_f}$$

Afin d'obtenir la limite supérieure du nombre de Biot, la valeur haute du nombre de Reynolds des gouttes a été calculé en utilisant la différence de vitesse maximum ΔU entre le gaz et la goutte, soit 0,529 $m.s^{-1}$ pour le gaz et en considérant la vitesse des gouttelettes comme nulle. Le calcul a été fait pour trois diamètres de gouttes différents. Ces diamètres ont été choisis à partir des distributions en taille des gouttes obtenues expérimentalement par ombroscopie : le diamètre le plus fin détecté 2 µm, le diamètre proche au diamètre moyen des distributions 10 µm et le diamètre des plus grandes gouttes détectées 20 µm. Le calcul des nombres de Reynolds et de Biot sont présentés dans le Tableau A- 3.

Tableau A- 3. Nombre de Reynolds des gouttes pour différentes diamètres.

Diamètre des gouttes (µm)	2	10	20
Nombre de Reynolds	0,082	0,41	0,82
Nombre de Biot	0,0362	0,04	0,042

Le nombre de Biot est inférieur à la limite de 0,1. Ce qui signifie que théoriquement la température des gouttes peut être considérée comme homogène.

A-1.3 Détermination du nombre de Weber gaz-gouttes

Ensuite, le nombre de Weber gaz-particules a été déterminé afin d'évaluer la possibilité des gouttes à subir une fragmentation secondaire. Il compare les forces d'inertie et de tension de surface et s'exprime par :

$$We_{crit} = 12\, x\, (1 + 1{,}077 x\, Oh^{1{,}6})$$

Le nombre d'Ohnesorge des gouttes, calculé à partir de l'équation Eq. I-6, dépend de la taille des gouttes. Ainsi, le Tableau A- 4 présente le nombre d'Ohnesorge, le Weber critique et le nombre de Weber gaz-goutte pour les trois diamètres de gouttes considérés dans le calcul du nombre de Reynolds. La vitesse relative gaz-goutte ΔU a été surestimée en adoptant la vitesse maximale de

BY-NC-ND

l'écoulement et en considérant les gouttes à vitesse nulle. L'expression pour déterminer le nombre de Weber gaz-gouttes est :

$$We = \frac{\rho_f \Delta U^2 d_p}{\sigma_p}$$

Tableau A- 4. Nombres d'Ohnesorge et de Weber pour caractériser le phénomène de fragmentation des gouttes.

Diamètre des gouttes (µm)	2	10	20
Nombre d'Ohnesorge	0,2	0,09	0,06
Nombre de Weber critique	13,0	12,28	12,16
Nombre de Weber gaz-goutte	$4{,}25.10^{-5}$	$2{,}12.10^{-4}$	$4{,}25.10^{-4}$

Pour les différents diamètres de gouttes testés, le nombre de Weber gaz-particule est significativement inférieur au Weber critique, ce qui permet de dire que les gouttes ne subiront pas de fragmentation secondaire.

BY-NC-ND

Annexe 2. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive

L'évolution avec la température des différentes phases formées, à l'équilibre, lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive avec différentes teneurs en ammoniac sont présentées. Cette évolution a été évaluée à différentes teneurs des espèces réactives (NH_3 et H_2/NH_3) dans le mélange gazeux. Les résultats correspondants aux compositions intermédiaires qui n'ont pas été montrées dans le chapitre V, sont présentés ci-après.

A-2.1 Evolution sous atmosphère réactive Ar/ HN_3

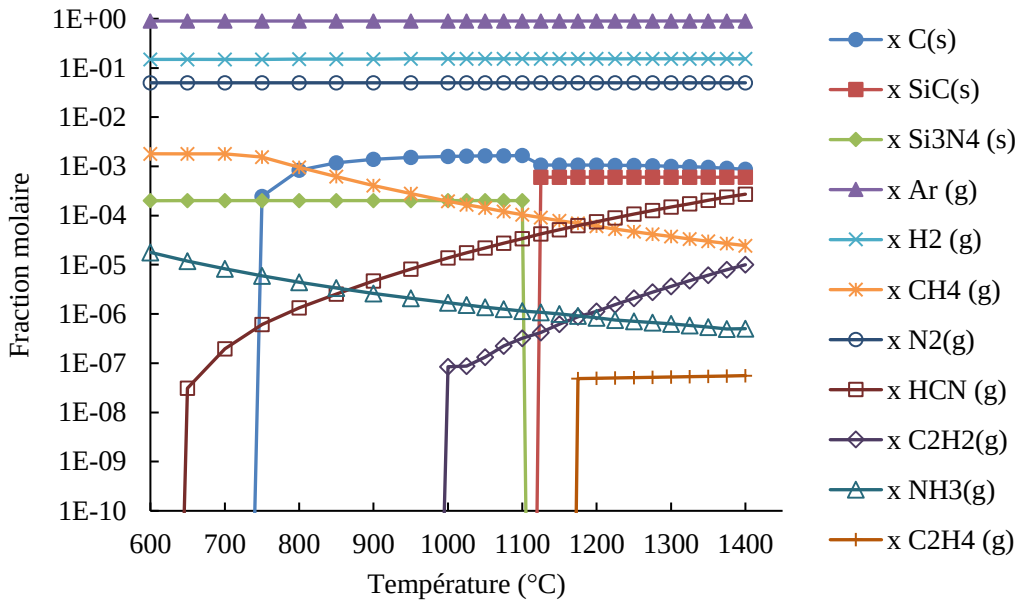


Figure A- 2. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % NH_3.

BY-NC-ND

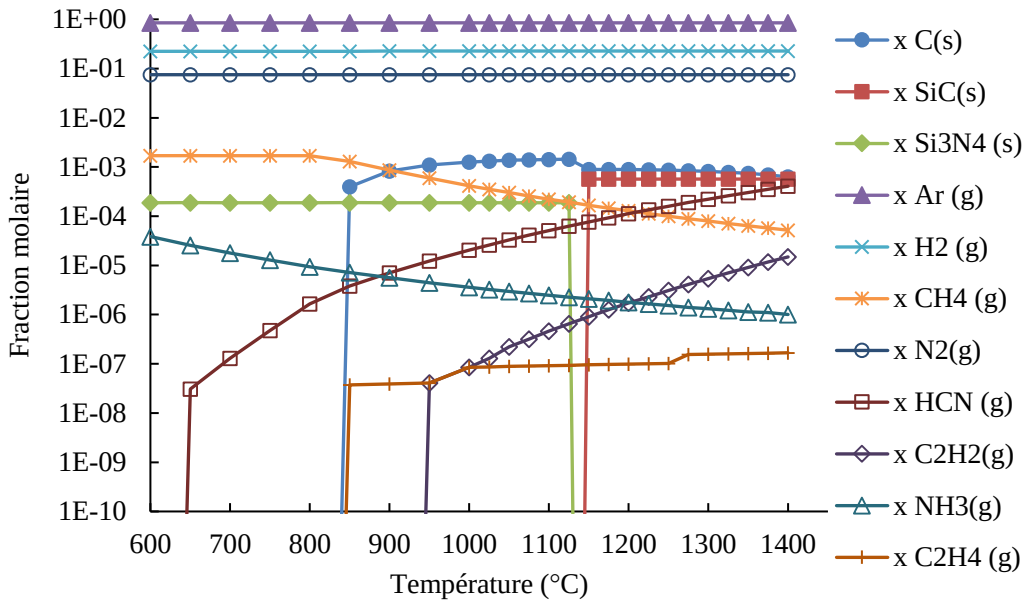


Figure A- 3. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 15 % NH_3.

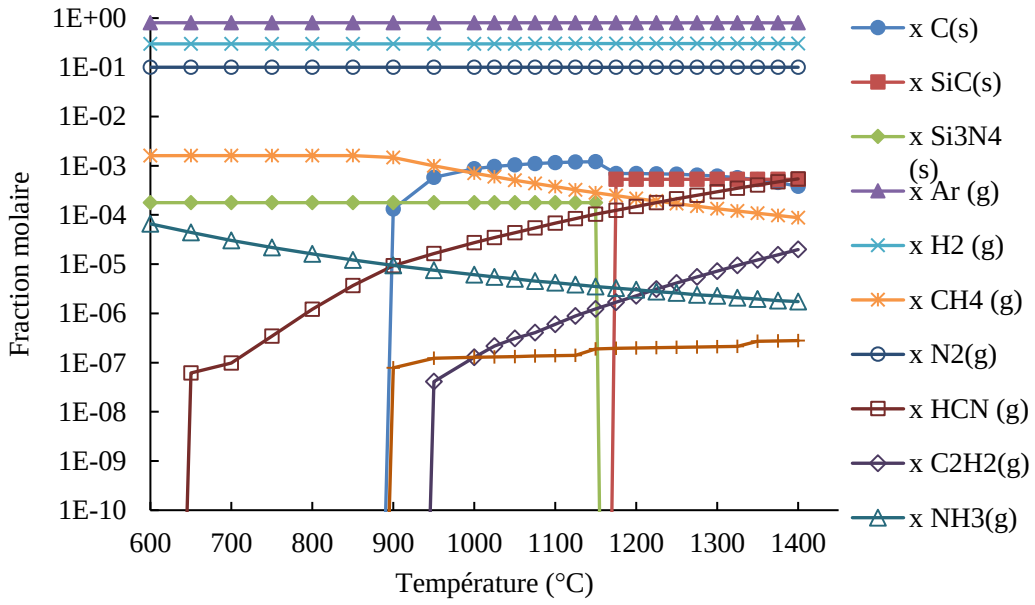


Figure A- 4. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 20 % NH_3.

BY-NC-ND

A-2.2 Evolution sous atmosphère réactive Ar/ H_2/HN_3

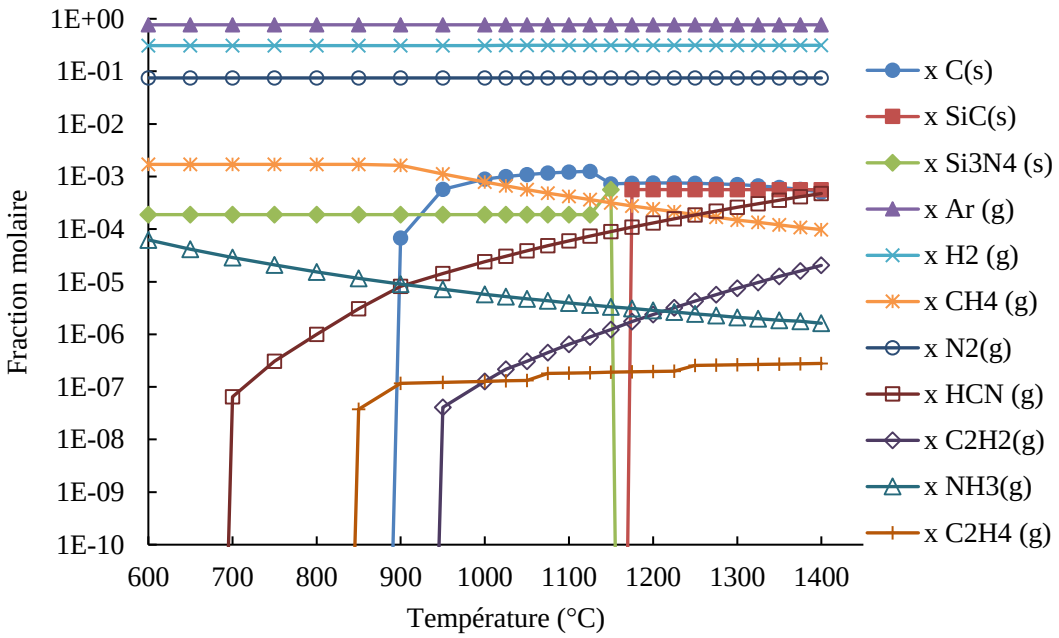


Figure A- 5. Evolution des phases formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/ 10 % H_2/ 15 % NH_3.

A-2.3 Evolution des phases condensées sous atmosphère réactive Ar/ HN_3 pour de teneurs en ammoniac inférieures à 5 % en volume

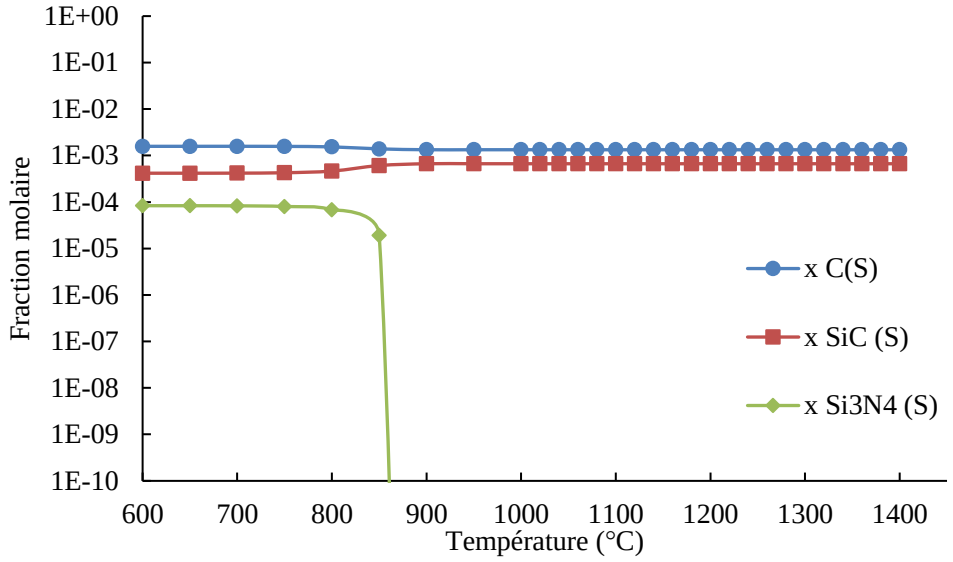


Figure A- 6. Evolution des phases condensées formées à l'équilibre lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère inerte d'Argon.

BY-NC-ND

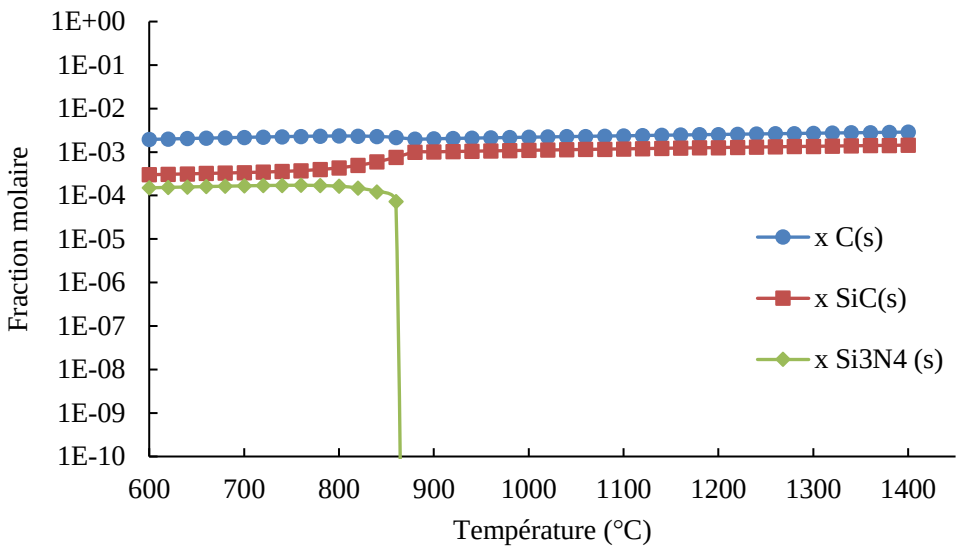


Figure A- 7. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,02 % NH_3.

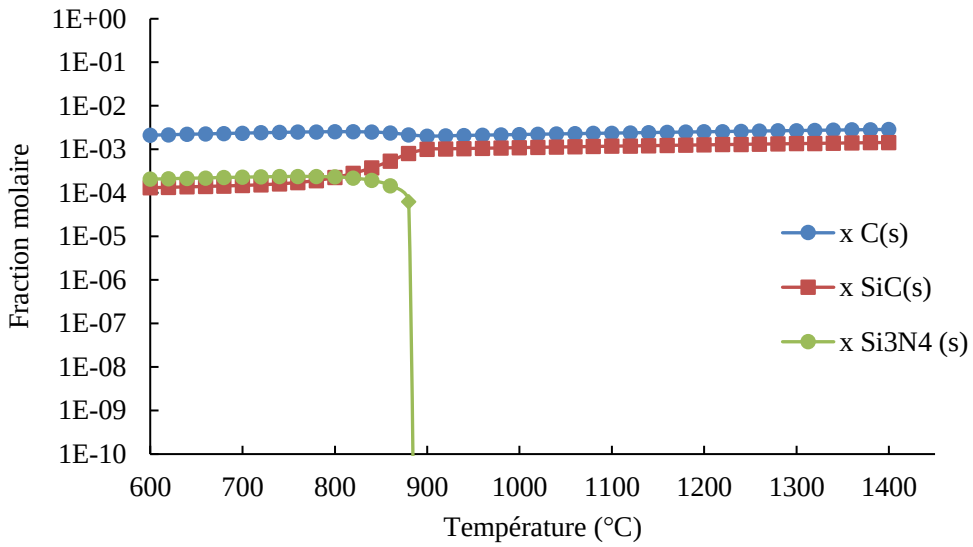


Figure A- 8. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,04 % NH_3.

BY-NC-ND

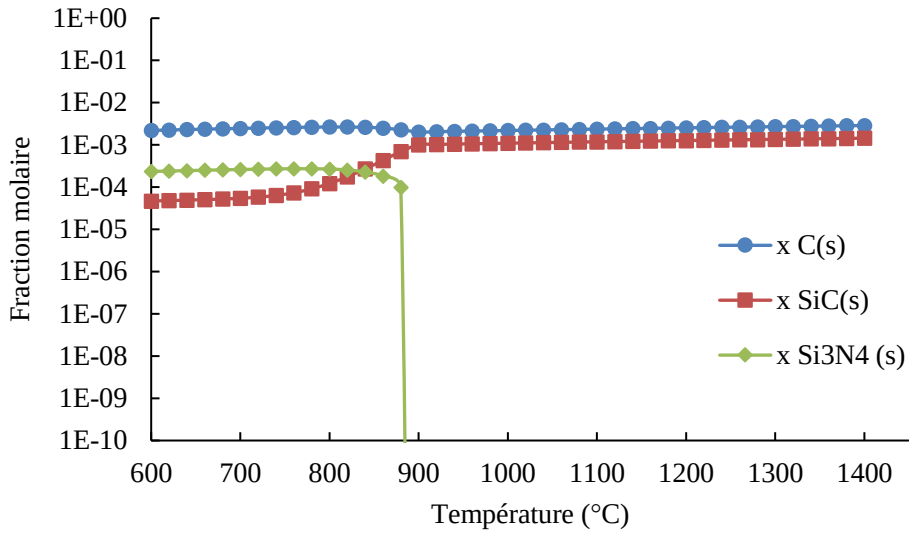


Figure A- 9. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,05 % NH_3.

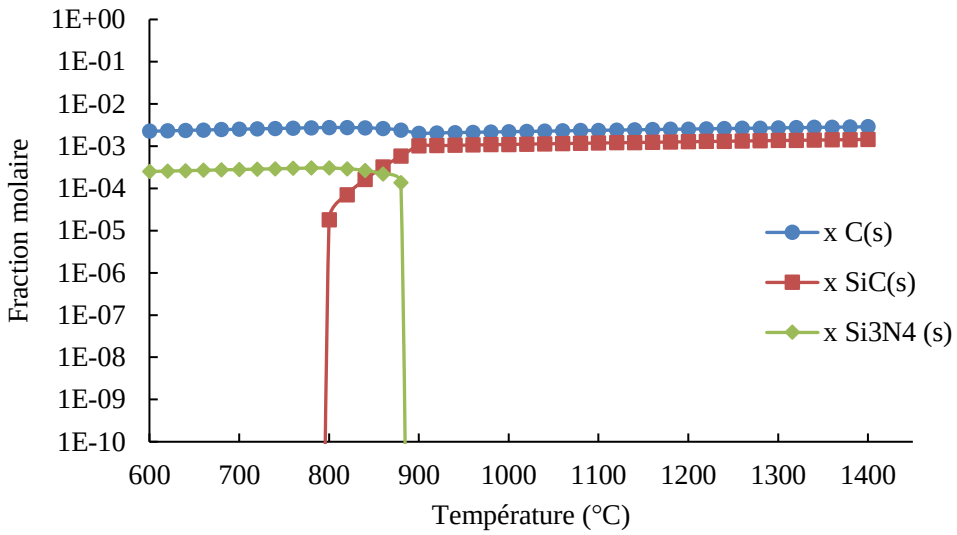


Figure A- 10. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,06 % NH_3.

BY-NC-ND

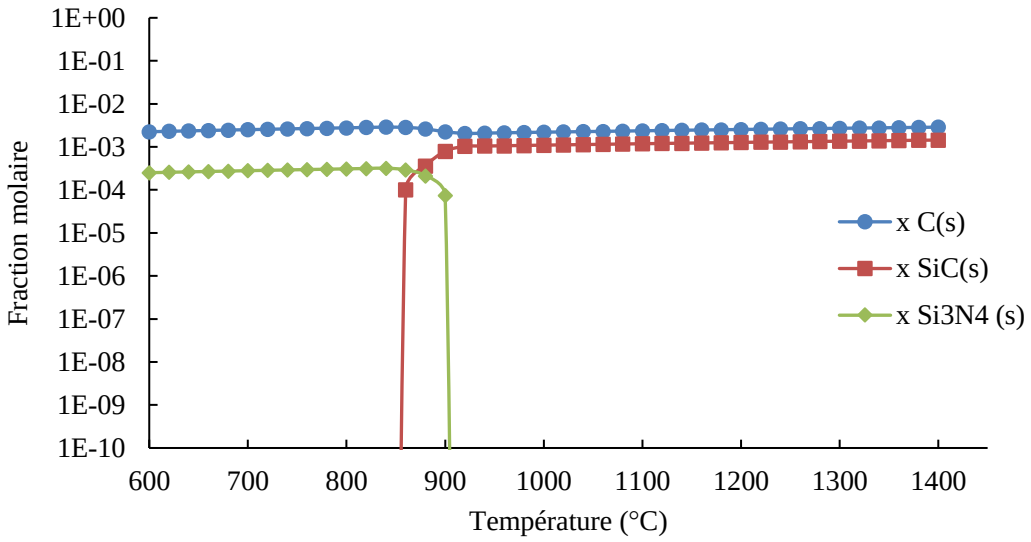


Figure A- 11. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,08 % NH_3.

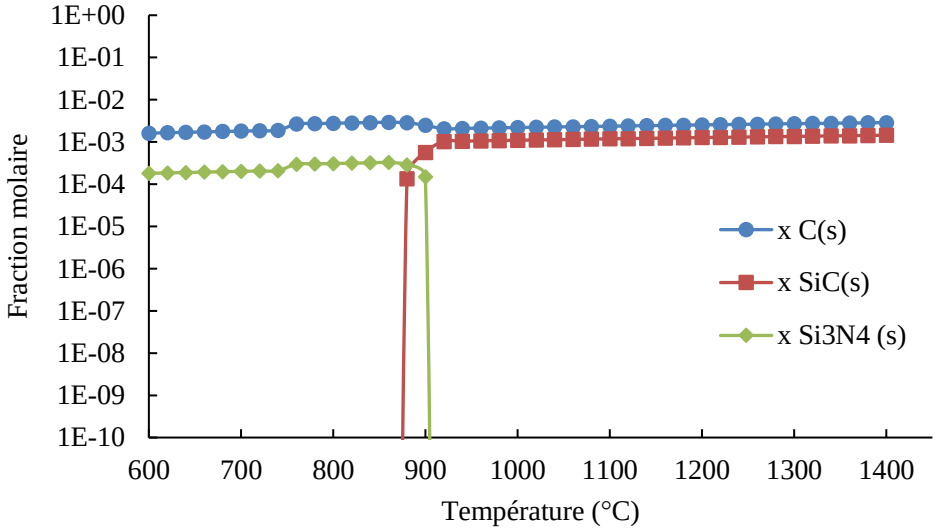


Figure A- 12. Evolution des phases condensées formées lors de la décomposition du HMDS sous atmosphère réactive Ar/0,1 % NH_3.

BY-NC-ND

A-2.4 Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température

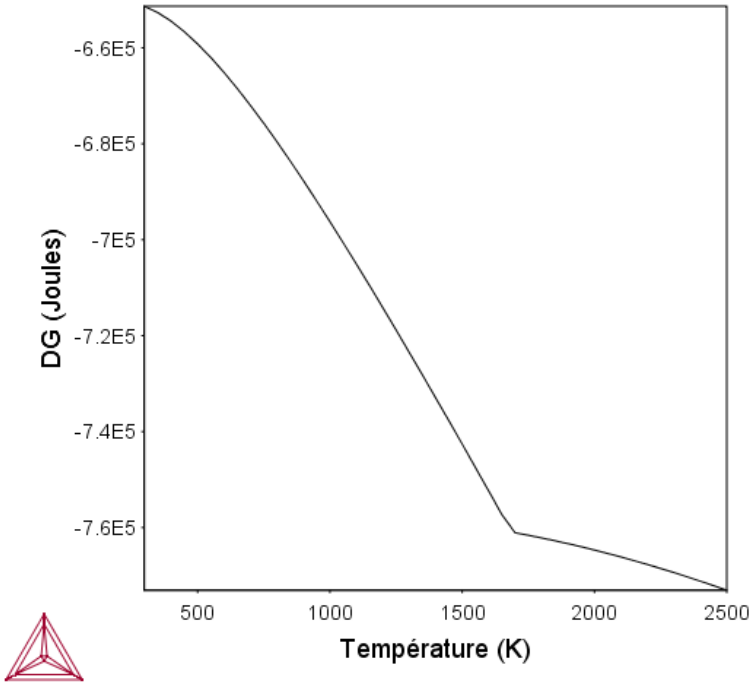


Figure A- 13. Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour la réaction 3Si (s) + 4NH3 (g) → Si3N4 (s) + 6H2 (g) (Eq. V-29).

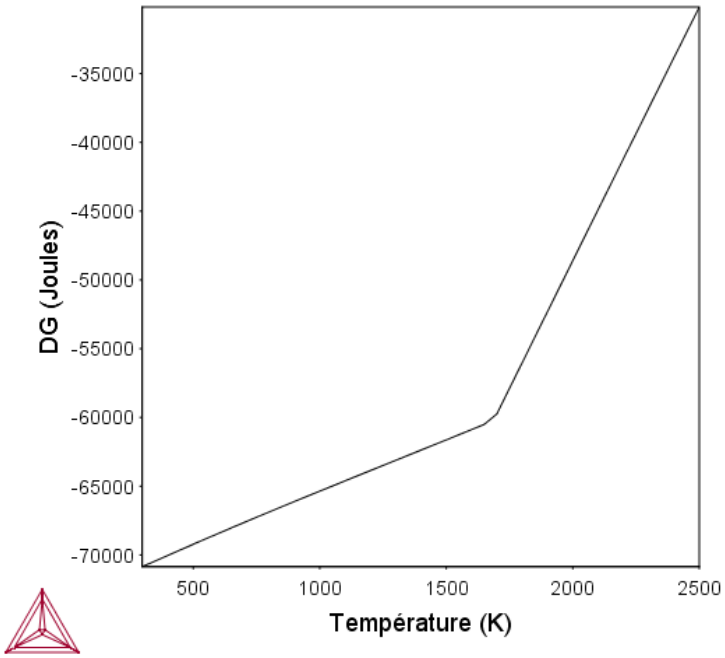


Figure A- 14. Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour la réaction Si (s) + C (s) → SiC (s) (Eq. V-33).

BY-NC-ND

Contribution à la compréhension du procédé de spray pyrolyse par une double approche modélisation/expérience

Des poudres céramiques multiéléments dans le système Si/C/N peuvent être obtenues avec le procédé de spray pyrolyse. Les paramètres de synthèse et leur influence sur la composition et la morphologie de poudres obtenues a fait l'objet de précédentes études. Toutefois, les mécanismes de décomposition et de recombinaison des espèces dans la zone de réaction restent inconnus. Cette étude vise à approfondir la compréhension du procédé, de la formation de l'aérosol jusqu'aux mécanismes de formation des particules solides. Ainsi, la caractérisation de l'aérosol par ombroscopie laser, couplée à la mise en place d'un modèle numérique du transport et traitement des gouttes du précurseur au sein du dispositif, a permis l'identification de distributions en taille de gouttes de type bimodal jusqu'à leur entrée en zone de réaction. Cette double approche a également permis de vérifier l'effet des phénomènes physiques et hydrodynamiques sur les distributions en taille des gouttelettes lors de leur transport vers la zone réactionnelle. L'introduction d'une distribution bimodale dans le four de pyrolyse permet d'envisager un mécanisme de décomposition du précurseur en deux étapes, lié à la taille des gouttelettes. Cette hypothèse combinée à l'étude de décomposition du précurseur Hexaméthyldisilazane à haute température a permis de proposer des mécanismes de formation de poudres dont la composition chimique varie selon l'atmosphère de synthèse utilisée.

Mots-clés : Spray pyrolyse ; distribution en taille ; diamètre moyen ; simulation numérique ; décomposition à haute température

Contribution to the comprehension of spray pyrolysis process by a double approach modelling/experience

Multielement ceramic powders in the Si/C/N system could be obtained by spray pyrolysis process. Synthesis parameters and their effect on powder chemical composition and morphology have been already studied. Nevertheless, the mechanisms of precursor decomposition and gas phase species recombination that take place in the reaction zone are still unknown. The aim of this study is the comprehension of the process, from the aerosol generation to the solid powders formation mechanisms. The shadowgraphy technique was used to characterize the spray, and coupled with the implementation of a numerical model of droplets transport and treatment through the device allowed to identify bimodal size distributions at the furnace entrance. This double approach let confirm the effect of physical and hydrodynamic phenomenon in drop size evolution. The introduction of a bimodal distribution into the pyrolysis furnace allows to consider a precursor decomposition mechanism in two steps, depending on the drop sizes. This hypothesis combined to the study of precursor decomposition at high temperature led to the proposal of powder formation mechanisms in which their chemical composition varies with the synthesis atmosphere.

Keywords: Spray pyrolysis; size distribution; mean diameter; numeric simulation; high temperature decomposition