

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : « *Energétique-Thermique-Combustion* »

Par

Baptiste BOUYER

**Etude et modélisation numérique des transferts de
chaleur et des transformations lors de la carbonisation
de fibres de précurseur**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 30 septembre 2020
Unité de recherche : Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes (UMR 6607)

Rapporteurs avant soutenance :

Christophe Pradere	Directeur de recherche CNRS, I2M, CNRS-Université de Bordeaux
Sylvie Bonnamy	Directrice de recherche CNRS, ICMN, CNRS-Université d'Orléans

Composition du Jury :

Président :	Joël Bréard	Professeur des universités, LOMC, CNRS-Université de Caen Normandie
Examineurs :	Cathy Castelain	Directrice de recherche CNRS, LTeN, CNRS-Université de Nantes
	Eric Arquis	Professeur des universités, I2M, CNRS-ENSCP
Dir. de thèse :	Didier Delaunay	Directeur de recherche CNRS, LTeN, CNRS-Université de Nantes
Encadrants :	Xavier Tardif	Ingénieur R&D à l'IRT Jules Verne
	Célia Mercader	Ingénieure R&D à la plateforme CANOE

REMERCIEMENTS

Après avoir rédigé un manuscrit de thèse, écrire une dernière page de remerciement pourrait sembler triviale mais il n'en est rien ! Remercier toutes les personnes impliquées de près ou de loin dans l'aboutissement de ce travail sans oublier personne n'est pas une mince affaire. Je vais tâcher d'y parvenir !

Pour commencer, je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de mes travaux, pour nos échanges lors de la soutenance et en particulier Joël Bréard d'avoir présidé le jury, Sylvie Bonnamy et Christophe Pradere d'avoir rapporté ce mémoire et finalement Cathy Castelain et Eric Arquis d'avoir suivi mes travaux régulièrement dans le cadre des CSI.

Ma plus profonde gratitude est ensuite adressée à mes encadrants : Didier pour votre confiance et votre bienveillance au cours de ces années, Xavier pour ton soutien et tes conseils qui je pense, m'ont beaucoup fait progresser et enfin Célia pour ton accueil lors de mes séjours à CANOE et ton intérêt constant pour mes travaux bien que la thermique ne soit pas ton domaine de prédilection. Travailler avec vous trois a été un réel plaisir et j'ai beaucoup appris à vos côtés.

Un grand merci à toi aussi Stéphane, j'ai beaucoup apprécié faire les manips de PIV avec toi et merci également pour ton aide sur les questions de mécanique des fluides et ce jusqu'à la fin de la rédaction du mémoire.

Je ne saurais oublier Arnaud, Julien et Nicolas du service technique sans qui ma manip n'existerait pas, merci infiniment pour votre aide !

J'adresse également mes plus chaleureux remerciements à Brigitte, Christine, Amandine, Michèle-Anne et Nathalie aussi bien pour votre précieuse aide dans les tâches administratives et assistance informatique que pour vos qualités humaines.

Je souhaite également exprimer toute ma sympathie à Jérémie, j'ai beaucoup apprécié enseigner la RdM avec toi et tu m'as beaucoup appris en termes de pédagogie !

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des membres du LTeN, permanents, doctorants et post-doctorants, ainsi que Cathy Castelain, directrice du laboratoire, pour votre accueil et pour la bonne ambiance au quotidien. J'ai toujours pris plaisir à venir travailler au labo et c'est aussi grâce à vous ! Je voudrais en particulier remercier Juliana, qui a été d'un grand soutien au cours de ma thèse et avec qui j'ai partagé beaucoup, que ce soit l'organisation des petits déjeuners des thésards, notre participation aux conseils du laboratoire et surtout l'animation des repas du labo !

A Julien, Rima, Jérémy, Eliane, Rawad, Atin, Graham, Arthur, Madi, Mehdi, Tom, Luc, Pierre, Ziad, Rodrigo, Enrique, et celles et ceux que je n'ai pas cité, je vous souhaite bon courage pour la suite et fin de votre thèse.

Je tiens bien évidemment à exprimer toute mon affection à mes amis ; sans aucun ordre particulier : Camille, Baboulinet, Loris, Loïck, Tomzy, Guim's, Nathan, Fifiz, Alex, Paul, Startouf, Bagom, Martin, Loulou, Ludo et Dadou pour ne citer qu'eux ; mes anciens coloc' et membres de la légendaire et immortelle Trinité de l'Apocalypse Noé et Martial ; ainsi que ma famille pour votre soutien sans faille et vos encouragements. Plus particulièrement, un grand merci à ma sœur Chloé, mon frère Maxime et mon ami d'enfance Bagom qui m'ont fait le plus grand plaisir en venant assister à ma soutenance.

Un grand merci également à Brindille et Taupette pour les nombreux weekends passés ensemble. Ces pauses étaient les bienvenues et je les attendais avec impatience !

Enfin je tiens à remercier du fond du cœur Mathilde qui partage ma vie depuis 10 ans maintenant. Tu as toujours été là, tu m'as toujours soutenu et défendu contre ceux qui me disaient de trouver « un vrai travail » et surtout tu as su me supporter jusqu'à la fin ! Je ne pense pas que j'y serai arrivé sans toi et pour ça je te serai éternellement reconnaissant !

Ma dernière pensée va à mon fils Lucien né pendant ma thèse. Devenir papa est sans aucun doute la plus belle expérience de ma vie !

TABLE DES MATIERES

Remerciements	iii
Table des matières	v
Nomenclature	ix
1 Introduction générale	1
2 Étude bibliographique de la carbonisation des précurseurs cellulosiques	7
2.1 Introduction	9
2.2 Carbonisation des précurseurs cellulosiques	11
2.2.1 Procédés de carbonisation	12
2.2.2 Traitement thermique des fibres	13
2.2.3 Réactions et cinétiques des transformations du précurseur en fibres de carbone	15
2.2.4 Structure et propriétés des fibres de carbone ex-cellulose	20
2.3 Modélisation de la carbonisation dans la littérature	24
2.3.1 Modélisation de la carbonisation de fibre de PAN stabilisé dans un four de carbonisation industriel	24
2.3.2 Modélisation des transferts de chaleur, de masse et des transformations dans des procédés similaires	26
2.3.3 Propriétés thermiques du toron de viscose et de carbone ex-cellulose	27
2.4 Modélisation des transformations et des transferts de chaleur lors de la carbonisation de fibres de précurseur dans un four statique	32
2.5 Conclusion partielle	36
3 Caractérisation des propriétés thermophysiques du toron	37
3.1 Introduction	39
3.2 Analyses thermiques	40
3.2.1 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)	40
3.2.2 Analyses DSC et ATG de la rayonne HT soumise au profil de température de carbonisation	41
3.3 Morphologie du toron	47
3.3.1 Tomographie aux rayons X d'un toron de rayonne HT	47
3.3.2 Diamètre des fibres et section des fibres dans le toron	49
3.3.3 Mesure du retrait	51

3.3.4 Masse linéique et masse volumique	52
3.4 Propriétés radiatives du toron	55
3.4.1 Interaction rayonnement/ matière	55
3.4.2 Rayonnement thermique émis par le four	56
3.4.3 Mesures des propriétés radiatives de toron	59
3.5 Conductivité thermique longitudinale effective du toron	67
3.5.1 Méthode Laser Flash	68
3.5.2 Mesures de diffusivité thermique longitudinale	70
3.6 Conclusion partielle	76
4 Développement d'un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale de torons de fibres	77
4.1 Introduction	79
4.2 Mise au point du dispositif FORCE	85
4.2.1 Principe de la méthode	85
4.2.2 Conception assistée par ordinateur du dispositif FORCE	86
4.2.3 Dispositif expérimental et mesure	93
4.3 Validation expérimentale	96
4.3.1 Validation du dispositif FORCE sur échantillons monolithiques	96
4.3.2 Validation du dispositif FORCE sur échantillons fibreux	97
4.4 Mesure de la conductivité thermique longitudinale des torons partiellement carbonisées	99
4.5 Conclusion partielle	102
5 Modélisation numérique du four de carbonisation statique	103
5.1 Introduction du four de carbonisation statique	105
5.2 Mesure du profil de vitesse du gaz à l'entrée du four	107
5.2.1 Principe de la mesure	107
5.2.2 Dispositif expérimental et mode opératoire	110
5.2.3 Résultats	112
5.3 Mesure de la température dans le four	117
5.3.1 Température mesurée par la canne	117
5.3.2 Exploitation des mesures	122
5.4 Propriétés effectives du toron	124
5.4.1 Modélisation du toron	125
5.4.2 Conductivité thermique longitudinale	126
5.4.3 Masse volumique	131
5.4.4 Capacité thermique et sources de chaleur	131

5.4.5 Propriétés radiatives	132
5.5 Propriétés des autres matériaux	135
5.5.1 Propriétés du tube de travail	135
5.5.2 Propriétés de l'azote	137
5.5.3 Propriétés du toron de fibre de carbone T300	138
5.6 Modèle numérique de la carbonisation d'un précurseur cellulosique dans un four tubulaire vertical statique	140
5.6.1 Modèle dynamique	141
5.6.2 Modèle thermique	142
5.6.3 Maillage	145
5.6.4 Couplage des modèles dynamique et thermique	145
5.7 Conclusion partielle	150
6 Analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation d'un toron de viscose dans un four tubulaire vertical « statique »	151
6.1 Introduction	153
6.2 Mesures dans le four au cours de la carbonisation	154
6.2.1 Mode opératoire	154
6.2.2 Résultats des mesures	158
6.3 Validation du modèle numérique	162
6.3.1 Conservation du débit massique	162
6.3.2 Confrontation des températures mesurées et calculées	163
6.4 Analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation	166
6.4.1 Différences de température dans le toron	166
6.4.2 Flux de chaleur à la paroi du toron	167
6.4.3 Influence de la position de l'échantillon dans le four	171
6.4.4 Conclusions et préconisations d'utilisation du four	175
6.5 Conclusion partielle	178
7 Conclusion générale et perspectives	179
Bibliographie	185

NOMENCLATURE

Lettres latines

A	Section
a	Diffusivité thermique
Bi	Nombre de Biot
C_1, C_2	Constantes de la loi de Planck
c_p	Capacité thermique massique à pression constante
c_0	Vitesse de la lumière dans le vide
d, D	Diamètre / distance
E, H, I	Emittance, Éclairement, Luminance
e	Épaisseur
F	Facteur de forme géométrique
$\mathfrak{F}$	Facteur de forme «gris »
g	Accélération de la pesanteur
h, H	Hauteur
h	Coefficient d'échange
I	Courant électrique
J	Radiosité
L	Longueur
M	Masse molaire
m	Masse
$\dot{m}$	Variation temporelle de la masse / Débit massique
n	Nombre / Indice de réfraction
Nu	Nombre de Nusselt
P	Périmètre / Puissance
p, P	Pression

Nomenclature

Pr	Nombre de Prandtl
Q	Débit volumique
q	Source de chaleur volumique
R	Résistance thermique
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Nombre de Reynolds
r, R	Rayon
R	Constante des gaz parfaits
S	Surface
T	Température
t	Temps
U	Tension électrique
u, V	Vitesse
V	Potentiel électrique
v	Volume
r, x, y, z, θ	Directions

Lettes grecques

α, ρ, τ	Absorptance, Réflectance, Transmittance
α	Avancement
β	Coefficient d'expansion thermique
Δ	Différence
δ	Diamètre hydraulique
ϵ	Emissivité
Φ	Flux de chaleur
φ	Densité de flux de chaleur
λ	Conductivité thermique
λ	Longueur d'onde
μ	Masse linéique / viscosité dynamique

ν	Viscosité cinématique
ρ	Masse volumique
σ	Constante de Stephan-Boltzmann / Écart-type
Θ	Température
τ	Taux

Indices et exposants

<i>amb</i>	Ambiant
<i>atm</i>	Atmosphérique
<i>b</i>	Corps noir (« Blackbody »)
<i>eff</i>	Effectif
<i>e</i>	Équivalent
<i>ech</i>	Échantillon
<i>exp</i>	Expérimental
<i>ext</i>	Extérieur
<i>c</i>	Caractéristique / canne
<i>c, chaud</i>	Système de chauffage
<i>cond</i>	Conductif
<i>cons</i>	Consigne
<i>conv</i>	Convectif
<i>D</i>	Diamètre
<i>deb</i>	Débitante
<i>elec</i>	Electrique
<i>f, froid</i>	Système de refroidissement
<i>fibres</i>	Fibres
<i>f</i>	Four
<i>i, 0</i>	Initial
<i>int</i>	Intérieur
<i>L</i>	Longitudinal

Nomenclature

<i>lat</i>	Latéral
<i>lit</i>	Littérature
<i>m</i>	Massique
<i>max</i>	Maximum
<i>min</i>	Minimum
N_2	Diazote
<i>num</i>	Numérique
<i>p, paroi</i>	Paroi
<i>pertes</i>	Pertes
<i>rad</i>	Radiatif
<i>ref</i>	Référence
<i>T</i>	Transverse
<i>t, toron</i>	Toron
<i>théo</i>	Théorique
<i>r, x, y, z</i>	Directions
λ	Spectral
∞	Infini
$\cap$	Hémisphérique

Introduction générale

Les fibres sont utilisées dans nombre d'applications. Le terme fibre indique en premier lieu la morphologie du matériau, de forme cylindrique avec un diamètre de quelques micromètres, et sa capacité à être tissé. Les fibres, continues ou non, sont assemblées par milliers, généralement 1000 (1k), 3000 (3k), 6000 (6k) ou 12 000 (12k), et potentiellement entortillées, pour former des torons. Les fibres peuvent être constituées de matériaux variés, d'origine naturelle, comme le chanvre ou le lin, ou synthétiques comme les fibres de verre ou de carbone. Les fibres de carbone sont caractérisées par leur faible densité, leur résistance à la rupture, leur flexibilité et leurs conductivités électrique et thermique élevées. Les torons sont généralement tissés pour être ensuite utilisés comme renfort dans les matériaux composites, permettant ainsi d'obtenir des pièces aux propriétés mécaniques améliorées et d'une grande légèreté comparées aux pièces métalliques. Les matériaux composites renforcés de fibres de carbone se retrouvent dans des applications de pointe telles que l'aérospatial, l'aéronautique (Figure 1-1 a)), la construction, la défense, le sport automobile, l'éolien ou les équipements sportifs de haut niveau (Figure 1-1b)) [1].



Figure 1-1 : a) Airbus A350, composé de plus de 50% de composite renforcé de fibres de carbone ; b) Prothèse de jambe Cheetah® Xtreme™ d'Össur pour athlètes en fibres de carbone

La méthode la plus courante pour produire des fibres de carbone consiste aujourd'hui à carboniser des fibres organiques, désignées comme précurseur. Tout polymère non fusible et résultant en un résidu carboné après pyrolyse est un précurseur potentiel pour la production de fibres de carbone [2][3]. Les précurseurs les plus utilisés sont des fibres de polyacrylonitrile (PAN) (96% du marché en 2016 [4]) pour leur haut rendement et les propriétés mécaniques des fibres de carbone obtenues en adéquation avec les besoins industriels [5]. Sont également utilisés les brais de pétrole ou de charbon (pitch) en phase mésomorphe et les précurseurs biosourcés constitués de cellulose (rayonne ou viscose) ou de lignine.

Il existe différents grades de fibres de carbone, elles se distinguent par leurs propriétés mécaniques, notamment leur module d'élasticité et leur résistance à la traction (contrainte à la rupture). Ainsi on trouve des fibres à très haut module (d'élasticité) ($E > 500 \text{ GPa}$), des fibres à haut module ($E > 300 \text{ GPa}$), des fibres à module intermédiaire ($E > 200 \text{ GPa}$) et les fibres à haute résistance ($R_m > 4 \text{ GPa}$) [6]. Les fibres de carbone ex-PAN sont généralement classées dans les fibres à haut module et à module intermédiaire ou dans les fibres à haute résistance. Les fibres ex-brais (pitch) ne présentent pas de grande résistance mais recouvrent toute la gamme de module. Les fibres de carbone ex-cellulose (désignée par « rayon » sur la Figure 1-2) commercialisées actuellement présentent un module d'élasticité maximum de 100 GPa et une résistance à la traction comprise inférieure à 1 GPa [5] (cf. Figure 1-2).

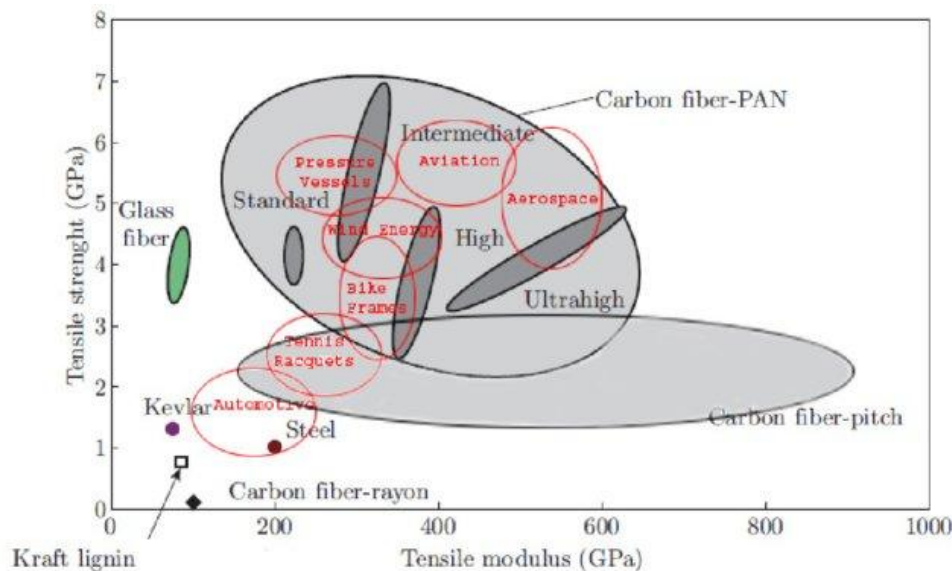


Figure 1-2 : Propriétés mécaniques des fibres de carbone issues de différents précurseurs comparées aux besoins industriels, d'après [5]

De nombreux acteurs tels que Toray, Zoltek Companies, Toho Tenax, Mitsubishi Rayon Co., Formosa Plastics Corporation, SGL, Hexcel Corporation, Cytec Industries, DowAksa, Kemrock Industries and Exports Ltd. se partagent le marché (cf. Figure 1-3)

et proposent un panel de fibres de carbone couvrant une large gamme de propriétés thermophysiques qui peuvent être adaptées à l'application souhaitée (cf. Figure 1-2 [5]).

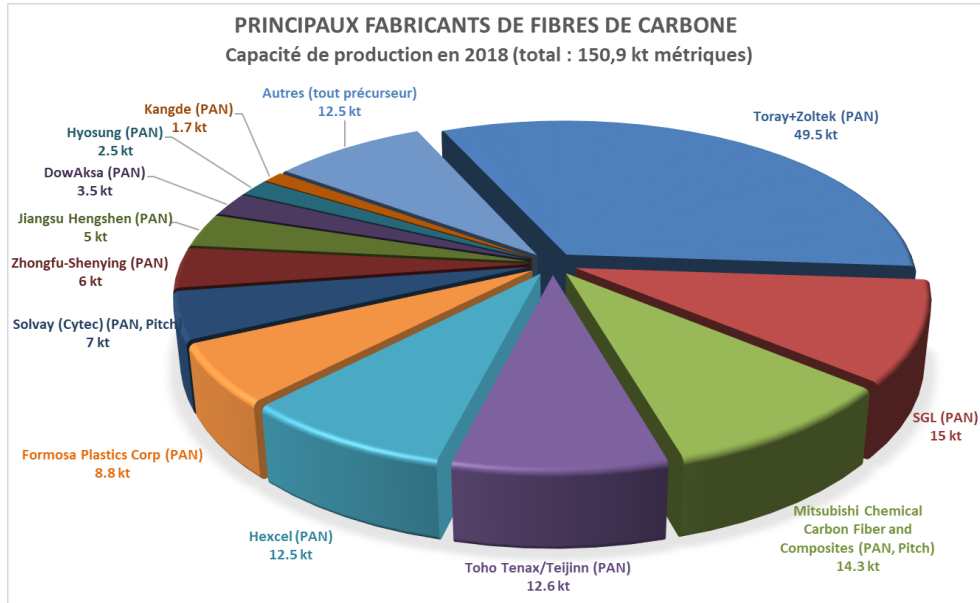


Figure 1-3 : Principaux producteurs de fibres de carbone en 2018 [7]

L'allègement des structures est une nécessité pour limiter les consommations d'énergie dans beaucoup de domaines notamment celui des transports. Ainsi la demande mondiale de fibres de carbone est en pleine expansion comme illustré sur la

Figure 1-4 et selon les prédictions elle devrait atteindre 120 500 tonnes en 2022, contre 70 500 tonnes en 2017 [8][9] si le coût des fibres de carbone reste inchangé. En effet les fibres de carbone sont onéreuses et leur coût les disqualifie pour des applications grand public comme l'industrie automobile ou les équipements sportifs. En revanche si le coût de production des fibres de carbone est divisé par 2, il a été estimé en 2012 par l'ACMA (American Composites Manufacturers Association) que la demande en fibres de carbone pour l'industrie automobile seule atteindrait en 2017 près de 140 000 tonnes [4] soit le double de la demande mondiale, tous secteurs confondus, enregistrée de cette année-là.

Pour faire face à cette demande en fibres de carbone à bas coût, un consortium d'industriels français s'est réuni autour du projet FORCE (Fibres Optimisées et Réalistes de Carbone Economique), piloté par l'IRT Jules Verne en collaboration avec la plateforme CANOE, dont l'objectif est de produire des fibres de carbone avec un coût de production inférieur à 8€/kg (contre environ 15€/kg aujourd'hui) et avec pour objectif, en termes de propriétés mécaniques, une résistance à la traction de 2500 MPa et un module d'élasticité de 250 GPa.

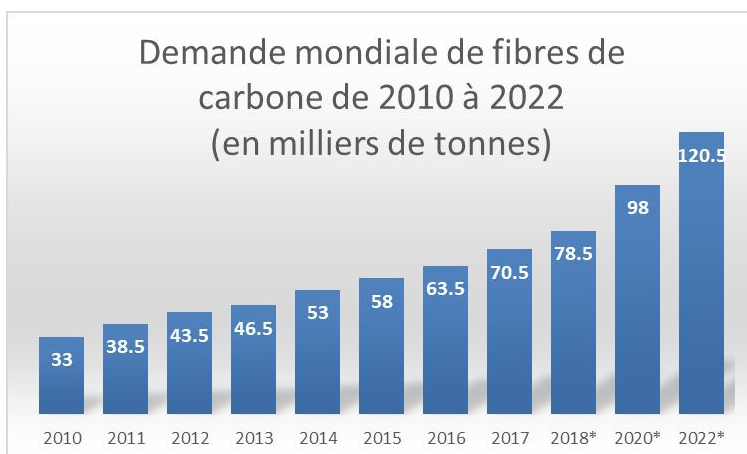


Figure 1-4 : Demande mondiale de fibres de carbone de 2010 à 2022 (*estimée)[9]

Après examen du détail du coût de production des fibres de carbone comme illustré sur la

Figure 1- 5, il apparaît que 80% du coût de production provient du précurseur et du procédé de carbonisation. De cette observation trois axes de recherches ont été identifiés :

Le premier consiste à utiliser un précurseur biosourcé, composé de cellulose, ce qui permet en outre de réduire l'impact environnemental des fibres de carbone.

Le second est un travail sur la structure chimique du précurseur afin d'augmenter les propriétés mécaniques obtenues actuellement avec les précurseurs biosourcés (Figure 1-2) ainsi que le rendement carbone du procédé, défini comme le rapport de la masse de carbone finale sur la masse du précurseur initial. Dans le cas de la cellulose, le rendement carbone est limité théoriquement à 44,4% compte tenu de sa composition chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Le dernier axe de recherche est l'optimisation du procédé de carbonisation. En effet, le procédé de carbonisation consiste à transformer le précurseur par pyrolyse, un traitement thermique à très haute température, ce qui est très énergivore, sous atmosphère inerte, et la qualité des fibres produites dépend fortement du cycle thermique utilisé au cours du procédé.

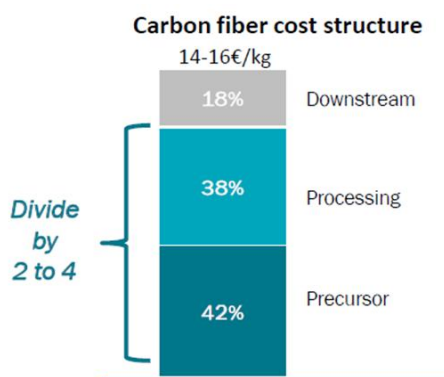


Figure 1- 5 : Coût de production des fibres de carbone

C'est dans ce dernier axe de recherche que s'inscrivent ces travaux : l'étude des transferts de chaleur et des transformations lors de la carbonisation de fibres de précurseur à l'échelle du laboratoire permettra dans un premier temps d'identifier les phénomènes principaux au cours du procédé, pour ensuite réaliser une modélisation numérique de la carbonisation à l'échelle du laboratoire. Après validation expérimentale, le modèle numérique pourra être utilisé pour optimiser le procédé de carbonisation, notamment par l'identification de temps de séjour et de températures optimales après transposition au procédé industriel à défilement.

Le manuscrit est organisé selon les chapitres suivants :

Le **chapitre 2** présente les résultats d'une étude bibliographique sur la carbonisation des précurseurs cellulosiques et établit un état de l'art des connaissances actuelles sur ce sujet. La modélisation des transferts de chaleur dans les procédés de carbonisation est également abordée pour mieux cerner les propriétés thermophysiques du toron à caractériser.

Le **chapitre 3** est consacré à la caractérisation des propriétés thermophysiques du toron en fonction du degré de carbonisation. Les propriétés mesurées, les méthodes et protocoles utilisés et les résultats obtenus sont présentés.

Le **chapitre 4**, en l'absence de méthode existante satisfaisante, présente la mise au point d'un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale de torons de fibres et les résultats de mesures réalisées sur le précurseur et les fibres partiellement carbonisées.

Le **chapitre 5** est dédié à la modélisation des transferts de chaleur et des transformations du toron dans le four de carbonisation à l'échelle du laboratoire.

Le **chapitre 6** est consacré à l'analyse des résultats de simulation de carbonisation en utilisant le modèle développé dans le chapitre 5. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures réalisées dans le four de carbonisation statique in-situ.

Le **chapitre 7** aborde les conclusions générales et les perspectives de ces travaux de thèse.

Étude bibliographique de la carbonisation des précurseurs cellulosiques

Table des matières du chapitre

2.1 Introduction	9
2.2 Carbonisation des précurseurs cellulosiques	11
2.2.1 Procédés de carbonisation	12
2.2.2 Traitement thermique des fibres	13
2.2.3 Réactions et cinétiques des transformations du précurseur en fibres de carbone	15
2.2.4 Structure et propriétés des fibres de carbone ex-cellulose.....	20
2.3 Modélisation de la carbonisation dans la littérature	24
2.3.1 Modélisation de la carbonisation de fibre de PAN stabilisé dans un four de carbonisation industriel.....	24
2.3.2 Modélisation des transferts de chaleur, de masse et des transformations dans des procédés similaires	26
2.3.3 Propriétés thermiques du toron de viscose et de carbone ex-cellulose.....	27
2.4 Modélisation des transformations et des transferts de chaleur lors de la carbonisation de fibres de précurseur dans un four statique	32
2.5 Conclusion partielle	36

Ce chapitre dresse un état de l'art des connaissances sur la carbonisation des précurseurs cellulosiques. Une première section traite du procédé de carbonisation, notamment des différentes étapes du procédé et des mécanismes de dégradation de la cellulose. La relation entre la structure de la fibre et ses propriétés thermiques et mécaniques est également établie. La section suivante est dédiée aux modélisations des procédés de carbonisation présentes dans la littérature qui indiquent comment est modélisé l'avancement de la transformation des fibres de précurseur en fibres de carbone et comment les transformations des fibres influent sur les transferts de masse et de chaleur par la modifications des propriétés et l'ajout de sources. Des valeurs des propriétés thermiques des fibres à tout stade de transformation sont également recherchées dans la littérature. Enfin, en s'appuyant sur ces pratiques et les propriétés trouvées, le modèle de transfert de chaleur dans les corps thermiquement minces est présenté.

2.1 Introduction

Découvertes pendant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle par Thomas Edison, les fibres de carbone sont utilisées tout d'abord comme filaments pour les lampes à incandescence [10] puis délaissées. Plusieurs décennies plus tard, en 1958, Roger Bacon observe à son tour la formation de fibres de carbone en chauffant à haute température des fils de coton. De cette observation naissent les premiers brevets pour la fabrication de fibres de carbone [11][12] ainsi que la première publication sur le sujet [13] dans laquelle Bacon affirme avoir obtenu des trichites de graphite (fibres minérales monocristallines possédant des propriétés mécaniques exceptionnelles [14]) avec une résistance à la traction de 2000 kg/mm² (20GPa) et un module d'élasticité de $7,10^{12} \text{ dyne/cm}^2$ (700 GPa) pour un diamètre pouvant varier de 0,01 à 200 μm et une longueur allant jusqu'à 5cm. A la même période, le japonais Akio Shindo développe des fibres de carbone ex-PAN avec un module d'élasticité de 140 GPa [15] dont le procédé sera amélioré par Johnson, Phillips et Watt [16] et par Johnson et Watt [17] pour obtenir des modules d'élasticité de 145 GPa et 414 GPa avec des températures de carbonisation de 1000°C et 2500°C, respectivement [1]. Ce brevet sera ensuite utilisé dès 1971 par Toray pour produire de façon continue des fibres de carbone. La recherche d'un coût de production plus faible a conduit à la découverte du brai comme précurseur des fibres de carbone. Otani [18] a notamment utilisé du brai de polychlorure de vinyle (PVC) comme matière première en 1965. Dès 1970 et 1971 Hawthorne [19][20] a apporté des améliorations aux premières fibres de carbone ex-brai : en étirant les fibres pendant la phase initiale de carbonisation à des températures supérieures à 2500°C, une résistance à la traction de 2585 MPa et un module d'élasticité en traction supérieurs à 480 GPa pourraient être atteints.

Si différents précurseurs peuvent produire des fibres de carbone aux propriétés thermophysiques différentes, le procédé de fabrication est globalement le même pour tous. Le précurseur est tout d'abord stabilisé par un traitement thermique sous atmosphère oxydante, à une température pouvant varier de 100 à 400°C selon les précurseurs. Lors de cette étape, les atomes autres que carbone (hydrogène, oxygène, azote,..) commencent à être éliminés sous forme de volatils selon des réactions chimiques propres à chaque précurseur. Les fibres ainsi obtenues sont ensuite traitées à haute température sous atmosphère inerte à une température de 1000-1500°C, toujours en fonction de la fibre utilisée et des propriétés finales désirées. La « carbonisation » fait référence à cette étape. Lors de la carbonisation, le taux de carbone de la fibre continue à augmenter pour atteindre au moins 92% (massique) et les atomes de carbone s'arrangent pour former des feuillets de graphène. Les feuillets de graphène adjacents orientés dans la même direction forment des cristallites. Un dernier traitement thermique peut être appliqué à très haute température, environ 3000°C, toujours sous atmosphère inerte, connu sous le nom de graphitisation. La graphitisation a pour objectif d'augmenter encore le taux de carbone des fibres produites et d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques dans l'axe de la fibre par agglomération des cristallites. Cependant, le coût supplémentaire induit par cette

dernière étape rend accessibles ces fibres de grande qualité uniquement à des applications de pointe. Après avoir été traitées thermiquement, les fibres sont ensuite généralement ensimées pour améliorer leur adhésion avec les matrices lors de la mise en forme des composites[6].

Bien que les premières fibres de carbone étaient à base de cellulose, ce sont les fibres de carbone ex-PAN et ex-brai qui aujourd'hui dominent largement le marché [4] et les fibres de carbone à base de cellulose sont presque oubliées. La production de fibres de carbone ex-PAN ou ex-brai étant déjà pleinement développée, ces travaux sont exclusivement consacrés aux fibres de carbone bio-sourcées à précurseur cellulosique.

2.2 Carbonisation des précurseurs cellulosiques

La cellulose est un polymère semi-cristallin et c'est le polymère organique ou biopolymère le plus abondant sur Terre. En raison de leur caractère discontinu, leur faible degré d'orientation et parfois les impuretés telles que la lignine ou l'hémicellulose qu'elles contiennent, les fibres de cellulose naturelle ne peuvent être utilisées comme précurseurs pour des fibres de carbone à haute performance. En revanche, les fibres de cellulose régénérées, appelées « rayonne » sont de potentiels précurseurs [2][21][22]. Ces fibres artificielles sont obtenues par dissolution de la cellulose naturelle puis précipitation pour former une nouvelle fibre continue, d'une grande pureté et de diamètre ajustable selon l'application désirée. La rayonne est produite à partir de polymères naturels de cellulose (Figure 2-1) originellement pour l'industrie du textile. Il existe différents types ou grades de rayonne selon le procédé utilisé pour dissoudre et régénérer la cellulose : la nitrocellulose, l'acétate, le cupro, la viscose, la Lyocell et le modal [23][22][24]. En l'absence de précision, le terme « rayonne » désigne la viscose, en raison de son utilisation très répandue. La viscose est une matière première prometteuse en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de son caractère non fusible, de sa faible densité, de sa faible teneur en ions métalliques et de sa facilité de production. La plupart des fibres de carbone ex-cellulose produites aujourd'hui sont réalisées à partir de viscose. Malheureusement, ces fibres de cellulose présentent des défauts dont de nombreux pores et des liaisons interfilamentaires, ce qui réduit les propriétés de la fibre obtenue après carbonisation (Figure 1-2). Cependant, le développement d'une nouvelle génération de cellulose régénérée appelée Lyocell, plus homogène, présentant une forte cristallinité, une section droite circulaire et une bonne stabilité thermique [2][22], semble être une opportunité prometteuse pour la fabrication de fibres de carbone ex-cellulose d'après les publications et brevets portant sur ce sujet [25][26][22][27]. Néanmoins son utilisation pour la production industrielle de fibres de carbone n'est pas encore établie.

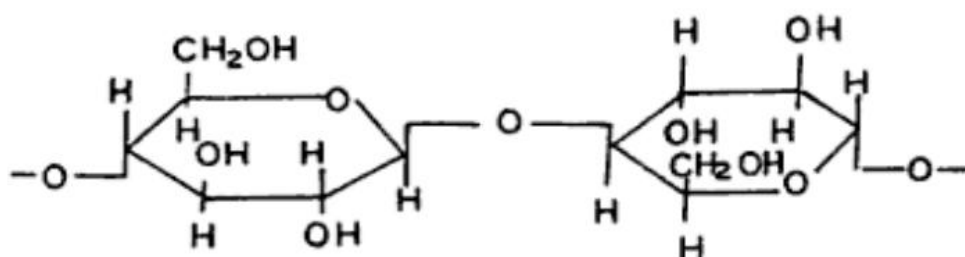


Figure 2-1 : Unité élémentaire de cellulose dans la rayonne, issu de [23]

2.2.1 Procédés de carbonisation

Une ligne de carbonisation industrielle, telle qu'illustrée sur la Figure 2-2, suit les étapes évoquées plus haut et est constituée de plusieurs fours en série, dans lesquels les fibres défilent. Des rouleaux d'entraînement situés entre chaque four permettent un réglage de la vitesse de défilement et de la tension mécanique des fibres. Les fibres de précurseurs proviennent de bobines ou directement du procédé de filage et passent dans un premier temps dans les fours de stabilisation. Les fours de stabilisation fonctionnent sous air et à basse température. La température de chacun des fours est constante, plusieurs fours en série permettent de réaliser des zones de plus en plus chaudes pour atteindre 400°C pour la dernière. A l'issue de la stabilisation, les fibres de précurseurs sont partiellement carbonisées et sont composées en majorité de carbone en phase amorphe. Les fibres sont ensuite entraînées dans les fours de carbonisations. Ce sont des fours à moyenne et haute températures pouvant atteindre plus de 1000°C, ce qui nécessite de fonctionner sous atmosphère inerte pour éviter que les fibres ne s'enflamment. Un four de graphitisation peut être ajouté à la suite des fours de carbonisation pour traiter thermiquement les fibres à très haute température (jusqu'à 3000°C) et ainsi augmenter davantage le taux de carbone des fibres et leur propriétés mécaniques.

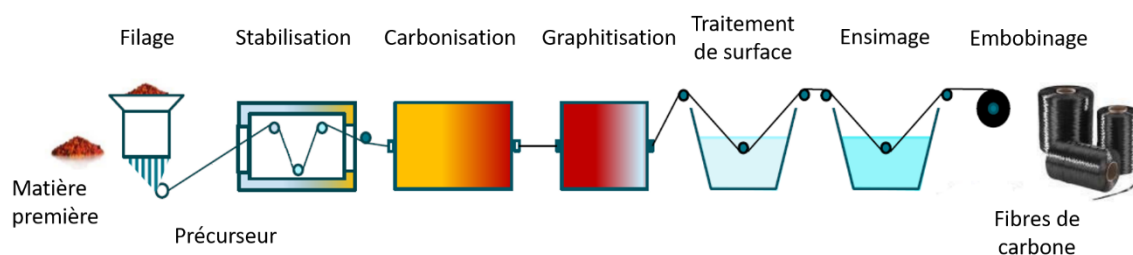


Figure 2-2 : Schéma du procédé industriel de carbonisation de fibres

Dans le cadre de ces travaux, qui portent sur « l'étude et la modélisation numérique des transformations et des transferts de chaleur lors de la carbonisation des fibres de précurseur », les fibres seront carbonisées non pas dans une ligne de carbonisation industrielle mais dans un four de carbonisation de laboratoire dit « statique ». Le terme « statique » vient en opposition au « défilement » des fibres dans le procédé industriel. La fibre étant immobile par définition, le changement de température du traitement thermique n'est pas dû à un changement de four mais au changement de la température du four. La transformation est également réalisée sous flux gazeux, sous tension mécanique et suit les étapes mentionnées. En revanche, la température maximale de 1200°C du four ne permet pas d'aller jusqu'à la graphitisation de la fibre. Le flux gazeux ne pouvant être changé entre la stabilisation et la carbonisation sans risquer l'auto-ignition de la fibre, l'ensemble du procédé est réalisé sous flux d'azote. Le four statique présente l'avantage de pouvoir être instrumenté plus facilement et d'offrir un contrôle fin des paramètres du procédé (température du four, vitesse de chauffe, tension mécanique, pression et débit de

l'azote) permettant ainsi une analyse plus fine des phénomènes au cours du procédé. Le four utilisé sera présenté plus en détail dans le chapitre 5 qui est consacré à sa modélisation.

Que les fibres de carbone soient produites à l'échelle industrielle ou à l'échelle du laboratoire, la transformation de la fibre suit les mêmes étapes présentées dans la section suivante.

2.2.2 Traitement thermique des fibres

La transformation des fibres de rayonne en fibres de carbone consiste en une succession de traitements thermiques sous flux gazeux. Le flux de gaz permet notamment d'évacuer plus efficacement les volatils qui ainsi ne se condensent pas sur la fibre. La séquence typique de production est la suivante :

A. Stabilisation. Le précurseur est traité à basse température ($<400^{\circ}\text{C}$), généralement sous air pour des raisons de coûts ou sous azote (N_2). Lors de cette étape, la cellulose est dégradée par un ensemble de processus physicochimiques, regroupé sous le terme de pyrolyse, pour éliminer une grande partie des atomes autres que le carbone, sous forme de volatils et de suies, entraînant ainsi une perte de masse importante de la fibre. Shafizadeh et Bradbury [28] ont montré que la décomposition de la cellulose était essentiellement la même sous air ou sous azote. L'utilisation de produits chimiques tels que des catalyseurs [29] ou des ignifugeants [2], le temps de séjour de la fibre et les vitesses de chauffe appliquées, sont autant de facteurs qui permettent de modifier et contrôler le mécanisme de dégradation de la cellulose, afin de limiter la perte d'atome de carbone pour améliorer le rendement du procédé et par conséquent de réduire le coût de production de la fibre de carbone. Les réactions et leurs cinétiques seront abordées plus en détail dans la section suivante.

B. Carbonisation. Cette étape consiste à chauffer les fibres à haute température pendant quelques minutes sous tension mécanique et sous atmosphère inerte, généralement sous flux de diazote, ce qui permet d'éviter l'auto-ignition de la fibre. La plage de température de carbonisation varie selon les sources. Ainsi, pour Frank, Steudle, Ingildeev et al. [21] la carbonisation se produit entre 900°C et 1500°C alors que pour Dumanli et Windle [2] la première intervient entre 400°C et 900°C . Les réactions qui interviennent pendant la carbonisation sont complexes et la pleine compréhension des mécanismes de formation de la structure cristalline des fibres de carbone n'est toujours pas atteinte [2][21]. L'observation principale est une augmentation de la teneur en carbone et une diminution de la teneur en hydrogène pour atteindre un taux de carbone d'au moins 90% en masse [2]. Il est clairement établi que des microstructures basiques de carbone se forment à une température plus basse mais au fur et à mesure que la température augmente, davantage de structures microcristallines se forment et croissent sous forme de plans graphéniques progressivement conduisant à une augmentation du degré d'orientation. Les feuillets de graphène adjacents orientés dans la même direction forment

des cristallites. La cristallisation¹ du carbone s'accompagne également d'une réduction du diamètre de la fibre et de sa longueur (retrait) [22][30], induisant une augmentation de sa densité, et de sa ténacité [16]. De nombreux travaux ont corrélié la formation de la structure cristalline et des propriétés des fibres de carbone et font l'objet d'une prochaine section.

C. Graphitisation. C'est la dernière étape du processus de production. La fibre carbonisée est soumise à un traitement à très haute température, toujours sous atmosphère inerte et sous tension mécanique. De même que pour la carbonisation, la plage de température de cette étape n'est pas clairement définie puisque que pour Frank, Steudle, Ingildeev et al. [21] elle intervient au-delà de 1500°C alors que pour Dumanli et Windle [2] elle intervient entre 900°C et 3000°C. La graphitisation permet d'atteindre un taux de carbone supérieur à 99% et une croissance des cristallites[31]. La tension mécanique appliquée dans l'axe de la fibre améliore l'orientation de ces structures cristallines dans cette direction ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques de la fibre de carbone obtenue (Figure 2-3).

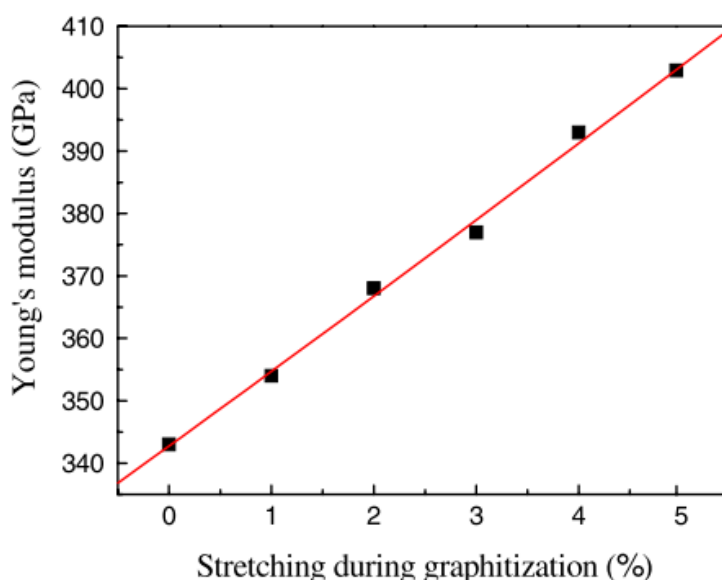


Figure 2-3 : Influence de la tension mécanique sur le module d'Young lors de la graphitisation. Issu de[32]

Bien que la graphitisation ne dure que quelques secondes, cette étape amène un surcoût important par la consommation énergétique qu'elle induit[21]. La poursuite de la transformation des fibres par graphitisation n'est pas systématique. D'une part pour les raisons économiques évoquées et d'autre part car toutes les fibres de carbones ne sont pas « graphitisables ». En effet, pour qu'elles le soient, les cristallites formés lors de la carbonisation doivent être bien alignés, ce qui n'est pas toujours le cas selon les précurseurs comme illustré dans la Figure 2-4, on parle alors de structure turbostratique.

¹ Le terme « Cristallisation » est ici utilisé dans le sens de croissance des cristallites.

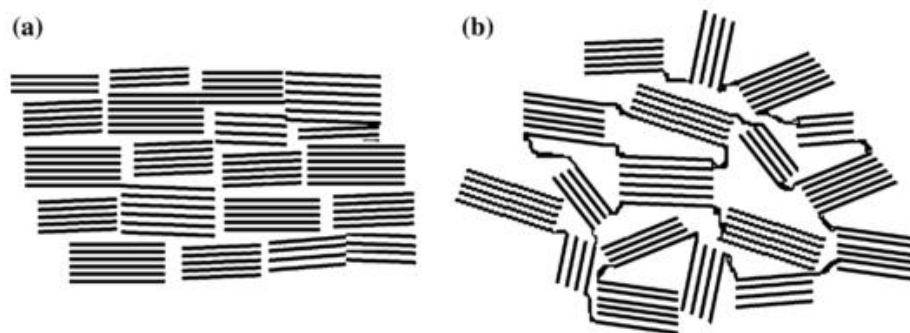


Figure 2-4 : Illustration entre a) carbone graphitisable et b) carbone non graphitisable ou turbostratique [2] adapté de [33]

2.2.3 Réactions et cinétiques des transformations du précurseur en fibres de carbone

La majeure partie des réactions chimiques de l'ensemble du procédé est impliquée dans la dégradation de la cellulose et a lieu avant 450°C soit lors de l'étape de stabilisation.

De nombreuses applications industrielles impliquant l'utilisation ou le traitement thermique de la cellulose, comme la pyrolyse de la biomasse, la protection des matériaux cellulosiques contre le feu, la production de charbon de bois ou encore l'élaboration de fibre de carbone à partir de matériaux cellulosiques ont donné lieu à l'étude du mécanisme de pyrolyse de la cellulose depuis les années 1950 jusqu'à présent [28][34][35][36][37][38]. De nombreux auteurs [38] ont par ailleurs cherché à modéliser la cinétique de la perte de masse lors de la dégradation de la cellulose par la loi d'Arrhenius en identifiant expérimentalement les paramètres du modèle. Le mécanisme de dégradation de la cellulose est un processus très complexe impliquant des réactions multiphasiques, une voie chimique complexe, des intermédiaires très instables et des effets de transfert de chaleur et de masse. De plus, les mécanismes de dégradation de la cellulose varient en fonction du précurseur et des conditions de la pyrolyse : gaz environnant, présence d'ignifugeant ou de catalyseur et surtout vitesse de chauffe comme le montre l'analyse thermogravimétrique de la cellulose pyrolysée à différentes vitesses sur la Figure 2-5. Ainsi, malgré le nombre d'études sur le sujet, il existe dans la littérature autant de paramètres identifiés que de publications [38]. En revanche, toutes ces études tendent à dire qu'une pyrolyse lente, avec une vitesse de chauffe inférieure à 10 K/min, favorisera une certaine voie de dégradation de la cellulose, entraînant la formation d'un résidu carboné amorphe accompagnée de la formation de gaz légers (H_2O , CO et CO_2 principalement) tandis qu'une pyrolyse rapide favorisera une autre voie de dégradation de la cellulose entraînant plutôt la formation de goudrons et de suies (volatils), l'ensemble de ses réactions ayant lieu simultanément en réalité.

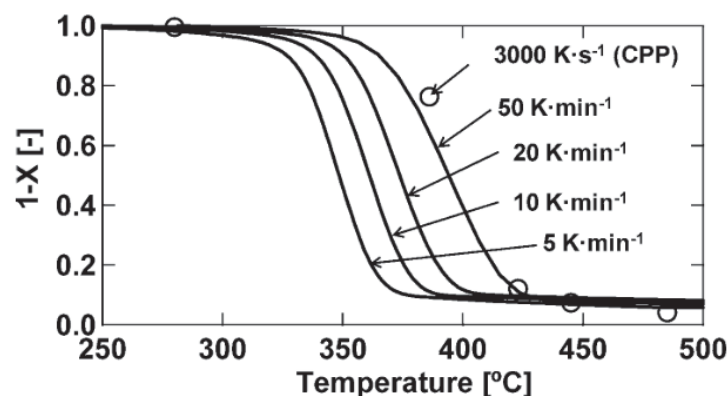


Figure 2-5 : ATG de la cellulose sous atmosphère inerte (N₂) à différentes vitesses de chauffe. Issue de [39]

D'un point de vue thermique, Milosavljevic et al. [40] ont étudié simultanément par DSC et ATG la dégradation de la cellulose à différentes vitesses de chauffe de 1 K/min à 60 K/min sous atmosphère inerte (Figure 2-6). Les flux de chaleur cumulés indiquent que le processus est d'abord endothermique dans les quatre cas, puis suivi dans le cas des faibles vitesses par une réaction exothermique qui compense le précédent effet endothermique lorsque la vitesse de chauffe est de 6 K/min (stabilisation de la courbe à -200 J/g) et qui le surpasse lorsque la vitesse de chauffe inférieure. Pour des vitesses de chauffe plus élevées, le processus paraît entièrement endothermique. Il est également notable, tout comme sur la Figure 2-5, qu'à mesure que la vitesse de chauffe augmente, les processus de dégradation de la cellulose ont lieu à des températures plus élevées.

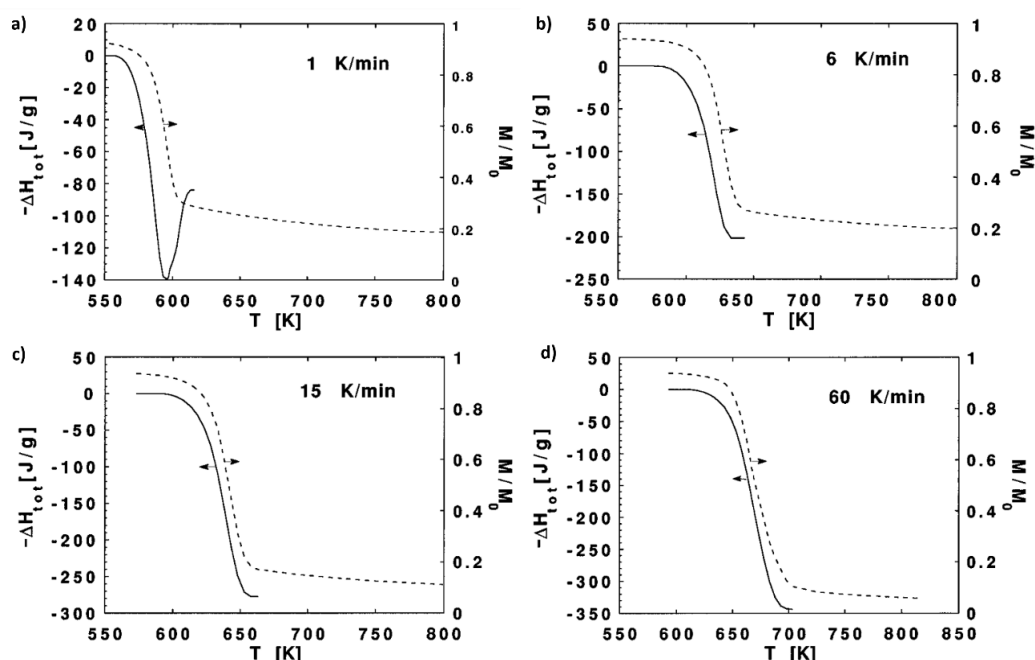


Figure 2-6 : Enthalpie de pyrolyse (Flux de chaleur/masse initiale d'échantillon obtenu par DSC cumulé) et perte de masse correspondante (ATG) lors de la pyrolyse de la cellulose à : a) 1 K/min, b) 6 K/min, c) 15 K/min et d) 60 K/min sous atmosphère inerte. Issu de [40].

Les auteurs ont ensuite combiné les résultats de DCS et d'ATG pour tracer l'enthalpie de pyrolyse en fonction de la masse d'échantillon restante et obtiennent la Figure 2-7. La tendance presque linéaire entre l'absorption de chaleur et la perte de masse à une vitesse de pyrolyse élevée est remarquable et suggère que l'enthalpie de formation des volatils (favorisée à haute vitesse de chauffe) est constante et peut être estimée par extrapolation de la « droite » jusqu'à atteindre une masse restante nulle. Les auteurs concluent qu'en l'absence de formation de résidu carboné, la pyrolyse de la cellulose est endothermique et son enthalpie estimée à 538 J/g de volatils formés. Ce caractère endothermique reflète principalement la chaleur latente nécessaire pour vaporiser les produits de décomposition de la cellulose. Dans le cadre de la fabrication de fibres de carbone ex-cellulose, la formation de résidu carboné est favorisée au détriment de la formation des volatils. La formation du résidu carboné est exothermique et son enthalpie estimée par les auteurs à 2 kJ/g de résidu carboné formé.

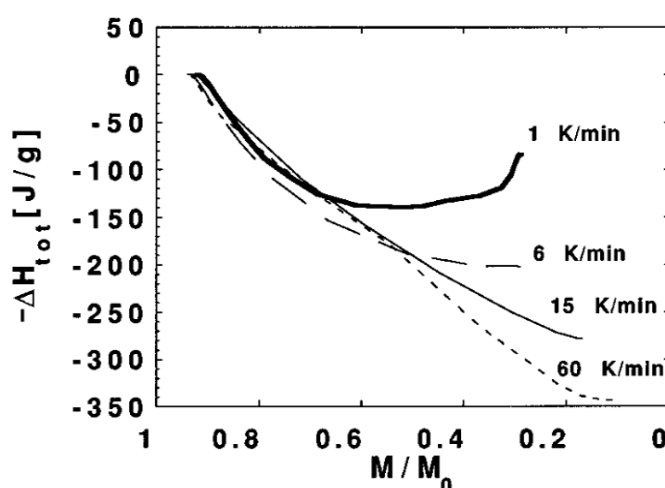


Figure 2-7 : Enthalpie de pyrolyse en fonction de la masse d'échantillon restante pour différente vitesse de chauffe. Issu de [40]

Tang et Bacon [41] ont étudié la dégradation thermique de fibres de rayonne sous argon. Les fibres ont été chauffées à une vitesse de 40°C/min puis maintenues à température souhaitée pendant 12h. Ils ont ensuite caractérisé le résidu obtenu par spectroscopie IR, diffraction aux rayons X et analyse élémentaire, et proposent le mécanisme suivant, représenté sur la Figure 2-9, dans lequel on distingue quatre étapes, désignées par le terme « step » sur la figure.

1- Désorption physique de l'eau entre 25°C et 150°C : la cellulose est déshydratée par la désorption physique de l'eau qui s'accompagne d'une perte de masse de 5% à 10% comme on peut le voir sur les résultats de l'analyse thermogravimétrique illustrés sur la Figure 2-8.

2- Déshydratation de la cellulose entre 150°C et 240°C : la déshydratation se poursuit par l'élimination des groupes hydroxyles (-OH) accessibles, cette réaction engendre une faible perte de masse. L'élimination des groupes hydroxyles entraîne la formation de doubles liaisons C=O et C=C qui deviendront pendant l'étape 4 une structure aromatique.

La structure du polymère est essentiellement conservée pendant la déshydratation et jusqu'à 240°C, la perte de masse perdue lors de ces étapes est généralement limitée à l'évaporation de l'eau.

3- Dépolymérisation entre 240°C et 400°C : le précurseur est dégradé par scission thermique des liaisons chimiques pour former un résidu carboné. Les éléments autres que le carbone (hétéroatomes) sont éliminés sous forme de lévoglucosane (volatil) et d'oxydes de carbone et d'eau (gaz légers), la dépolymérisation rendant accessible de nouveaux groupes -OH. Cette étape entraîne une perte de masse importante comprise entre 60% et plus de 70% (Figure 2-8).

4- Aromatisation du résidu carboné obtenu entre 400°C et 700°C : les atomes de carbone s'organisent en structures cycliques et planes particulièrement stables formées de double liaison (structures aromatiques) sous forme de feuillets de graphène. Les feuillets de graphène adjacents orientés dans la même direction forment des cristallites de graphite à partir de 700°C. Ces cristallites croissent lors de la carbonisation avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la phase cristalline par la formation des feuillets de graphène (aromatisation) et la croissance des cristallites de graphites formés par ces plans de graphène constituent la cristallisation du carbone. L'élimination des éléments non carbonés restant entraîne une faible perte de masse (<5%)

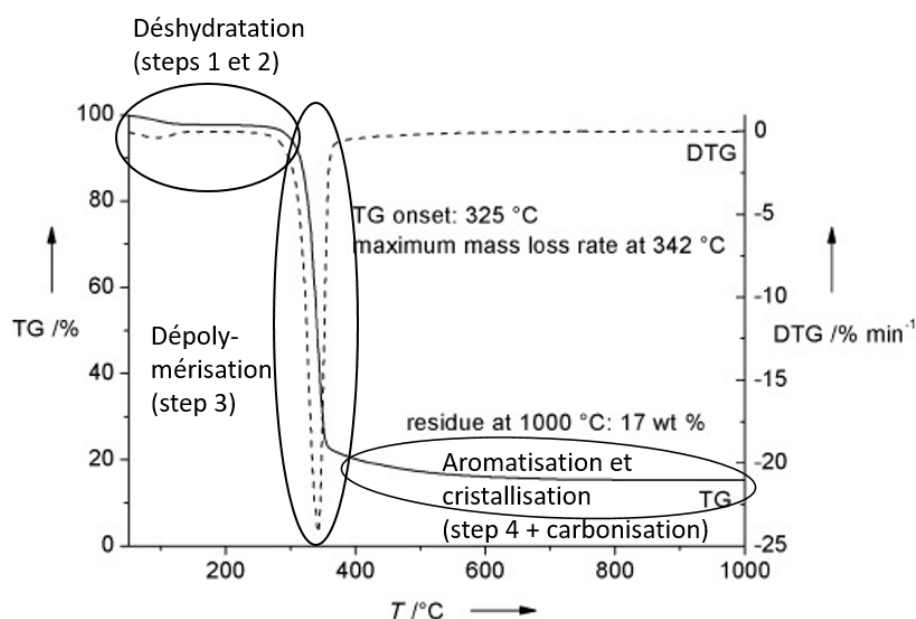


Figure 2-8 : ATG et dérivée typique obtenue avec des fibres de rayonne sous atmosphère inerte. Adapté de[21]

Que la pyrolyse du précurseur ait lieu dans une ligne de carbonisation industrielle ou dans un four de laboratoire, sous atmosphère inerte ou sous air, il est raisonnable de penser que les fibres de rayonne suivent le processus de dégradation décrit par Tang et Bacon (Figure 2-9) pour deux raisons : En premier lieu Shafizadeh et Bradbury [28] ont montré que la décomposition de la cellulose était essentiellement la même sous air ou sous azote. Ensuite, les différents mécanismes de décomposition de la cellulose (la

formation de lévoglucosane à grande vitesse de chauffe et la formation du résidu carboné et de gaz légers à faible vitesse), sont décrits dans l'étape 3. En revanche, le taux de production de volatils et de résidus carboné étant fortement dépendant du précurseur et des conditions de la pyrolyse, notamment la vitesse de chauffe, l'enthalpie de dégradation de la cellulose et la perte de masse sont difficiles à prédire et chaque procédé nécessite d'être étudié au cas par cas par analyses DSC et ATG.

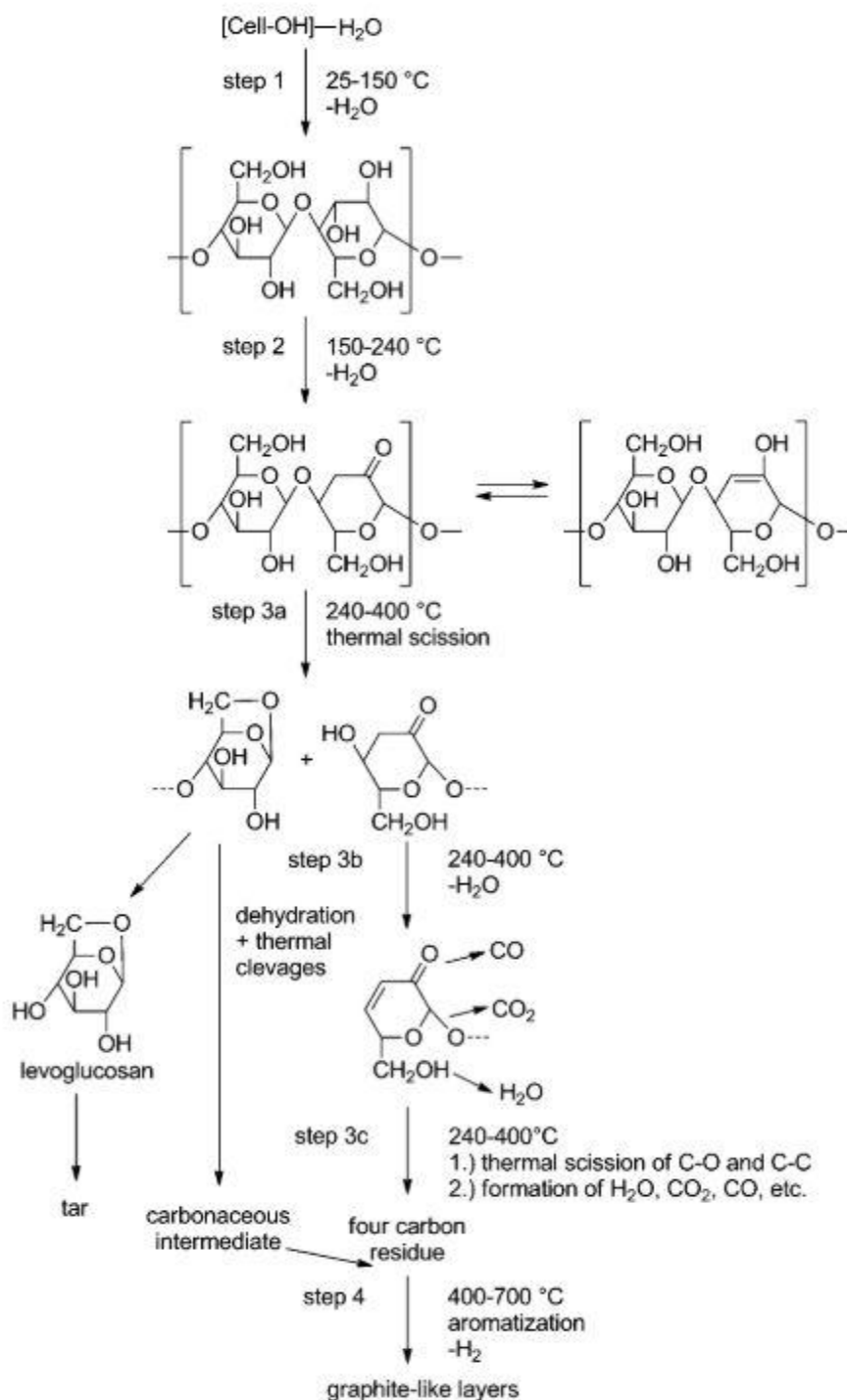


Figure 2-9 : Réactions chimiques impliquées dans la transformation de la cellulose en fibre de carbone.
Issu de [21] adapté de [41]

2.2.4 Structure et propriétés des fibres de carbone ex-cellulose

Les propriétés thermophysiques des fibres de carbone sont intrinsèquement liées à la microstructure de la fibre. La compréhension de l'évolution de la structure de la fibre au cours de sa transformation est essentielle pour obtenir des fibres de carbone aux propriétés désirées. L'étude de la structure des fibres de carbone a principalement été réalisée par diffraction aux rayons X et microscopie électronique [21][22][42].

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de comprendre la microstructure des fibres de cellulose : des nanofibres de cellulose en phase amorphe et en phase cristalline constituent des microfibrilles qui forment les fibres macroscopiques comme l'illustre la Figure 2-10. La microscopie électronique à balayage peut ainsi être utilisée pour observer l'évolution de la structure de la fibre au cours de la transformation. Des études montrent que pendant la dépolymérisation la fibre perd sa structure cristalline [43][44] mais la structure de la fibre de carbone obtenue après carbonisation garde une certaine mémoire de la structure du précurseur [43][45][46] [47] (cf. Figure 2-11), le squelette carboné de la cellulose étant conservé.

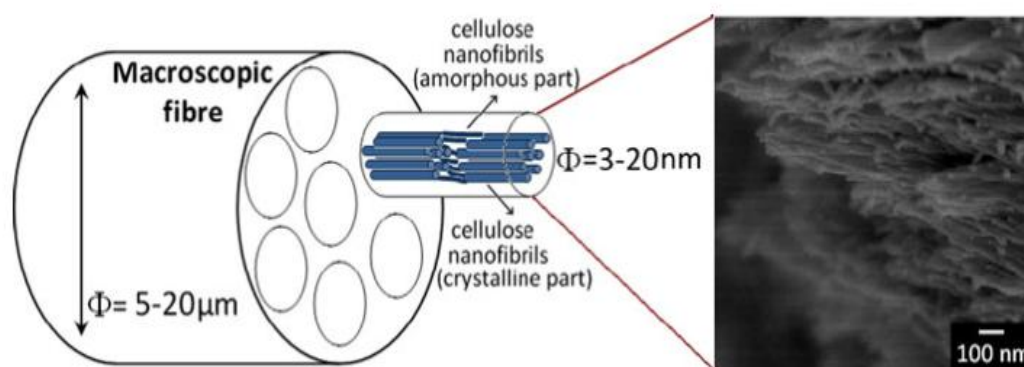


Figure 2-10 : Structure hiérarchique d'une fibre de cellulose et nanofibres de cellulose vues au MEB [2]

Sur la Figure 2-11 sont représentées deux sortes de celluloses et les fibres de carbone obtenues à partir de ces précurseurs. Il est notable que l'état de surface ainsi que la forme de la section transversale sont conservés au cours de la transformation. Le choix du précurseur (matériau et procédé de filage), est donc essentiel dans la production de fibre de carbone ex-cellulose : Pour obtenir une fibre de carbone constituée de cristallites bien empilés et bien orientés dans l'axe de la fibre, les microfibrilles du précurseur doivent présenter également une bonne orientation et une bonne cristallinité (portion de la phase cristalline du matériau). Yoneshiga and Teranishi[48] ont par ailleurs montré qu'en multipliant par 2 le degré de polymérisation (longueur des chaînes polymères constituant le matériau) du précurseur, la résistance à la traction de la fibre de carbone obtenue après carbonisation à 800°C augmente de 30%.

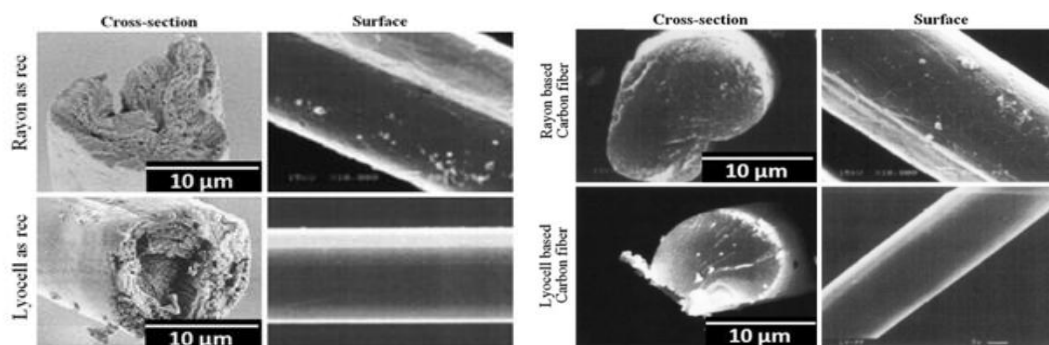


Figure 2-11 : Cellulose et fibres de carbone ex-cellulose vues au MEB, adapté de [2]

La structure de la fibre de carbone, représentée schématiquement sur la Figure 2-12, dépend également du procédé de carbonisation. La température et la vitesse du traitement thermique et la tension mécanique appliquée à la fibre, sont classiquement autant de paramètres qui vont avoir un impact sur la taille et l'orientation des cristallites.

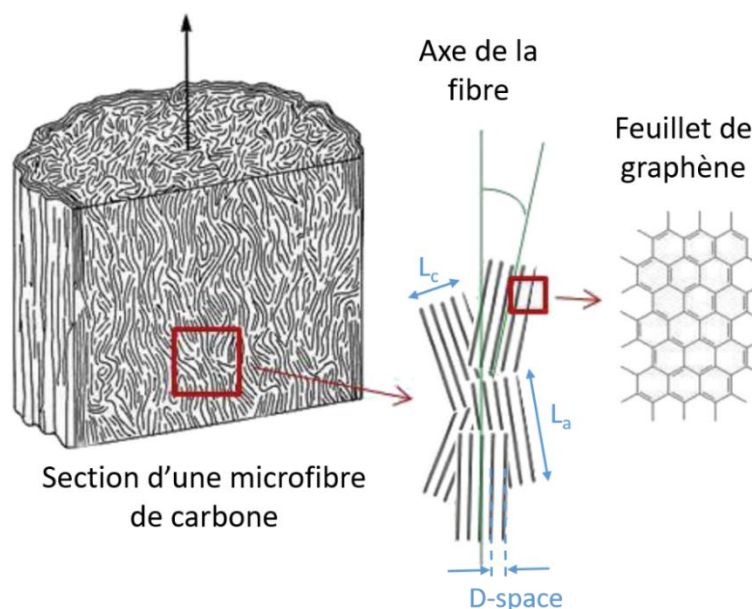


Figure 2-12 : Représentation de la microstructure des fibres de carbone. Adapté de [42]

Les dimensions des cristallites sont obtenues à partir des résultats de diffraction aux rayons X. Rhim et al. [49] ont notamment étudié la croissance des cristallites en fonction de la température de carbonisation et obtiennent les résultats représentés sur la Figure 2-13. Il apparaît que l'augmentation de la température favorise celle de la croissance des feuillets de graphène comme le montre la Figure 2-13(b). En revanche l'épaisseur des cristallites reste inchangée (Figure 2-13(c)). L'augmentation de la température induit également le rapprochement des plans graphéniques, phénomène illustré sur la Figure 2-13(d) où la distance interplans « D-space » décroît avec l'augmentation de la température de carbonisation [49]. La conservation de l'épaisseur des cristallites couplée au rapprochement des feuillets de graphène indique une augmentation du nombre de feuillets au sein d'une cristallite, ce qui traduit la conversion du carbone amorphe en phase cristalline. Selon Huang [6], la tension mécanique

appliquée permet d'orienter les plans de graphène dans l'axe de la fibre. La conversion du carbone amorphe en phase cristalline et le rapprochement des plans graphéniques provoquent également une contraction de la fibre et une augmentation de sa densité.

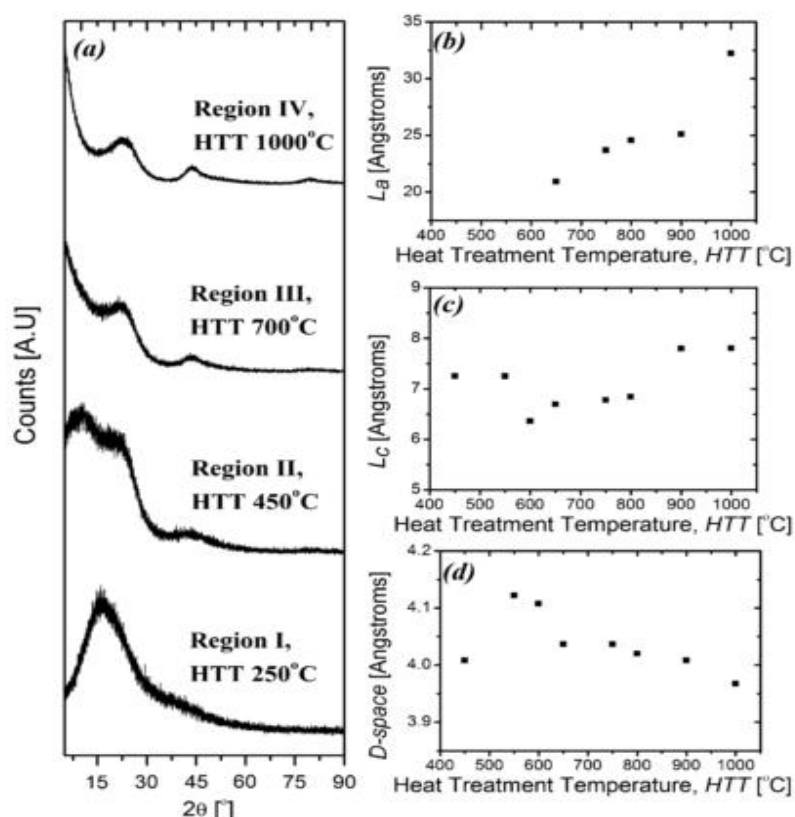


Figure 2-13 : (a) Spectre de diffraction aux rayons X de plusieurs échantillons de cellulose carbonisée à différentes températures ; (b) Diamètre moyen calculé des plans de graphène, L_a ; (c) Épaisseur moyenne calculée des cristallites, L_c ; (d) distance interplans, D-space, en fonction de la température de carbonisation[49]

Les propriétés mécaniques et thermiques des fibres de carbone sont intrinsèquement liées à la taille et à l'orientation des cristallites et ont été largement étudiées [1][21][50][51][52]. De nombreux travaux ont analysé la corrélation entre le procédé de fabrication, la structure et les propriétés des fibres de carbone. La plupart des propriétés des fibres de carbone peuvent être améliorées grâce à un traitement à haute température, éventuellement sous charge comme indiqué dans le Tableau 2-1.

Le module d'Young élevé des fibres de carbone est dû à l'orientation des feuillets de graphène dans l'axe des fibres. Par conséquent, une fibre de carbone a un module d'Young plus élevé dans l'axe de la fibre que dans la direction transverse. De même, les conductivités électrique et thermique sont plus élevées le long de l'axe des fibres : la conductivité thermique est une grandeur macroscopique permettant de décrire la capacité d'un matériau à transporter l'énergie sous forme de chaleur dans une direction considérée. Ce transport d'énergie est dû à deux phénomènes : le déplacement des porteurs de charges (comme la conductivité électrique) ainsi qu'à la vibration des atomes autour de leur

position d'équilibre selon des modes propres de vibration et à la propagation des ondes ainsi créées, les phonons. Ces deux phénomènes sont favorisés lorsque le matériau présente une structure cristalline [49]. Ainsi, l'augmentation de la température de carbonisation, favorisant la croissance des cristallites dans l'axe de la fibre, induit également une augmentation de la conductivité thermique longitudinale comme illustré dans le Tableau 2-1 et de la conductivité électrique longitudinale [49].

Tableau 2-1 : Propriétés mécaniques et thermiques d'une fibre de carbone ex-PAN T300 commerciale et traitée par graphitisation à 1800°C, 2000°C, 2300°C et 2500°C. Issu de [51]

	T300	Graphitization temperature (°C)			
	~ 1300	1800	2000	2300	2500
Strength (GPa)	3.65	1.93	1.87	1.76	1.74
Modulus (GPa)	215	235	254	288	296
Elongation at break (%)	1.68	0.71	0.79	0.57	0.65
Density (g cm ⁻³)	1.76	1.83	1.84	1.85	1.87
Carbon content (wt%)	93.10	>99	>99	>99	>99
Longitudinal electrical conductivity ($\times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	1.16	1.67	1.94	2.51	2.71
Longitudinal thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	7.9	26.6	47.0	73.1	94.5

Les propriétés thermiques et mécaniques des fibres de carbone sont les manifestations macroscopiques de leur microstructure. Comme nous venons de le voir, la microstructure des fibres de carbones est très dépendante du procédé de fabrication (température, vitesse de chauffe, environnement gazeux, ...) et du précurseur, tant en terme de composition chimique (PAN, Pitch ou cellulose), que de procédé de filage (ex : viscose et Lyocell). Ainsi, à l'instar de la cinétique de perte de masse et des enthalpies de réactions du procédé de carbonisation, les propriétés mécaniques et thermiques des fibres de carbone ne peuvent être prédites avec précision et nécessitent d'être mesurées si leur connaissance est requise, comme c'est le cas pour la conductivité thermique dans le cadre de ces travaux.

2.3 Modélisation de la carbonisation dans la littérature

Lors des différentes étapes du procédé de carbonisation, le toron est le siège de transferts de chaleur et de masse complexes. Le toron reçoit de la chaleur des parois du four par rayonnement et du flux de gaz par convection. Sous l'effet de cet apport de chaleur, la température du toron augmente, ce qui entraîne la dégradation de la cellulose comme nous avons pu le voir précédemment. Cette dégradation s'accompagne d'une forte perte de masse du toron et d'une formation de volatils, d'une variation de longueur et de diamètre (retrait) ainsi que d'une absorption puis d'une émission de chaleur si l'on considère une pyrolyse lente lors de laquelle les réactions sont d'abord endothermiques puis exothermiques. Les volatils ainsi formés sont évacués par le flux gazeux. Le résidu carboné obtenu à la suite de la pyrolyse de la cellulose se cristallise progressivement avec l'élévation de température entraînant des variations importantes des propriétés mécaniques et thermiques du toron. Ces processus peuvent être modélisés mathématiquement par un ensemble d'équations. Cette modélisation multiphysique est l'un des objectifs de ces travaux.

2.3.1 Modélisation de la carbonisation de fibre de PAN stabilisé dans un four de carbonisation industriel

Si de nombreuses recherches ont été menées pour comprendre les mécanismes de dégradation de la cellulose, peu ont cherché à modéliser le procédé de carbonisation de fibre. Lee et Witting [53] ont modélisé les transferts de chaleur et de masse lors de la carbonisation de fibre de PAN stabilisées défilant à une vitesse de 10 m/min dans un four de carbonisation industriel de 14 mètres de long divisé en 7 zones isothermes indépendantes. Les auteurs proposent un modèle en diphasique pour la fibre et les volatils produits bien que l'étude de la phase gazeuse serve uniquement à estimer son enthalpie puisque qu'elle correspond à une source de chaleur pour la phase solide. Le transfert de masse de la phase solide à la phase gazeuse est basé sur la cinétique de perte de masse obtenue par ATG. La variation de la masse et la conservation de l'énergie dans leur modèle sont données par les équations (2.1) à (2.3) suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\dot{m}}{dz} = -\dot{m}'' L_p = -A_c r_{m,loss} \\ \frac{dT}{dz} = \frac{-A_c r_{m,loss} (h_{gas} - h_{fiber}) + q_s L_p}{\dot{m} C_p} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2.1) \\ (2.2) \end{array}$$

Où $\dot{m}$ est la variation temporelle de la masse de la fibre, z est la direction dans laquelle la fibre défile, $\dot{m}''$ est le flux de masse de la phase solide vers la phase gazeuse, L_p est le périmètre de la fibre, A_c est la section droite et enfin $r_{m,loss}$ est le taux de perte

de masse par unité de volume. T est la température de la fibre, h_{gas} et h_{fiber} sont les enthalpies de la phase gazeuse et de la phase solide, q_s est le flux de chaleur à la surface de la fibre et C_p est la capacité thermique de la fibre.

Les auteurs estiment l'enthalpie de formation de la phase gazeuse h_{gas} en calculant la moyenne des enthalpies de chacune des espèces (somme de l'enthalpie de formation de l'espèce et de l'énergie thermique qu'elle contient) pondérée par leur fraction massique en utilisant la composition des gaz produits par la décomposition du PAN trouvée dans la littérature.

La fraction massique de la phase cristalline au sein de la phase solide est également modélisée par un modèle à 2 zones distinctes comprenant une phase de fibre de PAN stabilisé et une phase cristalline comme illustré sur la figure suivante :

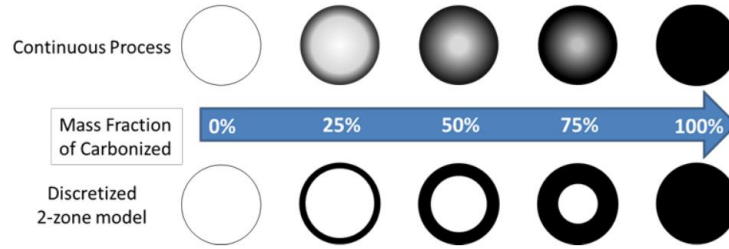


Figure 2-14 : Représentation schématique de la modélisation de l'évolution de la fraction massique de la phase cristalline du carbone lors du procédé de carbonisation. Issu de [53]

Mathématiquement les auteurs modélisent le changement de phase amorphe en phase cristalline par les équations (2.3) à (2.5) suivantes :

$$Y_C = \frac{m_f}{m_i - m_f} \left[\frac{\alpha(1 - \frac{m_f}{m_i})}{1 - \alpha(1 - \frac{m_f}{m_i})} \right] \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2.4)$$

$$h_{fiber}(\alpha, T) = Y_C(\alpha)h_C(T) + (1 - Y_C(\alpha))h_S(T) \quad (2.5)$$

Où Y_C est la fraction massique de la phase cristalline, α est l'avancement de la carbonisation, h_C est l'enthalpie de la phase cristalline, et h_S est l'enthalpie de la phase de PAN stabilisé. Pour chacune de ces phases, l'enthalpie est calculée comme étant la somme de l'enthalpie de formation du composant de la phase (graphite ou PAN stabilisé) et de l'énergie thermique stockée dans la phase.

Le taux de perte de masse par unité de volume $r_{m,loss}$ de l'équation (2.1) est modélisé en fonction de la température par la loi d'Arrhenius dont les paramètres sont déterminés par ajustement de courbes (curve-fitting) obtenues par ATG comme illustrées sur la Figure 2-5.

Bien que les auteurs ne détaillent pas la façon dont ils obtiennent leur bilan d'énergie ni le flux de chaleur à la surface de la fibre q_s , leur approche concernant la modélisation l'avancement de la cristallisation semble pertinente et adaptable à la transformation de précurseur cellulosique. En revanche, cette modélisation doit être enrichie pour décrire la transformation complète du précurseur en fibre de carbone, la modélisation proposée ne décrivant que la transformation du précurseur stabilisé en fibre de carbone.

2.3.2 Modélisation des transferts de chaleur, de masse et des transformations dans des procédés similaires

Des procédés similaires à la carbonisation de fibres de précurseur ont été modélisés tel que le procédé de fabrication de charbon [54][55] ou le procédé de fabrication de composite carbone/carbone [56][57] [58][59][60]. Dans ces études les transformations ont lieu dans des fours de carbonisation statiques dont la température évolue au cours du temps. Ainsi, les auteurs modélisent les transferts de chaleur par l'équation de la chaleur en régime transitoire.

Dans le cas du procédé de fabrication du charbon, Shen et al. [54] considèrent que les transferts de chaleur sont unidirectionnels et obtiennent l'équation (2.6). De plus, l'influence de la décomposition chimique du charbon est incluse dans la variation des propriétés ρ_c , c_c et λ_c qui désignent respectivement la masse volumique, la capacité thermique et la conductivité thermique du charbon. Les auteurs prennent en compte les transferts radiatifs entre le four et le charbon à partir d'une certaine température. Lin et al. [55] ont une démarche similaire mais prennent en compte à la fois les transferts radiatifs et les transferts convectifs en conditions aux limites.

$$\rho_c c_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) + \Sigma q \quad (2.6)$$

Dans le procédé de fabrication de composite carbone/carbone, seule la matrice est carbonisée, les fibres utilisées étant des fibres de carbone dès le début du procédé. Nam et Seferis [56] ont proposé dès 1992 un modèle diphasique unidirectionnel (équ. (2.7) à (2.11)) où l'indice g désigne la phase gazeuse et s la phase solide, la phase composite étant elle-même composée d'une matrice et de fibres. La production de gaz est représentée par le terme de bilan de masse R_g de l'équation (2.7). Les auteurs tiennent également compte de la porosité ϵ du milieu ainsi que du déplacement (à la vitesse u) du gaz produit dans le milieu poreux par la loi de Darcy (équ. (2.8)). La carbonisation de la matrice est modélisée par l'évolution des propriétés de la matrice et donc du composite dans les équations (2.9) à (2.11).

$$\frac{\partial(\epsilon \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u)}{\partial x} = R_g \quad (2.7)$$

$$u + \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (2.8)$$

$$(1 - \epsilon)\rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho_g u C_g + h_r R_s \quad (2.9)$$

$$\lambda^* = (1 - \epsilon)\lambda_s + \epsilon\lambda_g \quad (2.10)$$

$$C_s = m_r [(1 - \alpha)C_{pr} + \alpha C_{pc}] + m_f C_{pf} \quad (2.11)$$

Comme précédemment, l'avancement de la carbonisation est modélisé par la cinétique de perte de masse. Kim, Lee et Lafdi [57][58][59] et Kumar et al. [60] utilisent la modélisation de Nam et Seferis pour modéliser numériquement le procédé.

Les modélisations issues de la littérature précisent donc comment est modélisé l'avancement de la transformation des fibres en fibres de carbone et comment les transformations des fibres influent sur les transferts de masse et de chaleur par modifications des propriétés et ajout de sources.

2.3.3 Propriétés thermiques du toron de viscose et de carbone ex-cellulose

La modélisation de la carbonisation nécessite de connaître les propriétés du précurseur, notamment sa masse volumique, sa capacité thermique, sa conductivité thermique et ses propriétés radiatives ainsi que leurs évolutions au cours du procédé.

La masse volumique des fibres de rayonne est comprise entre $1,46.10^3 kg/m^3$ et $1,64.10^3 kg/m^3$ selon les sources [61][62]. En pratique, la masse volumique est peu utilisée pour caractériser les torons continus au profit de la masse linéique exprimée généralement en tex ($1tex = 1g/km$) ou en deniers ($1den = 1g/9km$) [62]. La masse linéique est proportionnelle au nombre de fibres dans le toron, contrairement à la masse volumique ainsi la masse linéique ne caractérise pas les fibres qui composent le toron mais seulement le toron. A titre d'exemple, Century Rayon [63] vend des torons de rayonne de 1840 dTex (décitex) et de 2440 dTex composés des mêmes fibres, 1000 pour le premier et 1350 pour le second.

Kawabata et Rengasamy [64] ont mesuré la conductivité thermique longitudinale et transverse de nombreux torons dont des torons de rayonne. Les auteurs procèdent à la mesure de conductivité thermique en réalisant des matériaux composites unidirectionnels qu'ils caractérisent ensuite à l'aide d'une méthode proche de la plaque chaude gardée : l'échantillon est soumis à un flux de chaleur unidirectionnel entre une source chaude électrique et une source froide. Le tout étant isolé thermiquement par une garde afin que la chaleur dissipée par le chauffage électrique passe uniquement dans l'échantillon. La

température des extrémités de l'échantillon est mesurée et lorsque le régime permanent est atteint, la consommation électrique de la source chaude est mesurée et donne le flux de chaleur. Le rapport de la différence de température et du flux de chaleur donne la résistance thermique de l'échantillon, ce qui permet de déduire la conductivité thermique du toron dans la direction du flux de chaleur si la conductivité thermique de la matrice est connue. Les auteurs obtiennent ainsi une conductivité thermique longitudinale de $1,077W/(m.K)$ et une conductivité thermique transverse de $0,326W/(m.K)$.

La capacité thermique de toron de viscose a été mesurée par Pavlović et al. [65] en analysant la vitesse de refroidissement d'un échantillon dans une DSC entre $50^{\circ}C$ et $25^{\circ}C$ après avoir préalablement déterminé la résistance thermique du système avec un matériau de capacité thermique connue. Les auteurs estiment ainsi la capacité thermique des torons de viscose à $1.08 \pm 0.06 kJ/(kg.K)$.

Pradere et al. [66] ont caractérisé plusieurs sortes de fibres de carbone dont une fibre de carbone ex-rayonne TC2 fournie par SAFRAN élaboré à 1500K puis traitée thermiquement par leurs soins à 2500K. Ils ont ainsi mesuré la masse volumique de la fibre carbonisée à 1500K et à 2500K avec un pycnomètre à hélium et obtiennent respectivement $2.10^3 kg/m^3$ et $1,4.10^3 kg/m^3$. Les auteurs ont procédé à la mesure de la capacité thermique des fibres de carbone micrométriques et à leur diffusivité thermique à haute température, en s'assurant toutefois que la température de mesure ne dépasse pas la température de traitement thermique des fibres, en utilisant un dispositif expérimental présenté dans [67].

La fibre est fixée à chaque extrémité sur des supports en carbone dans une enceinte en verre de silice maintenue à très faible pression ($P < 10^{-3} Pa$). La fibre est chauffée par effet Joule. La température de la fibre peut être considérée isotherme ($T_{centre} - T_{surface} < 2^{\circ}C$, [68]). Un pyromètre bichromatique [$0,75-1,05 \mu m$] mesure la température absolue de la fibre sur une zone de détection de $300 \mu m$ de diamètre. Un détecteur infrarouge combiné à deux lentilles plan-convexes est utilisé pour la mesure de la réponse en température. La position de la fibre est ajustée avec un système de déplacement micrométrique télécommandé situé à l'intérieur de l'enceinte.

Pour les mesures de capacité thermique, le chauffage par effet Joule est réalisé avec tension électrique alternative sinusoïdale grâce à une alimentation électrique stabilisée. La réponse en température est également sinusoïdale mais déphasée. Le déphasage est mesuré pour différentes fréquences d'excitation et un modèle analytique permet de déterminer la capacité thermique de l'échantillon à la température moyenne de l'expérience.

Pour les mesures de la diffusivité thermique longitudinale, l'excitation thermique est imposée par un faisceau laser Argon multimode modulé (puissance jusqu'à 200 mW, fréquence de 0,1 à 50 Hz). Le faisceau est focalisé sur une zone irradiée d'environ $2 \mu m$ de diamètre. Ce point est également surveillé expérimentalement pendant l'expérience avec une caméra CCD. Le détecteur infrarouge est utilisé pour la mesure de la réponse en

température, le long de la fibre (avec déplacement motorisé), sur une zone de détection de $125\ \mu\text{m}$ de diamètre. L'amplitude et le déphasage entre l'excitation et la réponse en température détectée par le capteur infrarouge sont mesurés pour plusieurs fréquences et positions du détecteur infrarouge, ce qui permet de déterminer la diffusivité thermique des fibres. Les résultats de leurs mesures sont représentés dans la Figure 2-15.

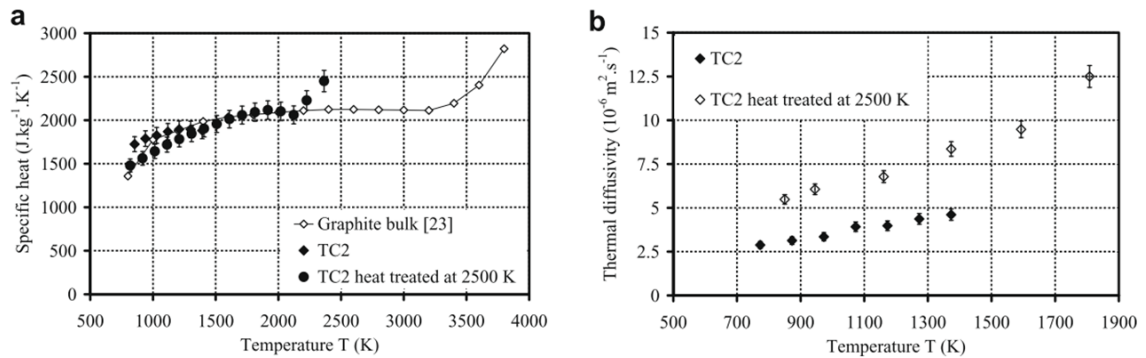


Figure 2-15 : Mesures de capacité thermique (a) et de diffusivité thermique longitudinale de fibre de carbone micrométrique ex-rayonne. Issu de [66]

Les auteurs obtiennent donc une capacité thermique de $2000\text{ J}/(\text{kg}.\text{K})$ pour une fibre de carbone ex-rayonne traitée à 1500K et 2500K et mesurée à 1500K. Il est également notable que la capacité thermique augmente avec la température et diminue avec la température de traitement thermique jusqu'à atteindre la capacité thermique du graphite. A partir des mesures de diffusivité thermique, de masse volumique et de capacité thermique, les auteurs sont en mesure de déterminer la conductivité thermique des fibres en fonction de la température. Ils estiment ainsi la conductivité thermique à 1500K des fibres de carbone ex-rayonne carbonisée à 1500K à $15,4\text{ W}/(\text{m}.\text{K})$ et celle des fibres carbonisées à 2500K à $28,5\text{ W}/(\text{m}.\text{K})$.

Bien que ces propriétés dépendent aussi bien du précurseur que des conditions de carbonisation aucune valeur à un stade de carbonisation partielle n'a été trouvée dans la littérature à titre comparatif.

En revanche Rhim et al. [49] ont étudié la conductivité thermique de cellulose microcristalline en poudre Avicel, pressée et compactée pour former des disques de 2 pouces de diamètre qu'ils ont ensuite traité thermiquement à différentes températures comprises entre 250°C et 1000°C . Pour chaque échantillon traité à une certaine température, les auteurs mesurent la conductivité thermique de l'échantillon en fonction de la température par la méthode flash, telle que la température mesurée soit inférieure ou égale à la température de traitement thermique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2-16

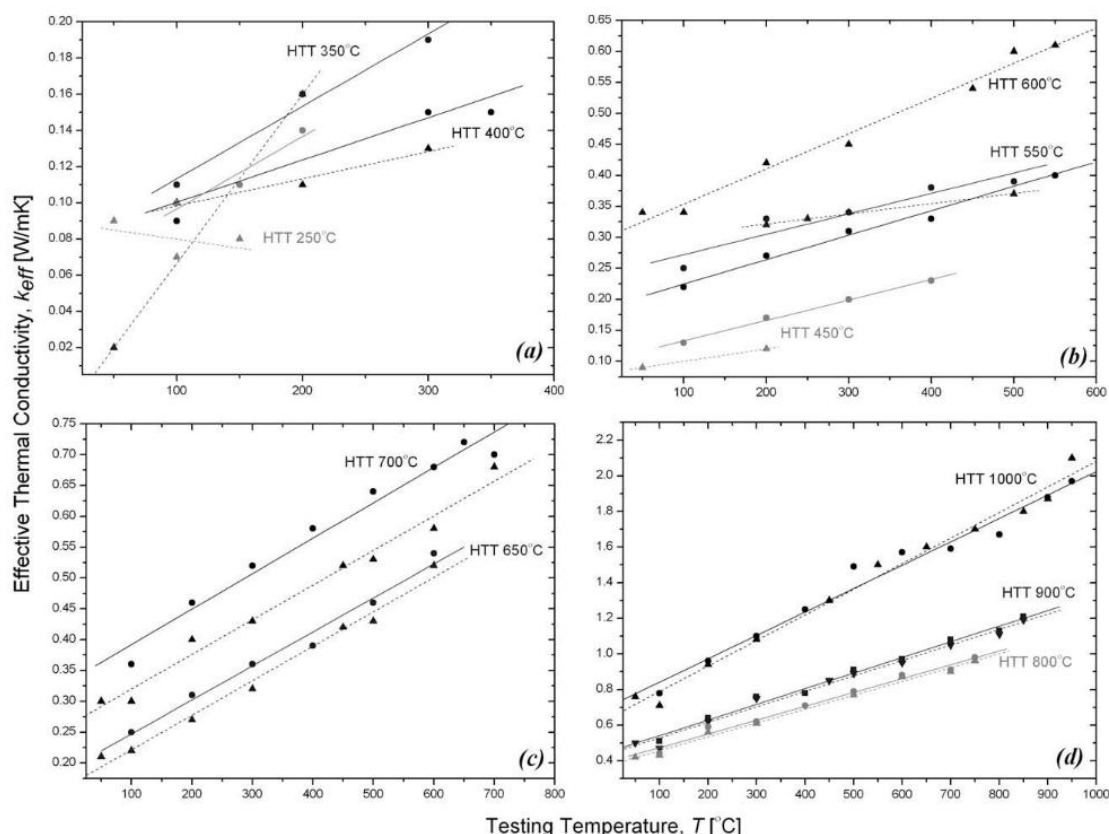


Figure 2-16 : Conductivité thermique effective mesurée sous azote (●) et sous vide (▲) et régression linéaire (— sous azote et sous vide) en fonction de la température de mesure. Issue de [49].

Les auteurs montrent alors une augmentation de la conductivité thermique avec la température de traitement thermique et pour une température de traitement thermique donnée une augmentation linéaire de la conductivité avec la température de mesure. Bien que cette étude n'ait pas été réalisée sur des fibres de cellulose mais sur de la cellulose en poudre compactée, l'effet de la température de mesure sur la conductivité thermique peut raisonnablement être appliqué aux fibres.

Si des études de spectroscopie infrarouge ont été menées sur des fibres de viscose et sur des fibres partiellement carbonisées, celles-ci font l'objet d'analyses chimiques et non de mesures de propriétés radiatives.

Très peu de références ont été trouvées dans la littérature faisant l'objet de mesures des propriétés thermiques des fibres de précurseurs cellulosiques ou des fibres de carbone ex-cellulose. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Propriétés thermiques des torons de viscose et des fibres de carbone ex-cellulose.

Propriétés	Toron de viscose Mesures à 300K	FC ex-rayonne traitée à 1500K Mesures à 1500K	FC ex-rayonne traitée à 2500K Mesures à 1500K
Masse volumique $\rho / (kg/m^3)$	$1,46.10^3 - 1,64.10^3$	2.10^3	$1,4.10^3$
Masse linéique $\mu / (g/m)$	0,184	-	-
Capacité thermique $C_p / (kJ/(kg.K))$	$1,08 \pm 0,06$	2,0	2,0
Cond. therm. long. $\lambda / (W/(m.K))$	1,077	15,4	28,5

2.4 Modélisation des transformations et des transferts de chaleur lors de la carbonisation de fibres de précurseur dans un four statique

Dans le four de carbonisation statique, le toron de fibres de rayonne est maintenu tendu verticalement au centre d'un four tubulaire en alumine dans lequel un flux d'azote (N_2) ascendant est injecté. Les transferts de chaleur dans le toron peuvent être modélisés de prime abord par l'équation de la chaleur en 2D axisymétrique (2.12) compte tenu de la géométrie du four :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{T,eff} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{L,eff} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q = \rho_{eff} c_{p,eff} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.12)$$

Où $\lambda_{T,eff}$ et $\lambda_{L,eff}$ sont respectivement les conductivités thermiques effectives transverse et longitudinale, q est la source volumique de chaleur liée aux enthalpies de réaction, ρ_{eff} est la masse volumique effective du toron et $c_{p,eff}$ est sa capacité thermique effective. Le toron est le siège de transferts de chaleur (équ. (2.13)) par rayonnement avec les parois du four (équ. (2.14)) et par convection (équ. (2.15)) avec le flux gazeux :

$$-\lambda_{T,eff} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d/2} = \phi_{rad} + \phi_{conv} \quad (2.13)$$

$$\phi_{rad} = \sigma \mathfrak{F}_{t \rightarrow f} S_{lat,t} (T_f^4 - T^4) \quad (2.14)$$

$$\phi_{conv} = h_{conv} S_{lat,t} (T_{N_2} - T) \quad (2.15)$$

Où $S_{lat,t}$ est la surface latérale du toron, σ est la constante de Stephan-Boltzmann, $\mathfrak{F}_{t \rightarrow f}$ est un facteur qui comprend les propriétés radiatives du toron et des parois du four et le facteur de forme géométrique entre les deux corps. Enfin h_c est le coefficient d'échange convectif qui doit être estimé en fonction du profil de vitesse du flux de gaz.

Le flux radiatif peut être exprimé en fonction d'un coefficient d'échange radiatif et d'une différence de température entre le toron et les parois du four :

$$\phi_{rad} = h_{rad} S_{lat,t} (T_f^4 - T^4) \quad (2.16)$$

$$h_{rad} = \sigma \mathfrak{F}_{t \rightarrow f} (T_f^2 + T^2) (T_f + T) \quad (2.17)$$

Dans le cas où la différence de température entre les deux surfaces n'excède pas 100K, ce coefficient d'échange peut être approché par la relation suivante :

$$h_{rad} = 4\sigma\mathfrak{F}_{t \rightarrow f} \left(\frac{T_f + T}{2} \right)^3 \quad (2.18)$$

Cette écriture permet alors de considérer un seul transfert de chaleur entre le toron et son environnement définie par les équations (2.19) à (2.21) suivantes :

$$\phi_{env} = h_e S_{lat,t} (T_e - T) \quad (2.19)$$

$$h_e = h_{conv} + h_{rad} \quad (2.20)$$

$$T_e = \frac{h_{conv} T_{N2} + h_{rad} T_f}{h_{conv} + h_{rad}} \quad (2.21)$$

Le volume de contrôle, soit le volume du toron est considéré constant au cours du procédé, le retrait des fibres qui composent le toron et la variation de leur section sont compensés exactement par le volume occupé par le gaz interstitiel.

La masse volumique effective et la capacité thermique effective sont les valeurs moyennes de ces propriétés dans le volume de contrôle, soit celui du toron, en fonction des fractions massiques des constituants du toron, à savoir les fibres et le gaz interstitiel.

La conductivité thermique effective traduit la conductivité macroscopique du toron dans la direction considérée induite par plusieurs contributions, principalement la conductivité thermique de la fibre, la conductivité thermique du gaz interstitiel, le rayonnement entre les fibres et la conduction par contact entre fibres. De plus en présence d'un flux de gaz dans les fibres, on pourrait introduire également la notion de dispersion thermique : une partie de la chaleur est transportée entre les fibres par le gaz, augmentant ainsi la conductivité effective.

Compte tenu de la taille des torons et des coefficients d'échange thermique à leur surface, les torons peuvent être considérés comme thermiquement minces. Pour s'en assurer, le nombre de Biot est calculé par la relation suivante :

$$Bi = \frac{h_e L_c}{\lambda_{T,eff}} \quad (2.22)$$

Où h_e est le coefficient d'échange thermique entre le toron et son environnement défini par l'équation (2.20) et L_c est la dimension caractéristique, ici le rapport section sur périmètre. Le nombre de Biot représente le rapport des résistances thermiques interne et externe. Si celui-ci est inférieur à 0.1, le corps peut être considéré thermiquement mince, et les transferts de chaleur unidirectionnels. Le nombre de Biot est calculé à température ambiante et à 1200°C, soit la température maximale du four. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-3 et montrent que dans les conditions de début et de fin du procédé de carbonisation, le toron peut être considéré thermiquement mince. Il est donc raisonnable de penser que c'est également le cas pendant toute la transformation.

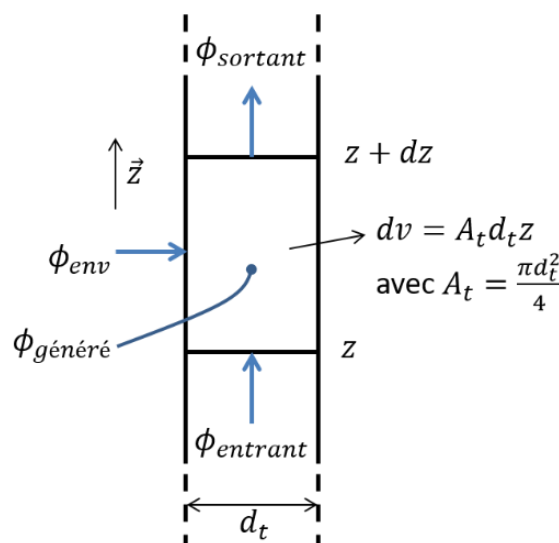
Tableau 2-3 : Nombre de Biot à température ambiante et à 1200°C

T [°C]	h_c [W/(m ² K)]	h_r [W/(m ² K)]	h_e [W/(m ² K)]	L_c [m]	$\lambda_{T,eff}$ [W/(m.K)]	Bi [-]
20	16,7	4,5	21,2	$0,25 \cdot 10^{-3}$	0,326	0,015
1200	50	520	570		1,54*	0,092

Les coefficients d'échange radiatif sont obtenus avec l'équation (2.17) et les coefficients d'échange convectifs h_c sont obtenus à partir de la corrélation du nombre de Nusselt pour un écoulement laminaire établi dans un tube annulaire circulaire comprenant une surface isolée (le four) et une surface à température constante (le toron) [69]. La conductivité thermique transverse effective de torons de rayonne a été mesurée par Kawabata et Rengasamy [64] à température ambiante et obtiennent une valeur de $0,326 \text{ W/(m.K)}$. La conductivité thermique transverse effective à 1200°C n'a pas été mesurée mais est estimée en considérant un rapport 10 entre les conductivités thermiques longitudinale et transverse en utilisant la conductivité thermique longitudinale mesurée sur des fibres de carbone ex-cellulose par Pradère et al. [66]. Ce rapport de 10 est très certainement surestimé, celui de la rayonne étant de 3,3 [64], mais un rapport d'anisotropie plus faible indiquerait une conductivité thermique transverse plus grande et un nombre de Biot plus faible.

Le bilan d'énergie est réalisé de nouveau dans un volume élémentaire dv du toron en négligeant les transferts de chaleur dans la direction transverse, comme représenté sur la Figure 2-17 :

$$\phi_{stocké} = \phi_{entrant} + \phi_{génééré} + \phi_{env} - \phi_{sortant} \quad (2.23)$$


Figure 2-17 : bilan de d'énergie sur un volume élémentaire dv du toron

Avec

$$\phi_{stocké} = \rho_{eff} c_{p_{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} dv = \rho_{eff} c_{p_{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} A_t dz \quad (2.24)$$

$$\phi_{entrant} = -\lambda_{L,eff} A_t \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_z \quad (2.25)$$

$$\phi_{sortant} = -\lambda_{L,eff} A_t \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z+dz} \quad (2.26)$$

$$\phi_{génééré} = q dv = q A_t dz \quad (2.27)$$

$$\phi_{env} = h_e S_{lat,t} (T_e - T) = h_e P_t dz (T_e - T) \quad (2.28)$$

En utilisant les expressions (2.24) à (2.28) dans l'équation (2.23) on obtient :

$$\rho_{eff} c_{p_{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} A_t dz = \lambda_{L,eff} A_t \left(\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z+dz} - \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_z \right) + q A_t dz + h_e P_t dz (T_e - T) \quad (2.29)$$

Ce qui donne après simplification :

$$\rho_{eff} c_{p_{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{L,eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q + \frac{h_e P_t}{A_t} (T_e - T) \quad (2.30)$$

Où P_t et A_t sont respectivement le périmètre du toron et l'aire de sa section droite.

La structure et la composition chimique du toron varient au cours de la carbonisation ainsi que celle du gaz interstitiel. Au début du procédé, il s'agit respectivement de cellulose et uniquement de l'azote puis à mesure que la transformation progresse, le gaz interstitiel s'enrichit des volatils produits par la dégradation de la cellulose. Ainsi les propriétés apparaissant dans le bilan d'énergie, masse volumique, capacité thermique, conductivité thermique et propriétés radiatives, doivent être connues en fonction de l'avancement du procédé afin de procéder à sa modélisation. L'avancement peut être identifié à partir de la modélisation de la cinétique de la perte de masse, comme suggéré dans la littérature.

2.5 Conclusion partielle

Le procédé de carbonisation de précurseur cellulosique est complexe. Il implique de traiter thermiquement les fibres de précurseur pour procéder à la dégradation de la cellulose. Différents mécanismes de dégradation ont lieu simultanément, et sont plus ou moins favorisés en fonction de la vitesse de chauffe. La dégradation de la cellulose s'accompagne d'une perte de masse massive sous forme de gaz légers et de suie ainsi que d'absorption et d'émission de chaleur (réactions endothermiques et exothermiques). Lorsque la cellulose est dégradée, un résidu carboné amorphe subsiste. En poursuivant le traitement thermique, ce résidu carboné s'aromatise, les atomes de carbone s'organisent en structures planes et cycliques pour former des feuillets de graphène. Des feuillets de graphène adjacents orientés dans la même direction forment des cristallites de graphite. L'augmentation de la température sous tension mécanique permet la croissance de ces cristallites ce qui confère à la fibre de carbone produite ses propriétés mécaniques et thermiques. La structure des fibres et donc ses propriétés dépendent fortement des conditions de carbonisation et du précurseur (matériau et procédé de filage) ainsi il n'existe pas de loi universelle permettant de prédire l'évolution des propriétés des fibres ni l'émission ou l'absorption de chaleur au cours de la transformation.

Les transferts de chaleur et les transformations du toron de fibres au cours de la carbonisation peuvent être modélisés par l'équation de la chaleur des corps thermiquement minces (équ. (2.30)). Pour résoudre cette équation, les sources de chaleur et l'évolution des propriétés thermophysiques du toron : sa masse volumique, sa capacité thermique, sa conductivité thermique longitudinale ainsi que ses propriétés radiatives, doivent être connues en fonction de l'avancement de la carbonisation qui peut être défini à partir de la cinétique de perte de masse comme suggéré dans la littérature.

Le chapitre suivant est ainsi dédié à l'analyse des sources de chaleur et à la mesure des propriétés thermiques nécessaires en fonction de la température de traitement thermique de carbonisation. Des valeurs de masse volumique, capacité thermique et conductivité thermique ont été trouvées dans la littérature pour des torons de viscose et des fibres de carbone ex-rayonne et reportées dans le Tableau 2-2. En revanche, aucune valeur pour des stades de carbonisation intermédiaire ne semble disponible dans la littérature. Ces valeurs seront comparées aux valeurs mesurées sur le toron utilisé pour cette étude.

Caractérisation des propriétés thermophysiques du toron

Table des matières du chapitre

3.1 Introduction	39
3.2 Analyses thermiques	40
3.2.1 Calorimètre différentiel à balayage (DSC).....	40
3.2.2 Analyses DSC et ATG de la rayonne HT soumise au profil de température de carbonisation.....	41
3.3 Morphologie du toron	47
3.3.1 Tomographie aux rayons X d'un toron de rayonne HT	47
3.3.2 Diamètre des fibres et section des fibres dans le toron	49
3.3.3 Mesure du retrait	51
3.3.4 Masse linéique et masse volumique	52
3.4 Propriétés radiatives du toron.....	55
3.4.1 Interaction rayonnement/ matière.....	55
3.4.2 Rayonnement thermique émis par le four	56
3.4.3 Mesures des propriétés radiatives de toron	59
3.5 Conductivité thermique longitudinale effective du toron.....	67
3.5.1 Méthode Laser Flash	68
3.5.1.1 Principe de la méthode flash	68
3.5.1.2 Dispositif utilisé pour les mesures de diffusivité thermique	69
3.5.2 Mesures de diffusivité thermique longitudinale	70
3.5.2.1 Réalisation de l'échantillon	70
3.5.2.2 Mesures de diffusivité thermique longitudinale du précurseur	72
3.6 Conclusion partielle.....	76

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'évolution des propriétés thermophysiques du toron au cours de la carbonisation. Ainsi une première section traite des analyses thermiques (ATG) et (DSC) réalisées sur le toron de viscose en utilisant le profil de température de carbonisation. Ces analyses thermiques permettent d'identifier le C_p apparent du toron et les sources de chaleur. Une deuxième section est dédiée à la morphologie du toron, où le rapprochement de l'analyse ATG et des mesures du retrait et du diamètre des fibres partiellement carbonisées permet notamment de déterminer l'évolution de la masse linéique et de la masse volumique du toron. La partie suivante est consacrée aux mesures des propriétés radiatives du toron qui seront utilisées pour calculer les transferts de chaleur par rayonnement entre le toron et les parois du four. Enfin, dans la dernière partie, la diffusivité thermique longitudinale du toron est mesurée par la méthode flash sur un appareil commercial.

3.1 Introduction

Le précurseur utilisé dans cette étude est de la cellulose rayonne haute ténacité (rayonne HT) commerciale fournie par Century Rayon [63] dont le toron est constitué de mille fibres entortillées. Le profil de température présenté sur la figure 3-1 est utilisé pour carboniser le toron de cellulose dans le four statique situé dans les locaux de CANOE à Pessac. Celui-ci est composé d'une succession de périodes de chauffe, la première à $7,14\text{ K/min}$ puis les suivantes à $6,67\text{ K/min}$, et de paliers de température. Le toron est d'abord chauffé jusqu'à 240°C suivi d'un palier de température pendant 15 min . La chauffe continue ensuite jusqu'à 280°C puis 300°C dix minutes séparant les deux chauffes. Le toron demeure ensuite trente minutes à 300°C avant d'être chauffé jusqu'à 550°C . Un long palier de $2\text{h}30$ à lieu à cette température. Enfin le toron est chauffé à 700°C et finalement à 1200°C après un palier de 20 minutes.

Afin de modéliser les transferts de chaleur et les transformations du toron au cours de la carbonisation, il est nécessaire de connaître l'évolution de ses propriétés en fonction de l'avancement de la carbonisation si possible in situ ou du moins ses propriétés après avoir subi différentes températures de carbonisation (mesures post mortem). Les propriétés requises pour procéder à la modélisation sont notamment le diamètre des fibres qui composent le toron pour ainsi déterminer la section totale des fibres du toron, le retrait axial des fibres, leur masse volumique, leur conductivité thermique longitudinale ainsi que leur capacité thermique. Il est également impératif d'étudier les éventuelles sources de chaleur liées à la transformation des fibres et la perte de masse associée. Pour finir, la connaissance de leurs propriétés radiatives est essentielle pour appréhender les transferts de chaleur entre le four et les parois du four. Ce chapitre s'emploie à caractériser l'évolution de toutes ces propriétés, ainsi une première partie est dédiée aux analyses thermiques, une seconde à la morphologie du toron, la suivante aux mesures des propriétés radiatives et pour finir, la dernière partie est consacrée à la détermination de la conductivité thermique longitudinale.

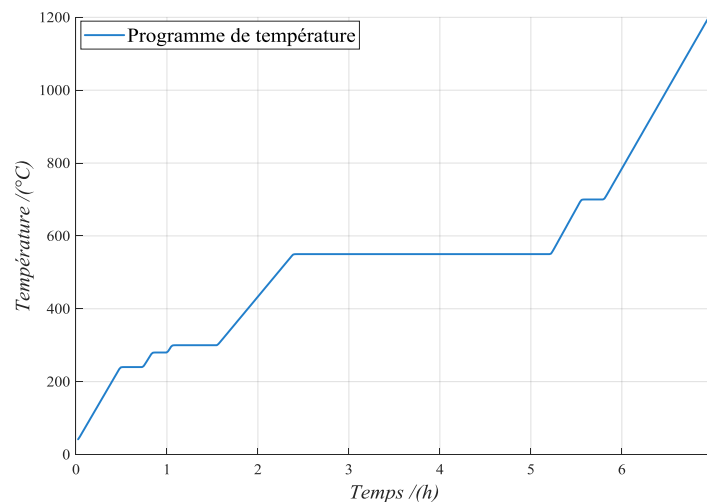


Figure 3-1 : Programme de température de carbonisation.

3.2 Analyses thermiques

3.2.1 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage repose sur la détermination du flux de chaleur émis ou absorbé par l'échantillon soumis à une augmentation ou une diminution de température à vitesse constante ou pendant un palier isotherme. On compare la réponse de l'échantillon disposé dans un creuset à celle d'une référence (généralement un creuset vide). Il existe deux technologies de DSC basées sur leur méthode de détermination du flux de chaleur. Les DSC à compensation de puissance (Figure 3-2) sont constitués de 2 fours identiques équipés de systèmes de thermorégulation indépendants, l'un contenant l'échantillon à caractériser, l'autre la référence. La même consigne de température est appliquée aux deux fours et la puissance nécessaire à chaque four pour l'atteindre est mesurée. La différence de puissance calculée correspond à la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon. Les DSC à flux de chaleur (Figure 3-3) n'ont qu'un seul four contenant l'échantillon et la référence. Pour un même flux de chaleur, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée. Elle est proportionnelle à la chaleur absorbée ou émise par l'échantillon [70][71].

Si l'échantillon ne subit pas de transformation pendant le profil de température imposé, la chaleur émise ou absorbée permet de déterminer la capacité thermique de l'échantillon. Si celui-ci est transformé, le flux déterminé permet de calculer l'enthalpie de la transformation connaissant l'éventuelle variation de la masse de l'échantillon ainsi que la cinétique de la transformation.

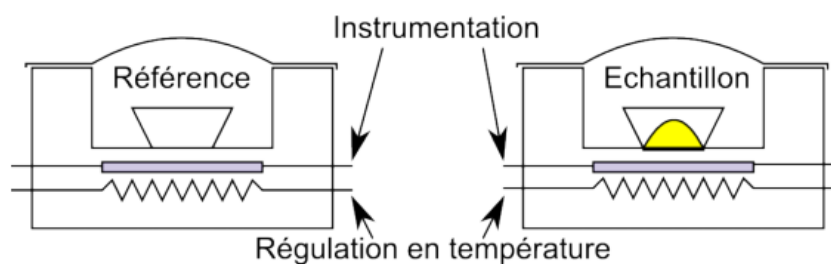


Figure 3-2 : Schéma d'une DSC à compensation de puissance[71].

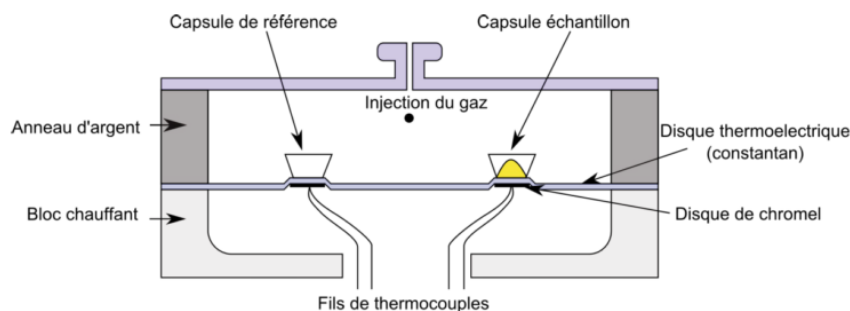


Figure 3-3 : Schéma d'une DSC à flux de chaleur[71].

3.2.2 Analyses DSC et ATG de la rayonne HT soumise au profil de température de carbonisation

Une analyse DSC a été réalisée sur un appareil DSC2 de Mettler Toledo à flux de chaleur à l'IRT Jules Verne, en utilisant le profil de température de carbonisation illustré sur la figure 3-1 sous flux d'azote et un creuset percé afin que les volatils produits puissent être évacués. Cette analyse est réalisée afin de déterminer les éventuelles sources de chaleur liées aux transformations du précurseur en fibre de carbone dans le four statique ainsi que la capacité thermique apparente du toron au cours du procédé. Après avoir soustrait la ligne de base, i.e. la mesure réalisée avec un creuset vide, on obtient le flux de chaleur, absorbé si négatif, ou émis si positif, par les fibres tracé en fonction du temps sur la figure 3-4. La succession de périodes de chauffe et de paliers de température couplée à la grande variation de la masse de l'échantillon rend l'interprétation du flux de chaleur délicate.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée par CANOE en suivant également le profil de température de carbonisation dans le four statique, toujours sous flux d'azote pour suivre l'évolution de la masse au cours de la transformation. L'évolution de la masse en fonction du temps est illustrée sur la figure 3-5. Une première perte de masse de l'ordre de 10% est observable dès le début du traitement thermique que l'on attribue généralement à la déshydratation des fibres, s'en suit une légère perte de masse jusqu'à la fin du palier à 280°C. Une perte de masse importante a ensuite lieu : à la fin du palier à 300°C, il reste 40% de la masse initiale et moins de 20% à 350°C. Entre 500°C et 700°C la masse du toron varie très peu. Enfin la perte de masse reprend lors de la dernière chauffe.

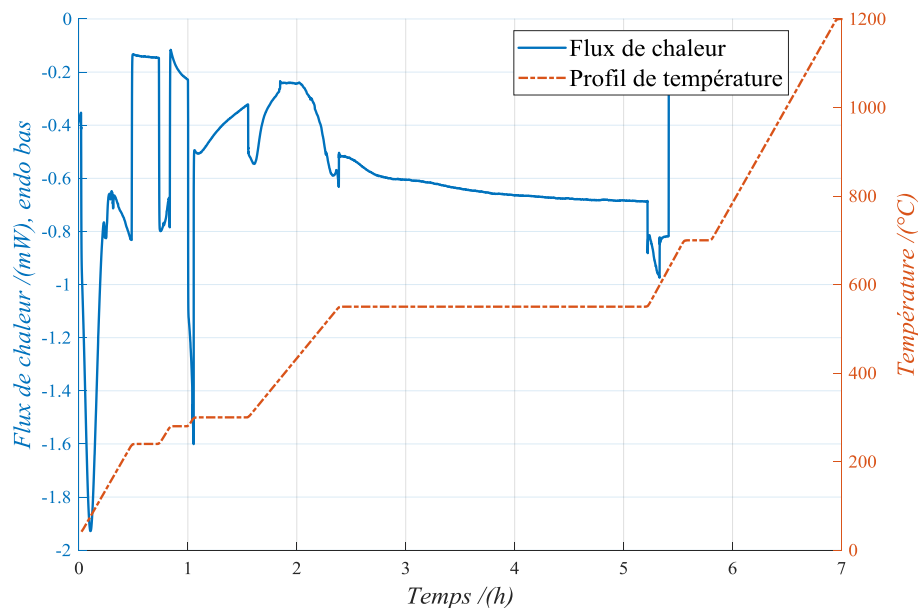


Figure 3-4 : Analyse DSC des fibres de rayonne HT suivant le profil de température de carbonisation.

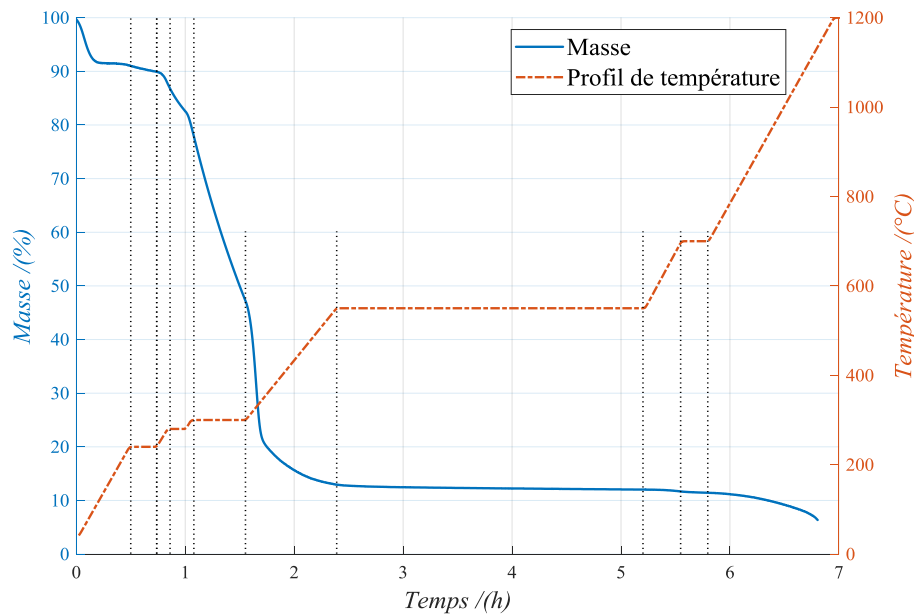


Figure 3-5 : ATG des fibres de rayonne HT suivant le profil de température de carbonisation.

Le rapprochement des analyses DSC et ATG par la relation (3.1) permet d'obtenir le flux de chaleur rapporté à la masse réelle de l'échantillon.

$$\phi_m(t) = \frac{\phi(t)}{\frac{m_{ATG}(t)}{m_{i,ATG}} * m_{i,DSC}} \quad (3.1)$$

Où $\phi_m(t)$ est le flux massique en [W/g] en fonction du temps, $\phi(t)$ est le flux en [mW] obtenu par DSC, $\frac{m_{ATG}(t)}{m_{i,ATG}}$ est l'évolution de la masse en [%] mesurée en ATG et $m_{i,DSC}$ est la masse initiale en [mg] d'échantillon de l'analyse DSC. On obtient ainsi le flux massique présenté sur la figure 3-6. Si l'analyse DSC est réalisée jusqu'à 600°C, au-delà de 400°C les résultats ne sont plus interprétables. En effet la masse d'échantillon devient trop faible, de l'ordre de 0.5mg, les pertes de chaleurs augmentent et les résistances thermiques de contact changent avec la transformation des fibres.

Le flux de chaleur massique obtenu est la somme des contributions d'un terme capacitif et d'un terme de sources de chaleur comme décrit par l'équation :

$$\phi_m(t) = C_p(T) \frac{dT}{dt} + \frac{dq(t)}{dt} \quad (3.2)$$

Le terme capacitif est le produit de la capacité thermique de l'échantillon et de la vitesse de chauffe, ainsi, au cours des paliers, ce terme est nul, et le flux de chaleur mesuré est égal à la source de chaleur à cet instant. La continuité du terme de sources de chaleur au cours du temps est assurée en ajustant la capacité thermique apparente de l'échantillon pendant les phases de chauffe, ce qui permet finalement d'identifier chacun des termes comme illustré sur la figure 3-7.

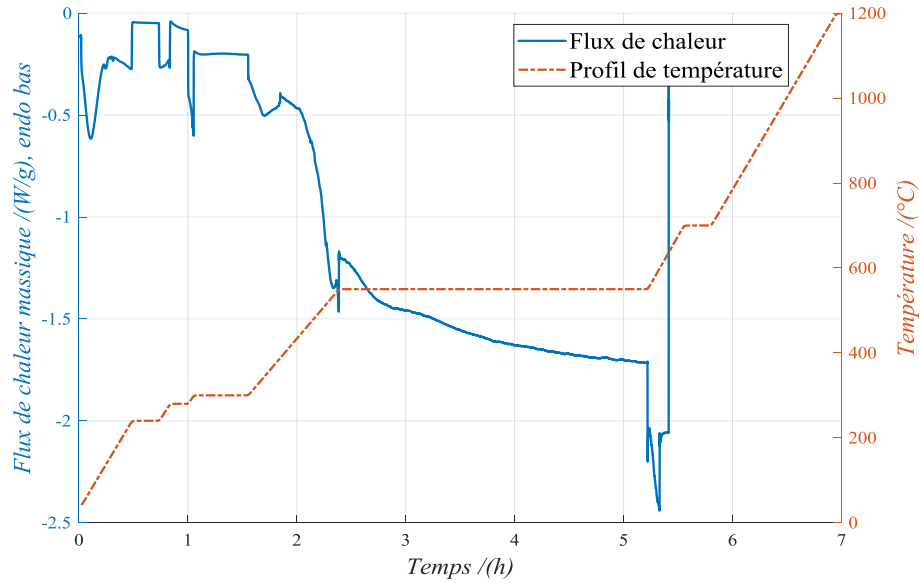


Figure 3-6 : Flux de chaleur massique obtenu par combinaison des analyses DSC et ATG.

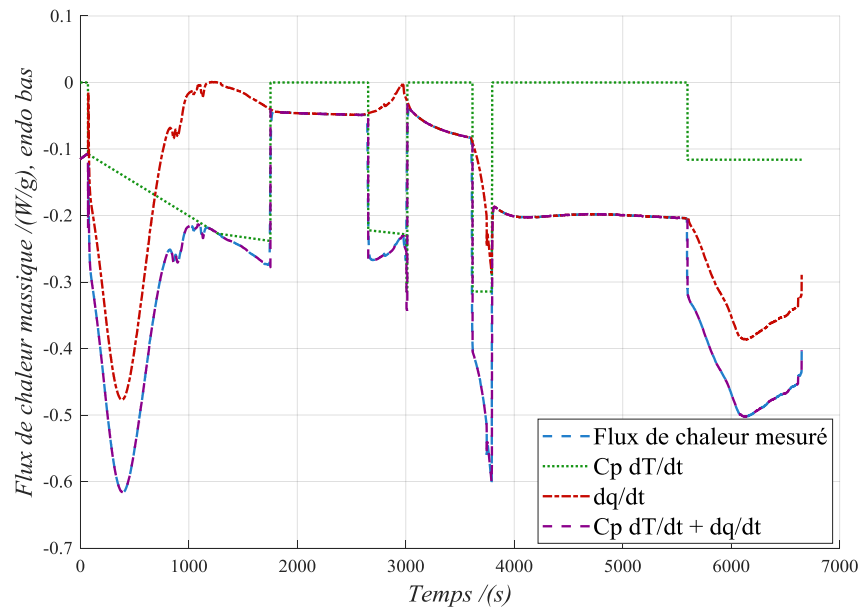


Figure 3-7 : Identification du terme capacitif et du terme source.

Le terme de source de chaleur étant identifié et représenté sur la figure 3-8, son intégration au cours du temps permet de déterminer les enthalpies de réactions. Ainsi l'intégration du premier pic endothermique, attribué à la déshydratation de l'échantillon, donne une enthalpie de 741 mJ. En divisant ce résultat par l'enthalpie de vaporisation de l'eau, soit 2260 J/g, on obtient une masse d'eau vaporisée de 0,32 g, soit 9,7% de la masse initiale de l'échantillon, ce qui correspond à la perte de masse observée sur la figure 3-5. Le premier pic endothermique correspond donc bien à la déshydratation du précurseur. Deux autres pics sont remarquables, en se référant au chapitre précédent, le premier entre 180°C et 240°C correspond à la seconde phase de déshydratation par

élimination des groupes hydroxyle et le dernier pic, entre 240°C et 400°C correspond à la dépolymérisation de la cellulose et à la vaporisation des produits de la dégradation de la cellulose. Ces valeurs dépendent du cycle de température et sont donc difficilement comparables avec des valeurs de la littérature. En revanche, ces valeurs peuvent être utilisées pour la simulation numérique du procédé puisque les sources identifiées correspondent aux grandes étapes de la dégradation de la cellulose comme vu dans le chapitre précédent.

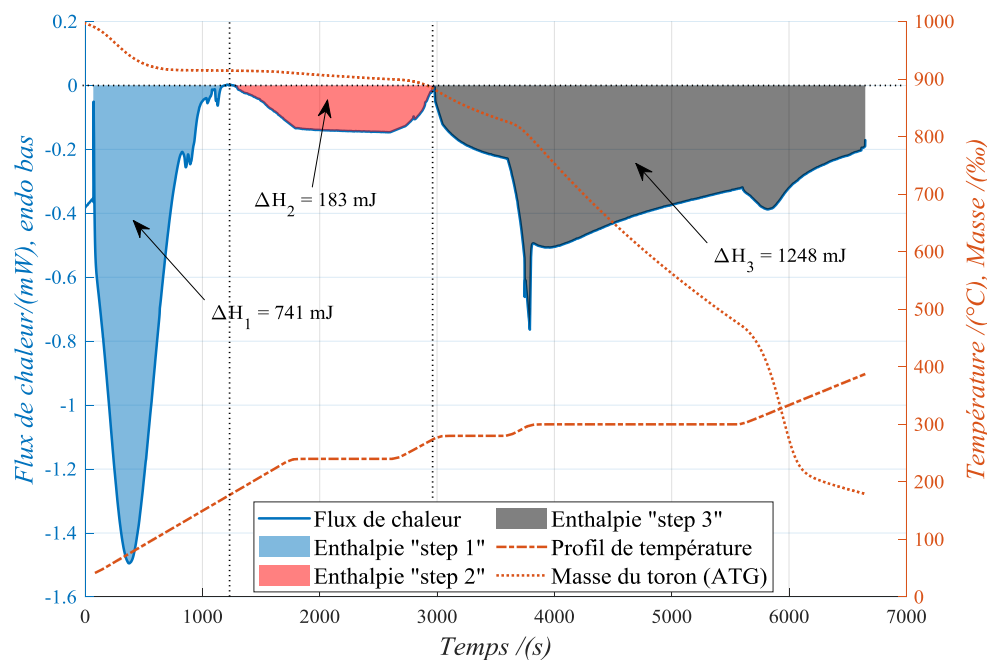


Figure 3-8 : Enthalpies de réaction.

La capacité apparente du toron au cours de la carbonisation, du moins jusqu'à 400°C, obtenue suite à la décomposition du flux de chaleur mesuré par DSC est illustré sur la Figure 3-9. Quatre expressions de la capacité thermique apparente en fonction de la température ont été identifiées.

$$C_p (40 < T < 184) = 7,01T + 625 \quad (3.3)$$

$$C_p (184 < T < 240) = 1,64T + 1909 \quad (3.4)$$

$$C_p (280 < T < 300) = 2829 \quad (3.5)$$

$$C_p (300 < T < 400) = 1393 \quad (3.6)$$

La première correspond à l'évolution de la capacité thermique apparente du toron de visqueuse pendant la première phase de déshydratation, représentée en bleu. On peut noter

que la valeur de la capacité thermique à 40°C est en bon accord avec la valeur mesurée par Pavlovic et al. [65]. La suivante est continue avec la première et correspond à la seconde phase de déshydratation. La troisième dénote par sa valeur élevée et sa discontinuité avec l'étape précédente. Compte tenu de la perte de masse lors du palier à 280°C, contrairement au palier à 240°C, le matériau au début du palier et à la fin du palier ne sont pas les mêmes, ainsi la continuité de la capacité thermique n'est pas attendue. Pour ce qui est de sa valeur élevée, rappelons que le toron est le siège d'importantes transformations entre 280°C et 300°C et qu'il s'agit d'une valeur apparente qui dans ce cas a peu de sens physique. En outre, le chauffage entre 280°C et 300°C dure trois minutes et n'aura donc que très peu d'influence sur les résultats de simulation. Enfin, la dernière valeur obtenue est deux fois plus faible que la précédente et semble cohérente avec les mesures de capacité thermique réalisées par Pradere et al. [66] sur des fibres de carbone ex-viscose carbonisées à 1500K. En effet, à 400°C le toron est essentiellement composé de carbone et la capacité thermique augmente avec la température.

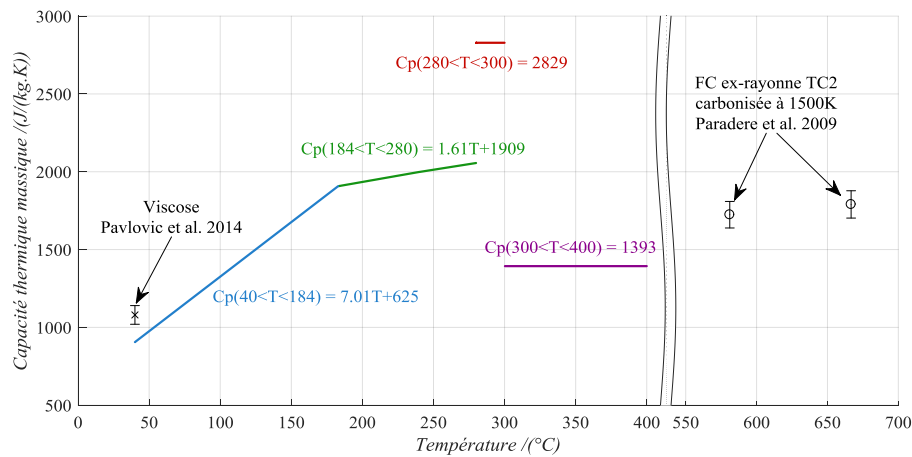


Figure 3-9 : Capacité thermique apparente du toron en fonction de la température.

En multipliant le flux massique du terme source par la masse volumique des fibres déterminée dans la section suivante, on obtient les sources de chaleur volumiques, illustrées sur la figure 3-10, qui seront utilisées pour résoudre l'équation de la chaleur modélisant les transferts de chaleur au cours de la carbonisation.

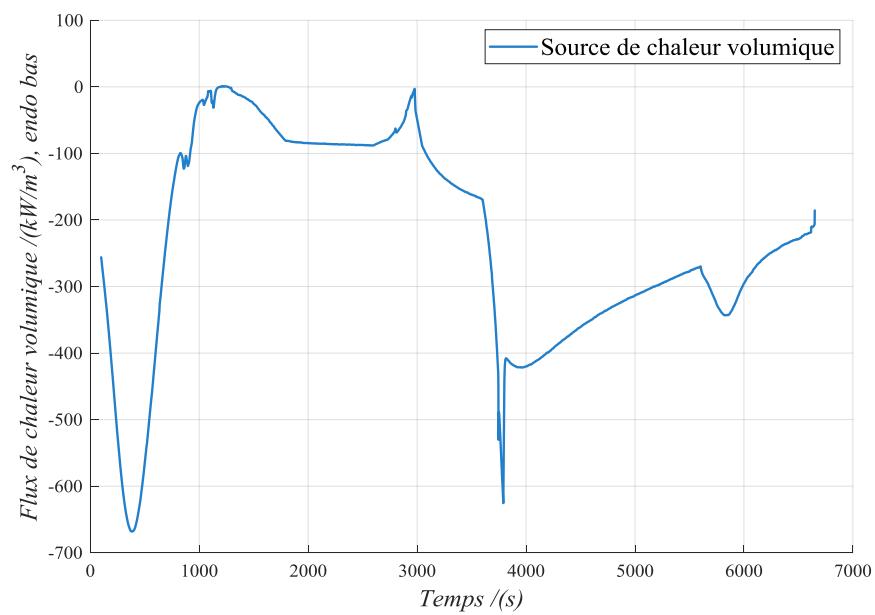


Figure 3-10 : Sources de chaleur volumiques au cours du cycle de carbonisation.

3.3 Morphologie du toron

3.3.1 Tomographie aux rayons X d'un toron de rayonne HT

La microtomographie aux rayons X a été réalisée à l'ESRF de Grenoble sur un toron de cellulose haute ténacité d'une longueur de 5cm. La mèche est maintenue tendue entre deux mors pour s'approcher des conditions de tension de la mèche dans le four de carbonisation. Les mesures sont réalisées sur un volume de 600 μm de diamètre pour une hauteur de 600 mm de hauteur afin d'obtenir un scan de la mèche entière avec une taille de pixel de 0,3 μm .

Une coupe en 2D ainsi que la reconstitution 3D de l'échantillon sont représentées sur la Figure 3-11 et la Figure 3-12 :

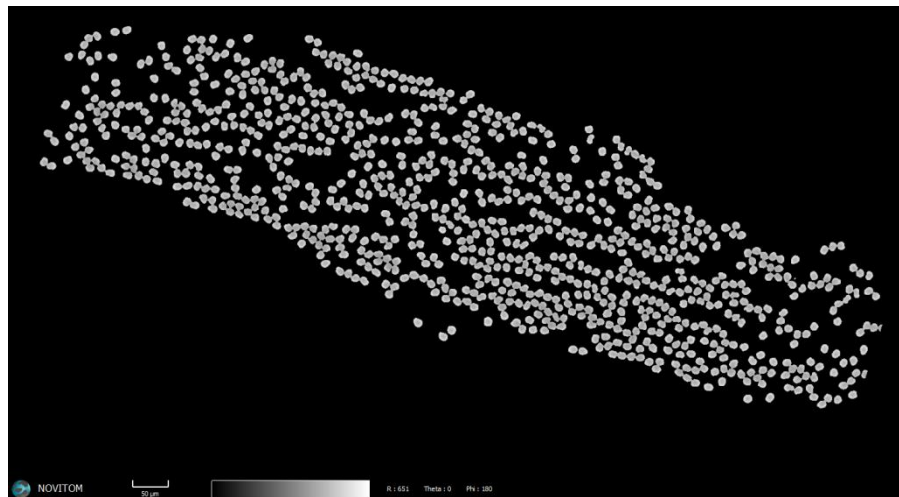


Figure 3-11 : Coupe d'une mèche de cellulose haute ténacité vue par microtomographie X.

Sur ces figures on peut noter le faible taux de contact entre les brins constituant la mèche. Cette particularité sera déterminante dans l'interprétation des propriétés effectives de la mèche dans la direction transverse. On peut notamment prévoir que la conductivité thermique transverse effective de la mèche sera marquée principalement par la conductivité thermique du fluide interstitiel et non par les résistances thermiques de contact entre les brins.

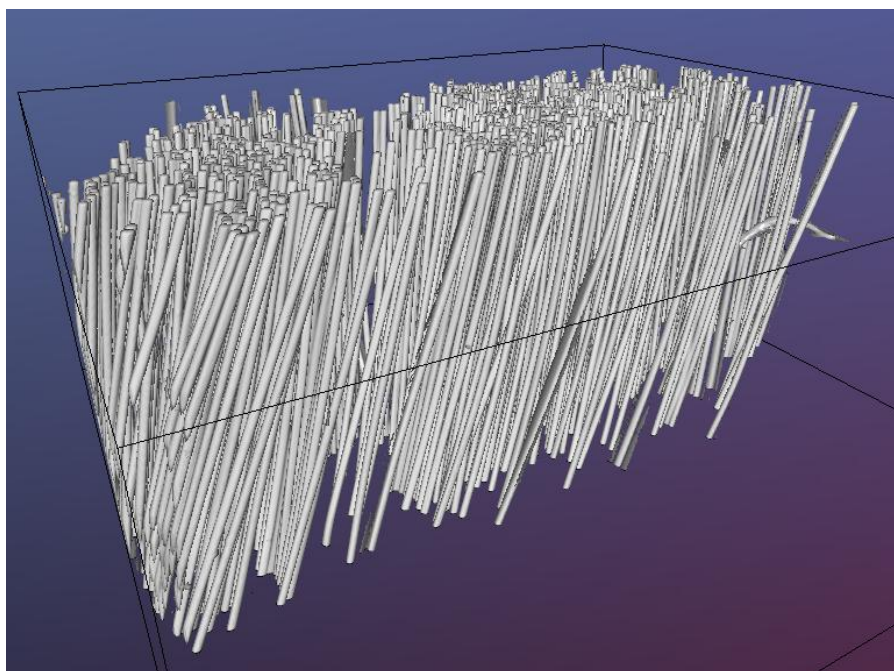


Figure 3-12 : Reconstitution 3D d'une mèche de cellulose haute ténacité vue par microtomographie X.

Le traitement des images obtenues par microtomographie X permet également de calculer le taux de fibre de la mèche en calculant le rapport de la surface occupée réellement par les fibres par la surface apparente de la mèche comme illustré sur la Figure 3-13. On obtient ainsi un taux de fibre de 23,3%.

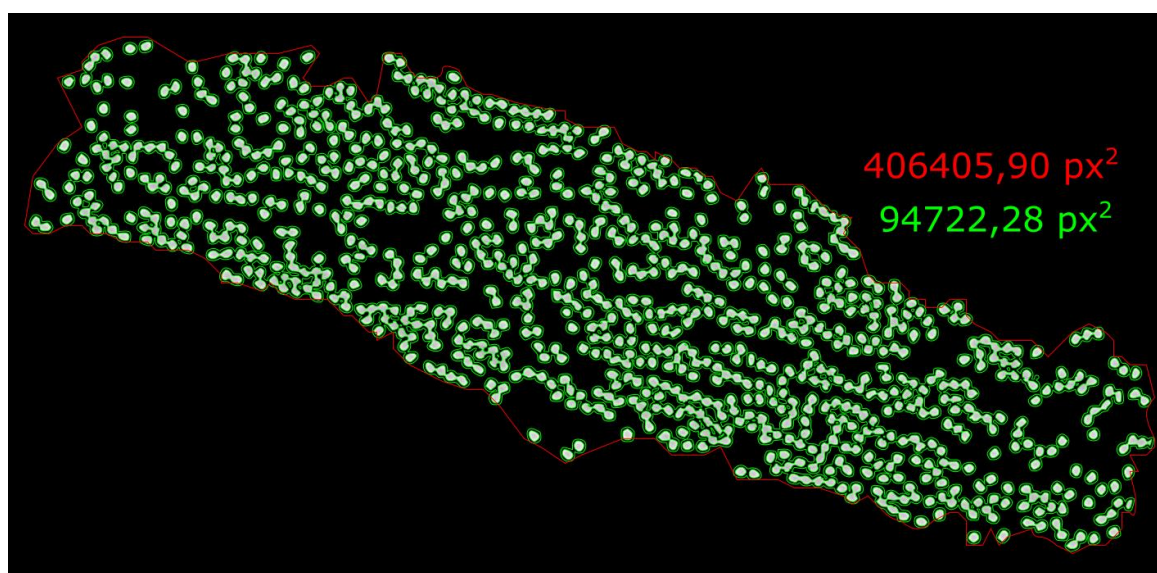


Figure 3-13 : Taux surfacique de fibre dans la mèche de cellulose HT.

3.3.2 Diamètre des fibres et section des fibres dans le toron

Le diamètre de fibres de torons traitées à différentes températures a été mesuré par microscopie au LTeN. Les clichés des différentes mesures réalisées sont représentés sur la figure 3-14.

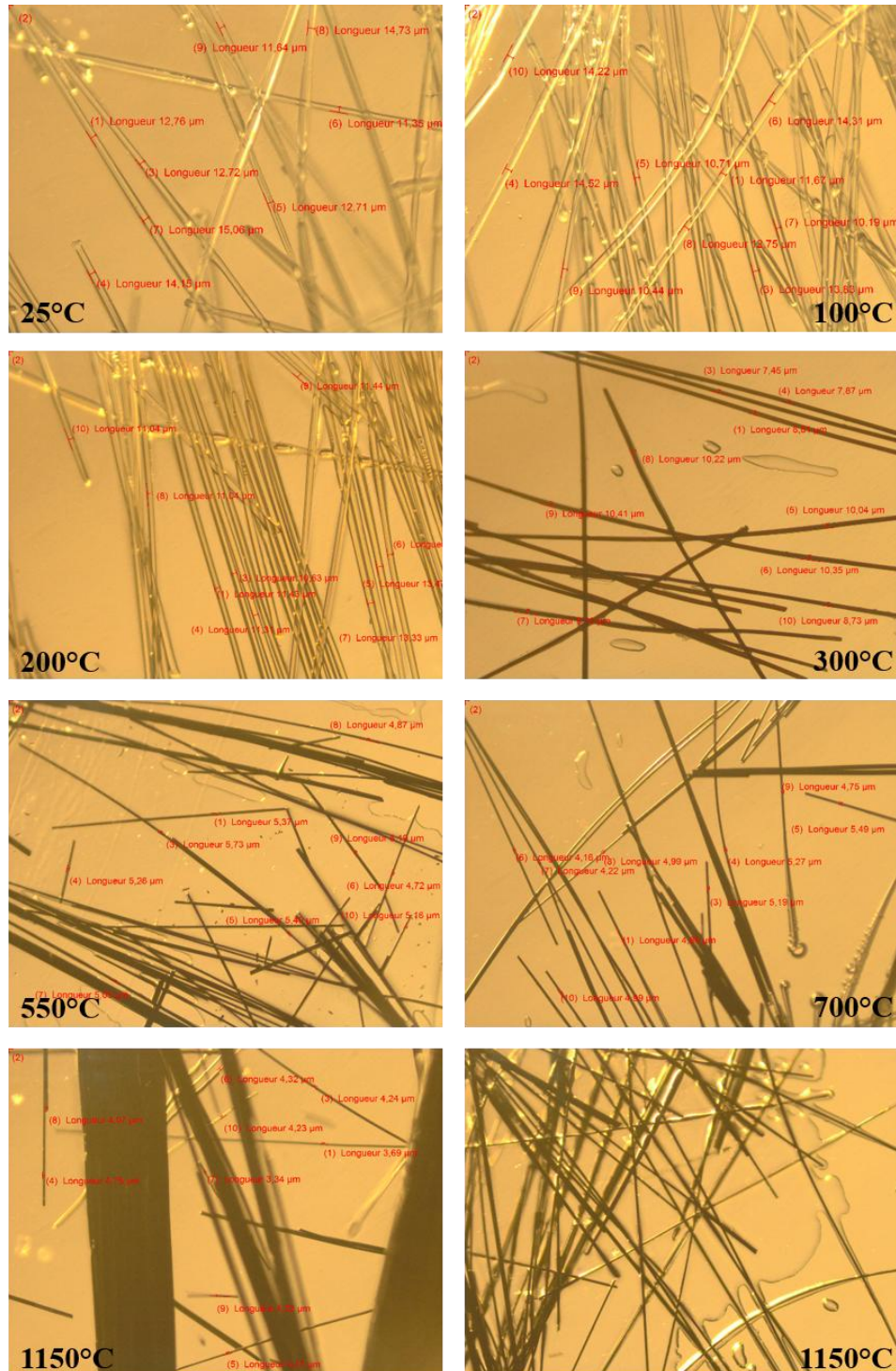


Figure 3-14 : fibres de rayon HT traitées à 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 550°C, 700°C et 1150°C.

Dans chacun des cas, plusieurs mesures (n) sont réalisées. Le diamètre moyen est calculé et l'écart-type de la série détermine l'incertitude de la mesure selon l'expression (3.7) dans laquelle le facteur 2 est ajouté pour obtenir un intervalle de confiance de 95%:

$$d = \bar{d} \pm \frac{2\sigma_d}{\sqrt{n}} \quad (3.7)$$

Le diamètre des fibres peut alors être tracé en fonction de la température de traitement thermique comme illustré sur la figure 3-15. On peut noter que la diminution du diamètre correspond à la perte de masse au cours de la carbonisation. L'interpolation linéaire du diamètre en fonction de la température, représenté en pointillée est donné à titre indicatif.

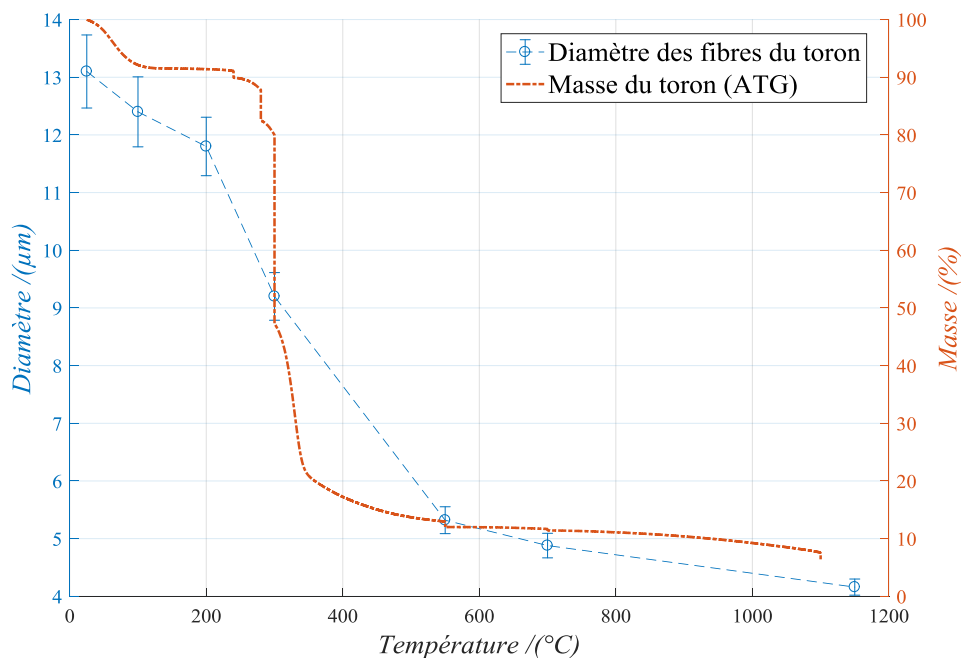


Figure 3-15 : Diamètre moyen des fibres en fonction de la température de traitement thermique.

Connaissant l'évolution du diamètre des fibres en fonction de la température, on peut déterminer l'évolution de la section totale des fibres dans le toron également en fonction de la température. Le résultat obtenu est illustré sur la figure 3-16. La section étant fonction du diamètre des fibres au carré, l'incertitude relative sur la section est le double de l'incertitude relative sur le diamètre, soit environ 10%.

A partir du taux de fibre dans le toron déterminé par la microtomographie et la section totale des fibres, on peut déterminer la section du toron et son diamètre apparent, respectivement $0,58 \text{ mm}^2$ et $0,86 \text{ mm}$.

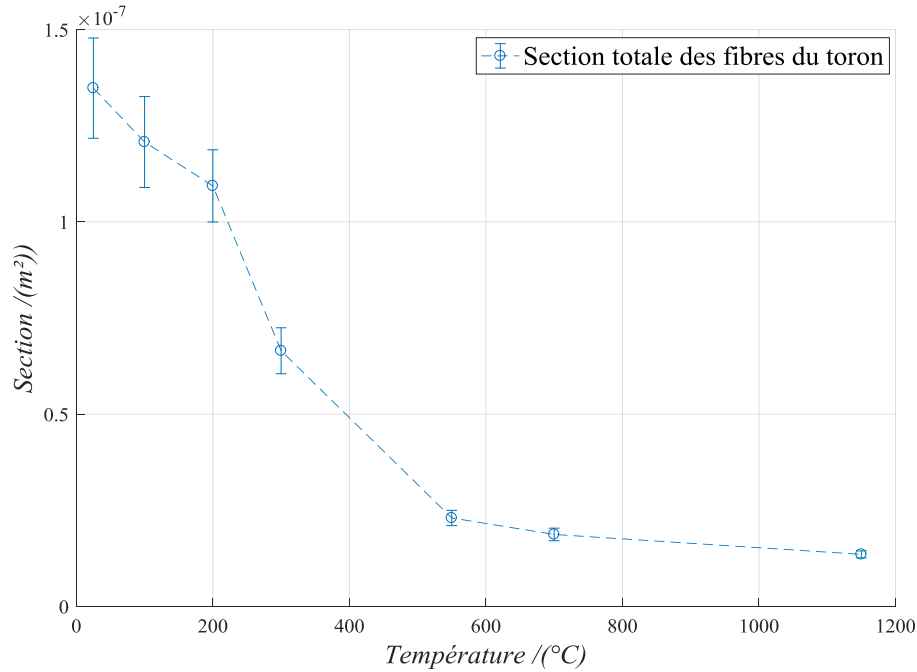


Figure 3-16 : Section moyenne des fibres en fonction de la température de traitement thermique.

3.3.3 Mesure du retrait

La variation de longueur du toron au cours de la carbonisation est mesurée *in situ*, c'est-à-dire en temps réel dans le four de carbonisation statique à CANOE, à l'aide d'un moteur disposé sur le four qui applique une tension constante au toron de 0,294 N soit l'équivalent de 30 g. Un second cycle de carbonisation est réalisé sans enlever le toron carbonisé et la mesure de variation de longueur est réitérée puis soustraite à la première pour ôter la contribution de la dilatation du four et ainsi obtenir le retrait ΔL . Le résultat obtenu est divisé par la longueur initiale L_0 du toron pour obtenir le retrait en pourcentage. Trois séries de mesures ont été réalisées et sont présentées sur la figure 3-17.

Bien qu'il y ait des différences entre les trois séries de mesure, celles-ci suivent la même évolution en fonction de l'avancement de la carbonisation. Les torons commencent par rétrécir légèrement lors de la première phase de déshydratation puis s'allongent d'environ 2% lors de la seconde phase de déshydratation. On assiste ensuite à une nouvelle contraction du toron lors du palier à 300°C qui s'accompagne d'une perte de masse de 40%. A la reprise de la chauffe, alors que la perte de masse s'intensifie, le toron s'allonge de nouveau. Cet allongement peut être interprété par la dilatation thermique du toron. A la fin de la perte de masse massive, à une température d'environ 500°C, pendant que la chauffe continue, on observe de nouveau une diminution de la longueur du toron qui se poursuit jusqu'à la fin de la carbonisation. Ce retrait axial correspond certainement à la croissance de la structure cristalline des fibres.

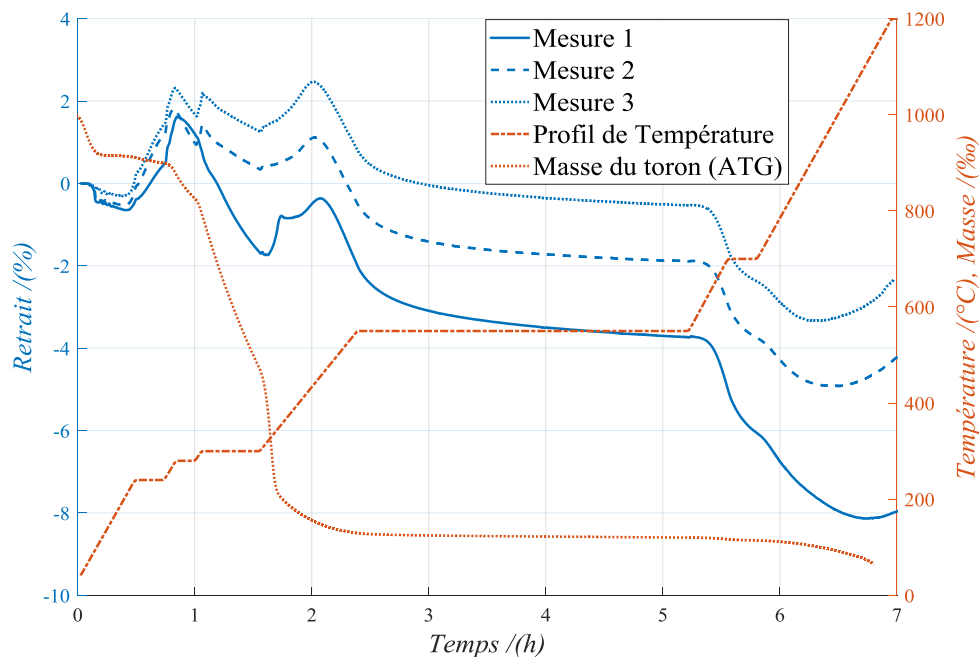


Figure 3-17 : Mesures du retrait du toron pendant la carbonisation.

3.3.4 Masse linéique et masse volumique

Les masses linéiques d'échantillons traités à différentes températures et celle du précurseur sont calculées *post mortem* à partir de la mesure de la masse et de la longueur de ces échantillons.

La masse linéique du toron est calculée *in situ* à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et des mesures de retrait par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{m/m_0}{(L_0 + \Delta L)/L_0} * \mu_0 \quad (3.8)$$

Où μ_0 désigne la masse linéique du précurseur. Les résultats obtenus sont représentés en fonction du temps sur la figure 3-18 et en fonction de la température sur la figure 3-19.

On peut noter que les masses linéiques *in situ* et *post mortem* sont en très bon accord bien que la masse linéique de l'échantillon traité à 200°C soit supérieure à celle de l'échantillon traité à 100°C. Cette augmentation peut être due à une réhydratation du toron avant la mesure de la masse de l'échantillon. On peut également noter que l'évolution de la masse linéique suit l'évolution de la masse du cours de la carbonisation.

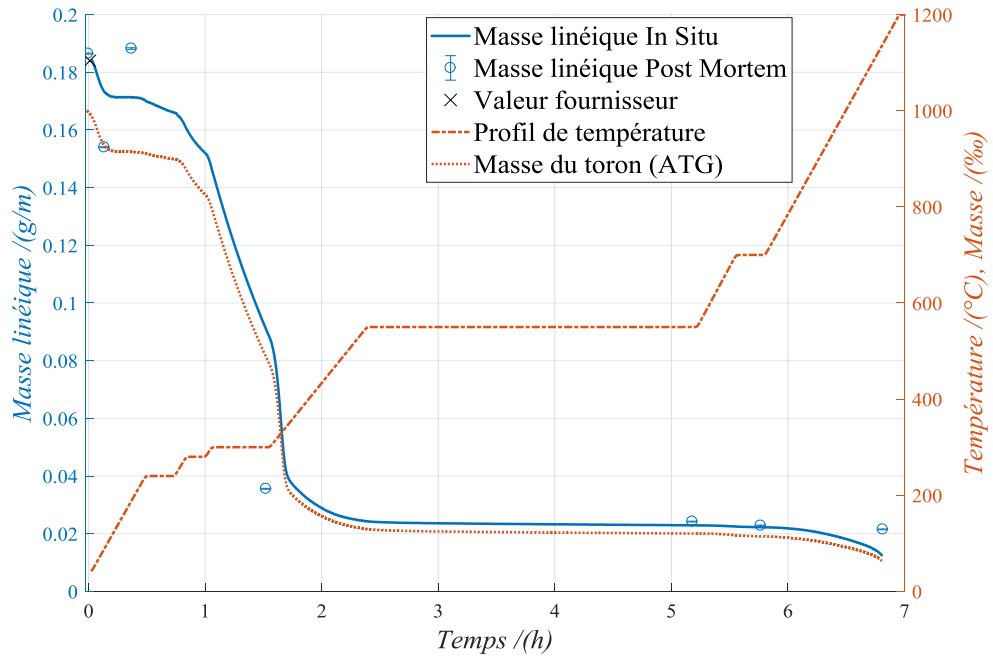


Figure 3-18 : Evolution de la masse linéique du toron au cours de la carbonisation In-Situ et Post-Mortem.

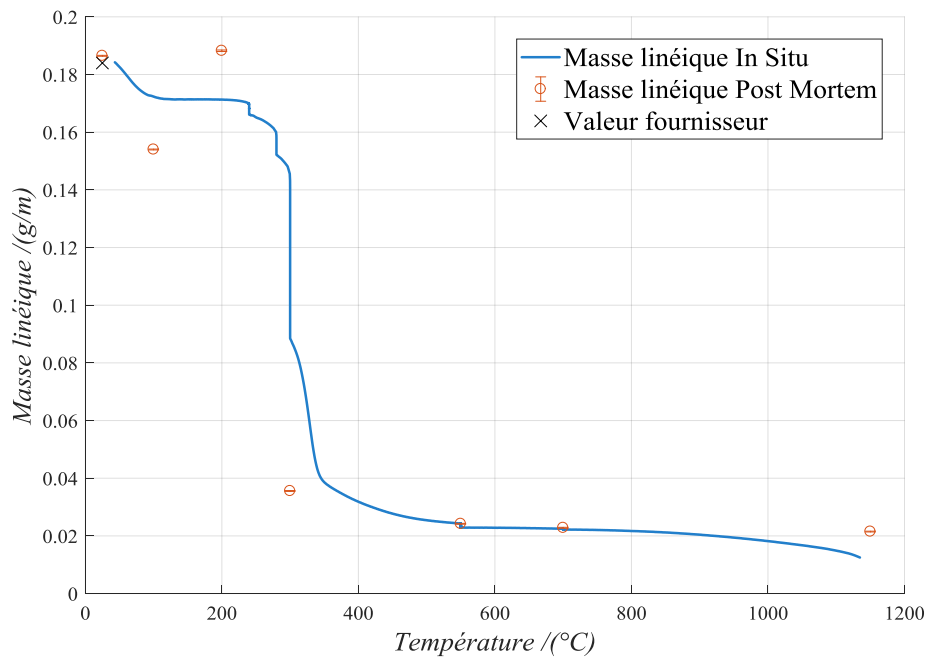


Figure 3-19 : Evolution de la masse linéique du toron en fonction de la température In-Situ et Post-Mortem.

En divisant la masse linéique *post mortem* par la section totale des fibres calculée précédemment et la masse linéique *in situ* par l'interpolation linéaire de la section totale des fibres, on obtient respectivement la masse volumique *post mortem* et la masse volumique *in situ* représentées en fonction du temps sur la figure 3-20 et en fonction de la température sur la figure 3-21. On observe ainsi une densification du toron en fonction

de la température jusqu'à 300°C puis une chute de la densité correspondant à la perte de masse massive du toron. Lorsque la perte de masse ralentit, à partir de 380°C, on assiste à nouveau à une densification du toron jusqu'à 700°C. Au-delà de cette température les masses volumiques calculées *in situ* et *post mortem* divergent. L'augmentation de la structure cristalline du carbone avec la température de traitement thermique valide l'hypothèse de la densification du toron avec la température obtenue à partir de la masse volumique *post mortem*.

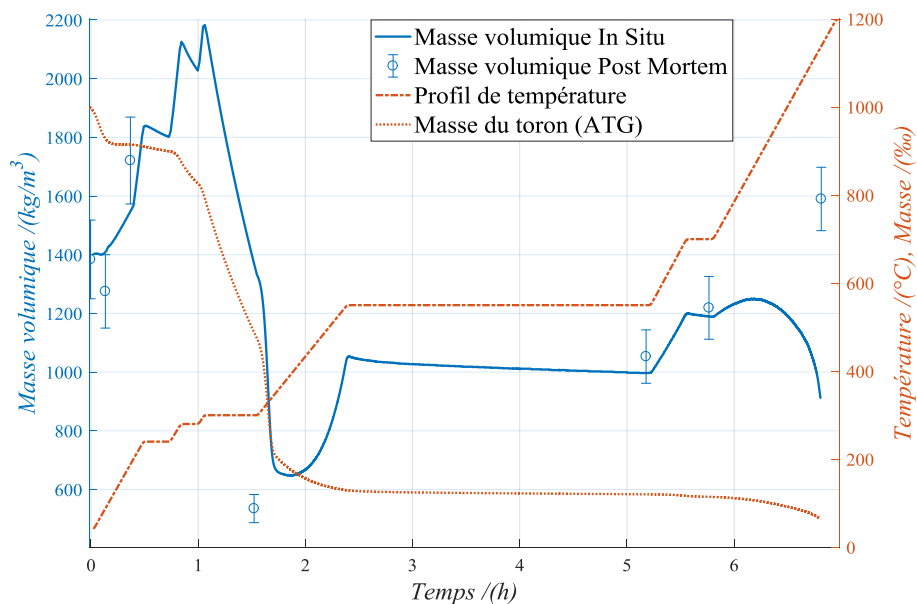


Figure 3-20 : Evolution de la masse volumique des fibres du toron au cours la carbonisation *In-Situ* et *Post-Mortem*.

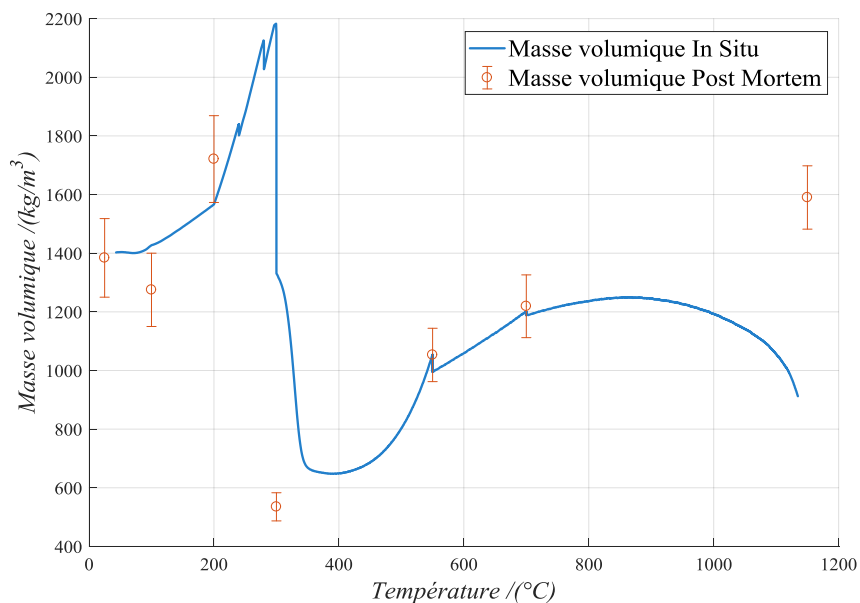


Figure 3-21 : Evolution de la masse volumique fibres du toron en fonction de la température *In-Situ* et *Post-Mortem*.

3.4 Propriétés radiatives du toron

La fibre de précurseur devient une fibre de carbone sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours du procédé, la fibre reçoit de la chaleur par convection avec le flux d'azote et par transfert radiatif avec les parois du four. Il est donc essentiel de connaître le comportement du toron sous l'effet d'un rayonnement thermique. Ce comportement est piloté par les propriétés radiatives.

3.4.1 Interaction rayonnement/ matière

D'un point de vue énergétique, le rayonnement reçu par un matériau peut être absorbé, transmis et/ou réfléchi comme illustré sur la Figure 3-22 suivante :

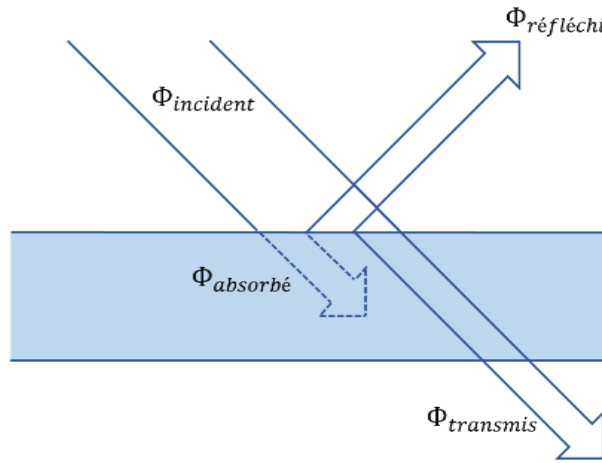


Figure 3-22 : Interaction rayonnement/matière

L'intensité du flux radiatif incident peut être fonction de la longueur d'onde du rayonnement et de sa direction angulaire. Ainsi pour une longueur d'onde λ et une direction $\hat{\Omega}$ données, la conservation de l'énergie donne :

$$\Phi_{incident}(\lambda, \hat{\Omega}) = \Phi_{réfléchi}(\lambda, \hat{\Omega}) + \Phi_{absorbé}(\lambda, \hat{\Omega}) + \Phi_{transmis}(\lambda, \hat{\Omega}) \quad (3.9)$$

En normalisant à 1 cette équation, si $\Phi_{incident}(\lambda, \hat{\Omega}) \neq 0$, on obtient :

$$1 = \frac{\Phi_{réfléchi}(\lambda, \hat{\Omega})}{\Phi_{incident}(\lambda, \hat{\Omega})} + \frac{\Phi_{absorbé}(\lambda, \hat{\Omega})}{\Phi_{incident}(\lambda, \hat{\Omega})} + \frac{\Phi_{transmis}(\lambda, \hat{\Omega})}{\Phi_{incident}(\lambda, \hat{\Omega})} \quad (3.10)$$

Soit :

$$1 = \rho'_{\lambda} + \alpha'_{\lambda} + \tau'_{\lambda} \quad (3.11)$$

Où ρ'_λ est la réflectance spectrale directionnelle, α'_λ est l'absorptance spectrale directionnelle et τ'_λ est la transmittance spectrale directionnelle (« ' » indique le caractère directionnel de la propriété et « λ » le caractère spectral), représentant respectivement la fraction réfléchie, absorbée ou transmise du rayonnement incident à la longueur d'onde λ et dans la direction $\widehat{\Omega}$. Ces trois grandeurs sont sans dimensions et représentent les propriétés radiatives d'un matériau. Cette loi est généralisable dans le cas où les différents flux sont intégrés dans toutes les directions du demi-espace extérieur à la surface considérée. On parle alors de grandeurs spectrales « hémisphériques » symbolisées par l'exposant « $\cap$ ». Le bilan s'écrit alors :

$$1 = \rho_\lambda^\cap + \alpha_\lambda^\cap + \tau_\lambda^\cap \quad (3.12)$$

Pour connaître la fraction de flux incident absorbée par le matériau, il est nécessaire de mesurer pour chaque longueur d'onde la réflectance et la transmittance du matériau :

$$\alpha_\lambda^\cap = 1 - (\rho_\lambda^\cap + \tau_\lambda^\cap) \quad (3.13)$$

Avant de réaliser ces mesures, il est nécessaire d'identifier la plage spectrale d'étude, soit l'intervalle de longueurs d'onde mis en jeu dans le transfert radiatif. Pour ce faire, le rayonnement incident doit être étudié, en l'occurrence le rayonnement émis par le four.

3.4.2 Rayonnement thermique émis par le four

Le flux rayonné par un élément de surface dS à la température T , à la longueur d'onde λ et dans la direction $\widehat{\Omega}$ données est appelé « luminance spectrale directionnelle » notée $I_\lambda(\widehat{\Omega}, T)$. De la même façon que précédemment, il est possible d'intégrer la luminance dans toutes les directions de « l'espace avant », on obtient alors l'émittance spectrale notée $E_\lambda(T)$ de la surface émettrice.

L'émittance spectrale d'une surface réelle à la température T est donnée par la relation :

$$E_\lambda(T) = \epsilon_\lambda^\cap E_{b\lambda}(T) \quad (3.14)$$

Avec $\epsilon_\lambda^\cap$ l'émissivité spectrale hémisphérique de la surface et $E_{b\lambda}(T)$ l'émittance spectrale du corps noir à la température T .

L'émissivité d'une surface décrit l'aptitude de celle-ci à émettre un rayonnement thermique en comparaison avec le rayonnement émis par un corps noir. Ainsi l'émissivité

est une grandeur sans dimension et comprise entre 0 et 1. Tout comme les propriétés radiatives mentionnées précédemment, l'émissivité est donnée pour une certaine longueur d'onde λ et une certaine direction $\hat{\Omega}$, on parle alors d'émissivité spectrale directionnelle notée ϵ'_λ . En intégrant cette émissivité dans toutes les directions du demi-espace extérieur à la surface considérée, on obtient l'émissivité spectrale hémisphérique ϵ_λ^Ω . A l'équilibre thermodynamique, et pour les surfaces diffuses, le flux radiatif émis est égal au flux radiatif absorbé par la surface, c'est la loi de Kirchhoff :

$$\epsilon_\lambda^\Omega = \alpha_\lambda^\Omega \quad (3.15)$$

La notion de corps noir introduite par Kirchhoff en 1860 désigne un corps absorbant totalement tout rayon incident soit un corps présentant une absorptance $\alpha_\lambda^\Omega = 1$ pour toutes les longueurs d'onde.

L'émittance d'un corps noir, à la température T donnée, à la longueur d'onde λ , $E_{b\lambda}(T)$ (« b » pour « blackbody ») et pour un milieu traversé par le rayonnement présentant un indice de réfraction n constant est donné par la loi de Planck :

$$E_{b\lambda}(T) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{n^2 \exp\left(\frac{C_2}{n\lambda T}\right) - 1} \quad (3.16)$$

Avec $C_1 = 2\pi h c_0^2 [W.\mu m^4.m^{-2}]$ et $C_2 = \frac{hc_0}{k_B} [\mu m.K]$ où k_B est la constante de Boltzmann, c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide et h est la constante de Planck.

La longueur d'onde λ_{max} pour une température T donnée, toujours dans un milieu dont l'indice de réfraction n est constant, est donnée par la loi du déplacement de Wien :

$$\lambda_{max} n T = 2898 \mu m.K \quad (3.17)$$

L'émittance spectrale d'un corps noir pour plusieurs températures comprises entre 40°C et 1200°C et la loi de déplacement de Wien sont représentées sur la Figure 3-23 suivante :

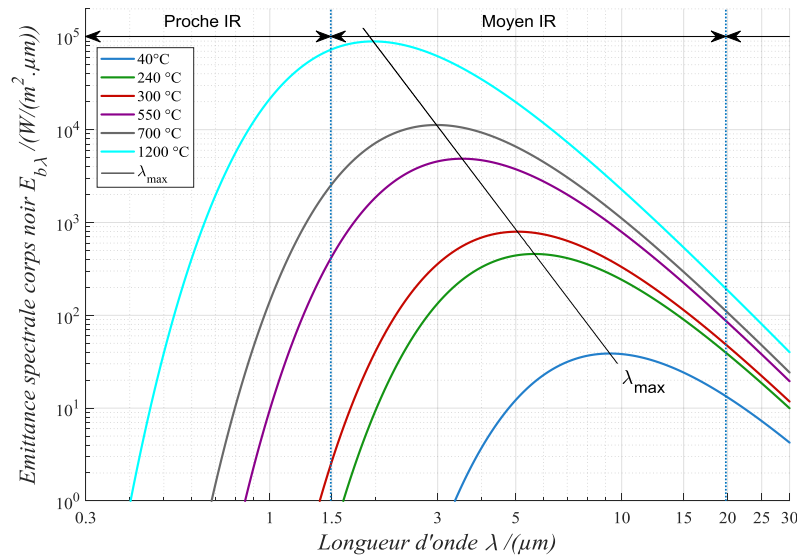


Figure 3-23 : Loi du rayonnement d'un corps noir de Planck pour $T=240^\circ\text{C}$, 300°C , 550°C , 700°C et 1200°C et loi du déplacement de Wien avec $n=1$

On peut noter qu'à mesure que la température augmente, le rayonnement thermique se déplace vers les courtes longueurs d'onde, et l'intensité du rayonnement augmente de plusieurs ordres de grandeur.

L'intégration de la loi de Planck dans le domaine spectral permet de montrer que 96% du rayonnement émis par une surface à la température T est compris entre $0,5\lambda_{max}$ et $5\lambda_{max}$, λ_{max} correspondant à la longueur d'onde pour laquelle le rayonnement est le plus intense [72]. Cet intervalle définit ainsi la plage spectrale d'étude essentielle, c'est-à-dire la plage spectrale sur laquelle il est nécessaire de connaître les propriétés radiatives des matériaux pour quantifier les transferts radiatifs entre deux surfaces réelles dans une application donnée. Ce critère est souvent retenu pour une application directe [72]. Cet intervalle est représenté au cours du cycle de carbonisation sur la Figure 3-24. À faible température, la borne $5\lambda_{max}$ atteint des grandes longueurs d'onde, jusqu'à $50\text{ }\mu\text{m}$. En pratique il n'est pas nécessaire de connaître les propriétés radiatives jusqu'à de telles longueurs d'onde, l'intensité du rayonnement étant négligeable. Ainsi une attention particulière doit être portée sur les mesures des propriétés radiatives du toron dans le proche et le moyen infrarouge.

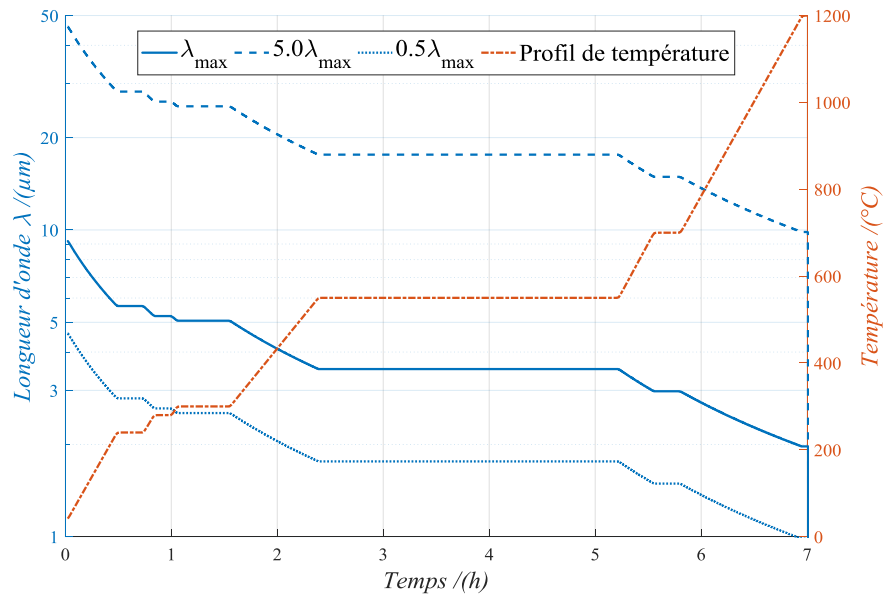


Figure 3-24 : Plage spectrale d'étude au cours du cycle de carbonisation.

3.4.3 Mesures des propriétés radiatives de toron

Pour mesurer la transmittance hémisphérique et la réflectance hémisphérique en incidence normale du toron, le spectroscope infrarouge à transformée de Fourier Bruker Vertex 80V® du LTeN est utilisé. Il est muni d'une sphère intégrante dite « dorée » pour les mesures dans le moyen infrarouge ou en téflon pour les mesures dans le proche infrarouge (Figure 3-25) positionnée dans le compartiment échantillon (« 3 ») comme illustré sur la Figure 3-26.



Figure 3-25 : Sphères intégrante, en téflon à gauche et "dorée" à droite.

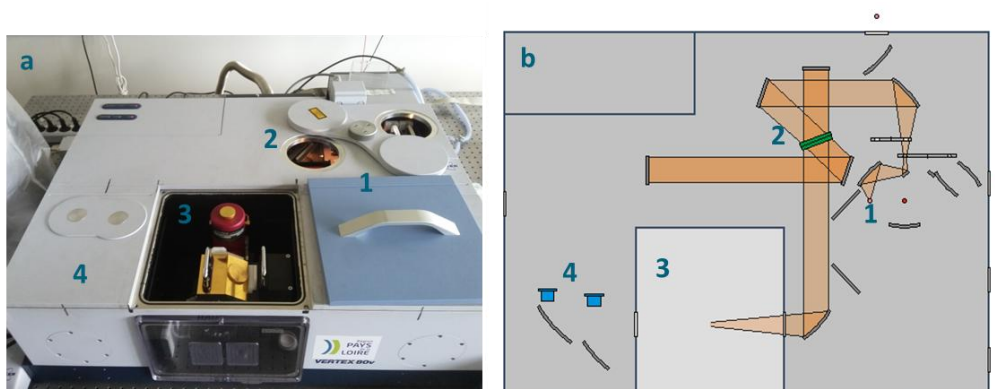


Figure 3-26 : a) Spectroscopie Bruker Vertex 80V avec sphère intégrante "dorée". b) Schéma du trajet optique. 1 : Source ; 2 : Séparatrice ; 3 : Compartiment échantillon ; 4 : Détecteurs internes.

Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau 3-1 suivant :

Tableau 3-1 : Conditions expérimentales des mesures des propriétés radiatives de la mèche.

Plage spectrale	Proche IR	Zone intermédiaire	Moyen IR
Intervalle	0.5 μ m à 1.17 μ m	1 μ m à 1.66 μ m	1.42 μ m à 18 μ m
Source	Tungstène	Tungstène	Globar
Séparatrice	CaF ₂	CaF ₂	KBr
Détecteur	RT Si Diode	Ln MCT 2x2mm	Ln MCT 2x2mm
Sphère intégrante	Téflon	Téflon	« Dorée »
Environnement	Sous air (1 atm)	Sous air (1 atm)	Sous air (1 atm)
Diaphragme	6mm	6mm	6mm
Porte échantillon	Téflon	Téflon	Laiton
Température	Ambiante (20°C)	Ambiante (20°C)	Ambiante (20°C)

Des torons alignés et jointifs sont positionnés sur le porte-échantillon, le nombre de couches variant de 1 à 4. Le porte-échantillon est directement placé sur la sphère pour les mesures de réflectance ou encastré dans un support en téflon pour les mesures de transmittance comme illustré sur la Figure 3-27 :

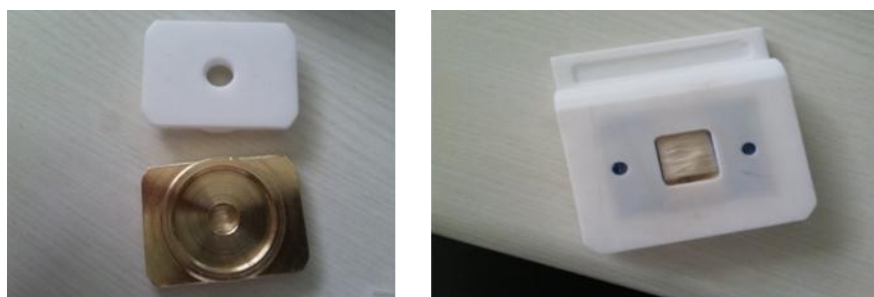


Figure 3-27 : Porte-échantillons à gauche. Ensemble support + porte-échantillon + échantillon pour mesure de transmittance à droite.

Les résultats obtenus pour la réflectance hémisphérique en incidence normale des torons de viscose non transformés sont reportés dans la Figure 3-28:

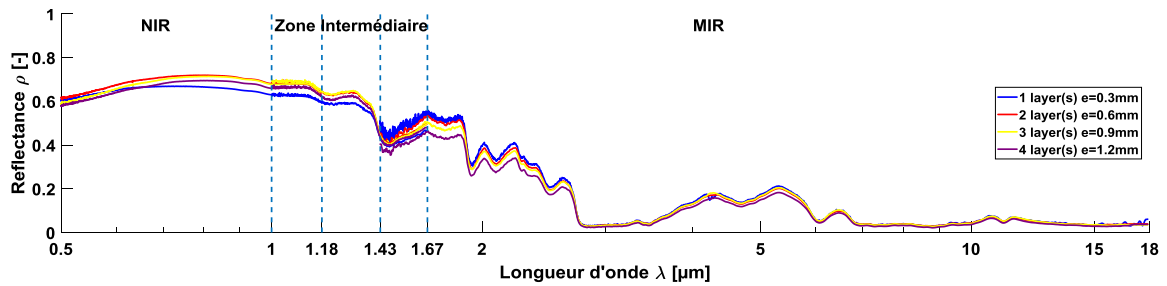


Figure 3-28 : Réflectance normale/hémisphérique des torons de viscose.

Les résultats obtenus présentent une bonne continuité puisque les courbes pour une épaisseur donnée d'échantillon sont presque confondues dans les zones de recouvrement. La réflectance, grandeur surfacique, est bien invariante avec le nombre de couches de mèches, ce qui permet d'affirmer que l'échantillon est répétable. On peut remarquer que la réflectance dans le proche IR avec une seule couche de mèches est légèrement inférieure à celle obtenue avec un nombre de couches supérieur. On peut expliquer cette différence par le fait que certains photons passent dans les espaces interstitiels entre les brins constituant la mèche. De manière générale, la réflectance est importante ($\rho > 0,5$) dans l'infrarouge court pour une longueur d'onde inférieure à $2\mu\text{m}$, plus faible et fluctuante ($0,1 < \rho < 0,5$) entre 3 et $7\mu\text{m}$ et très faible ($\rho < 0,1$) pour des longueurs d'onde supérieures à $7\mu\text{m}$.

Les résultats obtenus pour la transmittance normale/hémisphérique des mêmes échantillons sont illustrés sur la Figure 3-29 suivante :

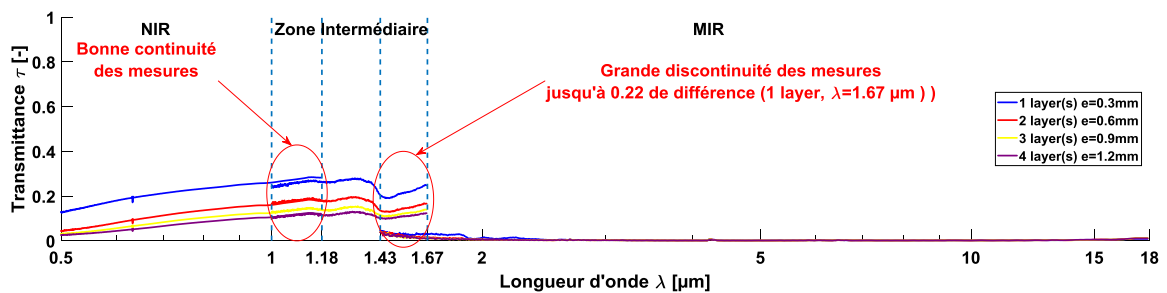


Figure 3-29. Transmittance normale/hémisphérique de des torons de viscose.

Contrairement aux résultats obtenus pour les mesures de réflectances, une forte différence apparaît selon le nombre de couches de mèches constituant l'échantillon. Cette différence s'explique par le caractère volumique de la transmittance, l'épaisseur optique de l'échantillon augmente avec le nombre de couches, l'échantillon devient ainsi de plus en plus opaque. Une bonne continuité des mesures est notable entre le proche infrarouge

et la zone intermédiaire, en revanche une forte discontinuité apparaît entre les transmittances mesurées dans la zone intermédiaire et le moyen infra rouge qui ne permet pas de valider la mesure. La discontinuité est mesurée dans chacun des cas et présentée dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Différence de transmittance mesurée à la jonction Zone intermédiaire/MIR en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Échantillon	Différence de transmittance
1 couche	0,182
2 couches	0,12
3 couches	0,102
4 couches	0,09

Cette discontinuité peut s'expliquer (après concertation avec le fabricant du spectromètre) par des interférences du porte-échantillon avec le rayonnement infrarouge (diaphragme trop important). Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de transmittance normale/hémisphérique ont été réalisées sur des échantillons constitués d'une seule couche de mèches, en utilisant le même porte échantillon pour toutes les plages spectrales et en faisant varier le diamètre du diaphragme (6mm, 4mm et 2mm). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-30 et la Figure 3-31 suivantes :

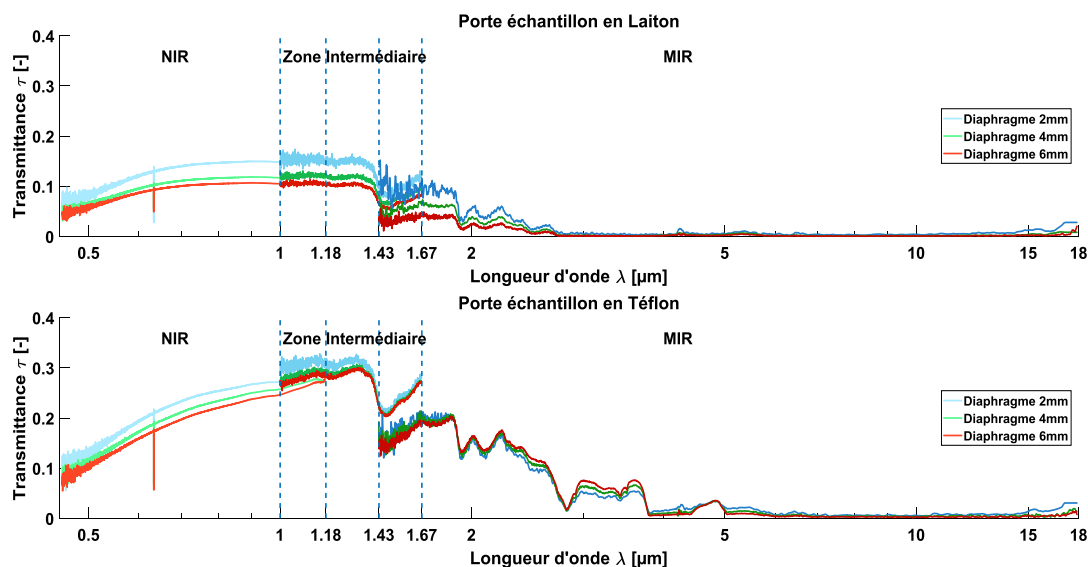


Figure 3-30 : Influence du diamètre du diaphragme sur la mesure de transmittance normale/hémisphérique

La variation du diamètre du diaphragme a une influence beaucoup plus forte sur les mesures réalisées avec le porte-échantillon en laiton que sur les mesures réalisées avec le porte-échantillon en téflon. L'augmentation du diamètre du diaphragme de 2 mm à 6 mm entraîne une diminution des valeurs de transmittance de 30 à 60 % selon la plage

spectrale pour le porte échantillon en laiton et de 7 à 15% pour le porte échantillon en téflon.

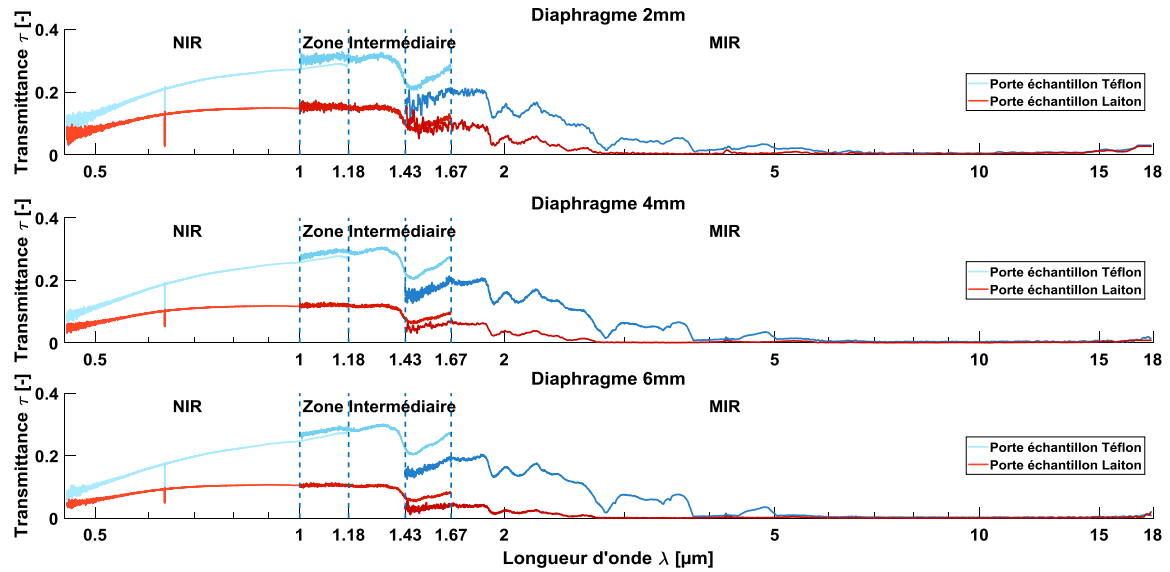


Figure 3-31. Influence du matériau du porte échantillon sur la mesure de transmittance normale/hémisphérique. Diamètre de diaphragme inchangé

La différence moyenne entre les mesures de transmittance de la zone intermédiaire et du moyen infrarouge (MIR) est calculée dans chacun des cas. Les résultats sont reportés sur le Tableau 3-3 suivant :

Tableau 3-3: Différence de transmittance mesurée à la jonction Zone intermédiaire/MIR en fonction du diamètre du diaphragme et du matériau du porte échantillon.

Diamètre	Laiton/Laiton	PTFE/PTFE
D=2mm	0,02	0,063
D=4mm	0,024	0,065
D=6mm	0,033	0,07

La discontinuité entre la zone intermédiaire et le moyen infrarouge est réduite par le fait de conserver le même porte-échantillon. Les nouvelles mesures sont réalisées avec une seule couche de mèches, garder le même porte échantillon permet donc de réduire la discontinuité initialement de 0,182 à 0,07 dans le cas le moins favorable et à 0,02 dans le cas le plus favorable. Cependant un nouveau problème apparaît puisqu'une grande différence apparaît désormais entre les mesures réalisées avec des porte-échantillons différents (Figure 3-31), les intensités pouvant varier du simple au triple dans le pire des cas. Il apparaît donc que le porte-échantillon interagit avec le rayonnement infra-rouge. Un nouveau protocole de mesure est défini pour retirer l'interaction porte-échantillon/rayonnement infrarouge de la mesure : la mesure du signal de fond (background) est réalisée avec le porte-échantillon et le diamètre de l'ouverture du porte-échantillon initialement de 8 mm est agrandi à 12 mm. De nouvelles mesures sont

réalisées avec un échantillon constitué d'une couche de mèche en utilisant pour chaque plage spectrale les conditions expérimentale présentée dans le Tableau 3-1. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-32 suivante :

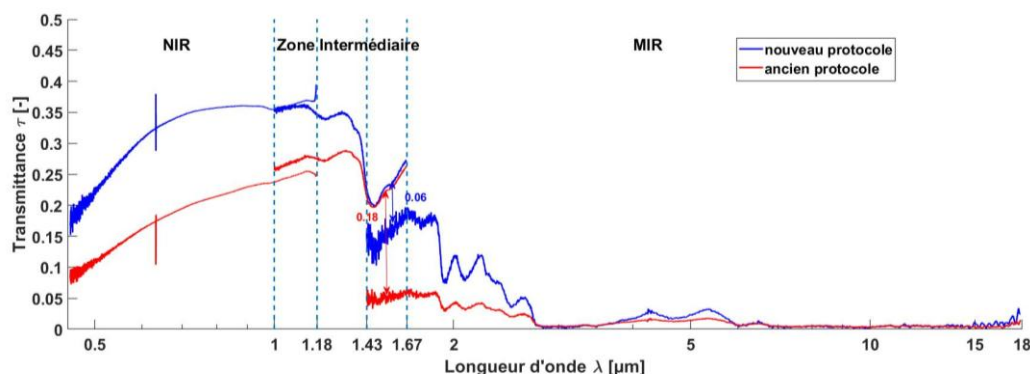


Figure 3-32 : Influence du protocole sur la mesure de transmittance de mèche de cellulose.

La discontinuité de mesure entre la zone intermédiaire et le moyen infra-rouge est divisée par trois en utilisant le nouveau protocole. Le nouveau protocole permet donc bien de retirer l'interaction parasite de la mesure de transmittance. La discontinuité restante est imputée à la calibration du spectroscopie. La valeur de transmittance retenue sur cet intervalle est alors la moyenne des deux courbes.

Connaissant les réflectance et transmittance normales hémisphériques du toron de viscose, nous pouvons en déduire l'absorptance normale hémisphérique. Les propriétés radiatives du précurseur sont finalement présentées sur la Figure 3-33 .

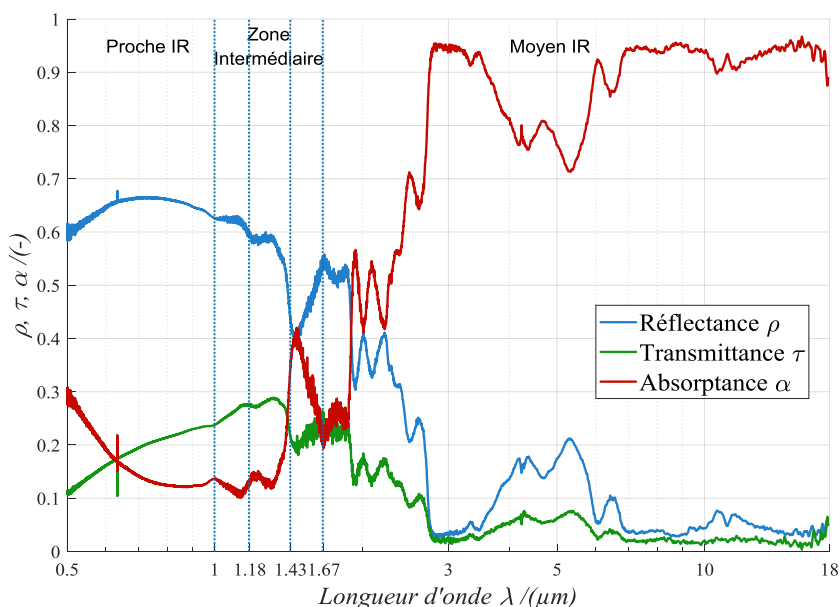


Figure 3-33 : Propriétés radiatives du toron de viscose non transformé.

On peut noter que la cellulose absorbe très bien le rayonnement thermique dans le moyen infrarouge, plus exactement pour une longueur d'onde supérieure à $3 \mu m$ ($\alpha >$

0,8). En revanche pour des longueurs d'onde inférieures, l'absorptance de la cellulose décroît fortement en raison d'une forte réflectance et une augmentation de la transmittance, jusqu'à atteindre 0,1 pour une longueur d'onde de 1,15 μ m.

Le protocole de mesure étant défini, de nouvelles mesures sont réalisées avec des torons de fibres traitées thermiquement à 100°C, 200°C, 300°C, 550°C et 1150°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-34.

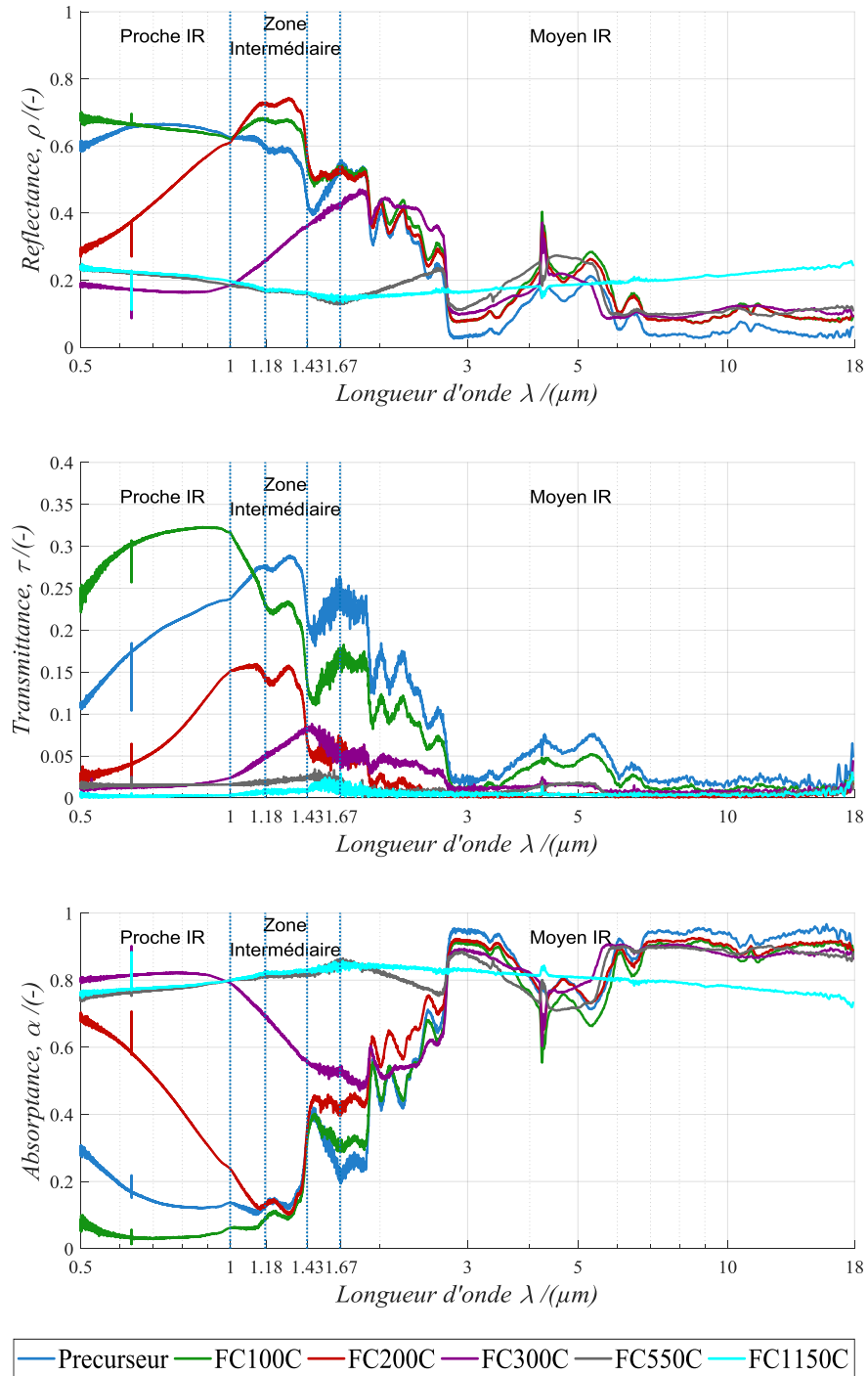


Figure 3-34 : Propriétés radiatives du toron de viscose et du toron traité à 100°C, 200°C, 300°C, 550°C et 1150°C.

On peut tout d'abord remarquer que les propriétés radiatives du toron dans le moyen IR ($\lambda > 3 \mu m$) n'évoluent pas entre le précurseur et le toron traité à $550^{\circ}C$.

Pour des longueurs d'onde inférieure à $3\mu m$, la réflectance évolue de manière monotone en fonction de la température de traitement thermique. Le précurseur présente une forte réflectance qui décroît en fonction de la température, cette décroissance est d'autant plus rapide que la longueur d'onde est petite.

En revanche la transmittance commence par augmenter dans le proche IR entre le précurseur et la fibre traitée à $100^{\circ}C$ avant de décroître pour devenir nulle sur l'ensemble de la plage spectrale à partir d'un traitement thermique à $300^{\circ}C$.

Ainsi l'absorptance du toron commence par diminuer dans le proche IR entre le précurseur et le toron traité à $100^{\circ}C$. Ce dernier n'absorbe pas le rayonnement thermique pour des longueurs d'onde inférieures à $1.18\mu m$. L'absorptance augmente ensuite de manière monotone avec la température de traitement thermique jusqu'à atteindre une absorptance constante sur l'ensemble de la gamme spectrale. Cette augmentation est plus rapide pour les longueurs d'onde les plus petites.

A partir de $550^{\circ}C$, compte tenu des faibles variations entre le toron traité à $550^{\circ}C$ et à $1150^{\circ}C$, on peut considérer que les propriétés radiatives finales sont atteintes sur l'ensemble de la plage spectrale, le toron peut alors être traité comme un corps gris (opaque), avec une absorptance constante de 0,8 et une réflectance de 0,2

Ces propriétés radiatives seront utilisées dans le chapitre 5 pour étudier les transferts thermiques radiatifs entre le toron et les parois du four.

3.5 Conductivité thermique longitudinale effective du toron

Compte tenu de la morphologie du toron, constituée de 1000 fibres entortillées, celui-ci peut être considéré comme une association de résistances thermiques en parallèle. En effet le flux de chaleur circule simultanément dans les brins et dans le gaz interstitiel. Ainsi la conductivité thermique effective longitudinale du toron $\lambda_{L,eff}$ recherchée pour modéliser les transferts de chaleur dans le procédé de carbonisation peut être donnée par la relation (3.18) suivante :

$$\lambda_{L,eff} = \frac{v_{fibres}}{v_{toron}} \lambda_{L,fibres} + \frac{(1 - v_{fibres})}{v_{toron}} \lambda_{N_2} \quad (3.18)$$

En définissant le taux de fibre τ_{fibres} comme le rapport du volume occupé par les fibres dans le toron sur le volume du toron, on obtient :

$$\lambda_{L,eff} = \tau_{fibres} \lambda_{L,fibres} + (1 - \tau_{fibres}) \lambda_{N_2} \quad (3.19)$$

On distingue dans ces deux relations deux contributions : la conductivité thermique du gaz interstitiel, principalement l'azote et la conductivité thermique effective de l'ensemble des fibres dans le toron $\lambda_{L,fibres}$. à partir de cet instant, le terme « conductivité thermique effective des fibres » fait référence à ce dernier terme.

La conductivité thermique des fibres du toron n'est pas mesurable de manière directe. Sa détermination repose sur la mesure de la résistance thermique interne d'un échantillon en régime permanent ou par la mesure de la diffusivité thermique en régime variable.

Pour un échantillon cylindrique de section A et de longueur l soumis à une différence de température ΔT traversé par un flux de chaleur Φ , la résistance thermique est égale à :

$$R = \frac{\Delta T}{\Phi} = \frac{l}{\lambda A} \quad (3.20)$$

La diffusivité thermique a est liée à la conductivité thermique par l'équation (3.21) :

$$a_L = \frac{\lambda_L}{\rho C_p} \quad (3.21)$$

Où ρ est la masse volumique de l'échantillon et C_p sa capacité thermique.

Dans chaque cas, la précision de la conductivité thermique déterminée est altérée par la précision des grandeurs unissant la résistance thermique ou la diffusivité thermique à la conductivité thermique.

Compte tenu de la géométrie du toron, la plupart des méthodes classiques de mesures de conductivité ou diffusivité thermique ne peuvent être utilisées. Seule la méthode flash semble avoir été adaptée à la mesure de fibres par le constructeur NETZSCH [73].

3.5.1 Méthode Laser Flash

3.5.1.1 Principe de la méthode flash

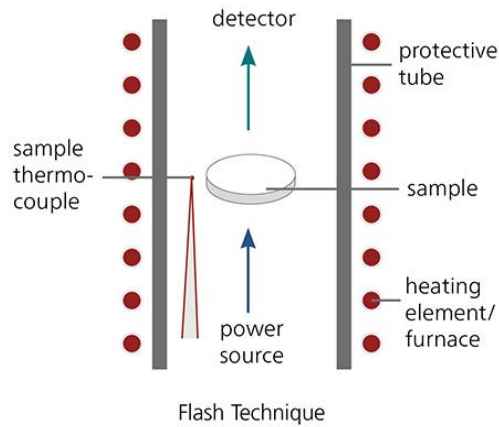


Figure 3-35 : Principe de fonctionnement de la méthode flash. Issu de [74].

La méthode flash développée par Parker et al. En 1961 [75] permet de déterminer la diffusivité thermique. Une face de l'échantillon est chauffée par une impulsion de flux de chaleur très courte mais de forte puissance tandis qu'on mesure la température généralement de la face opposée (par mesure Infra Rouge ou avec un thermocouple comme représenté sur la Figure 3-35).

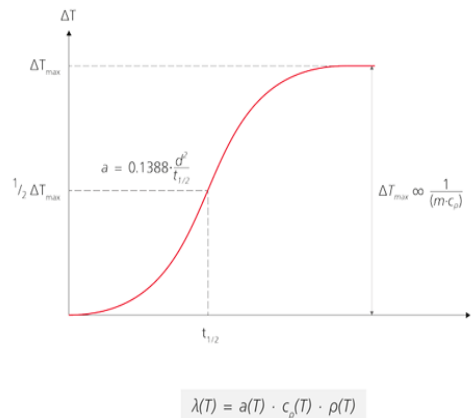


Figure 3-36 : Exemple de courbe obtenue avec la méthode flash. Issu de [74].

Le thermogramme obtenu permet de calculer la diffusivité thermique a (cf. Figure 3-36) [74] en déterminant l'instant $t_{1/2}$ tel que la température à cet instant soit égale à la moitié de la différence de température maximale mesurée et connaissant l'épaisseur e de l'échantillon :

$$a = \frac{1.38e^2}{\pi^2 t_1} \quad (3.22)$$

Cette relation déterminée par Parker et al. en 1961 a été corrigée par la suite notamment en 1977 par Degiovanni et en 1986 par Degiovanni et Laurent pour prendre en compte les pertes latérales [76]. Une méthode inverse peut également être utilisée pour déterminer la diffusivité thermique du matériau à partir du thermogramme.

La différence maximale de température est inversement proportionnelle au produit de la chaleur spécifique du matériau et de la masse de l'échantillon, ainsi en utilisant cette méthode préalablement avec un matériau de référence, il est également possible de déterminer la chaleur spécifique de l'échantillon. La capacité thermique, la diffusivité thermique et la conductivité thermique sont liées par la relation (3.21), ainsi connaissant la capacité thermique massique C_p et la diffusivité thermique de l'échantillon et sa masse volumique, on en déduit sa conductivité thermique.

3.5.1.2 Dispositif utilisé pour les mesures de diffusivité thermique

Les mesures sont réalisées avec le LFA 457 MicroFlash® de NETZSCH du LTeN. Comme présentée précédemment, la méthode flash consiste à envoyer un pulse laser très court à haute intensité sur la face inférieure de l'échantillon pendant que la température de la face supérieure est mesurée par un capteur infrarouge. Le thermogramme obtenu permet de retrouver la diffusivité thermique de l'échantillon, moyennant la connaissance de l'épaisseur et du diamètre de l'échantillon, à partir de différents temps caractéristiques selon le modèle utilisé.

Les spécifications techniques de l'appareil sont présentées dans le Tableau 3-4 suivant :

Tableau 3-4 : Spécification techniques du LFA 457 MicroFlash®. Issu de [77]

<i>LFA 457 MicroFlash®</i>	
<i>Atmosphères</i>	Inerte, oxydante ou sous vide ($< 10^{-2} \text{ mbar}$)
<i>Plage de température</i>	-125°C à 500°C sous hélium ou diazote 20°C à 1100°C sous air ou sous vide
<i>Laser</i>	Nd : Glass (laser au verre de phosphate) Laser classe 1 Longueur d'onde 1054 nm Energie jusqu'à 18 J/pulse Largeur du pulse 0,3 ms
<i>Détecteurs</i>	LN ₂ MCT (-125°C à 500°C, recommandé) InSb (Temp. Ambiante à 1100°C)
<i>Plage de mesures</i>	Diffusivité thermique : 0,01 mm ² /s à 1000 mm ² /s Conductivité thermique : 0,1 W/(m.K) à 2000 W/(m.K)
<i>Précision</i>	Diffusivité thermique : $\pm 3\%$ (pour la plupart des matériaux) Capacité thermique : $\pm 5\%$ (pour la plupart des matériaux)
<i>Répétabilité</i>	Diffusivité thermique : $\pm 2\%$ (pour la plupart des matériaux) Capacité thermique : $\pm 3\%$ (pour la plupart des matériaux)
<i>Dimensions de l'échantillon</i>	Ø : 6 mm, 8mm, 10 mm, 12,7 mm, 25,4 mm □ : 6 mm x 6 mm, 8 mm x 8 mm, 10 mm x 10 mm Epaisseur : 0,1 mm à 6 mm
<i>Logiciel</i>	Différents modèles de calcul et de correction Affichage du signal du détecteur et ajustement du modèle Exportation de données

3.5.2 Mesures de diffusivité thermique longitudinale

3.5.2.1 Réalisation de l'échantillon

L'échantillon pour la mesure de diffusivité thermique longitudinale des fibres est réalisé selon le mode opératoire fourni par le fabricant [73], comme illustré sur la Figure 3-37 :

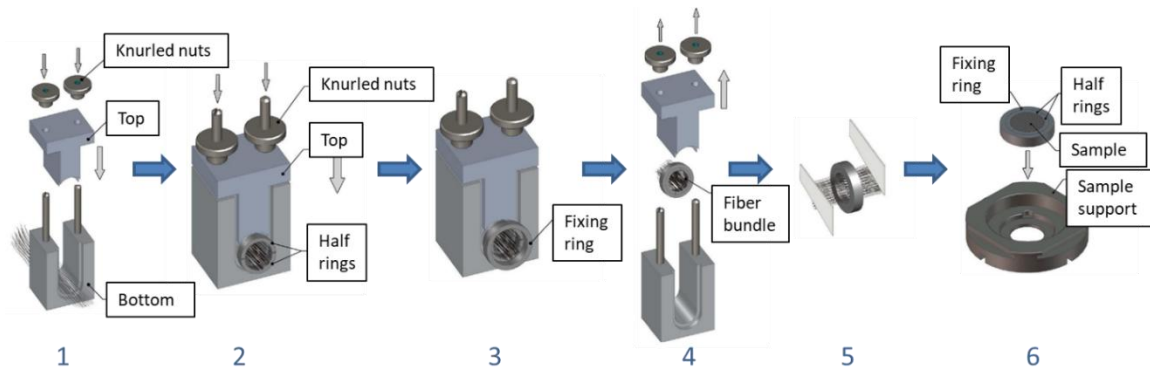


Figure 3-37 : Réalisation de l'échantillon pour la mesure de diffusivité thermique longitudinale de fibres. Issu de [73]

Des torons de cellulose sont placés sur le porte-fibres inférieur puis pressés par la partie supérieure (1). Deux demi-anneaux sont positionnés ensuite pour encercler les torons (2) avant d'être à leur tour encerclés par un anneau de maintien (3). Les torons ainsi maintenus sont retirés du porte-fibres (4) puis coupés de part et d'autre des anneaux pour obtenir un échantillon cylindrique (5). Enfin une fine couche de graphite est appliquée sur chaque face de l'échantillon pour assurer l'opacité de l'échantillon au faisceau laser puisqu'à la longueur d'onde du laser, la cellulose est semi-transparente au rayonnement (cf. Propriétés radiatives de la mèche). Après séchage, l'échantillon est prêt à être placé sur le porte-échantillon (6) pour réaliser la mesure.

A l'issue de ce protocole, l'échantillon suivant est obtenu :



Figure 3-38 : Echantillon pour la mesure de diffusivité thermique longitudinale des fibres de précurseur.

Les échantillons pour la mesure de diffusivité thermique longitudinale des fibres ont la particularité de nécessiter une très grande quantité de matière. En effet, le diamètre de l'échantillon obtenu (soit le diamètre intérieur des demi-anneaux) est de 12 millimètres. Pour parvenir à un taux de fibres d'environ 70%, 700 mèches sont utilisées. De plus, les torons déposés sur le porte-mèches ont une longueur d'environ 50 millimètres. La longueur de toron totale pour réaliser un échantillon est donc évaluée à 35 mètres.

3.5.2.2 Mesures de diffusivité thermique longitudinale du précurseur

Les résultats de mesures de diffusivité thermique obtenus pour cet échantillon sont présentés sur la Figure 3-39 suivante :

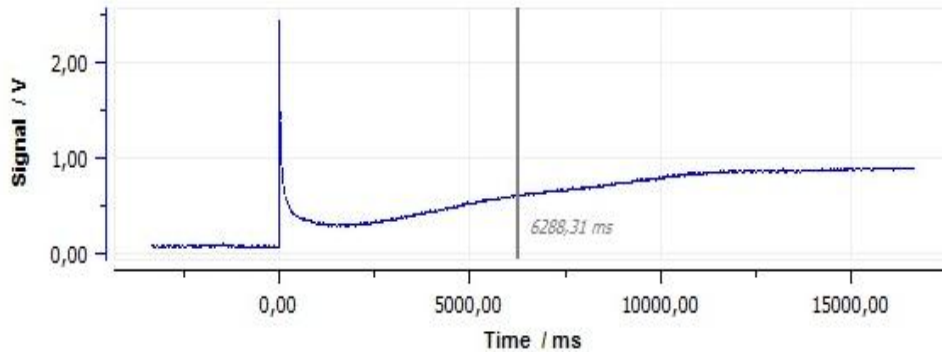


Figure 3-39 : Signal obtenu par la méthode flash sur un échantillon de mèche de cellulose dans la direction longitudinale.

Si l'allure générale du signal et le temps $t_{1/2}$ (correspondant au temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'élévation totale du signal) sont cohérents, on remarque qu'une partie du pulse laser traverse l'échantillon pour être capté directement par le détecteur infrarouge, ce qui invalide la mesure.

L'échantillon est observé au microscope électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 3-40 ci-dessous :

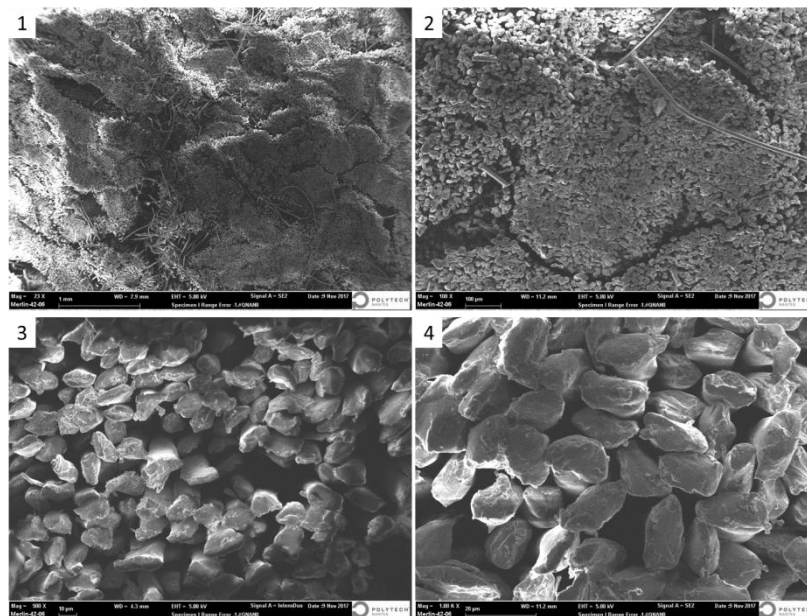


Figure 3-40 : Échantillon pour mesure de diffusivité thermique longitudinale vu au MEB : 1 : x23 ; 2 : x100 ; 3 : x500 ; 4 : x1000.

Ces clichés montrent que la surface de l'échantillon n'est pas homogène (Figure 3-40 (1)). Si les fibres de cellulose sont plutôt compactes et bien orientées au sein d'un toron, leur arrangement est plus complexe à la frontière entre deux torons (Figure 3-40

(2)). Certaines fibres semblent même avoir été en partie extraites de l'échantillon lors de la coupe et présentent une orientation aléatoire. A la frontière entre les torons, des espaces importants sont visibles. En augmentant la résolution, on remarque également la présence de nombreux espaces interstitiels atteignant parfois la taille de plusieurs fibres (Figure 3-40 (3) et (4)).

Pour éviter que le faisceau laser ne traverse le toron par les espaces interstitiels, on applique de la pâte thermique sur les deux faces de l'échantillon avant d'appliquer le graphite afin de boucher ces espaces.

Cette solution a été mise en place et plusieurs mesures ont été réalisées avec différents jeux de paramètres, notamment différentes puissances de LASER ou différents gains. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3-41. Le modèle utilisé pour déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon est celui des moments temporels partiels [78]. Cette méthode prend en compte l'influence des pertes thermiques. La méthode consiste à déterminer les moments d'ordre 0 et 1 définis par les équations (3.23) et (3.24) suivantes :

$$M_0 = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{T(t)}{T_{max}} dt \quad (3.23)$$

$$M_1 = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{1}{t} \frac{T(t)}{T_{max}} dt \quad (3.24)$$

Où $t_{0,1}$ et $t_{0,8}$ correspondent au temps nécessaire au signal pour atteindre respectivement 10% et 80%, de son élévation maximale.

La diffusivité thermique est alors estimée par la relation suivante :

$$a = e^2 \frac{F(M_1)}{M_0} \quad (3.25)$$

Avec e , l'épaisseur de l'échantillon et $F(M_1)$ la fonction définie par les équations (3.26) et (3.27) :

$$F(M_1 > 0,27) = 0,085\,48 - 0,314(0,5486 - M_1) + 0,500(0,5486 - M_1)^{2,63} \quad (3.26)$$

$$F(M_1 > 0,44) = -0,08519 - 0,305M_1 \quad (3.27)$$

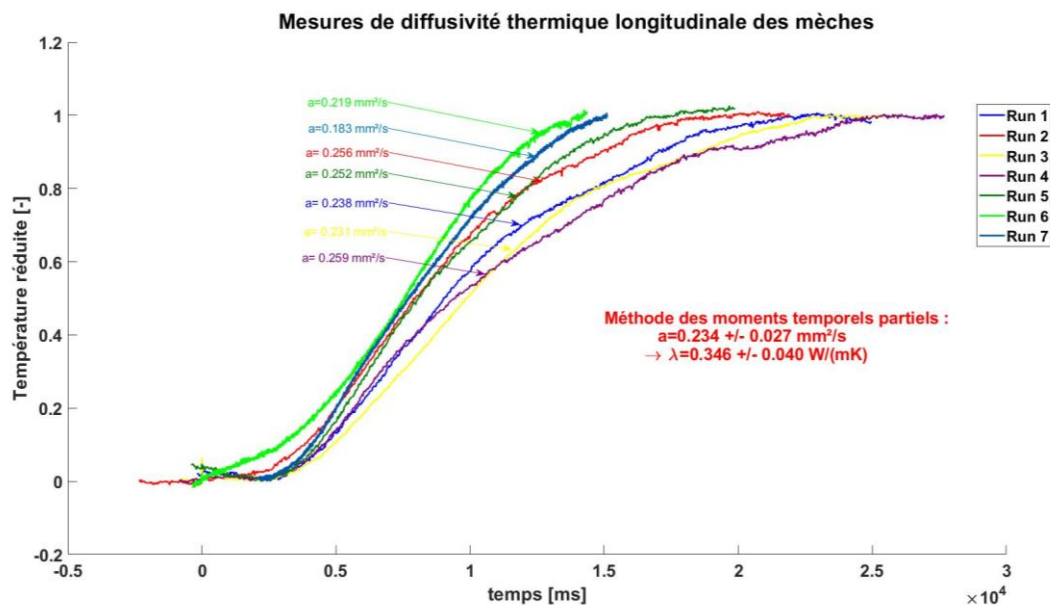


Figure 3-41 : Thermogrammes de la face opposée d'un échantillon de fibres de cellulose dans la direction longitudinale.

Les diffusivités thermiques obtenues sont moyennées et l'écart type est calculé. La diffusivité obtenue est de $0,234 \pm 0,027 \text{ mm}^2/\text{s}$. La dispersion est importante puisque l'écart-type obtenu correspond à plus de 10% de la diffusivité moyenne.

La conductivité thermique effective de l'échantillon est alors obtenue par l'équation (3.28) suivante :

$$\lambda_{ech} = a_{ech} \rho_{ech} c_{p_{ech}} \quad (3.28)$$

La masse volumique de l'échantillon est calculée à partir de la masse de l'échantillon mesurée et du volume de l'échantillon. On obtient alors une masse volumique $\rho_{ech} = 1138,42 \text{ kg/m}^3$. La capacité thermique du précurseur a précédemment été évaluée à 905 J/(kg.K) à température ambiante et celle de l'air vaut 1006 J/(kg.K) . La capacité thermique de l'échantillon est obtenue par une loi des mélanges compte tenu du taux de fibre de 70% et est ainsi évaluée à 936 J/(kg.K) . On obtient alors une conductivité thermique pour l'échantillon de $0,249 \pm 0,029 \text{ W/(m.K)}$. La conductivité thermique longitudinale effective des fibres est calculée à partir de la conductivité thermique de l'échantillon. Pour ce faire, on suppose que les fibres sont correctement alignées, ainsi on considère l'échantillon comme étant une association de résistances thermiques en parallèle. La résistance thermique de l'échantillon est alors donnée par cette expression :

$$\frac{1}{R_{ech}} = \sum_{i=1}^N (1/R_{fibres}) + 1/R_{air} \quad (3.29)$$

Où N est le nombre total de fibres dans l'échantillon, R_{fibres} correspond à la résistance thermique d'une fibre et R_{air} est la résistance thermique de l'air interstitiel. En développant cette expression, on obtient :

$$\frac{A_{ech}\lambda_{L,ech}}{e_{ech}} = \sum_{i=1}^N \frac{A_{fibre}\lambda_{L,fibres}}{e_{ech}} + \frac{A_{air}\lambda_{air}}{e_{ech}} \quad (3.30)$$

Avec A_{fibre} la section d'une seule fibre. La conductivité thermique des fibres étant supposée constante, la conductivité thermique effective de l'échantillon est donnée par une loi des mélanges :

$$\frac{A_{ech}\lambda_{ech,L}}{e_{ech}} = \frac{\lambda_{L,fibres}}{e_{ech}} \sum_{i=1}^N A_{fibre} + \frac{A_{air}\lambda_{air}}{e_{ech}} \quad (3.31)$$

$$A_{ech}\lambda_{ech,L} = N\lambda_{L,fibres}A_{fibre} + A_{air}\lambda_{air} \quad (3.32)$$

$$\lambda_{ech,L} = \lambda_{L,fibres}\tau_{fibres} + \lambda_{air} * (1 - \tau_{fibre}) \quad (3.33)$$

$$\lambda_{L,fibres} = \frac{\lambda_{ech,L} - \lambda_{air} * (1 - \tau_{fibre})}{\tau_{fibres}} \quad (3.34)$$

Où τ_{fibre} est toujours le taux volumique de fibre dans l'échantillon. Avec un taux de fibre de 70% et une conductivité thermique de l'air à 25°C de 0,025 W/(m.K), On obtient une conductivité thermique longitudinale effective de fibres de $\lambda_{L,fibres} = 0,345 \text{ W/(m.K)}$ ce qui est très loin de la valeur 1,077 W/(m.K) mesurée par Kawabata et Rengasamy [64].

De plus, cette méthode nécessite une très grande quantité de matière pour réaliser un échantillon, pour rappel, 35 mètres de toron de précurseur ont été utilisés pour réaliser l'échantillon, et les résultats obtenus ne correspondent pas à ceux présents dans la littérature. Il apparait donc que l'appareil utilisé n'est pas adapté aux échantillons fibreux, et ne peut pas être utilisé pour caractériser la conductivité thermique longitudinale effective des fibres du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation. Il est donc pertinent de développer une méthode dédiée à la mesure de la conductivité thermique effective des fibres assemblées en toron, ce qui fait l'objet du prochain chapitre.

3.6 Conclusion partielle

La résolution de l'équation de la chaleur qui modélise les transferts de chaleur au cours de la carbonisation nécessite de connaître l'évolution des propriétés thermophysiques du toron à savoir : la masse volumique, la capacité thermique, la conductivité thermique longitudinale, les sources de chaleur dues à la dégradation de la cellulose et les propriétés radiatives du toron essentielles pour quantifier les transferts de chaleur entre les parois du four et le toron. L'ensemble de ces propriétés sera utilisé dans le chapitre 5 consacré à la modélisation du procédé de carbonisation.

Ainsi dans ce chapitre la capacité thermique et les sources de chaleur ont été identifiées au cours du cycle de carbonisation grâce au rapprochement des résultats des analyses DSC et ATG.

Le rapprochement de l'analyse ATG avec la mesure du retrait et la mesure du diamètre de fibres partiellement carbonisées a permis de déterminer l'évolution de la masse linéique et de la masse volumique du toron au cours de la carbonisation.

Les propriétés radiatives du toron ont été mesurées sur des torons partiellement carbonisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier après avoir adapté le protocole de mesure.

Enfin, des mesures de diffusivité thermique longitudinale de torons de fibres de viscose ont été réalisées avec la méthode flash sur un appareil du commerce prétendument adapté aux échantillons fibreux. Il apparaît que la méthode n'est pas adaptée puisque les mesures réalisées sont très éloignées des résultats présents dans la littérature. En outre la quantité de torons nécessaire pour réaliser l'échantillon disqualifie la méthode pour caractériser des torons partiellement carbonisés. Il est donc pertinent de développer une méthode dédiée à la mesure de la conductivité thermique effective des fibres assemblées en toron, ce qui fait l'objet du prochain chapitre.

Développement d'un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale de torons de fibres

Table des matières du chapitre

4.1 Introduction	79
4.2 Mise au point du dispositif FORCE	85
4.2.1 Principe de la méthode	85
4.2.2 Conception assistée par ordinateur du dispositif FORCE	86
4.2.2.1 Modélisation numérique du dispositif FORCE	87
4.2.2.2 Résultats de simulation numérique.....	89
4.2.3 Dispositif expérimental et mesure	93
4.3 Validation expérimentale	96
4.3.1 Validation du dispositif FORCE sur échantillons monolithiques.....	96
4.3.2 Validation du dispositif FORCE sur échantillons fibreux	97
4.4 Mesure de la conductivité thermique longitudinale des torons partiellement carbonisées	99
4.5 Conclusion partielle.....	102

Ce chapitre est dédié à la mise au point d'un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale de torons de fibre : le dispositif FORCE. La méthode est inspirée de la plaque chaude gardée et repose sur la loi de Fourier en régime permanent. Une modélisation numérique par éléments finis du dispositif a été réalisée pour appréhender les pertes de chaleur par rayonnement. Les pertes de chaleur par convection sont négligées, le dispositif étant placé dans une enceinte à vide. Il ressort de cette étude que les pertes de chaleur par rayonnement peuvent être minimisées par la régulation de la température de paroi de l'enceinte à vide et par l'utilisation d'un écran radiatif. Le dispositif FORCE a ensuite été réalisé et validé expérimentalement avec des échantillons monolithiques représentatifs de la gamme de mesure recherchée et avec des fibres de carbone commerciales. Enfin le dispositif FORCE a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique longitudinale de torons de fibres de viscose non traités et traités thermiquement à différentes températures.

4.1 Introduction

Les fibres sont utilisées dans nombre d'applications. Elles peuvent être constituées de matériaux variés, d'origine naturelle, comme le chanvre ou le lin ou synthétiques comme les fibres de verre ou de carbone pour les applications des matériaux composites. Le terme fibre indique en premier lieu la morphologie du matériau, de forme cylindrique avec un diamètre micrométrique, et sa capacité à être tissé. Selon la nature de ces fibres, la littérature fait état de conductivités thermiques très basses avec $0,06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [79] pour les fibres de cellulose les plus isolantes allant jusqu'à des valeurs très hautes, atteignant $520 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [80] pour les fibres de carbone les plus conductrices. Les fibres sont généralement anisotropes, leur conductivité thermique longitudinale pouvant être supérieure à leur conductivité thermique transverse d'un facteur 1.5 à 50 [64]. Les fibres, continues ou non, sont assemblées par milliers, et potentiellement entortillées, pour former des torons. La conductivité thermique effective des torons de fibres ne dépend pas uniquement du matériau des fibres mais aussi de sa morphologie [81][82]: nombre de fibres, angle des fibres par rapport à l'axe du toron (entortillement), continuité des fibres, etc. Ainsi la caractérisation thermique des torons est une étape critique dans l'évaluation des propriétés thermiques des matériaux composites.

Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes pour mesurer la conductivité thermique de matériaux [83][84], et sont généralement divisées en deux catégories : les méthodes en régime permanent et les méthodes en régime variable : régime transitoire ou régime périodique. Les méthodes en régime permanent sont généralement basées sur la mesure du flux de chaleur unidirectionnel traversant l'échantillon et du gradient de température induit dans cette direction en régime stationnaire pour déterminer la résistance thermique de l'échantillon. Le contrôle et la connaissance des pertes de chaleur parasites sont alors indispensables à la détermination précise du flux de chaleur par conduction. La conductivité thermique est ensuite déduite de la résistance thermique, ce qui suppose de connaître la section droite de l'échantillon. La mesure du flux de chaleur est directe dans le cas des techniques absolues et fait l'objet de la principale difficulté de la méthode [85][86], et indirecte dans le cas des techniques comparatives faisant intervenir un matériau de conductivité thermique connu en série avec l'échantillon à caractériser pour connaître le flux de chaleur [83]. Dans les méthodes en régime variable, la variation de température de l'échantillon chauffé ponctuellement ou périodiquement est mesurée au cours du temps et comparée ensuite au modèle analytique associé. Les propriétés thermiques, souvent la diffusivité thermique, dans le modèle sont ajustées afin que les résultats expérimentaux et analytiques concordent. La conductivité thermique de l'échantillon est déduite de la diffusivité thermique obtenue, ce qui nécessite la connaissance de la capacité thermique et la masse volumique de l'échantillon, souvent source d'incertitudes importantes.

S'il existe quelques méthodes appliquées aux mesures sur torons de fibres, la caractérisation thermique des fibres est souvent limitée aux mesures sur matériaux

composites unidirectionnels [87] et sur microfibres. La conductivité thermique des fibres peut être extraite de celle du composite en utilisant les modèles d'association de résistances thermiques en série ou en parallèle selon la direction considérée ou une analyse numérique par éléments finis [64], ce qui nécessite la connaissance précise du taux volumique de fibre dans l'échantillon, de la conductivité thermique de la matrice et de la direction des fibres. Moses [87] a ainsi utilisé la méthode de la plaque chaude gardée pour caractériser des fibres de carbone avec une précision de 10% après avoir validé la méthode sur un échantillon de PTFE. Kawabata et Rengasamy [64] ont caractérisé de nombreuses fibres avec cette méthode dont des fibres de viscose et des fibres de carbone T300 et obtiennent une conductivité thermique longitudinale respectivement de 1.077 W/(m.K) et de 6.72W/(m.K) sans indiquer la précision de la mesure.

Le potentiomètre thermique est une autre méthode de mesure de conductivité thermique en régime permanent développée par Issi et al. en 1982 [88] et adaptée par Piraux, Issi et Coopmans en 1987 [89] [90] aux mesures sur torons de fibres sur une plage de température de 4K à 100K pour les fibres thermiquement isolantes et jusqu' à 300K pour les fibres conductrices. L'originalité de la méthode repose sur la compensation des pertes de chaleur par conduction dans les supports de l'échantillon et les fils des thermocouples utilisés pour mesurer le gradient de température dans l'échantillon, ce qui permet de mesurer le flux de chaleur avec une bonne précision, la mesure étant par ailleurs réalisée sous vide pour éviter les pertes de chaleur par convection. Une conductance thermique (soit l'inverse de la résistance thermique) minimum de l'échantillon est par ailleurs définie par les auteurs en fonction de la température de la mesure telle que les pertes de chaleur par rayonnement restent faibles devant le flux de chaleur par conduction pour garantir une précision de 5%. Cette méthode a notamment été utilisée par Lavin et al. [91] pour définir une corrélation entre la conductivité thermique et la résistance électrique des fibres de carbone ex-brai.

Dans la méthode « T-type probe » mise au point par Zhang et al. [92], un fil métallique de conductivités thermique et électrique connues est tendu entre deux électrodes thermorégulées à la même température. L'une des extrémités de la microfibre à caractériser est fixée au centre du fil métallique tandis que l'autre extrémité est fixée à un puits de chaleur régulée à la même température que les électrodes, l'ensemble formant un « T ». Le dispositif est placé dans la chambre d'un microscope électronique à balayage. Le fil métallique est chauffé par effet Joule avec un courant continu. L'équation de la chaleur est résolue en 1D en régime permanent pour les deux éléments considérés comme des corps thermiquement minces. Ainsi d'après les auteurs, la température de la jonction entre le fil et la fibre dépend uniquement des conductivités thermiques des deux éléments, du flux de chaleur généré dans le fil et des coefficients de transfert de chaleur entre le fil et la fibre et l'environnement. La conductivité thermique de la fibre est alors déduite de la mesure du flux de chaleur généré et de la température moyenne du fil. Si la mesure est possible sur des fibres électriquement isolantes, la méthode est peu sensible aux

échantillons présentant une faible conductivité thermique. Les auteurs ont validé la méthode avec des fibres de carbone de conductivité thermique supérieure à 120 W/(m.K) avec une précision de 7%.

Très récemment, Candalai et al. [93] ont présenté une version améliorée de la méthode « T-type probe » permettant de mesurer la conductivité thermique de torons de fibres en régime permanent. Un fil métallique, dont les extrémités sont maintenues à température constante, est chauffé par effet Joule. La chaleur générée passe dans l'échantillon qui est placé perpendiculairement au fil chaud pour former une croix. Les extrémités de l'échantillon sont également maintenues à température constante. L'ensemble est placé sous vide pour éliminer les pertes par convection. Les champs de température obtenus avec et sans l'échantillon en contact avec le fil chaud sont mesurés par microscopie infrarouge à haute résolution pour déterminer la conductivité thermique effective du toron en utilisant un modèle thermique analytique associé. Les auteurs prennent en compte dans leur modèle les pertes de chaleur entre le fil chaud et l'environnement mais négligent celles entre l'échantillon et l'environnement. La méthode est validée avec un échantillon de Nichrome pour lequel une précision de 10% est obtenue, en revanche, aucune mesure n'est réalisée sur des torons de fibres isolantes thermiquement.

Parmi les méthodes en régime transitoire, la méthode flash a été adaptée aux microfibres par Demko et al. [94] : dans un microscope électronique à balayage (MEB) un micromanipulateur métallique fournit un chauffage instantané à une extrémité de la fibre ; la réponse en température est ensuite détectée le long de l'échantillon à l'aide d'un micro capteur réalisé sur mesure. La mesure de la variation de la résistance électrique du capteur permet de calculer la diffusivité thermique. Wu et al. [51] donnent une valeur de conductivité thermique longitudinale de fibre de carbone T300 de 7.9W/(m.K) mesurée avec la méthode flash mais ne précisent ni les conditions expérimentales ni la précision de la mesure. La méthode flash a également été adaptée aux torons de fibres par Netzsch [73] mais requiert une grande quantité de fibre (e.g. 35 mètres de torons de 1000 fibres de 12.5 μm de diamètre ont été nécessaires pour réaliser un échantillon) et ne convient pas à celles qui sont semi-transparentes.

La méthode de l'effet mirage a été développée notamment par Barkoumb et Land [95] et par Sanchez-Lavega et Salazar [96][97]. La fibre à caractériser est chauffée localement de façon périodique par un laser de puissance (faisceau pompe) modulé à faible fréquence pour produire une onde thermique synchronisée le long de la fibre. Un second laser (laser sonde) de faible puissance est dirigé perpendiculairement à la surface de la fibre de manière à l'effleurer. Le principe de la méthode consiste à mesurer la déflexion du laser sonde due au gradient thermique dans le fluide entourant l'échantillon. Les auteurs réalisent plusieurs mesures en faisant varier la distance entre les deux lasers pour obtenir un profil d'amplitude et de phase qui leur permet de déterminer la conductivité et la diffusivité thermique de l'échantillon. L'inconvénient majeur de cette technique est sa difficulté d'utilisation liée à l'alignement optique des faisceaux laser, du

détecteur et de la fibre. De plus cette méthode ne fonctionne que pour les échantillons présentant une diffusivité thermique supérieure à $1\text{mm}^2/\text{s}$.

La méthode Angstrom [98] [90] est à l'origine de toutes les méthodes en régime périodique connues. Elle consiste à chauffer de façon périodique par conduction à l'aide d'un élément chauffant l'extrémité de l'échantillon constitué de torons de fibres de carbone. La température de l'échantillon est mesurée en deux endroits distants de plusieurs centimètres par thermocouples. Le déphasage obtenu entre les deux mesures permet de déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon. La mesure est réalisée sous vide pour éviter les pertes de chaleur par convection. En revanche la méthode ne tient pas compte des pertes de chaleur par rayonnement. De surcroît cette méthode est réservée aux fibres de grande conductivité thermique.

Mishra et al. [99] ont adapté la méthode 3ω à la caractérisation des microfibres de carbone. La microfibre est suspendue entre deux électrodes métalliques thermorégulées à la même température. Un courant électrique alternatif sinusoïdal à la fréquence angulaire ω chauffe par effet Joule l'échantillon à la fréquence 2ω . Le changement de température provoque un changement de la résistance électrique qui à son tour produit un petit changement de la tension à une fréquence 3ω . La variation de tension à la fréquence angulaire 3ω est mesurée et comparée avec le modèle analytique développé. L'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux permet de déterminer simultanément la conductivité thermique longitudinale de l'échantillon ainsi que sa capacité thermique volumique. Les auteurs réalisent la mesure sous vide pour éliminer les pertes de chaleur par convection, mais ne précisent pas l'influence d'éventuelles pertes radiatives sur le résultat. Ainsi cette méthode est validée avec un fil de chromel avec une précision de 8%. Les auteurs ont également mesuré la conductivité thermique longitudinale d'une fibre de carbone T300 et obtiennent une valeur de $10\text{ W}/(\text{m.K})$. À ce jour, aucune mesure n'a été réalisée avec des fibres électriquement et thermiquement isolantes.

Une méthode similaire, baptisée « Direct Current Thermal Bridge Method (DCTBM) » ou « méthode du pont thermique à courant continu » développée par Moon et al. [100] reprend le même dispositif en régime permanent, également sous vide. L'échantillon est maintenu à la température des électrodes à l'instant initial puis est chauffé par effet Joule par un courant électrique continu. La variation de température de la fibre est déduite de la variation de sa résistance électrique. L'élévation de température obtenue en régime permanent permet aux auteurs de déterminer la conductivité thermique longitudinale de la microfibre. La méthode a été validée par les auteurs avec des mesures sur des fils de platine et d'or qui obtiennent une précision de 11%. La mesure est également réalisable sur des fibres isolantes mais nécessite d'appliquer un revêtement de platine sur la microfibre. Un modèle permet de retrouver la conductivité thermique de la fibre seule mais requiert la connaissance précise de la conductivité et de l'épaisseur du film métallique au risque de diminuer de façon significative la précision de la mesure.

Newcomb et al. [101] ont utilisé cette méthode pour caractériser la conductivité thermique longitudinale de la fibre de carbone T300 et obtiennent une valeur de $13,6 \text{ W}/(m.K)$. Récemment Jagueneau et al. [102] ont repris cette méthode en prenant en compte dans leur modèle analytique les pertes de chaleur par rayonnement et obtiennent une précision de 5%. Guo et al. [103] utilisent le même dispositif expérimental sous le nom de «Technique Électrothermique Transitoire (TET) » mais étudient le régime transitoire pour déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon avec une incertitude inférieure à 10%.

La technique utilisée par Yamane et al. [104], l'« AC Calorimetric method » ou « calorimétrie à chauffage alternatif » fait également intervenir une excitation laser locale pour générer une onde thermique dans la fibre à caractériser, en revanche les auteurs étudient la réponse thermique de la fibre. En s'éloignant suffisamment de la zone excitée, le transfert de chaleur devient unidirectionnel, la température est mesurée dans cette zone par un thermocouple collé sur l'échantillon avec de la laque argent. L'étude du déphasage de la température en fonction de la distance entre la mesure et la zone excitée (le laser peut se déplacer le long de la fibre) permet de déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon. Une fois de plus la mesure est réalisée sous vide pour éliminer les pertes de chaleur par convection. La méthode est validée avec des échantillons de nickel et d'acier inoxydable, puis utilisée sur des fibres de carbone, notamment une fibre de carbone T300 pour laquelle les auteurs obtiennent une conductivité thermique de $5.9 \text{ W}/(m.K)$ après avoir mesuré sa masse volumique et sa capacité thermique. En revanche les auteurs n'indiquent pas la précision de la mesure.

Pradere [105] et Pradere et al. [106] [66] se sont inspirés de la méthode précédente et présentent une méthode photothermique permettant de mesurer la diffusivité thermique de microfibre jusqu'à 2700K. L'échantillon est d'abord chauffé par effet Joule par un courant continu pour atteindre la température d'étude souhaitée. Ensuite la fibre est excitée périodiquement et localement par un laser pour obtenir une onde thermique. La réponse thermique de la microfibre est mesurée par un capteur infrarouge qui se déplace le long de la fibre. L'étude du déphasage de la réponse avec un modèle analytique permet aux auteurs de déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon à la température donnée avec une précision de 5%.

Parmi les méthodes adaptées aux mesures sur fibres présentées, seulement trois permettent de caractériser des torons de fibres et sont limitées aux fibres thermiquement conductrices dont la conductivité thermique est supérieure à $10 \text{ W}/(m.K)$. Les autres méthodes nécessitent d'utiliser des modèles pour retrouver la conductivité thermique des torons à partir de celle du composite ou de la microfibre caractérisée. Compte tenu que les propriétés des torons de fibres dépendent de leur morphologie et ainsi peuvent différer des propriétés des microfibres qui les composent, le développement d'une méthode simple et directe dédiée à la caractérisation de la conductivité thermique longitudinale de torons de fibres est pertinent. Nous présentons ici un nouvel appareil conçu pour mesurer

la conductivité thermique longitudinale effective de torons de fibres sur trois ordres de grandeur, de $0,1 \text{ W}/(m. K)$ à $100 \text{ W}/(m. K)$ en régime permanent : le dispositif FORCE.

4.2 Mise au point du dispositif FORCE

4.2.1 Principe de la méthode

La méthode est inspirée de la plaque chaude gardée, basée sur la loi de Fourier unidirectionnelle en régime permanent.

$$\vec{\phi}_{cond} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (4.1)$$

Avec $\vec{\phi}_{cond}/(W/m^2)$ la densité de flux de chaleur, $\lambda/(W/(m.K))$ la conductivité thermique de l'échantillon et $\vec{\nabla} T/(K/m)$ le gradient de température. Le flux de chaleur par conduction Φ_{cond} circulant dans l'échantillon est obtenu en intégrant la densité de flux de chaleur sur la section droite A, généralement constante, de l'échantillon, ce qui mène à l'expression suivante :

$$\Phi_{cond} = \iint_A \vec{\phi}_{cond} \cdot \vec{dA} = \frac{\Delta T}{L} = \frac{\Delta T}{\lambda A} \quad (4.2)$$

Où R est la résistance thermique de l'échantillon. L'échantillon est généralement une plaque soumise à un gradient de température unidirectionnel et les surfaces latérales du dispositif sont isolées thermiquement afin de rendre les pertes de chaleur latérales négligeables. La chaleur est dissipée par une résistance électrique et une garde chaude assure que la chaleur passe uniquement dans l'échantillon. La détermination de la conductivité thermique λ repose alors sur la mesure de la différence de température ΔT entre les faces de l'échantillon séparées par une distance L et la mesure du flux de chaleur par conduction Φ_{cond} traversant l'échantillon de section A. Le flux de chaleur conductif est égal à la puissance électrique dissipée par l'élément chauffant P_{elec} si les pertes de chaleur Φ_{pertes} sont négligées. Le système est alors décrit par les équations suivantes :

$$P_{elec} = UI = \Phi_{cond} + \Phi_{pertes} \quad (4.3)$$

$$R = \frac{\Delta T}{\Phi_{cond}} \cong \frac{\Delta T}{P_{elec}} \quad (4.4)$$

Avec Φ_{pertes} , les transferts de chaleur convectifs et radiatifs latéraux entre l'échantillon et l'environnement. La plupart des erreurs de mesure liées à cette méthode proviennent de ces pertes de chaleur. La conductivité thermique de l'échantillon est déduite de la résistance thermique connaissant les dimensions de l'échantillon :

$$\lambda = \frac{L}{RA} \quad (4.5)$$

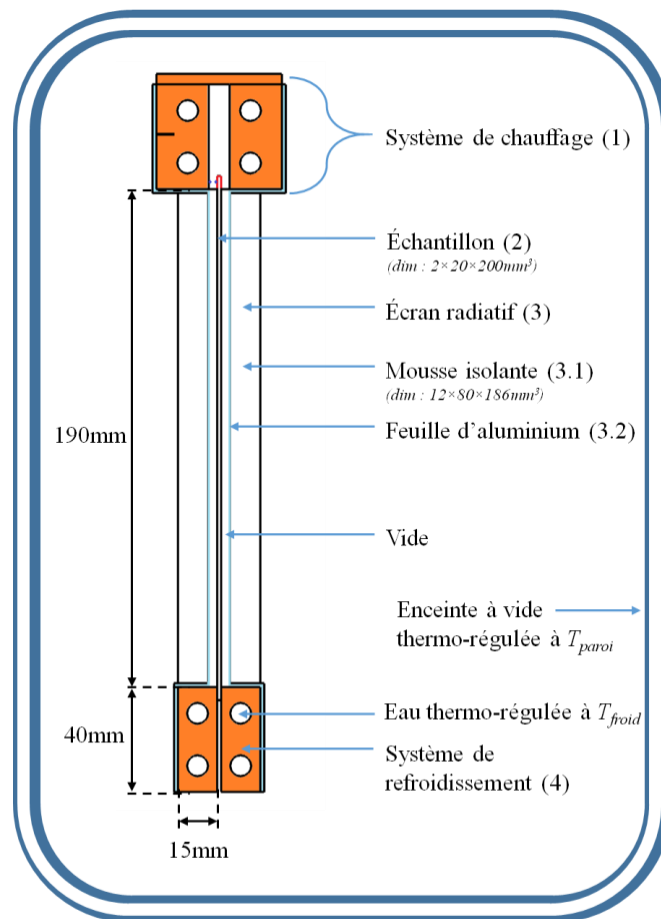
Dans le cas de la plaque chaude gardée adaptée aux fibres, l'échantillon est constitué de quelques torons de fibres alignés d'une longueur de 150 ou 200 millimètres, chaque toron étant composé de milliers de fibres (généralement 1000 (1k), 3000 (3k), 6000 (6k) ou 12 000 (12k)), torsadés ou non, de quelques micromètres de diamètre. Par conséquent, la surface latérale de l'échantillon est beaucoup plus grande que sa section transversale, aussi une attention particulière doit être portée aux pertes de chaleur dans ce dispositif.

4.2.2 Conception assistée par ordinateur du dispositif FORCE

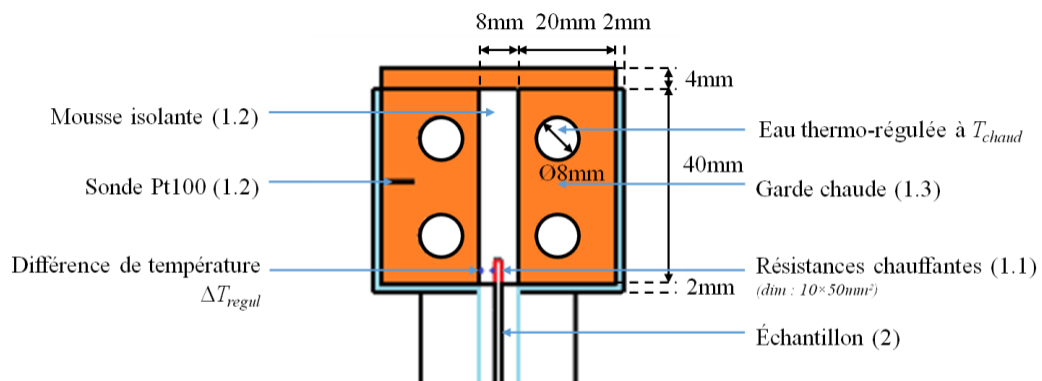
L'appareil a été conçu par analyse éléments finis avec le logiciel COMSOL Multiphysics® pour minimiser les pertes de chaleur par rayonnement entre l'échantillon et l'environnement. Les transferts radiatifs sont modélisés par la méthode des radiosités [107] et les facteurs de forme déterminés par la méthode des hémicubes [108] avec une résolution de 512. Pour chaque élément de maillage appartenant à une surface diffuseuse, le demi-espace avant est projeté sur un hémicube centré sur l'élément considéré. Une résolution de 512 signifie que chaque face de l'hémicube est discrétisée en 512^2 pixels. Le rapport des pixels recouverts par la projection d'une surface sur le nombre de pixels total donne le facteur de forme [107]. L'utilisation de l'écran radiatif, et l'influence de la température ambiante et de la longueur de l'échantillon ont été étudiées en particulier. L'appareil est supposé être placé dans une enceinte à vide avec des parois thermorégulées pour éviter les pertes de chaleur par convection et pour contrôler la température ambiante.

Un schéma du dispositif est représenté sur la Figure 4-1. L'échantillon (2) est maintenu verticalement entre le système de chauffage (1) et le système de refroidissement (4) de manière à ce que les torons soient tendus. Le système de chauffage (1) est composé de deux résistances chauffantes (1.1) dont la consommation électrique est mesurée et entre lesquelles l'échantillon (2) est maintenu. Cette partie est isolée thermiquement avec une mousse (1.2) dont la conductivité thermique est de $0,03 \text{ W}/(m.K)$. Le tout est entouré de la garde chaude (1.3) composée d'échangeurs de chaleur en cuivre dans lesquels circule de l'eau thermorégulée à la température T_{chaud} . Le système de refroidissement (4) est également constitué d'échangeurs de chaleur en cuivre dans lesquels circule de l'eau thermorégulée mais à la température T_{froid} , telle que T_{chaud} est supérieure à T_{froid} .

L'écran radiatif (3) qui a été conçu est fixé aux systèmes de refroidissement et de chauffage et entoure l'échantillon. L'écran radiatif retenu est fait de mousse isolante (3.1) et de feuille d'aluminium (3.2) et seules les surfaces de l'écran faisant face à l'échantillon sont recouvertes de la feuille d'aluminium.



a) Dispositif entier (enceinte à vide non à l'échelle)



b) Système de chauffage

Figure 4-1 : Schéma du dispositif FORCE : a) dispositif entier ; b) système de chauffage.

4.2.2.1 Modélisation numérique du dispositif FORCE

L'ensemble du dispositif représenté sur la Figure 4-1, enceinte à vide comprise, est modélisé par éléments finis. L'équation de la chaleur en trois dimensions utilisée dans chaque domaine du modèle s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.6)$$

Où ρ [kg/m^3] est la masse volumique, C_p [$J/(kg.K)$] est la capacité thermique massique à pression constante et λ [$W/(m.K)$] la conductivité thermique du matériau du domaine considéré. Les résistances thermiques de contact entre l'échantillon et les systèmes de chauffage et de refroidissement sont négligées ainsi que les pertes de chaleur par les fils d'alimentation des résistances chauffantes et des thermocouples. L'échantillon modélisé est une bande de PMMA de 200mm de long, 20mm de large et de 1.5mm d'épaisseur. La conductivité thermique du PMMA utilisée dans la modélisation est 0,18 $W/(m.K)$. Cet échantillon sera utilisé notamment comme étalon pour la validation expérimentale du dispositif.

Les conditions aux limites suivantes sont appliquées :

Température ambiante imposée sur les parois extérieures de l'enceinte à vide :

$$T = T_{paroi} \quad (4.7)$$

Flux de chaleur convectif sur les parois des canaux des échangeurs de chaleur :

$$\phi_{conv} = h(T_p - T_{\infty}) \quad (4.8)$$

Avec pour température de fluide T_{∞} les températures de consigne respective. Le coefficient d'échange h est calculé compte tenu de la géométrie et du débit en utilisant la corrélation de Colburn pour un tube court [109] :

$$h = \frac{Nu_{D,L} * \lambda_{eau}}{D} \quad (4.9)$$

$$Nu_{D,L} = Nu_{D,\infty} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{0.7} \right] \quad (4.10)$$

$$Nu_{D,\infty} = 0.023 * Pr^{\frac{1}{3}} * Re_D^{0.8} \quad (4.11)$$

Le coefficient d'échange h est ainsi évalué pour chaque canal à 3653 $W/(m^2.K)$ avec un nombre de Prandtl $Pr = 7$ et un nombre de Reynolds $Re_D = 5090$.

L'ensemble des surfaces libres du dispositif ainsi que les surfaces intérieures de l'enceinte sont considérées comme surfaces diffusives : deux surfaces en regard à des températures différentes échangent de la chaleur par rayonnement. Le flux de chaleur de la surface i vers la surface j s'écrit alors [110]:

$$\phi_{rad,i \rightarrow j} = \sigma \mathfrak{F}_{i \rightarrow j} (T_i^4 - T_j^4) \quad (4.12)$$

Avec

$$\mathfrak{F}_{i \rightarrow j} = \frac{1}{\frac{(1 - \epsilon_i)}{\epsilon_i} + \frac{1}{F_{i \rightarrow j}} \frac{(1 - \epsilon_j)}{\epsilon_j} + \frac{S_i}{S_j}} \quad (4.13)$$

Où σ [$W/(m^2.K^4)$] est la constante de Stefan-Boltzmann et ϵ_i est l'émissivité du matériau de la surface S_i et $F_{i \rightarrow j}$ est le facteur de forme géométrique entre les surfaces i et j . Les propriétés radiatives de chaque matériau sont préalablement mesurées au laboratoire par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier avec un spectromètre Bruker Vertex 80V.

L'ensemble est à température ambiante à l'instant initial.

$$T(t = 0) = T_{paroi} \quad (4.14)$$

Le maillage est constitué de 189 952 éléments tétraédriques. La qualité d'un élément est définie comme le rapport entre la plus grande et la plus petite dimension de l'élément. La qualité moyenne des éléments de ce maillage est de 0.66. Le modèle 3D, à l'exception de l'enceinte, est représenté sur la Figure 4-2.

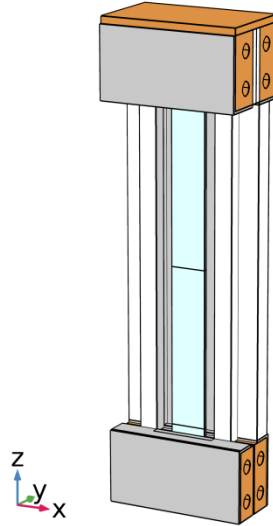


Figure 4-2 : Modélisation 3D du dispositif.

4.2.2.2 Résultats de simulation numérique

Les simulations ont été réalisées en régime permanent, conformément à l'expérience. Pour chaque simulation, les températures des systèmes de refroidissement et de chauffage ont été respectivement réglées à 20°C et 30°C. L'utilisation du bouclier radiatif, différentes températures de paroi et différentes longueurs d'échantillons ont été testées.

Les configurations des simulations (c'est-à-dire l'utilisation de l'écran, la température de la paroi, la longueur effective de l'échantillon, la section A le long de la direction $\vec{z}$ et la surface latérale) et leurs résultats sont rapportés dans le Tableau 4-1. Comme résultats, le lecteur trouvera le flux de chaleur par conduction théorique donné par l'équation (4.2), le flux de chaleur par conduction obtenu numériquement dans les trois directions (densité de flux de chaleur par conduction moyen sur le volume multiplié par la section de l'échantillon le long de la direction considérée), le flux de chaleur radiatif (intégré sur la surface latérale de l'échantillon) et les rapports entre le flux de chaleur par conduction dans les directions $\vec{x}$ et $\vec{y}$ et la direction $\vec{z}$, entre le flux de chaleur par conduction numérique et théorique dans la direction $\vec{z}$ et enfin entre le flux de chaleur radiatif et le flux de chaleur par conduction le long de la direction. La différence entre les distributions de température le long de $\vec{z}$ dans l'échantillon à partir des simulations et de la solution analytique obtenue en négligeant les pertes de chaleur, mentionnées comme «théorie» sont représentées sur la Figure 4-3. Une différence positive indique que l'échantillon reçoit de la chaleur par rayonnement, et au contraire, une différence négative montre les pertes de chaleur par rayonnement.

Tableau 4-1 : Simulations numériques du dispositif FORCE : configurations et résultats.

N° de Simulation	#1	#2	#3	#4	#5	#6
<i>Ecran radiatif</i>	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
$T_{paroi} / (^{\circ}C)$	25	25	20	30	25	25
$L_{eff,ech} / (mm)$		190			140	90
$A / (mm^2)$			30			
$S_{laterale} / (mm^2)$		8170			6020	3870
$\Phi_{cond,theo} / (W)$		$-2,84.10^{-4}$			$-3,86.10^{-4}$	$-6,00.10^{-4}$
$\begin{pmatrix} \Phi_{x num} / (W) \\ \Phi_{y num} / (W) \\ \Phi_{z num} / (W) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -4,40.10^{-8} \\ 4,32.10^{-5} \\ -2,78.10^{-4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3,27.10^{-6} \\ 4,39.10^{-6} \\ -2,80.10^{-4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3,10.10^{-7} \\ 7,60.10^{-6} \\ -2,83.10^{-4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3,52.10^{-7} \\ 7,28.10^{-6} \\ -2,83.10^{-4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,12.10^{-7} \\ 2,23.10^{-6} \\ -3,81.10^{-4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,99.10^{-6} \\ 3,25.10^{-6} \\ -5,89.10^{-4} \end{pmatrix}$
$\Phi_{rad, num} / (W)$	$2,59.10^{-4}$	$8,71.10^{-6}$	$-5,74.10^{-4}$	$5,61.10^{-4}$	$2,21.10^{-5}$	$5,47.10^{-5}$
$ \Phi_{x num} / \Phi_{z num} $	0,0 %	1,2 %	0,1 %	0,1 %	0,0 %	0,3 %
$ \Phi_{y num} / \Phi_{z num} $	16 %	1,6 %	2,7 %	2,6 %	0,6 %	0,6 %
$ \Phi_{z num} / \Phi_{z theo} $	98 %	98,4 %	99,6 %	99,4 %	98,7 %	98,2 %
$ \Phi_{rad} / \Phi_{z num} $	93 %	3,1 %	203 %	198 %	5,8 %	9,3 %

Influence de l'écran radiatif

Une première comparaison peut être faite entre les simulations #1 et #2 pour évaluer l'impact de l'écran radiatif. Les champs de température obtenus dans les deux cas sont représentés sur la Figure 4-4. On peut remarquer que sans l'écran radiatif la distribution de température de l'échantillon ne suit pas le gradient de température linéaire unidirectionnel attendu entre les systèmes de chauffage et de refroidissement mais presque tout l'échantillon est à la température de la paroi et de grands gradients de température se trouvent aux extrémités de l'échantillon. De plus, le rapport de 16% entre le flux de chaleur par conduction entre les directions $\vec{y}$ et $\vec{z}$ présenté dans le Tableau 4-1 montre que le flux de chaleur par conduction ne peut pas être considéré comme unidirectionnel. Ces résultats montrent que les pertes de chaleur radiatives entre l'échantillon et la paroi de la chambre à vide ne sont pas négligeables sans écran radiatif. En revanche, le champ de température obtenu avec le bouclier radiatif est plus proche de celui attendu: le côté du bouclier par rapport à la paroi de la chambre à vide est fait de matériau très isolant et le côté échantillon du bouclier est en aluminium qui est très conducteur et a une faible émissivité. La partie conductrice du bouclier radiatif étant en contact avec les systèmes de chauffage et de refroidissement, la partie en aluminium du bouclier suit le gradient de température linéaire attendu dans l'échantillon. Ainsi, à une hauteur donnée, le bouclier et l'échantillon ont une température très proche, limitant le transfert de chaleur radiatif à 3% du transfert de chaleur par conduction si la température de paroi est proche de la température ambiante. Dans la simulation n°2, le transfert de chaleur par conduction peut être considéré comme unidirectionnel puisque les flux de chaleur par conduction le long de $\vec{x}$ et $\vec{y}$ représentent respectivement 1,2% et 1,6% du flux de chaleur par conduction le long de $\vec{z}$.

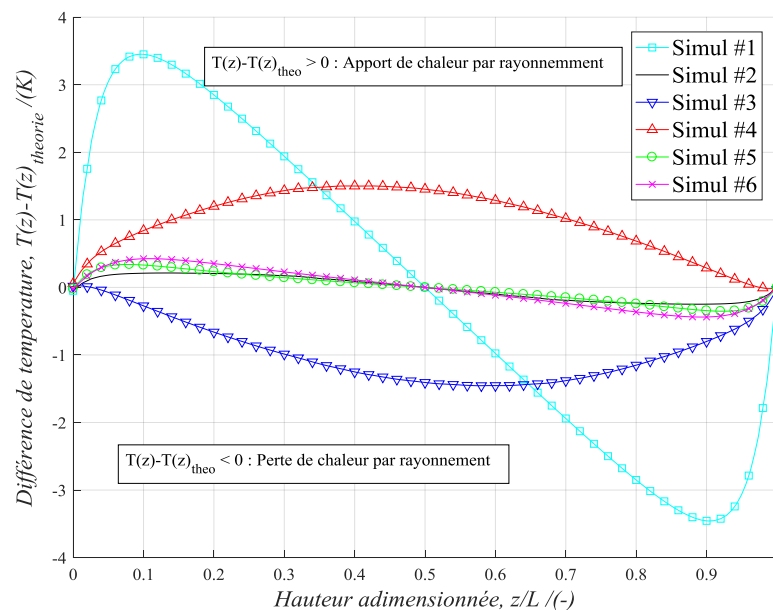


Figure 4-3 : Différence de température entre les résultats de simulations et la température obtenue en négligeant les pertes de chaleur par rayonnement.

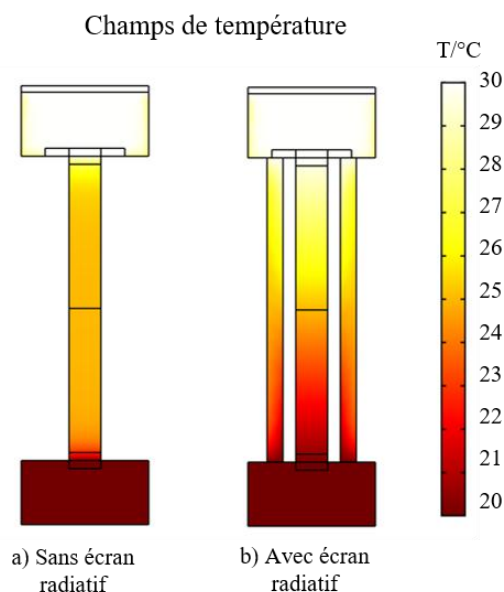


Figure 4-4 : Résultats de simulation numérique : champ de température : a) sans écran et b) avec écran radiatif.

Influence de la température de paroi

Dans les simulations #2, #3 et #4, la température de la paroi est réglée respectivement à 25°C, 20°C et 30°C pour étudier son effet sur la distribution de température de l'échantillon. Les rapports entre le flux de chaleur radiatif et la composante verticale du flux de chaleur par conduction dans le Tableau 4-1 montrent que la température de la paroi doit être égale à la valeur moyenne des températures chaudes et froides, imposées respectivement aux systèmes de chauffage et de refroidissement, pour minimiser le transfert de chaleur par rayonnement. Lorsque la température de la paroi est égale à celle du système de chauffage ou de refroidissement, l'intensité du flux de chaleur radiatif peut atteindre jusqu'à deux fois le flux de chaleur par conduction pour les échantillons à faible conductivité thermique. Cela peut s'expliquer par l'analyse de la Figure 4-3 : dans la simulation #3 (respectivement #4), la différence est négative (respectivement positive), sur tout l'échantillon entraînant une perte de chaleur (respectivement un gain de chaleur), par rayonnement lors de l'intégration sur toute la surface latérale de l'échantillon. Cependant, dans la simulation #2, la différence est positive dans la première moitié de l'échantillon puis négative de manière symétrique, conduisant à une compensation de la perte et du gain de chaleur lors de l'intégration du transfert de chaleur radiatif sur la surface latérale de l'échantillon.

Influence de la longueur de l'échantillon

La comparaison entre les simulations #2, #5 et #6 montre enfin l'effet de la longueur de l'échantillon: en diminuant la longueur de l'échantillon, la résistance thermique de l'échantillon diminue également conduisant à une augmentation du flux de chaleur par conduction. Dans le même temps, le flux de chaleur radiatif augmente également, ce qui

peut être attribué à l'effet de bords (voir figure 3): la diminution de la longueur de l'échantillon entraîne une augmentation de la zone relative de transfert de chaleur radiative, c'est-à-dire le facteur de forme géométrique, entre les systèmes de chauffage et de refroidissement et l'échantillon et donc à une augmentation du gain et des pertes de chaleur aux extrémités de l'échantillon. Les matériaux des systèmes de chauffage et de refroidissement étant différents (absence de mousse isolante dans le système de refroidissement), l'émissivité des surfaces est également différente, le gain et la perte de chaleur ne se compensent pas et donc le rapport entre le flux de chaleur radiatif et le flux de chaleur par conduction augmente. Un échantillon long est alors préférable.

Un échantillon plus long est également avantageux pour d'autres raisons: il permet une instrumentation thermique plus facile et plus précise de l'échantillon puisque le gradient de température est plus faible et donc la mesure de température moins sensible à l'emplacement des capteurs tels que les thermocouples.

Enfin, une plus grande résistance thermique de l'échantillon rend les résistances de contact, qui ne dépendent pas de la longueur de l'échantillon, relativement plus faibles et contribuent ainsi à les négliger. Des mesures seront effectuées sur des échantillons de longueur différente dans la partie 4.3 pour s'assurer que les résistances de contact n'affectent pas le résultat.

4.2.3 Dispositif expérimental et mesure

Le dispositif FORCE a été réalisé et est représenté sur la Figure 4-5. Les différentes températures sont mesurées avec des thermocouples de type K.

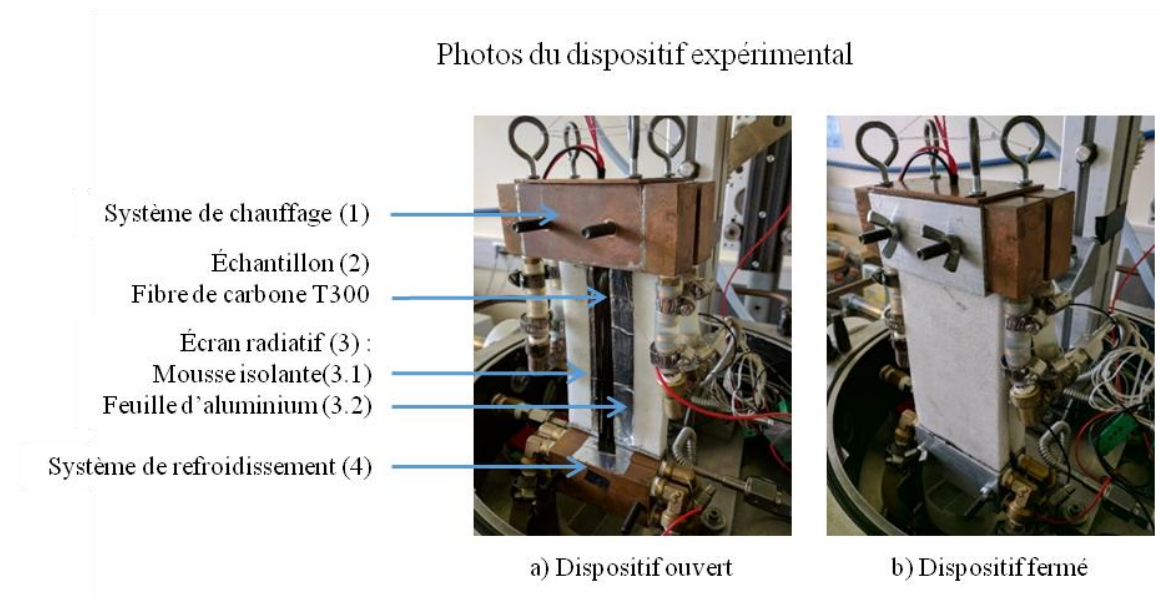


Figure 4-5 : Photos du dispositif FORCE : a) ouvert et b) fermé.

L'appareil est placé dans une chambre à vide, sous vide primaire à 10^{-4} mbar pour éviter les pertes de chaleur par convection. La température des parois de la chambre à

vide est régulée à la température T_{paroi} par des canaux intérieurs dans lesquels s'écoule de l'eau thermorégulée pour contrôler l'environnement. L'eau thermorégulée circulant dans les différentes parties de l'appareil est fournie par des bains thermostatés externes disposant de leur propre régulateur PID.

Chaque résistance chauffante (1.1) présente une résistance électrique de $60,3\Omega$. Les résistances sont connectées en parallèle à une source de courant continu Keithley 6221 pilotée par un contrôleur PID.

Les paramètres du régulateur PID sont évalués avant chaque mesure. Le contrôleur PID et le système d'acquisition des températures ont été réalisés en utilisant le logiciel LabVIEW TM (National Instrument Corp.)

Les résistances chauffantes sont contrôlées de sorte que la différence de température ΔT_{regul} , mesurée entre la résistance chauffante et la garde chaude (voir Figure 4-1) devient négligeable. Lorsque l'état stationnaire est atteint, le flux thermique traversant l'échantillon correspond à la chaleur dissipée par les résistances chauffantes données par leur consommation électrique. La conductivité thermique est alors obtenue par l'expression (4.15) suivante issue des équations (4) et (5):

$$\lambda_{ech} = \frac{P_{elec}}{A} * \frac{L}{\Delta T} \quad (4.15)$$

Où dans ce cas pour un échantillon de section rectangulaire de largeur L et d'épaisseur e :

$$\lambda_{ech} = \frac{UI}{L * e} * \frac{L}{T_{chaud} - T_{froid}} \quad (4.16)$$

Où U [V] est la tension électrique aux bornes des résistances chauffantes et I [A] est l'intensité du courant électrique délivré par la source de courant. ΔT [K] est la différence de température appliquée à l'échantillon, L [m] est la longueur utile de l'échantillon correspondant à la distance séparant les systèmes de chauffage et de refroidissement (cf. Figure 4-1). Les grandeurs mesurées en régime permanent, tension électrique, intensité électrique et températures correspondent à une valeur moyenne obtenue sur une période de 1000 secondes, avec une fréquence d'acquisition de 1 Hertz.

L'incertitude relative de la conductivité thermique obtenue est alors donnée par la relation (4.17) suivante :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\Delta T_c^2 + \Delta T_f^2}}{T_c - T_f}\right)^2} \quad (4.17)$$

Où chacun des termes est à minimiser pour augmenter la précision de la conductivité thermique obtenue. L'incertitude sur la mesure de température peut en outre être minimisée en augmentant la différence de température à mesurer. Les incertitudes des grandeurs moyennes sont obtenues par l'écart type de la série de mesure.

4.3 Validation expérimentale

4.3.1 Validation du dispositif FORCE sur échantillons monolithiques

Des mesures ont été réalisées sur trois échantillons monolithiques représentatifs de la plage de conductivité thermique requise. Le premier est une bande de PMMA de dimensions 1,5 mm x 20 mm x 200 mm, le second une bande d'acier inoxydable 316 de dimensions 2 mm x 20 mm x 200 mm et le troisième est une bande d'aluminium 2017A de la même taille que le second échantillon. Pour le PMMA, une différence de température de 10K est appliquée à l'échantillon, tandis que pour les deuxième et troisième échantillons, une différence de seulement 5K est appliquée pour limiter le flux de chaleur, la source de courant utilisée étant limitée à 100mA. Une attention particulière est portée au contrôle de la température de la paroi de la chambre à vide, égale à la moyenne des températures des systèmes de chauffage et de refroidissement. La différence de température mesurée, la puissance électrique consommée par les résistances chauffantes et la conductivité thermique obtenue sont présentées pour chaque échantillon dans le Tableau 4- 2. La conductivité thermique obtenue expérimentalement λ_{exp} est comparée à la conductivité thermique du matériau correspondant trouvée dans la littérature [111][112] λ_{lit} . La conductivité thermique du PMMA est extraite de la référence [112]. Cela dépend de la façon dont l'échantillon est obtenu (moulé ou extrudé) mais une valeur moyenne de $0,19 \pm 0,01$ W / (m.K) peut être retenue.

Tableau 4- 2 : Résultats des mesures de conductivités thermiques sur des échantillons monolithiques.

Matériau	PMMA	Inox 316	Aluminium 2017A
ΔT /(K)	9,41	4,96	4,97
P_{elec} /(W)	$3,01.10^{-4}$	$1,69.10^{-2}$	0,14
λ_{exp} /(W/(m.K))	0,203	16,19	133,4
λ_{lit} /(W/(m.K))	0,19 [112]	16,2 [111]	134 [111]

Une grande précision est obtenue pour les échantillons métalliques puisqu'on obtient un écart relatif de 0,06% pour l'inox et de 0,45% pour l'aluminium. En revanche un écart relatif plus important de 6,8% est obtenu pour l'échantillon le moins conducteur de chaleur. Comme on pouvait s'y attendre, les pertes radiatives sont dans ce cas relativement plus grandes par rapport au flux de chaleur par conduction qui traverse l'échantillon. Néanmoins les valeurs obtenues permettent de valider le dispositif sur l'ensemble de la gamme de mesure recherchée.

4.3.2 Validation du dispositif FORCE sur échantillons fibreux

Le dispositif étant validé sur des échantillons massifs, des mesures ont ensuite été réalisées sur des échantillons de fibres de carbone commerciales Toray T300. Quatre mesures ont été réalisées sur des échantillons constitués de 10 torons de 6000 fibres de carbone de 6 μ m de diamètre. La longueur des échantillons, la différence de température appliquée, la puissance électrique consommée par les résistances chauffantes mesurée ainsi que la conductivité thermique longitudinale obtenue pour chacune des mesures sont indiquées dans le Tableau 4-3. Des échantillons de deux longueurs différentes ont été testés pour garantir que les résistances thermiques de contact entre les systèmes de chauffage et de refroidissement et l'échantillon sont négligeables. Les résultats montrent que la conductivité thermique ne change pas avec la longueur de l'échantillon et confirment que les résistances thermiques de contact sont bien négligeables.

Tableau 4-3 : Résultats des mesures de conductivité thermique longitudinales de fibres de carbone T300.

N° de Mesure	#1	#2	#3	#4
Longueur /(mm)	200	200	150	150
ΔT /(K)	10,46	11,35	10,66	11,0
P_{elec} /(W)	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
λ_{exp} /(W/(m.K))	$8,4 \pm 1,9$	$8,7 \pm 0,7$	$8,5 \pm 0,8$	$8,6 \pm 0,9$

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6 et comparés aux conductivités thermiques axiales des fibres de carbone T300 trouvées dans la littérature. Sur les douze références trouvées, six [113][114][115][116][117][118] ne précisent pas comment la conductivité thermique a été obtenue et annoncent 8, 10,5, 8,5, 7, 8,5 et 9,4 W/(m.K), respectivement. Ces références sont des données du fabricant ou un article citant les données du fabricant. Les autres valeurs ont été obtenues avec différentes méthodes: Yamane et al. [104] obtiennent une conductivité thermique de 5,9 W/(m.K) avec la méthode calorimétrique AC mentionnée précédemment. Kawabata et al. [64] ont déduit la conductivité thermique des fibres de carbone T300 de la caractérisation d'un matériau composite avec la technique de la plaque chaude gardée, connaissant les propriétés thermiques de la matrice, conduisant à une valeur de 6,72 W/(m.K) tandis que Wu et al. [51] utilisent une valeur de conductivité thermique de 7,9 W/(m.K) obtenue avec la méthode flash. Villière et al. [119] considèrent une valeur moyenne entre plusieurs valeurs trouvées dans la littérature et annoncent ainsi une conductivité thermique de 8,8 W/(m.K). Newcomb et al. [101] obtiennent 13,6 W/(m.K) avec la méthode DC

Thermal Bridge et enfin Mishra et al. [99] mesurent $10 \text{ W}/(\text{m.K})$ avec la méthode 3ω . Les conductivités thermiques obtenues expérimentalement avec le nouveau dispositif sont comprises entre $8,4 \text{ W}/(\text{m.K})$ et $8,7 \text{ W}/(\text{m.K})$ et sont en très bon accord avec la valeur moyenne des conductivités thermiques disponibles dans la littérature (valeur moyenne de $8,69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ce qui valide l'utilisation de ce nouveau dispositif de mesure de la conductivité thermique longitudinale effective de torons de fibres conductrices. La valeur moyenne n'est certes pas un très bon estimateur mais compte tenu de la dispersion des résultats, y compris entre les différents constructeurs [113,114] il est difficile de trouver une référence.

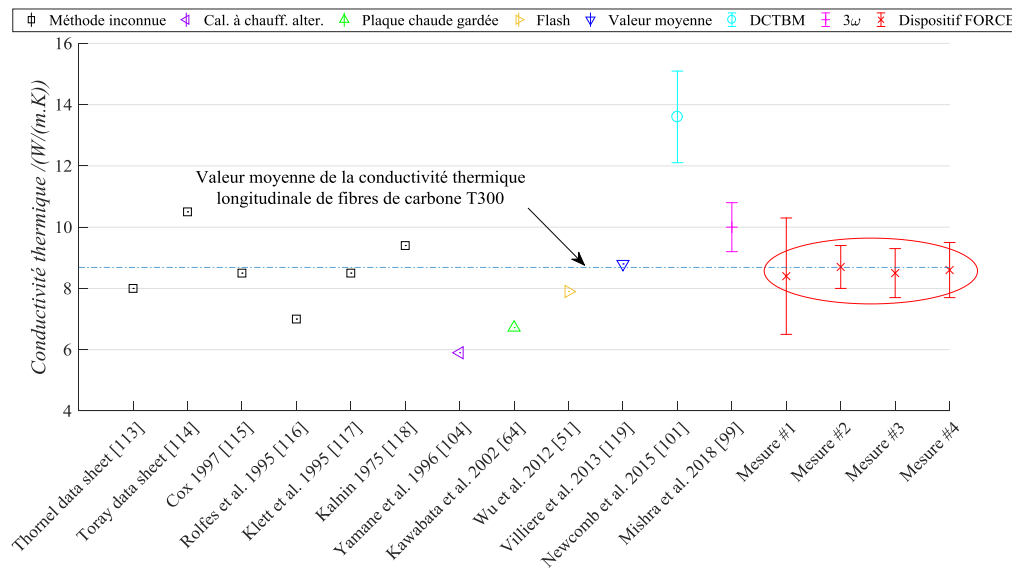


Figure 4-6 : Conductivité thermique longitudinale des fibres de carbone T300 : état de l'art et mesures.

4.4 Mesure de la conductivité thermique longitudinale des torons partiellement carbonisés

Le dispositif FORCE de mesure de conductivité thermique longitudinale étant validé expérimentalement sur l'ensemble de la gamme de conductivité thermique recherchée et sur les échantillons fibreux, des mesures sont réalisées sur des torons de fibres de viscose et sur des torons de fibres de viscoses traités thermiquement à 300°C, 550°C et 1150°C. Trois mesures ont été réalisées pour chaque toron. Compte tenu de la forte résistance thermique des échantillons due à leur rapport longueur sur section très élevé, le temps de mise en régime peut atteindre plusieurs heures. Le calcul de la constante de temps de l'échantillon, donnée par l'équation (4.18), permet d'estimer ce temps de mise en régime :

$$\tau = RC = \frac{L}{\lambda A} \times m_{ech} * c_p \quad (4.18)$$

La constante de temps est indépendante du nombre de torons et de fibres dans l'échantillon. En effet, la masse et la section de l'échantillon sont tous les deux proportionnels au nombre de torons dans l'échantillon, le rapport des deux annule donc cette dépendance. A partir des propriétés du toron déterminées au cours de la carbonisation dans le chapitre précédent, la constante de temps est calculée pour chacun des échantillons. On obtient une constante de temps comprise entre 3.7h et 16.7h. On estime que le régime permanent est atteint au bout de 5τ , ainsi, certaines mesures peuvent nécessiter plusieurs jours.

Dans chacun des cas, la longueur de l'échantillon, le nombre de fibres constituant l'échantillon, la constante de temps de l'échantillon, la différence de température appliquée, la puissance électrique dissipée et la conductivité thermique obtenue sont présentés dans le Tableau 4-4.

La conductivité thermique moyenne pour chaque toron est représentée en fonction de la température de traitement thermique sur la Figure 4-7. Ces résultats seront utilisés pour modéliser numériquement le procédé de carbonisation dans le chapitre suivant.

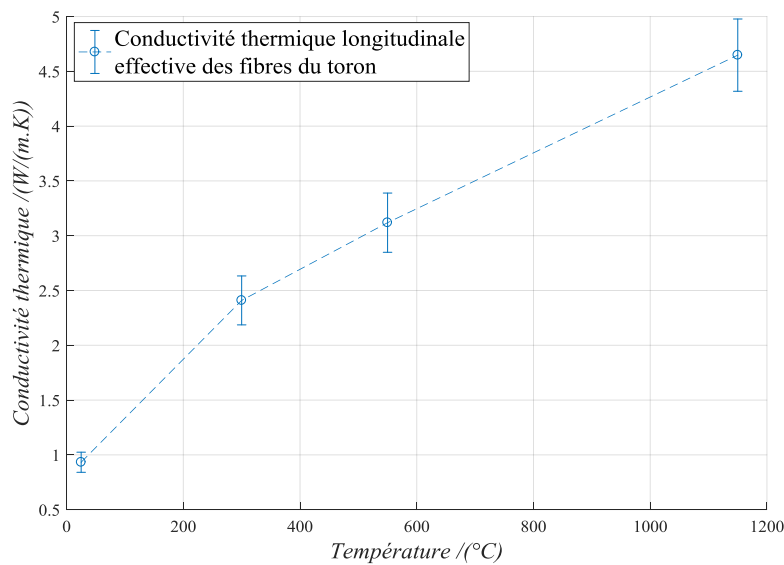


Figure 4-7 : Conductivité thermique longitudinale effective des torons de viscose non traités et partiellement carbonisés.

On peut noter que la conductivité thermique longitudinale augmente au cours du cycle de carbonisation et de façon presque linéaire entre 300°C et 1150°C. L'augmentation de la conductivité thermique avec la température de traitement thermique est à rapprocher de l'augmentation de la densité et de la cristallisation du carbone au cours de l'avancement de la carbonisation. La valeur moyenne de la conductivité thermique longitudinale du toron de viscose est évaluée à $1,02 \pm 0,09 \text{ W/(m.K)}$ ce qui est en bon accord avec la valeur par Kawabata et al. [64] qui pour rappel obtiennent $1,077 \text{ W/(m.K)}$. La conductivité thermique longitudinale moyenne du toron traité à 1150°C est évaluée à $4,65 \text{ W/(m.K)}$ ce qui peut paraître éloigné de la mesure réalisée par Pradere et al [66] sur des fibres de carbone ex-cellulose traitées à 1500K (soit environ 1200°C) qui ont obtenu une conductivité thermique de $15,4 \text{ W/(m.K)}$. Rappelons que les auteurs ont réalisé la mesure à 1500K et que la conductivité thermique augmente avec la température. La conductivité thermique longitudinale effective du toron en fonction de la température de mesure sera abordée plus en détail dans le chapitre suivant. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les propriétés des fibres de carbone dépendent aussi bien du précurseur utilisé que des paramètres du cycle de carbonisation, il n'est donc pas attendu que les fibres de carbone ex-viscose réalisées dans le cadre du projet Force aient les mêmes propriétés que d'autres fibres de carbone ex-rayonne. Enfin Pradere et al. ont mesuré la conductivité thermique longitudinale d'une fibre de quelques micromètres de diamètre qui peut différer de celle du toron comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre.

Tableau 4-4 : Résultats des mesures de conductivité thermique longitudinale effectives de toron de viscosse et de torons partiellement carbonisés

	Viscosse			FC300C		
Longueur /(mm)	200	200	200	200	200	200
Nbre de fibres	22 × 1k	58 × 1k	58 × 1k	11 × 1k	24 × 1k	35 × 1k
τ /(h)		16,7			3,7	
ΔT /(K)	8,65	30,01	29,93	20,20	29,05	30,14
P_{elec} /(mW)	0,133	1,08	1,16	0,186	0,596	0,892
λ_{exp} /(W/(m.K))	1,08 ± 0,09	0,96 ± 0,08	1,03 ± 0,09	2,40 ± 0,21	2,44 ± 0,22	2,42 ± 0,22
	FC550C			FC1200C		
Longueur /(mm)	150	150	150	150	150	150
Nbre de fibres	11 × 12k	11 × 12k	10 × 12k	10 × 12k	10 × 12k	12 × 12k
τ /(h)		6,1			5,5	
ΔT /(K)	29,83	29,82	10,13	30,05	15,02	29,87
P_{elec} /(mW)	1,93	1,92	0,612	1,34	0,681	1,64
λ_{exp} /(W/(m.K))	3,09 ± 0,26	3,07 ± 0,26	3,17 ± 0,27	4,60 ± 0,31	4,66 ± 0,32	4,70 ± 0,33

Les conductivités thermiques obtenues présentent des incertitudes comprises entre 7 et 10%. Ces incertitudes sont essentiellement dues aux incertitudes sur les mesures de diamètre des fibres. En effet, la section de chaque échantillon est déterminée connaissant le nombre de fibres par échantillon, soit le produit du nombre de fibres par toron et du nombre de torons, et les mesures des diamètres des fibres du toron abordées dans la section 3.3.2 du chapitre précédent. Pour diminuer l'incertitude de la mesure, il conviendrait donc de déterminer la section des échantillons avec plus de précision. A titre d'exemple, le MEB peut être utilisé. Une autre solution consisterait à calculer le rapport de la masse linéique et de la masse volumique du toron donné par l'équation (4.19), ce qui nécessite de mesurer la masse volumique avec précision, par pycnométrie hélium par exemple. Faute de temps, nous n'avons pas pu réaliser cette mesure.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\frac{m}{L}}{\frac{m}{L \times A}} = A \quad (4.19)$$

4.5 Conclusion partielle

Un dispositif de mesure de la conductivité thermique longitudinale de toron de fibre, le dispositif FORCE, inspiré de la méthode de la plaque chauffe gardée, a été développé et modélisé par éléments finis pour estimer les pertes de chaleur par rayonnement.

Le modèle numérique a montré que les pertes de chaleur radiatives sont minimisées si la différence de température appliquée à l'échantillon est centrée sur la température de la paroi de la chambre à vide.

Des mesures expérimentales ont été réalisées sur trois échantillons monolithiques de matériaux standards connus représentatifs de la plage de mesure de l'appareil : un échantillon de PMMA de faible conductivité thermique, un échantillon d'aluminium de haute conductivité thermique et un échantillon d'acier inoxydable de conductivité thermique intermédiaire. Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées dans la littérature.

Des mesures ont ensuite été effectuées sur des échantillons de fibres. Les échantillons sont constitués de torons de fibres de carbone commerciales T300. Les résultats obtenus sont à nouveau comparés à la littérature et montrent un très bon accord. Le nouveau dispositif FORCE est par conséquent validé sur toute la plage de mesure requise, de $0,01 W/(m.K)$ à $100 W/(m.K)$ pour la mesure de conductivité thermique longitudinale des fibres.

Le dispositif FORCE a ensuite été utilisé pour mesurer la conductivité thermique longitudinale effective des fibres du toron de viscose non traité et traité thermiquement à différentes température avec une incertitude de 7% à 10% . Cette incertitude est principalement due au manque de précision sur la mesure du diamètre des fibres et donc indépendante du dispositif en lui-même. Des solutions pour mesurer le diamètre des fibres avec plus de précision ont été proposées. On remarque que l'évolution de la conductivité suit l'avancement de la carbonisation en relation avec la densité.

Ces résultats seront utilisés dans le chapitre suivant consacré à la modélisation numérique du four puisqu'à présent toutes les propriétés thermiques du toron, et leurs évolutions au cours de la carbonisation, nécessaires sont connues.

Modélisation numérique du four de carbonisation statique

Table des matières du chapitre

5.1 Introduction du four de carbonisation statique.....	105
5.2 Mesure du profil de vitesse du gaz à l'entrée du four	107
5.2.1 Principe de la mesure	107
5.2.2 Dispositif expérimental et mode opératoire	110
5.2.3 Résultats	112
5.3 Mesure de la température dans le four	117
5.3.1 Température mesurée par la canne	117
5.3.2 Exploitation des mesures.....	122
5.4 Propriétés effectives du toron.....	124
5.4.1 Modélisation du toron	125
5.4.2 Conductivité thermique longitudinale	126
5.4.3 Masse volumique.....	131
5.4.4 Capacité thermique et sources de chaleur	131
5.4.5 Propriétés radiatives	132
5.5 Propriétés des autres matériaux	135
5.5.1 Propriétés du tube de travail.....	135
5.5.2 Propriétés de l'azote	137
5.5.3 Propriétés du toron de fibre de carbone T300	138
5.6 Modèle numérique de la carbonisation d'un précurseur cellulosique dans un four tubulaire vertical statique.....	140
5.6.1 Modèle dynamique.....	141
5.6.2 Modèle thermique	142
5.6.3 Maillage.....	145

5.6.4 Couplage des modèles dynamique et thermique.....	145
5.7 Conclusion partielle	150

Ce chapitre est consacré à l'élaboration du modèle numérique du procédé de carbonisation dans un four tubulaire vertical statique. Ainsi, le four statique utilisé pour carboniser les torons de viscoses à l'échelle du laboratoire est tout d'abord présenté. Les sections 5.2 et 5.3 sont consacrées aux mesures réalisées dans le four statique utilisées comme conditions aux limites soit respectivement les mesures de vitesse du gaz à l'entrée du four par PIV et les mesures de températures réalisées à l'intérieure du four à l'aide d'une canne en alumine munie d'un thermocouple. La section 5.4 détaille l'ensemble des propriétés thermiques du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation à partir des mesures réalisées dans les chapitres précédents et des propriétés du gaz interstitiel, l'azote. Les propriétés des autres matériaux utilisés dans le modèle numérique et leurs évolutions en fonction de la température sont présentées dans la section suivante. Enfin la dernière partie présente le modèle numérique comprenant les équations résolues, les conditions aux limites appliquées et les hypothèses restrictives choisies.

5.1 Introduction du four de carbonisation statique

Dans le cadre de ces travaux, les torons de fibres de viscose sont carbonisés non pas dans une ligne de carbonisation industrielle mais dans un four de carbonisation de laboratoire dit « statique ». Le terme « statique » vient en opposition au « défilement » des fibres dans le procédé industriel. Le toron étant immobile par définition, le changement de température vue par le toron n'est pas dû à son déplacement mais au changement de la température du four. Le four statique présente l'avantage de pouvoir être instrumenté plus facilement et d'offrir un contrôle fin des paramètres du procédé (température du four, vitesse de chauffe, tension mécanique, pression et débit de l'azote) permettant ainsi une analyse plus fine des transferts de chaleur au cours du procédé.

Le toron de viscose haute ténacité est traité thermiquement dans un four statique tubulaire vertical à haute température Nabertherm® RHTV 120-600/16 installé dans les locaux de CANOE à Pessac, représenté sur la Figure 5-1 et dont les spécificités techniques sont présentées dans le Tableau 5-1.



Figure 5-1 : Four de carbonisation statique Nabertherm RHTV 120-600/16.

Le protocole de carbonisation utilisé, mis au point par CANOE est le suivant : un toron de viscose de 20 cm est attaché à chacune de ses extrémités à un toron de fibres de carbone T300. Le tout est maintenu tendu au centre du tube de travail et attaché à un enrouleur motorisé permettant l'asservissement de la tension mécanique du toron au cours du procédé, de sorte que le toron de viscose soit dans la zone à température constante. Un flux de diazote ascendant s'écoule dans le tube de travail pour assurer un environnement inerte autour du toron et pour évacuer les produits volatils issus de la transformation. Le diazote pénètre dans le tube de travail par son extrémité inférieure à une pression de 1,1 bar et à un débit volumique $Q_0 = 130L_N/h$ (soit un débit massique

$\dot{m}_0 = 163 \text{ g/h}$). Le moteur et le système d'injection du gaz sont représentés sur la Figure 5-2.



Figure 5-2: Moteur et système d'injection du gaz dans le four statique de carbonisation.

Tableau 5-1 : Spécifications techniques RHTV 120-600/16 et du tube de travail.

Four RHTV 120-600/16	
Dimensions extérieures (sans tube de travail) (LxPxH)	570 x 650 x 960 mm
Diamètre extérieur maximal du tube	120 mm
Longueur de tube chauffé	600 mm
Longueur de tube à température constante ($\Delta T < 10K$)	170 mm
Puissance nominale	19,0 kW
Poids	110 kg
Tension d'alimentation	400 V
Température maximale	1600 °C
Température maximale dans le tube de travail	1550 °C
Tube de travail	
Matériau	Alumine C799
Diamètre extérieur	50 mm
Diamètre intérieur	40 mm
Longueur	1440 mm
Vitesse de chauffe maximale	300 K/h

5.2 Mesure du profil de vitesse du gaz à l'entrée du four

Compte tenu de la géométrie complexe du système d'injection de l'azote dans le four comme illustrée sur la Figure 5-2, nous avons décidé de mesurer le profil de vitesse de l'azote en aval du système d'injection. Les mesures de vitesse sont réalisées par PIV au LTeN en collaboration avec Stéphane Roux, expert dans le domaine. Les résultats obtenus seront utilisés comme condition d'entrée de l'écoulement dans le modèle numérique présenté ultérieurement dans la section 5.6.

5.2.1 Principe de la mesure

La PIV (Particle Image Velocimetry) consiste à déterminer la vitesse d'un écoulement en mesurant la vitesse de particules en suspension dans celui-ci, comme illustré sur la Figure 5-3. Une description quasi-exhaustive de la technique peut être trouvée dans Raffel et al. [120]. L'écoulement estensemencé de particules diffusant la lumière, de taille suffisamment petite pour ne pas perturber l'écoulement et suffisamment grande pour diffuser la lumière et être vues par la caméra. Un système optique constitué d'un laser à double pulse et de lentilles est utilisé pour créer un plan laser pulsé. Ce plan laser éclaire l'écoulement et les particules en suspension en deux instants successifs séparés d'un intervalle de temps Δt . Une caméra digitale synchronisée avec le laser permet de photographier les particules ainsi éclairées en ces deux instants. Chaque image est divisée en fenêtres d'interrogation, dans lesquelles on détermine le déplacement des particules $\Delta \vec{d}$ entre les deux instants. La vitesse $\vec{v}$ des particules est alors donnée par la relation (5.1) :

$$\vec{v} = \frac{\Delta \vec{d}}{\Delta t} \quad (5.1)$$

La mesure par PIV peut être divisée en quatre étapes :

- Ensemencer l'écoulement
- Créer un plan laser
- Photographier les particules
- Analyser les images obtenues pour déterminer le déplacement et la vitesse des particules.

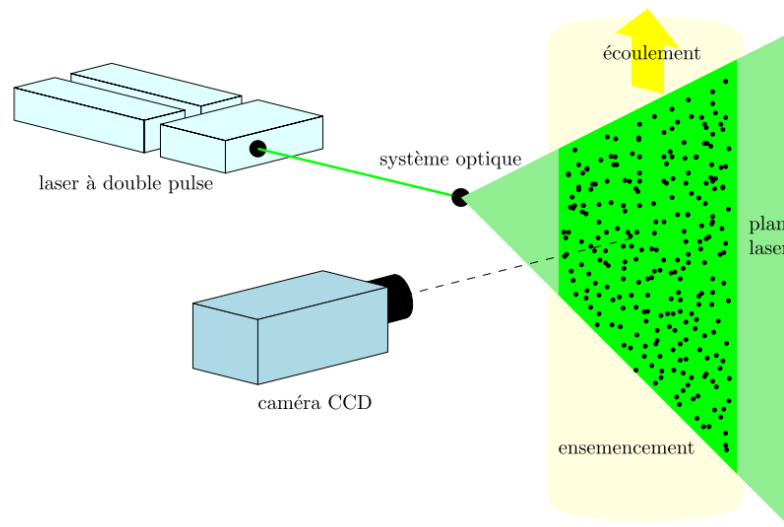


Figure 5-3 : Principe de mesure par PIV. Issu de [121]

Ensemencement

On ne mesure pas directement la vitesse de l'écoulement mais la vitesse des particules en suspension dans l'écoulement. Le choix des particules repose sur deux critères principaux :

- Ne pas perturber l'écoulement : les particules doivent être aussi petites que possible et de densité proche de celle du fluide pour suivre l'écoulement sans le perturber.
- Diffuser la lumière : les particules doivent être de bons diffuseurs de lumière à 90° , suffisamment grosses et en concentration suffisante pour pouvoir diffuser assez de lumière pour réaliser la mesure. L'ensemencement doit être réparti de façon homogène dans l'écoulement afin d'obtenir une information de vitesse sur tout le domaine mesuré (Keane et Adrian [122])

Laser

Comme illustrée sur la Figure 5-3, la direction d'observation est perpendiculaire à la direction du laser et selon la théorie de Mie, la diffusion de lumière à 90° est très faible pour la plupart des particules. La puissance du laser nécessaire pour réaliser de telles mesures implique l'utilisation de laser de classe 4 dont l'utilisation requière de grandes précautions (utilisation de lunettes de protection adaptées à la longueur d'onde du laser, écran).

Acquisition des images

Une caméra CCD (Charged-Coupled Device) permet l'acquisition des images. Différents paramètres sont à régler avec soin pour obtenir des images de qualité : le temps d'exposition τ , l'intervalle de temps entre les deux pulses laser Δt , le temps entre deux paires d'images T comme illustré sur la Figure 5-4 et enfin le nombre de paires d'images acquises (N).

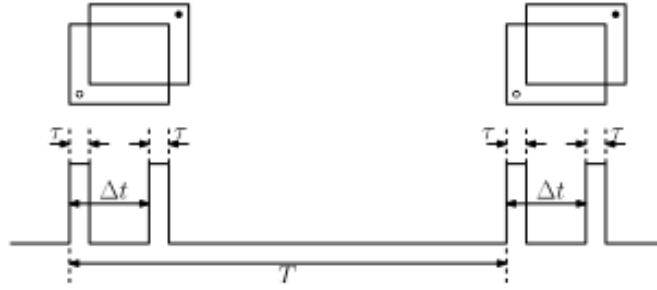


Figure 5-4 : Acquisition des images. Issu de [121]

Analyse des images

Avant de procéder à l'analyse des images pour déterminer le déplacement des particules dans le plan de mesure, une image de fond est soustraite à chaque image afin d'éliminer les reflets et autres artefacts de mesures. Cette image de fond est obtenue à partir des images acquises et représente la partie commune à toutes les images.

Après traitement, les images sont analysées en utilisant la méthode d'intercorrélation. Le principe de cette méthode est présenté à la Figure 5-5. Les deux images prises aux instants t et $t + \Delta t$ sont divisées en fenêtres d'interrogation dont les dimensions dépendent de l'écoulement étudié. Dans chaque fenêtre d'interrogation, des algorithmes dressent une cartographie de l'intensité lumineuse, une particule est repérée par un pic d'intensité. Le déplacement $\Delta \vec{d}$ est obtenu par la différence de position du pic principal d'intensité entre les deux fenêtres. Connaissant l'intervalle de temps Δt séparant les deux fenêtres, le vecteur vitesse est alors calculé.

Le calcul de la vitesse étant effectué au sein de chaque fenêtre, les particules ne doivent donc pas sortir de la fenêtre entre les deux images. La taille des fenêtres L_{int} , en pixels, est calculée en fonction de la vitesse maximale mesurable par l'équation (5.2)

$$\|\vec{v}\|_{max} \leq \alpha M \frac{L_{int}}{\Delta t} \quad (5.2)$$

Où $\alpha = 0.25$ et M est le coefficient de calibration transformant les pixels en mètres, obtenu par calibration du système d'acquisition. Connaissant la vitesse débitante de l'écoulement, il est aisé de déterminer la taille des fenêtres pour un intervalle Δt défini préalablement.

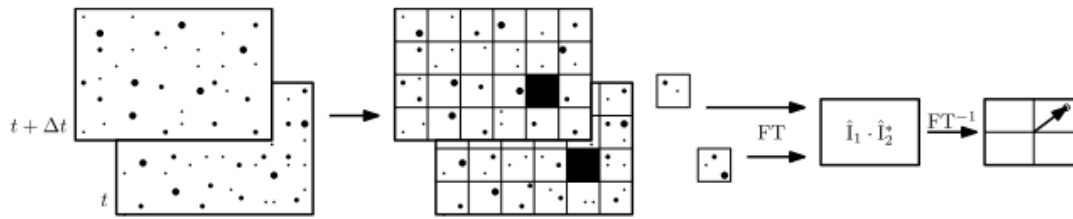


Figure 5-5 : Principe du calcul par intercorrélation [120].

5.2.2 Dispositif expérimental et mode opératoire

Le système d'injection photographié sur la Figure 5-2 est utilisé. Le tube de travail en alumine est remplacé par un tube de même dimension en PMMA choisi pour être transparent dans le visible. L'ensemencement est réalisé par une machine à fumée utilisant un mélange eau/glycol. Le diamètre moyen des particule est de $1\mu m$. La fumée produite est injectée dans un volume tampon avant d'être injectée dans l'écoulement par effet venturi. Idéalement l'injection de fumée aurait dû avoir lieu en amont du débitmètre mais les pertes de charges induites par celui-ci empêchent l'utilisation de l'effet venturi. L'azote est remplacé ici par de l'air comprimé. Le circuit est schématisé sur la Figure 5-6 tandis qu'une photo du dispositif est représenté sur la Figure 5-7.

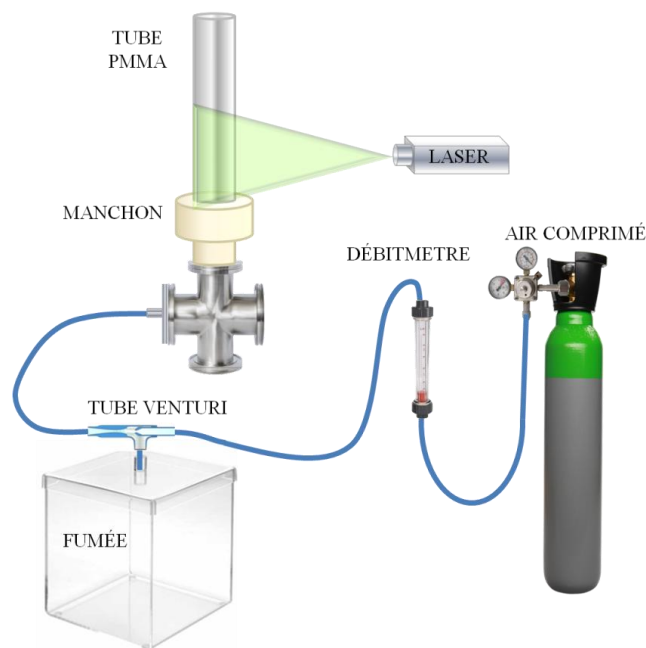


Figure 5-6 : Schéma du dispositif expérimental.

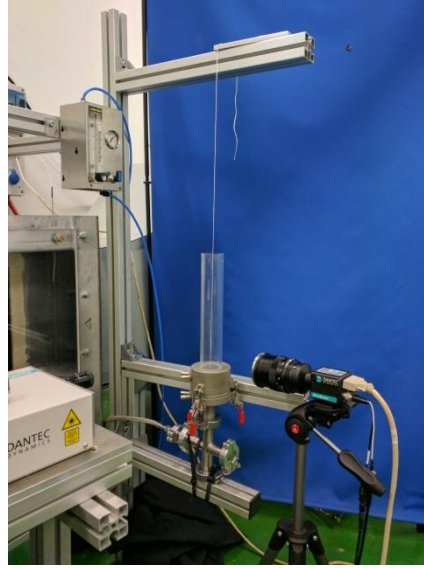


Figure 5-7 : Photo du dispositif expérimental de PIV (plan P2).

Les mesures sont réalisées dans deux plans perpendiculaires : le premier plan (P1) est perpendiculaire à l'injection d'air tandis que le second plan (P2) est dans l'axe d'injection comme illustré sur la Figure 5-8 :

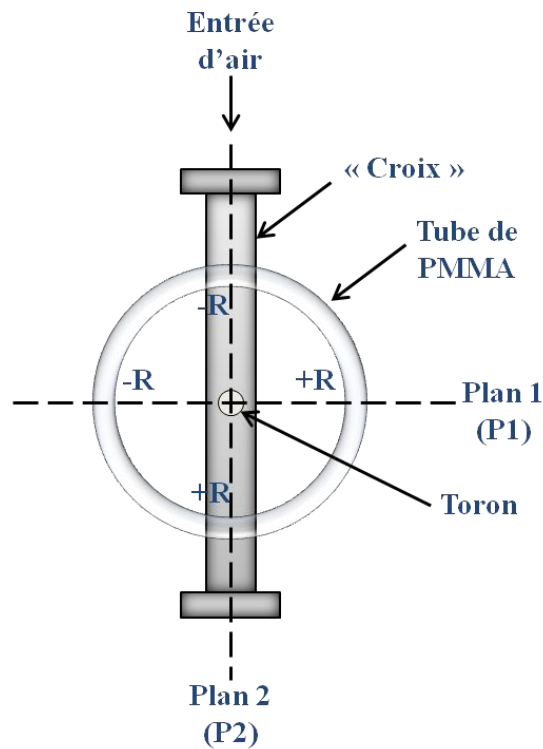


Figure 5-8: Prise de vue PIV (vue de dessus).

Pour chaque mesure, 1200 paires d'images sont acquises à raison de 4 paires d'images par seconde. L'intervalle de temps Δt entre deux images formant une paire est de 4 ms. La fenêtre de mesure est de dimension 40 mm par 40 mm (correspondant au diamètre intérieur du tube). La partie inférieure de la fenêtre coïncide avec l'extrémité du

manchon, correspondant à l'origine de l'axe z comme représenté sur la Figure 5-9 suivante :

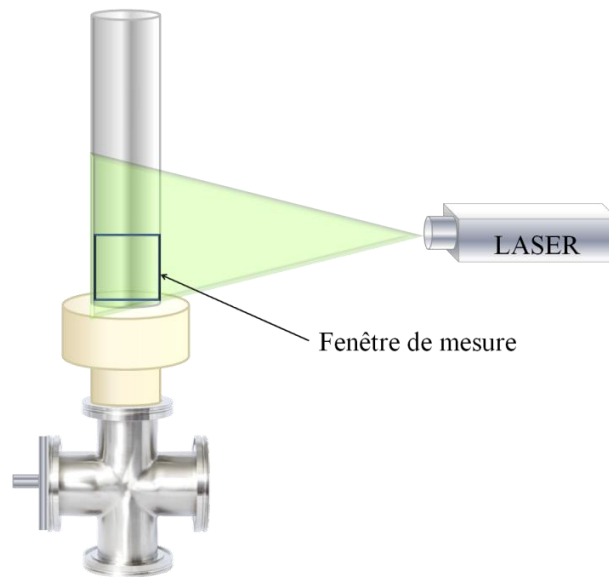


Figure 5-9: Fenêtre de mesure PIV.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par le logiciel DynamicStudio de Dantec. Les images obtenues sont préalablement traitées avant d'être utilisées pour le calcul du champ de vitesses : à chaque image est soustraite une image de fond moyen comme illustré sur la Figure 5-10 suivante :

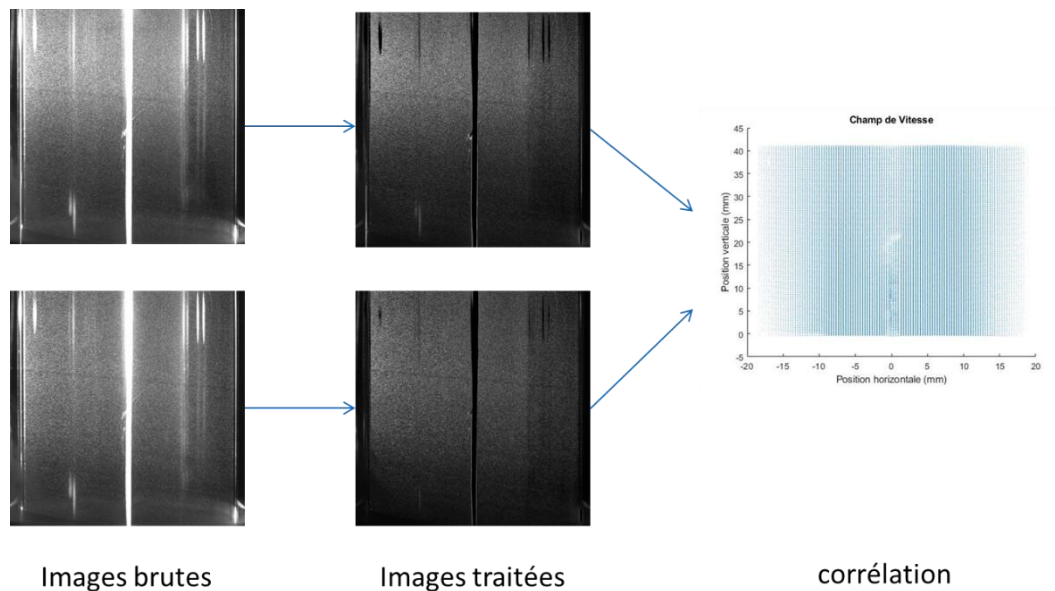


Figure 5-10 : Traitement d'images PIV

5.2.3 Résultats

Deux premières séries de mesures sont réalisées pour mettre en évidence l'influence de la présence du toron sur l'écoulement. Les conditions expérimentales sont identiques

dans les deux cas : la pression est réglée à $P = 1.1\text{bar}$ et le débit d'air à $Q_0 = 130\text{ L}_N/h$. La norme adimensionnée $V(r, z)/V_{deb}$ du champ de vitesses moyen obtenu dans chacun des cas est présentée sur la Figure 5-11 :

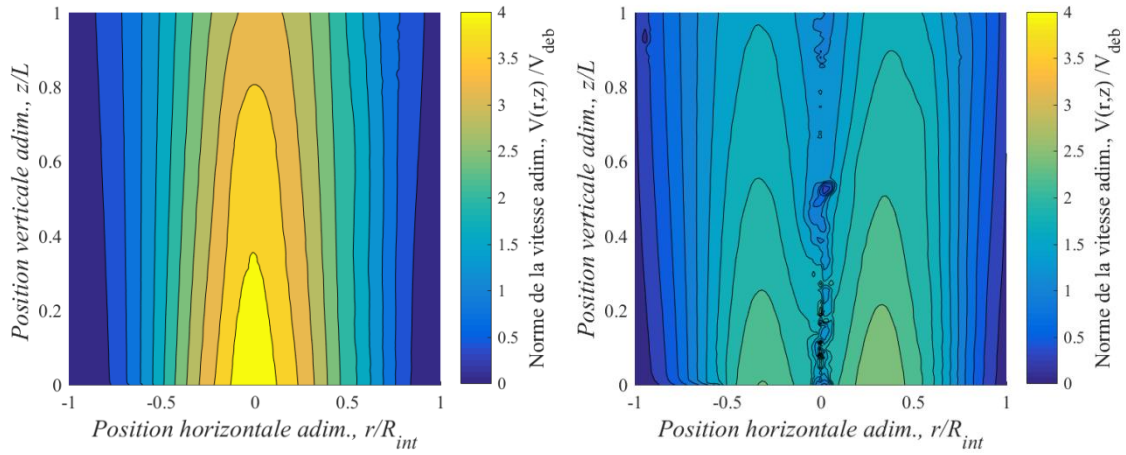


Figure 5-11: Influence du toron dans l'écoulement.

Où $L = 40\text{mm}$ est la largeur de la fenêtre de mesure, $R_{int} = 20\text{mm}$ est le rayon intérieur du tube et $V_{deb} = Q/A$ est la vitesse débitante de l'air avec A la section de passage de l'air.

Pour une meilleure lecture des résultats, les profils de vitesse à différentes hauteurs sont tracés dans chacun des cas sur la Figure 5-12 :

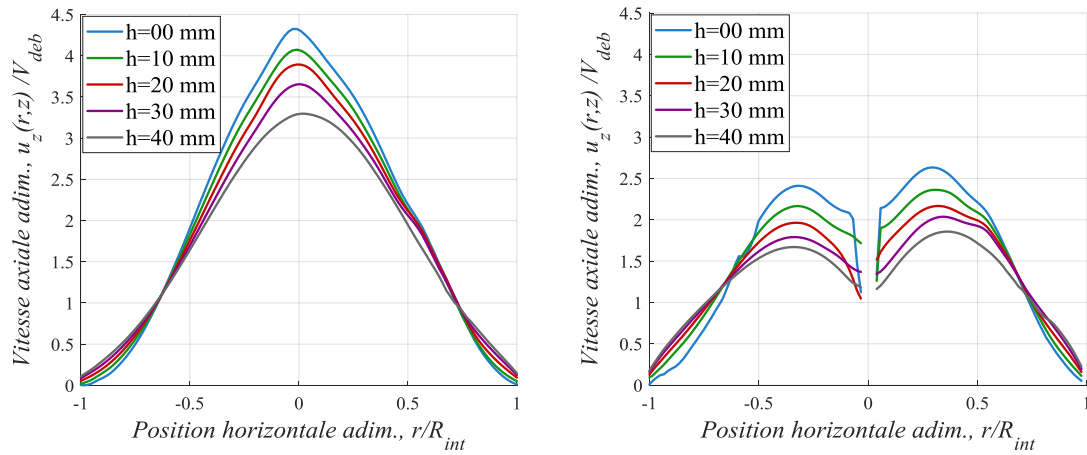


Figure 5-12 : Profil de vitesse axiale avec et sans toron.

On peut noter que la présence du toron modifie complètement l'écoulement. Dans le premier cas, l'écoulement est « pseudo-parabolique », caractéristique d'un écoulement non établi dans une conduite cylindrique avec une vitesse maximum d'environ $4,3 \times V_{deb}$. En revanche dans le second cas, l'écoulement est annulaire, comme l'indique la présence des deux lobes avec une vitesse maximale proche de $2,7 \times V_{deb}$. Dans le second

cas, l'écoulement n'est pas établi non plus puisque la vitesse axiale varie selon la hauteur considérée.

La modélisation du four sans le toron s'avère, d'après ces résultats, non pertinente. En effet l'objectif de la modélisation numérique du procédé est d'étudier les transferts de chaleur au cours de celui-ci. Les transferts de chaleur par convection étant directement liés au champ de vitesses de la phase gazeuse, l'étude doit être réalisée dans les conditions d'utilisation du four.

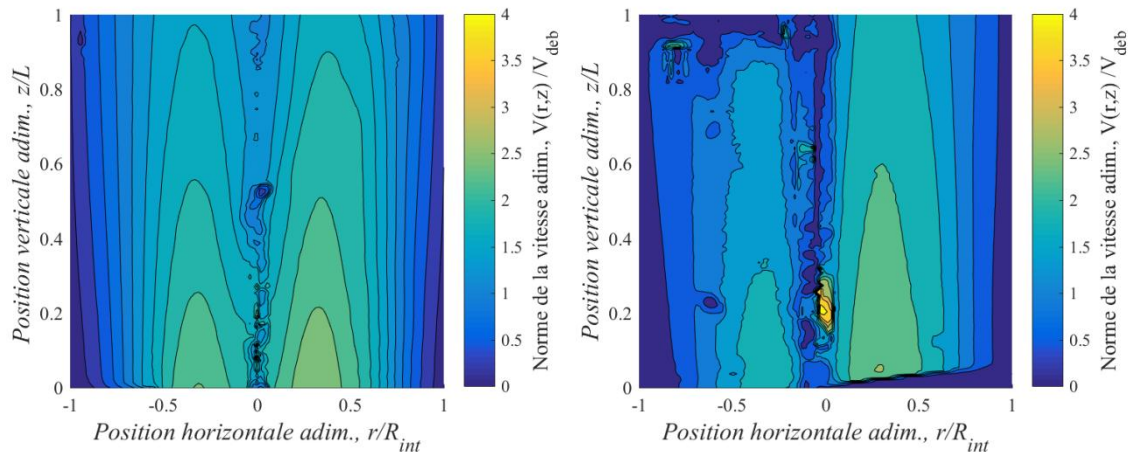


Figure 5-13 : Champs de vitesse dans les plans P1 (gauche) et P2 (droite).

Une troisième mesure a été réalisée avec le toron dans le plan perpendiculaire (P2) à celui présenté précédemment, toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Les champs de vitesses obtenus dans chacun des plans sont représentés sur la Figure 5-13 et les profils de vitesse obtenus dans chacun des plans à une même hauteur sont tracés sur la Figure 5-14. Si le champ de vitesses peut être considéré symétrique dans le plan P1, la situation est différente dans le plan P2 : les vitesses obtenues dans le plan P1 sont les plus proches tandis qu'un écart important sépare les vitesses obtenues dans le plan P2. Ces résultats s'expliquent par le fait que l'air est injecté latéralement. Le plan P1 est perpendiculaire à l'injection, ainsi celui-ci est un plan de symétrie du système. En revanche le plan P2 est dans l'axe de l'injection, la symétrie n'est plus valable. Le côté du plan P2 présentant les plus grandes vitesses est le côté le plus éloigné de l'injection. On peut alors interpréter cette dissymétrie par un déport du flux gazeux vers l'extérieur induit par l'injection latérale comme schématisé sur la Figure 5-15.

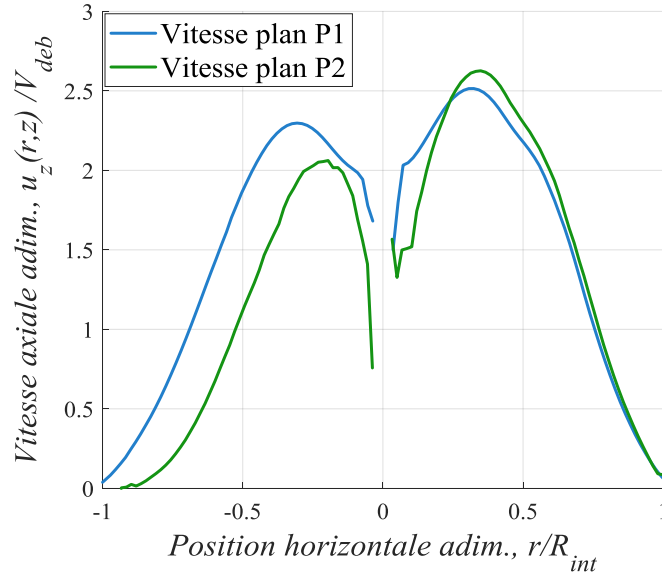


Figure 5-14 : profils de vitesse à $h = 4.5mm$

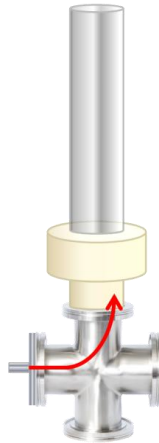


Figure 5-15 : Déport de l'écoulement de gaz.

Pour conserver la symétrie axiale du modèle numérique, l'écoulement sera considéré axisymétrique bien que des différences soient notables selon les directions étudiées, un modèle numérique en trois dimensions nécessiterait trop de ressources en calcul.

La vitesse axiale moyenne est calculée à partir des profils de vitesse obtenus dans les plans P1 et P2 à la hauteur $h = 4,5mm$. La vitesse axiale moyenne est ensuite interpolée en ajoutant une condition de vitesse nulle aux parois pour plus de sens physique. Les vitesses mesurées dans chaque demi-plan, la vitesse moyenne et la vitesse interpolée sont représentées sur la Figure 5-16.

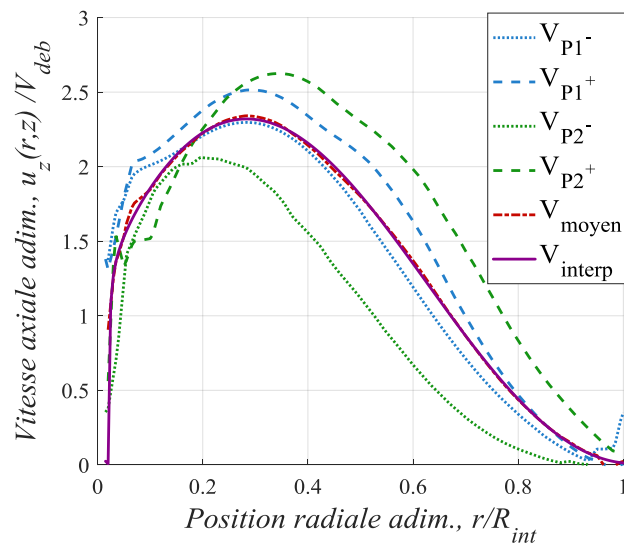


Figure 5-16 : Interpolation du profil de vitesse.

Le débit volumique correspondant au profil de vitesse interpolé obtenu est calculé selon l'équation (5.3) et comparé au débit volumique d'air imposé lors de la mesure :

$$Q = \int_{R_{ech}}^{R_{int}} \int_0^{2\pi} V_{interp}(r) r dr d\theta \quad (5.3)$$

On obtient un débit $Q = 140.5 L_N/h$, supérieur de 8% au débit imposé $Q_0 = 130 L_N/h$. Pour rappel, le débitmètre est situé en amont de l'injection de fumée dans le circuit, et ne comprend donc pas le débit de fumée, il est donc cohérent que le débit calculé soit légèrement supérieur au débit mesuré. Afin que le profil de vitesse de l'azote à l'entrée du four corresponde au débit imposé à l'injection en pratique, un facteur correctif est appliqué au champ de vitesses interpolé obtenu selon l'équation (5.4) :

$$u_{z_0}(r) = V_{interp}(r) * \frac{130}{140.5} \quad (5.4)$$

Les résultats de mesures étant cohérents, le profil de vitesse $u_{z_0}(r)$ est utilisé dans le modèle numérique comme condition d'entrée de l'écoulement.

5.3 Mesure de la température dans le four

Des mesures de température dans le four statique ont été réalisées au sein de la société CANOE par Robin Pellissard en utilisant une canne en alumine munie d'un thermocouple comme illustrée sur la Figure 5-17 :



Figure 5-17 : Extrémité de la canne (gauche) et coupe de la canne (droite).

Avant d'utiliser les résultats de cette mesure, il est judicieux d'étudier le comportement thermique de la canne dans le four pour déterminer la nature de la température mesurée par celle-ci.

5.3.1 Température mesurée par la canne

La canne de mesure est constituée d'un cylindre d'alumine de 7,4 mm de diamètre et de même longueur que le four. Le diamètre de la canne est noté D_c , son périmètre P_c , sa section A_c et sa surface S_c . Un thermocouple de type S mesure la température de l'extrémité de la canne. La canne est insérée dans le four par le haut et est descendue jusqu'à la hauteur souhaitée de sorte que la canne et le tube de travail soient concentriques. La longueur de la canne à l'intérieure du four L varie donc selon la position de la mesure. La température du tube de travail est considérée uniforme et constante à la température T_p . Le diamètre intérieur du tube de travail est noté D_p et sa surface S_p .

Le tube de travail est rempli d'azote à 1.1 bar mais contrairement au protocole de la carbonisation, il n'y a pas d'écoulement. On peut alors considérer le système comme une cavité annulaire fermée. L'azote étant transparent au rayonnement infrarouge, la canne est chauffée par le rayonnement thermique des parois du tube de travail et par convection thermique avec l'azote. L'objectif de cette étude est de déterminer dans quelles proportions les différents mécanismes de transfert de chaleur impactent la température mesurée par la canne. Le système ainsi décrit est illustré sur la Figure 5-18.

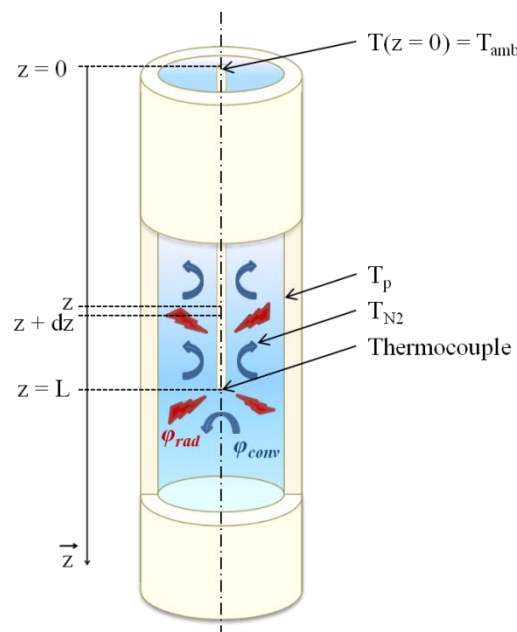


Figure 5-18 : Transferts de chaleur entre le four et la canne de mesure.

La canne de mesure est considérée thermiquement mince : la température de la canne est supposée varier seulement selon l'axe vertical. Cette hypothèse est valide lorsque le nombre de Biot, soit le rapport des résistances thermiques internes et externes est inférieur à 0.01. Ce calcul sera réalisé à posteriori pour valider l'hypothèse.

Le bilan de flux sur un élément de volume $dv_c = A_c dz$ de la canne est donné par l'équation (5.5) :

$$\lambda_c A_c \left. \frac{dT_c(z)}{dz} \right|_{z+dz} - \lambda_c A_c \left. \frac{dT_c(z)}{dz} \right|_z = d\phi_{conv} + d\phi_{rad} \quad (5.5)$$

Où $d\phi_{conv}$ et $d\phi_{rad}$ sont les flux de chaleur par convection et rayonnement à déterminer.

Flux de chaleur par convection

Le flux de chaleur par convection échangé entre un élément de surface $dS_c = P_c dz$ de la canne et l'azote environnant est donné par l'équation (5.6) :

$$d\phi_{conv} = h_{conv}(T_c(z) - T_{N_2})P_c dz \quad (5.6)$$

Avec h_{conv} le coefficient d'échange convectif calculé en utilisant la corrélation de convection naturelle interne pour une couche annulaire concentrique verticale [123]. Le calcul du nombre de Rayleigh (eq. (5.7)), basé sur la largeur de l'espace annulaire (eq. (5.8)), indique que l'azote est en régime conductif. Le nombre de Nusselt est alors donné dans ce cas par l'équation (5.9) et le coefficient d'échange est finalement donné par l'équation (5.10) :

$$Ra_\delta = \frac{g \beta \delta^3 |T_c - T_p|}{a \nu} \quad (5.7)$$

$$\delta = \frac{D_p - D_c}{2} \quad (5.8)$$

$$Nu = 0,595 \frac{Ra_\delta^{0,101} \times K^{0,505} \times Pr^{0,024}}{H^{+0,052}} \quad (5.9)$$

$$h_{conv} = \frac{Nu \lambda_{N_2}}{\delta} \quad (5.10)$$

Où β , a et ν sont le coefficient d'expansion thermique, la diffusivité thermique et la viscosité cinématique de l'azote, $Pr = \nu/a$ est le nombre de Prandtl, $K = D_p/D_c$ et $H^+ = L/\delta$. Les propriétés de l'azote sont évaluées à $T_{N_2} = \frac{T_c + T_p}{2}$.

Flux de chaleur par rayonnement

Le flux de chaleur par rayonnement net échangé entre un élément de surface dS_c de la canne à la température $T_c(z)$ et les parois du four à température T_p est donné par l'équation (5.11) :

$$d\phi_{rad} = \mathfrak{F}_{c \rightarrow p} \sigma (T_c^4(z) - T_p^4) dS_c \quad (5.11)$$

Avec $dS_c = P_c dz$ l'élément de surface de la canne, σ la constante de Stefan-Boltzmann et $\mathfrak{F}_{c \rightarrow p}$ le facteur de forme gris entre la canne et les parois du four défini par [72] selon l'expression (5.12) :

$$\mathfrak{F}_{c \rightarrow p} = \frac{1}{\frac{1}{F_{c \rightarrow p}} + \frac{1 - \epsilon_{al}(T_c)}{\epsilon_{al}(T_c)} + \frac{1 - \epsilon_{al}(T_p)}{\epsilon_{al}(T_p)} * \frac{S_c}{S_p}} \quad (5.12)$$

Où ϵ_{al} est l'émissivité de l'alumine en fonction de la température de la canne ou de la paroi [124] représentée sur la Figure 5-37 dans la section 5.6 suivante, et $F_{c \rightarrow p} = 1$ est le facteur de forme géométrique entre la canne et les parois du four.

La non-linéarité due au facteur en $T_c^4(z)$ rend la résolution analytique du bilan de flux très complexe. Le problème peut être linéarisé (équ. (5.13)) en introduisant un coefficient d'échange thermique par rayonnement h_{rad} défini par l'équation (5.14) :

$$d\phi_{rad} = h_{rad} (T_c - T_p) P_c dz \quad (5.13)$$

$$h_{rad} = \mathfrak{F}_{c \rightarrow p} \sigma (T_c^2(z) + T_p^2) (T_c(z) + T_p) \quad (5.14)$$

Résolution du bilan de flux de chaleur

Le bilan de flux (5.5) sur la canne devient donc l'équation (5.15) :

$$\lambda_c A_c \left[\frac{dT_c(z)}{dz} \Big|_{z+dz} - \frac{dT_c(z)}{dz} \Big|_z \right] = h_{conv}(T_c(z) - T_{N_2})P_c dz + h_{rad}(T_c(z) - T_p)P_c dz \quad (5.15)$$

En posant $h_e = h_{conv} + h_{rad}$ avec h_e le coefficient d'échange équivalent et $T_e = \frac{h_{conv}T_{N_2} + h_{rad}T_p}{h_e}$ la température extérieure équivalente, on obtient l'équation différentielle suivante (5.16) :

$$\frac{d^2 T_c(z)}{dz^2} = \frac{P_c h_e}{\lambda_c A_c} * (T_c(z) - T_e) \quad (5.16)$$

En réalisant le changement de variable $\theta(z) = T_c(z) - T_e$ et en posant $m^2 = \frac{P_c h_e}{\lambda_c A_c}$, il vient finalement l'équation (5.17):

$$\frac{d^2 \theta(z)}{dz^2} - m^2 \theta(z) = 0 \quad (5.17)$$

Qui admet pour solution l'équation (5.18) :

$$\theta(z) = A e^{-mz} + B e^{mz} \quad (5.18)$$

Où A et B sont des constantes à déterminer avec les conditions aux limites. La première est une condition aux limites de Dirichlet : l'extrémité supérieure du tube de travail étant refroidie à température ambiante, la température de la base de la canne est imposée, soit $T_c(0) = T_{amb}$. La seconde est une condition aux limites de Neumann : le flux de chaleur est imposé à l'extrémité de la canne, soit $-\lambda_c \frac{dT_c}{dz} \Big|_L = h_e (T_c(L) - T_e)$. On obtient alors les expressions (5.19) et (5.20) suivantes pour A et B :

$$A = (T_{amb} - T_e) - B \quad (5.19)$$

$$B = \frac{(\lambda_c \cdot m + h_e)(T_{amb} - T_e)e^{-mL}}{\lambda_c \cdot m (e^{-mL} + e^{mL}) + h_e (e^{-mL} - e^{mL})} \quad (5.20)$$

Les propriétés du fluide et les coefficients d'échanges étant dépendants de la température de la canne, le résultat final est obtenu par itération selon le diagramme représenté sur la Figure 5-19 suivante. Lorsque le critère de convergence est satisfait, le nombre de Biot est calculé pour valider l'hypothèse de la canne thermiquement mince selon l'équation (5.21) :

$$Bi = \frac{h_e L_c}{\lambda_c} \quad (5.21)$$

Avec h_e le coefficient d'échange, λ_c la conductivité thermique de la canne et $L_c = \frac{A_c}{P_c}$ la longueur caractéristique de la canne.

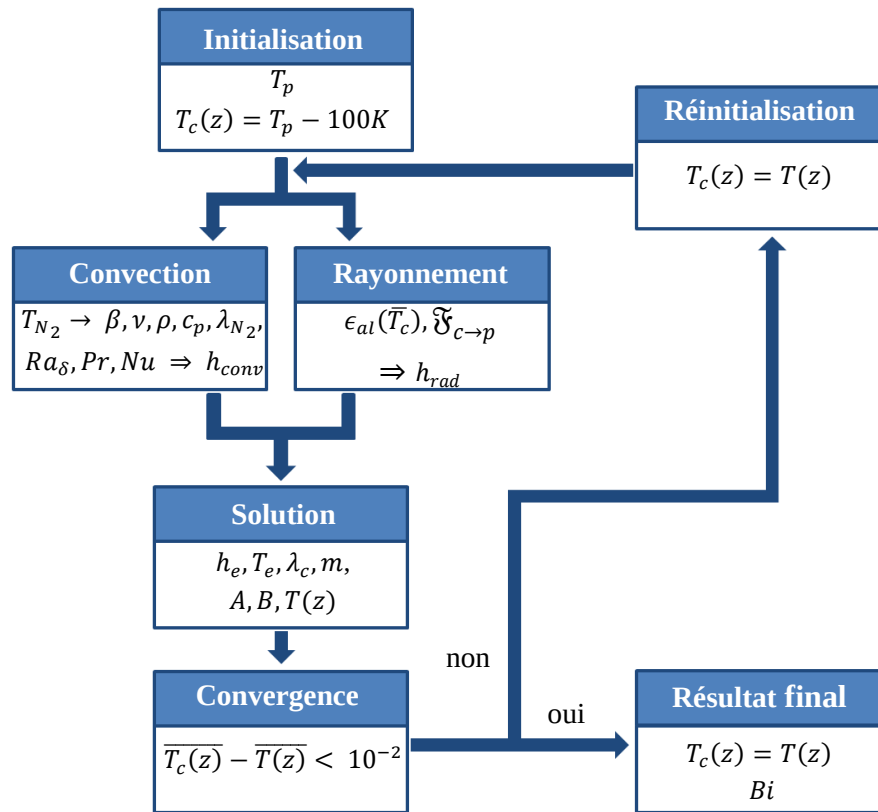


Figure 5-19 : Diagramme de calcul de la température de la canne par itération.

Le calcul est réalisé pour différentes températures de paroi comprises entre 100 °C et 1000 °C. Les valeurs moyennes du coefficient d'échange radiatif, de la température de l'azote, du coefficient d'échange convectif, la température d'échange équivalente et du coefficient d'échange équivalent, ainsi que la température à la position $z=L$ et le nombre de Biot sont reportés dans le tableau suivant pour chacune des températures de paroi.

On peut noter tout d'abord que l'hypothèse de la canne thermiquement mince reste valide jusqu'à 1000°C bien que le coefficient d'échange radiatif et ainsi le nombre de Biot augmentent considérablement avec la température de paroi. Il est également notable, contrairement au coefficient d'échange radiatif, que le coefficient d'échange convectif diminue lorsque la température de paroi augmente. Cette diminution s'explique par l'évolution de la contribution de chacun des modes de transferts de chaleur : lorsque la température de paroi augmente, le coefficient d'échange radiatif augmente, les transferts radiatifs deviennent de plus en plus prépondérants et la température de la canne se rapproche de la température de paroi. Le coefficient d'échange convectif étant fonction du nombre de Rayleigh et donc de la différence de température entre la canne et les parois du four, celui-ci diminue avec l'augmentation de la température. Enfin on peut noter que la température de la canne à $z=L$, soit la température mesurée par le thermocouple tend vers

la température de paroi en régime permanent. La canne mesure donc la température de paroi du four en vis-à-vis.

Tableau 5-2 : résultats du calcul de la température mesurée par le thermocouple de la canne. Les températures sont en (°C) et les coefficients d'échange sont en (W/(m² . K)).

Rayonnement		Convection		Échange équivalent		Résultat	
T_p	h_{rad}	$\overline{T}_{N_2}$	h_{conv}	T_e	h_e	$T_c(L)$	Bi
100	8,34	94,08	4,13	97,56	12,47	99,86	0,000075
200	16,84	190,63	4,06	196,97	20,90	199,99	0,000178
300	29,93	289,43	3,79	297,32	33,72	300,00	0,000392
400	47,68	389,06	3,12	397,77	50,81	400,00	0,000764
500	70,96	489,00	2,65	498,17	73,61	500,00	0,001349
600	97,11	588,92	2,31	598,44	99,41	600,00	0,002125
700	130,55	688,97	2,03	698,69	132,58	700,00	0,003219
800	159,10	788,74	1,77	798,79	160,88	800,00	0,004366
900	199,53	888,74	1,59	898,94	201,13	900,00	0,006017
1000	244,44	988,71	1,45	999,06	245,90	1000,00	0,007953

5.3.2 Exploitation des mesures

Des mesures de températures sont réalisées avec la canne de mesures en différentes positions verticales pour différentes températures de consigne en régime permanent. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le Tableau 5-3. La position verticale est donnée par rapport à l'extrémité inférieure du tube de travail et correspond au repère utilisé dans le modèle numérique.

Tableau 5-3 : Mesures de température dans le four avec la canne sans écoulement d'azote.

Température de consigne / (°C)	Positions verticale / (mm)					
	513	613	713	813	913	1013
300	290	322	338	341	328	265
400	385	416	428	429	412	348
550	535	566	574	573	558	470
800	788	812	817	815	804	711
1200	1187	1200	1204	1202	1192	1122
1500	1484	1495	1498	1496	1487	1411

A partir de ces mesures, une fonction polynomiale de la position verticale z et de la température de consigne, donnée par le programme de carbonisation et notée ici T_{cons} , est recherchée pour modéliser l'évolution de la température de paroi en fonction de l'avancement du procédé. L'interpolation polynomiale est réalisée avec le module « curve fitting » du logiciel Matlab®. Différents ordres pour chacune des variables sont testés.

Finalement, la fonction polynomiale d'ordre 2 pour la température de consigne et d'ordre 4 pour la position verticale est retenue. Cette fonction est donnée par l'équation (5.22) dont les coefficients sont présentés dans le Tableau 5-4. Les mesures réalisées et la température de paroi obtenue avec ce modèle sont représentées sur la Figure 5-20. On peut noter que les mesures et le modèle sont en bon accord sur l'ensemble de la gamme de température et pour toutes les positions. L'expression obtenue est utilisée dans le modèle numérique présenté dans la section 5.6 comme condition de température des parois du four.

$$f(z, T_{cons}) = p_{00} + p_{10} \times z + p_{01} \times T_{cons} + p_{20} \times z^2 + p_{11} \times z \times T_{cons} + p_{02} \times T_{cons}^2 + p_{30} \times z^3 + p_{21} \times z^2 \times T_{cons} + p_{12} \times z \times T_{cons}^2 + p_{40} \times z^4 + p_{31} \times z^3 \times T_{cons} + p_{22} \times z^2 \times T_{cons}^2 \quad (5.22)$$

Tableau 5-4 : Coefficients de l'interpolation polynomiale de la température de paroi.

Coefficients (intervalle de confiance à 95%) :		
p_{00}	-3657	(-5097 ; -2217)
p_{10}	19,57	(11,75 ; 27,39)
p_{01}	1,423	(0,7192 ; 2,127)
p_{20}	-0,03946	(-0,05519 ; -0,02373)
p_{11}	-0,001526	(-0,00397 ; 0,0009187)
p_{02}	$6,976 \cdot 10^{-5}$	(-0,000214 ; 0,0003535)
p_{30}	$3,575 \cdot 10^{-5}$	($2,186 \cdot 10^{-5}$; $4,963 \cdot 10^{-5}$)
p_{21}	$1,969 \cdot 10^{-6}$	($-8,87 \cdot 10^{-7}$; $4,824 \cdot 10^{-6}$)
p_{12}	$-3,241 \cdot 10^{-7}$	($-1,095 \cdot 10^{-6}$; $4,464 \cdot 10^{-7}$)
p_{40}	$-1,218 \cdot 10^{-8}$	($-1,672 \cdot 10^{-8}$; $-7,642 \cdot 10^{-9}$)
p_{31}	$-1,04 \cdot 10^{-9}$	($-2,223 \cdot 10^{-9}$; $1,416 \cdot 10^{-10}$)
p_{22}	$3,292 \cdot 10^{-10}$	($-1,734 \cdot 10^{-10}$; $8,317 \cdot 10^{-10}$)

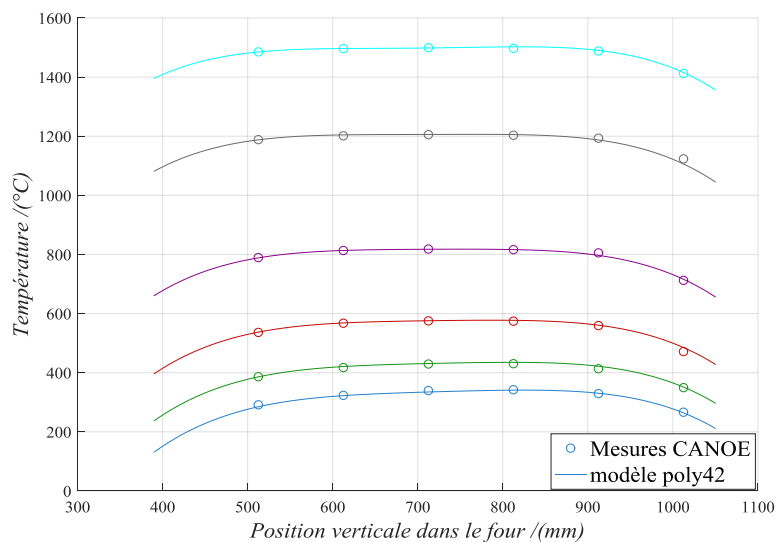


Figure 5-20 : Comparaison entre mesures expérimentales et modèle polynomial de la température de paroi en fonction de la position et de la température de consigne.

5.4 Propriétés effectives du toron

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 3 et 4, les propriétés du toron varient au cours de la carbonisation. Le profil de température présentant des paliers de températures parfois de plusieurs heures, décrire les propriétés en fonction de la température ne permet pas de prendre en compte les transformations du toron lors de ces paliers. Un avancement de la carbonisation est alors défini, comme suggéré dans la littérature, par la perte de masse du toron au cours du procédé mesurée par l'analyse ATG selon l'équation (5.23). L'avancement et le profil de température sont représentés en fonction du temps sur la Figure 5-21.

$$\alpha(t) = \frac{m_{i,ATG} - m_{ATG}(t)}{m_{i,ATG} - m_{f,ATG}} \quad (5.23)$$

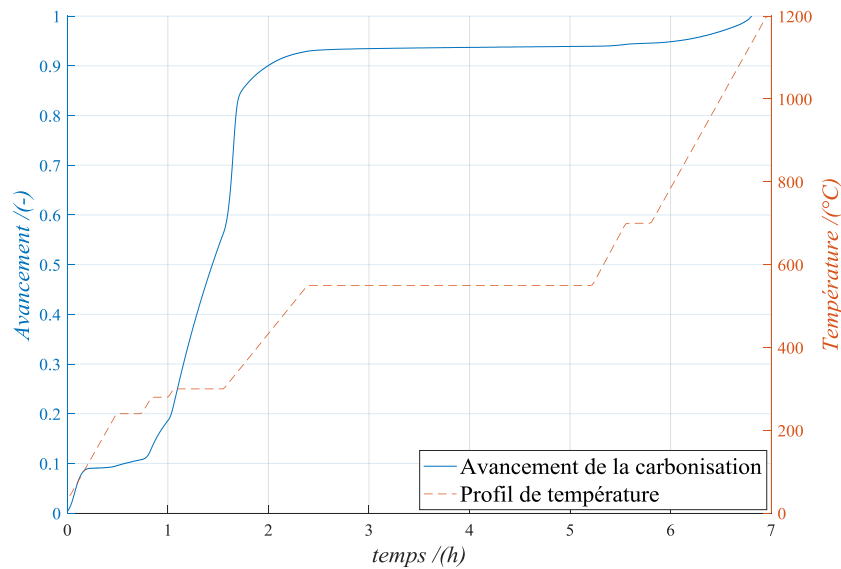


Figure 5-21 : Avancement de la carbonisation et profil de température en fonction du temps.

On peut observer que l'avancement atteint 90% en deux heures seulement et à une température d'environ 450°C. Les propriétés du toron dans le modèle numérique seront définies en fonction de cet avancement.

5.4.1 Modélisation du toron

Le toron traité thermiquement est constitué initialement de 1000 fibres de viscose d'une longueur initiale de 20cm et de gaz interstitiel. Le diamètre du toron est défini par la position des fibres dans le toron et est considéré constant au cours de la transformation soit 0,86 mm comme déterminé au chapitre 3. En revanche le taux volumique de fibre τ_{fibres} défini par l'équation (5.24) dans le toron évolue au cours de la carbonisation à mesure que le diamètre des fibres diminue. L'évolution du taux de fibres au cours de l'avancement de carbonisation est représentée sur la Figure 5-22.

$$\tau_{fibres}(\alpha) = \frac{S_{fibre}(\alpha) * L_{toron}}{S_{toron} * L_{toron}} \quad (5.24)$$

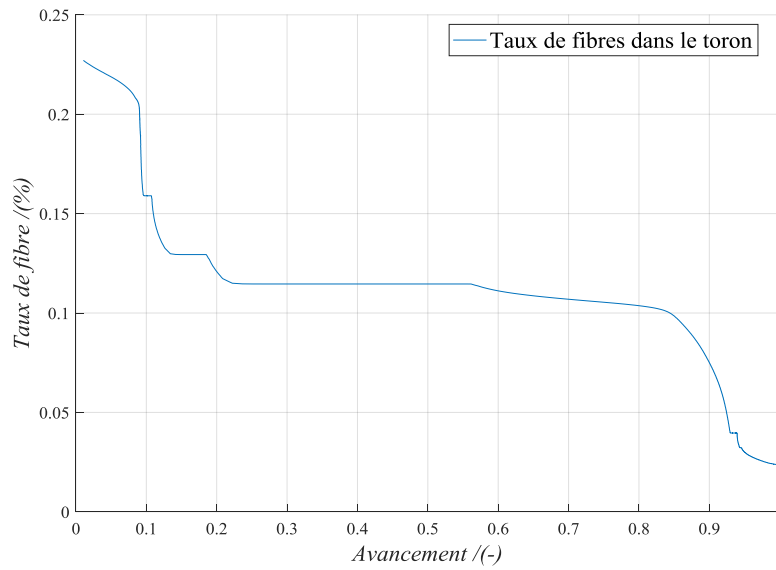


Figure 5-22 : Taux de fibres dans le toron en fonction de l'avancement de la carbonisation.

Les propriétés du toron sont donc définies en fonction des propriétés des fibres du toron et des propriétés du gaz interstitiel. Le gaz interstitiel est composé d'azote et des volatils produits au cours de la dégradation de la cellulose. La masse de volatils produits à l'instant t est définie par l'équation (5.25) suivante :

$$m_{volatils}(t) = m_{toron}(t = 0) - m_{toron}(t) \quad (5.25)$$

Où $m_{toron}(t = 0)$ est la masse initiale, calculée à partir de la longueur initiale de l'échantillon $L_{toron}(t = 0)$ et la masse linéique du toron μ_{toron} mesurée dans le chapitre 3, et $m_{toron}(t)$ est la masse du toron en fonction du temps dans le four de carbonisation pouvant être définie à partir de l'analyse ATG par la relation (5.26) :

$$\begin{aligned} m_{toron}(t) &= m_{toron}(t = 0) \times \frac{m_{ATG}(t)}{m_{i,ATG}} \\ &= L_{toron}(t = 0) \times \mu_{toron}(T = 25^\circ C) \times ATG(t) \end{aligned} \quad (5.26)$$

Où $ATG(t)$ désigne l'évolution de la masse en (%) au cours du temps mesurée par l'analyse ATG. En injectant l'équation (5.26) et l'équation (5.25), on obtient :

$$m_{volatils}(t) = L_{toron}(t = 0) \times \mu_{toron}(T = 25^\circ C) \times (1 - ATG(t)) \quad (5.27)$$

On peut alors définir un débit massique de volatils produits par la dérivée temporelle de l'équation (5.27) :

$$m_{volatils}(t) = L_{toron}(t = 0) \times \mu_{toron}(T = 25^\circ C) \times \frac{d(-ATG(t))}{dt} \quad (5.28)$$

Où $\frac{d(ATG(t))}{dt}$ est la vitesse de perte de masse. En se référant à la Figure 3-5 représentant l'évolution de la masse en fonction du temps, on peut noter que la perte de masse la plus importante se situe entre 40% et 25% de masse restante où le toron perd 15% de sa masse initiale en 3min30. On obtient ainsi un débit massique de volatils maximal de 9,23 g/h soit 5,7% du débit massique d'azote. Pour le calcul des propriétés thermiques du toron, on considérera donc que le gaz interstitiel est composé uniquement d'azote. Les propriétés de l'azote sont abordées dans la section 5.6 suivante.

5.4.2 Conductivité thermique longitudinale

La conductivité thermique effective longitudinale du toron peut être modélisée par une loi des mélanges entre la conductivité thermique des fibres du toron et le gaz interstitiel décrite par l'équation (5.29) comme nous l'avons vu au chapitre 3.

$$\lambda_{L,eff} = \tau_{fibres} \lambda_{L,fibres} + (1 - \tau_{fibres}) \lambda_{N_2} \quad (5.29)$$

En fonction de la température, on obtient l'expression (5.30) suivante :

$$\lambda_{L,eff,T_{carbo}}(T) = \tau_{fibres}(T_{carbo}) \times \lambda_{L,fibres,T_{carbo}}(T) + (1 - \tau_{fibres}(T_{carbo})) \times \lambda_{N_2}(T) \quad (5.30)$$

Où T désigne la température de mesure et T_{carbo} la température de carbonisation, telle que $T \leq T_{carbo}$. Au cours de la carbonisation, on a le cas particulier $T = T_{carbo}$. $\lambda_{N_2}(T)$ est la conductivité thermique de l'azote en fonction de la température. La conductivité thermique longitudinale des fibres du toron à 25°C $\lambda_{L,fibres,T_{carbo}}(T = 25^\circ C)$ a été mesurée dans le chapitre précédent pour différentes températures de carbonisation. L'effet de la transformation des fibres sur leur conductivité thermique a donc été quantifié. En revanche l'effet de la température sur la conductivité thermique du toron traité à une température T_{carbo} donnée n'a pas encore été étudié.

Ne pouvant réaliser des mesures à haute température sur notre dispositif expérimental, nous nous basons sur l'étude réalisée par Rhim et al. [49] sur des disques de cellulose microcristalline en poudre compressée. Pour rappel les auteurs carbonisent les échantillons à différentes températures et procèdent à la mesure de leur conductivité thermique en fonction de la température, telle que la température de mesure soit inférieure

à la température de traitement thermique. Les auteurs montrent ainsi une augmentation linéaire de la conductivité thermique des différents échantillons en fonction de la température de mesure pour une température de carbonisation donnée. Bien que les auteurs n'étudient pas la cellulose carbonisée sous forme de fibre ou de toron, s'agissant également de cellulose carbonisée on peut faire l'hypothèse que la température a un effet similaire sur la conductivité thermique des fibres.

La pente de la conductivité thermique en fonction de la température de mesure obtenue pour chaque échantillon par les auteurs est tracée en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon à 25°C sur la Figure 5-23.

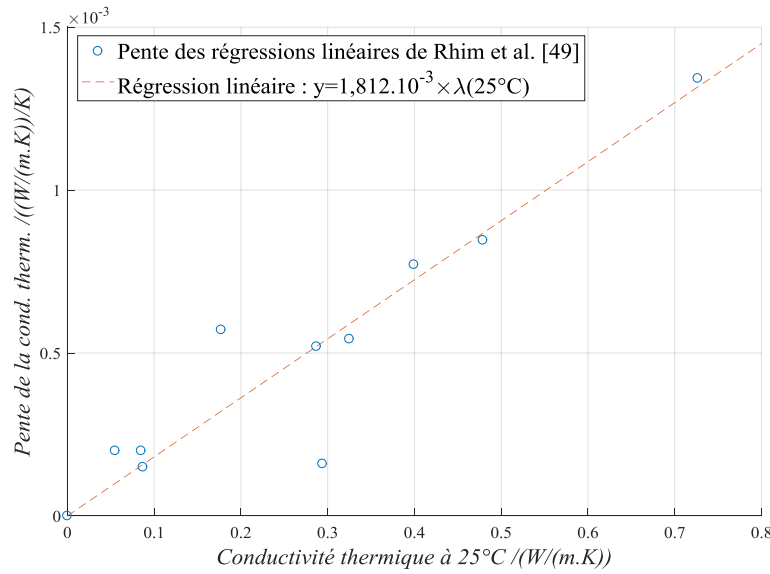


Figure 5-23 : Pente des régressions linéaires de Rhim et al. [49] en fonction de la conductivité thermique des échantillons à 25°C et régression linéaire.

On peut noter que la pente de la conductivité thermique en fonction de la température de mesure d'un échantillon carbonisé à une température donnée peut être considérée comme proportionnelle à la conductivité thermique de cet échantillon mesurée à 25°C. Ainsi on peut exprimer la conductivité thermique $\lambda_{L,eff,fibres}(T, T_{carbo})$ par l'expression (5.31) suivante :

$$\lambda_{L,fibres,T_{carbo}}(T) = \lambda_{L,fibres,T_{carbo}}(25^{\circ}\text{C}) \times (1,812.10^{-3}(T - 25^{\circ}\text{C}) + 1) \quad (5.31)$$

Les mesures de conductivité thermique de Rhim et al. [49], les régressions linéaires et la conductivité thermique obtenue avec l'équation (5.31) pour des échantillons traités thermiquement à des températures comprises entre 400°C et 1000°C sont représentées en fonction de la température de mesure sur la Figure 5-24.

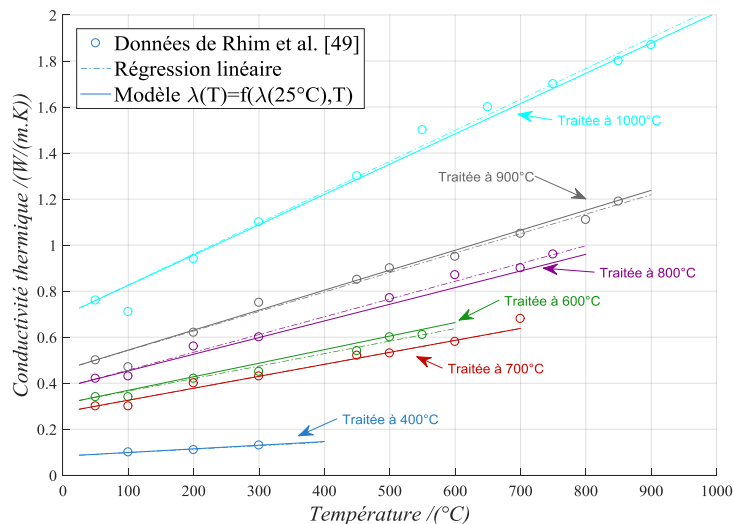


Figure 5-24 : Données de Rhim et al. [49] , régressions linéaires et modèle de conductivité thermique en fonction de la température de mesure pour des échantillons traités à différentes températures

On peut noter le bon accord entre le modèle de conductivité obtenu et les valeurs mesurées par Rhim et al.[49]. Ainsi le modèle obtenu permet de déterminer la conductivité thermique en fonction de la température d'un échantillon de cellulose microcristalline carbonisée connaissant sa conductivité thermique à température ambiante avec une bonne précision. Ce modèle est appliqué au toron carbonisé en utilisant les mesures réalisées à température ambiante dans le chapitre précédent dont les valeurs sont de nouveau représentées sur la Figure 5-25. Une régression polynomiale de degré 2, également représentée, est réalisée sur les conductivités thermiques mesurées afin d'estimer la conductivité thermique à 25°C du toron carbonisé en fonction de la température de traitement thermique de façon continue.

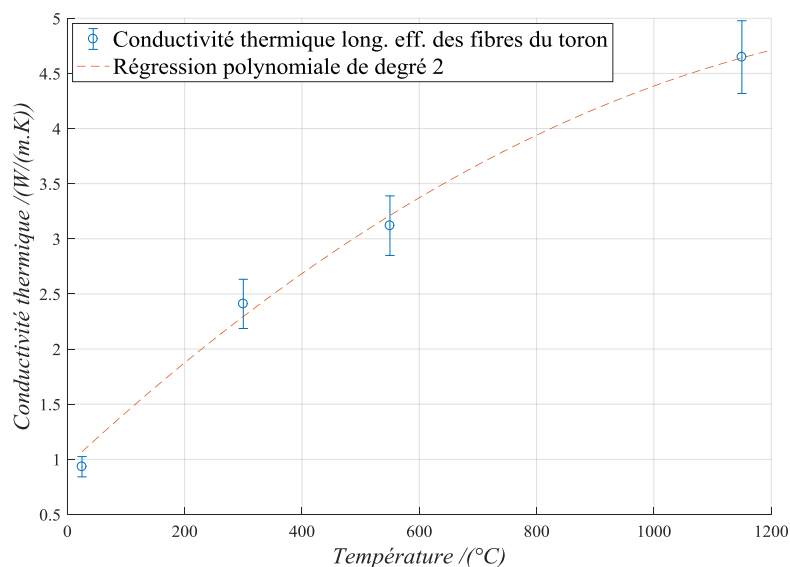


Figure 5-25 : Conductivité thermique longitudinale des fibres du toron à température ambiante en fonction de la température de traitement thermique et régression polynomiale du 2nd degré.

Cette régression est utilisée pour calculer la conductivité du toron au cours de la carbonisation $\lambda_{L,fibres,T_{carbo}}(T = T_{carbo})$. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 5-26.

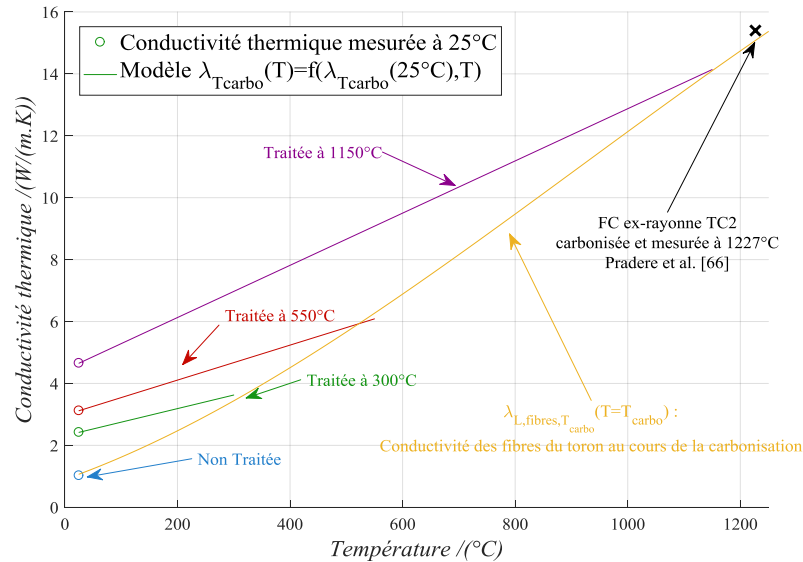


Figure 5-26 : Conductivité thermique longitudinale effective des fibres du toron traité à différentes températures de carbonisation et conductivité thermique longitudinale effective des fibres du toron au cours de la carbonisation en fonction de la température.

La courbe de conductivité thermique au cours de la carbonisation en fonction de la température donne pour un toron carbonisé à 1500 K (soit 1227°C) une conductivité thermique longitudinale effective de 15,06 W/(m.K) ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée par Pradere et al.[66] de 15,4 W/(m.K) sur une fibre de carbone ex-rayonne. Ce très bon accord laisse penser que le modèle de conductivité thermique ainsi établi est aussi valide pour les fibres de carbone ex-cellulose.

Connaissant la conductivité thermique des fibres du toron au cours de la carbonisation, on peut à présent déterminer la conductivité thermique effective longitudinale du toron en fonction de la température de carbonisation donnée par l'équation (5.30). Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 5-27.

On peut observer que compte tenu de l'évolution du taux de fibres, la conductivité thermique longitudinale effective du toron reste faible pendant toute la carbonisation et est comprise entre 0,25 W/(m.K) et 0,48 W/(m.K). On peut noter une première phase de conductivité thermique croissante jusqu'à atteindre un maximum de conductivité thermique à 200°C, correspondant à la déshydratation de la cellulose lors de laquelle le taux de fibres varie peu. Puis à mesure que la cellulose se dégrade et que le diamètre des fibres diminue, on observe une chute de la conductivité thermique jusqu'à 550°C. Enfin, au-delà de 550°C, le taux de fibres se stabilise et l'augmentation de la température de carbonisation entraîne une augmentation de la conductivité thermique pour atteindre une valeur finale de 0,4 W/(m.K).

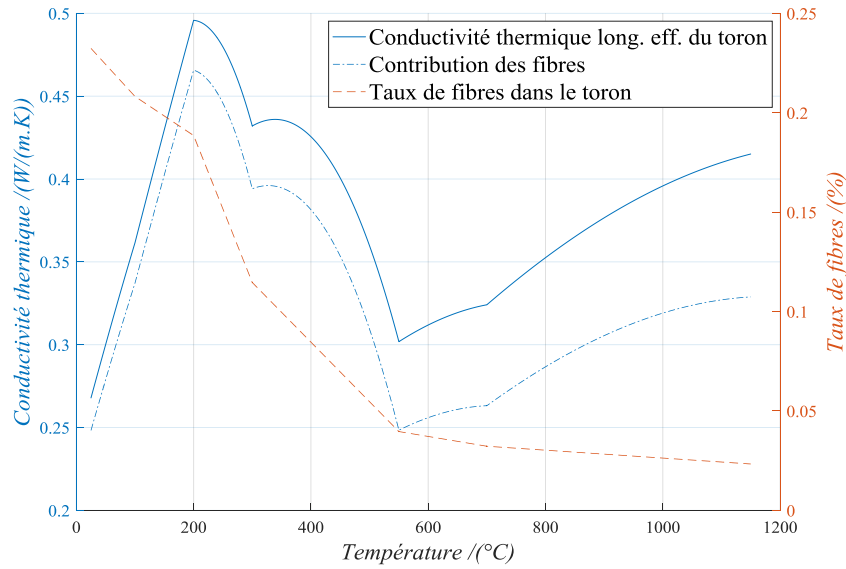


Figure 5-27 : Conductivité thermique longitudinale effective du toron et taux de fibres en fonction de la température de carbonisation.

On peut alors déterminer la conductivité thermique du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 5-28 et sera utilisé dans le modèle numérique.

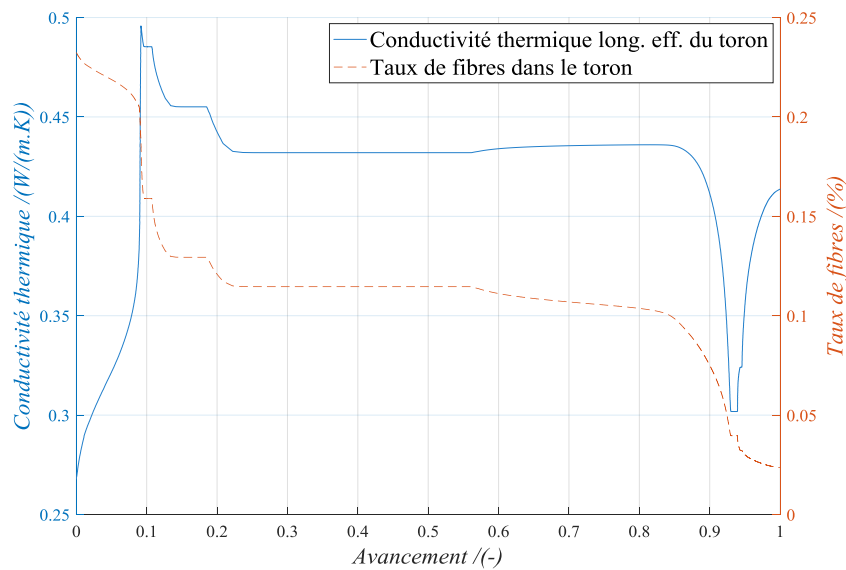


Figure 5-28 : Conductivité thermique longitudinale effective du toron et taux de fibres en fonction de l'avancement de la carbonisation

5.4.3 Masse volumique

La masse volumique effective du toron est obtenue en divisant la masse linéique μ déterminée dans le chapitre 3 par la section constante du toron. Le résultat obtenu est représenté en fonction de l'avancement de la carbonisation sur la Figure 5-29.

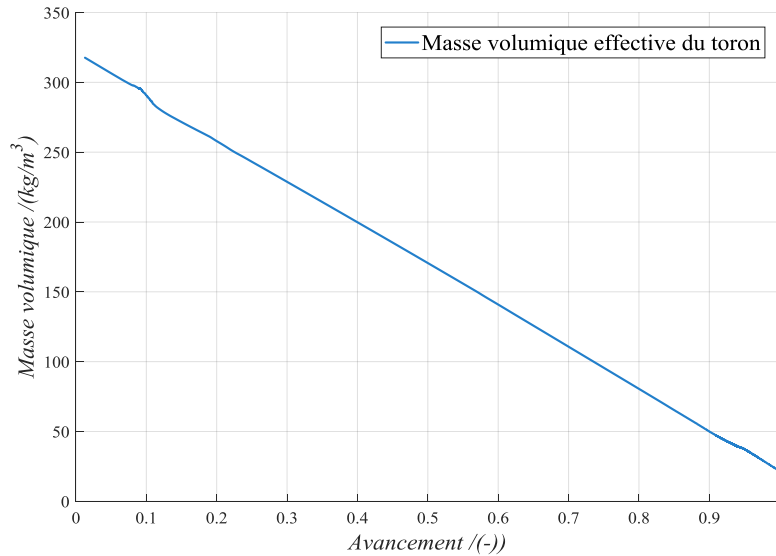


Figure 5-29 : Masse volumique effective du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation.

L'avancement et la masse linéique étant définis tous les deux à partir des résultats de l'analyse ATG, la masse volumique effective décroît de façon linéaire avec l'avancement de la carbonisation.

5.4.4 Capacité thermique et sources de chaleur

L'analyse DSC utilisée pour déterminer la capacité thermique massique effective du toron et les sources de chaleur dues à la transformation du toron a été réalisée sur un échantillon de toron de viscose sous flux d'azote, les résultats obtenus peuvent donc être utilisés directement dans le modèle numérique. La capacité thermique massique déterminée dans le chapitre 3 est représentée en fonction de l'avancement de la carbonisation sur la Figure 5-30. Les sources de chaleur volumiques sont obtenues en multipliant les sources de chaleur massiques par la masse volumique effective du toron déterminée précédemment et représentées également en fonction de l'avancement de la carbonisation sur la Figure 5-31.

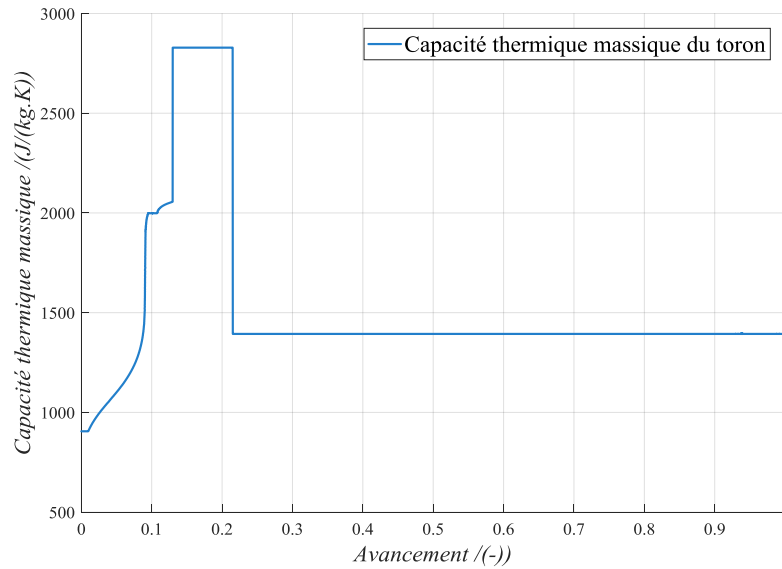


Figure 5-30 : Capacité thermique massique apparente du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation.

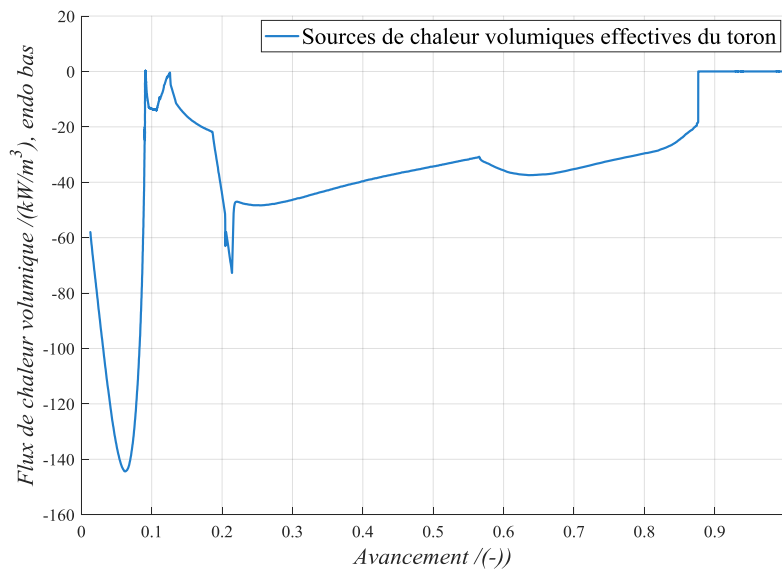


Figure 5-31 : Sources de chaleur volumiques effectives durant la transformation du toron.

5.4.5 Propriétés radiatives

Jusqu'à présent, COMSOL Multiphysics® ne permet pas de définir de surface semi-transparente dans des modèles en 2D axisymétrique, seulement des surfaces diffusives opaques. Compte tenu de la géométrie du modèle, il est possible de définir des propriétés radiatives équivalentes pour le toron pour le calcul de la radiosité. Considérons deux points (P et P') diamétralement opposés à la surface du toron. Le flux radiatif incident sur le toron aux points P et P' , l'éclairement, est en partie absorbé, réfléchi et transmis, comme illustré sur la partie gauche de la Figure 5-32.

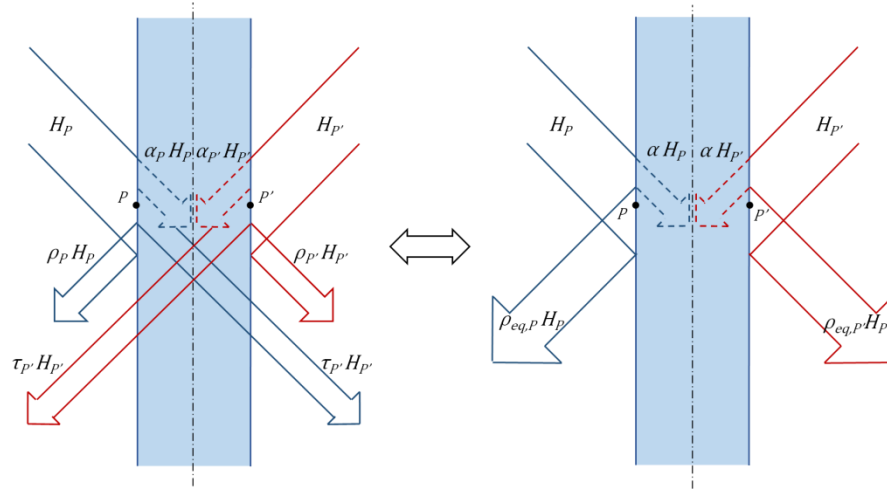


Figure 5-32 : Propriétés radiatives effectives

La radiosité en chacun des deux points, correspondant au flux de chaleur par rayonnement quittant la surface au point considéré, est donnée par les équations (5.32) et (5.33) suivantes :

$$J_P = \rho_P H_P + \tau_{P'} H_{P'} + \epsilon_P E_P(T(P)) \quad (5.32)$$

$$J_{P'} = \rho_{P'} H_{P'} + \tau_P H_P + \epsilon_{P'} E_{P'}(T(P')) \quad (5.33)$$

Où le terme correspondant au flux transmis par le point opposé est ajouté à l'expression de la radiosité pour les surfaces opaques définie précédemment par l'équation (5.54). La géométrie axiale du modèle implique que la température, les propriétés radiatives et l'éclairement aux points P et P' sont identiques, la radiosité de la surface au point P peut donc être réécrite de la façon suivante :

$$J_P = (\rho_P + \tau_P) H_P + \epsilon_P E_P(T(P)) \quad (5.34)$$

Or par définition, $\rho_P + \tau_P + \alpha_P = 1$ et selon la loi de Kirchhoff $\epsilon_P = \alpha_P$ (eq. (3.15)), on obtient finalement l'équation (5.35) :

$$J_P = (1 - \epsilon_P) H_P + \epsilon_P E_P(T(P)) \quad (5.35)$$

Le toron peut ainsi être considéré comme opaque avec une réflectance équivalente correspondant à la somme de la réflectance et de la transmittance comme illustré sur la partie droite de la Figure 5-32. En utilisant cette écriture, seule l'émissivité du toron est nécessaire pour modéliser les transferts de chaleur par rayonnement, ce qui permet de réduire de façon considérable les besoins en ressources numériques.

Le logiciel COMSOL® ne permet pas de définir les propriétés radiatives des matériaux en fonction de la longueur d'onde mais propose de définir des bandes spectrales sur lesquelles on utilise la valeur moyenne des propriétés radiatives. À partir des mesures de l'absorptance normale/hémisphérique du toron de viscose en fonction de

la longueur d'onde et de l'avancement de la carbonisation, réalisées dans le chapitre 3 et illustrées sur la Figure 5-33, cinq bandes spectrales sont définies :

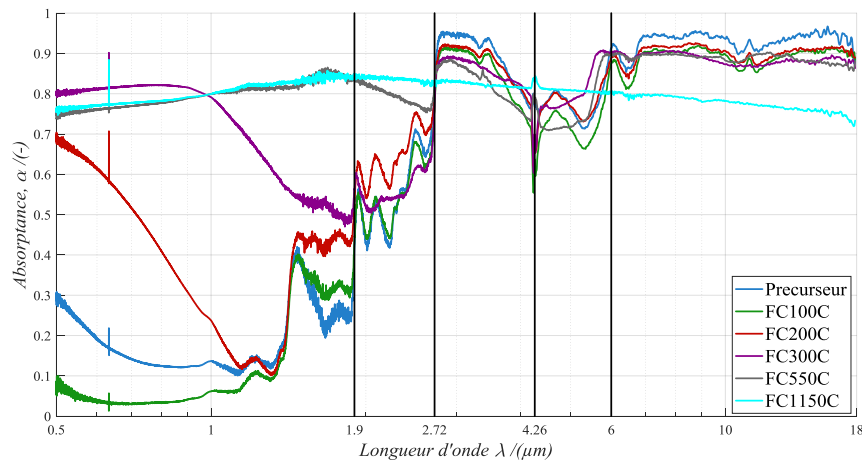


Figure 5-33 : Absorptance du toron de viscose non transformé et partiellement carbonisé en fonction de la longueur d'onde et définition des bandes spectrales.

Les longueurs d'onde choisies pour délimiter ces bandes spectrales correspondent aux valeurs pour lesquelles on peut noter une grande variation des propriétés radiatives sur l'ensemble des courbes et sont reportées dans le Tableau 5-5 :

Tableau 5-5 : Longueurs d'onde limites des bandes spectrales.

λ_0	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
0	1.90 μm	2.72 μm	4.26 μm	6.00 μm	$+\infty$

Sur chacune des bandes spectrales, l'absorptance moyenne de chaque échantillon (précurseur et partiellement carbonisé) est calculée. L'interpolation des valeurs obtenues permet de définir l'absorptance (ou l'émissivité) moyenne en fonction de la température, utilisée dans le modèle numérique et illustrée sur la Figure 5-34.

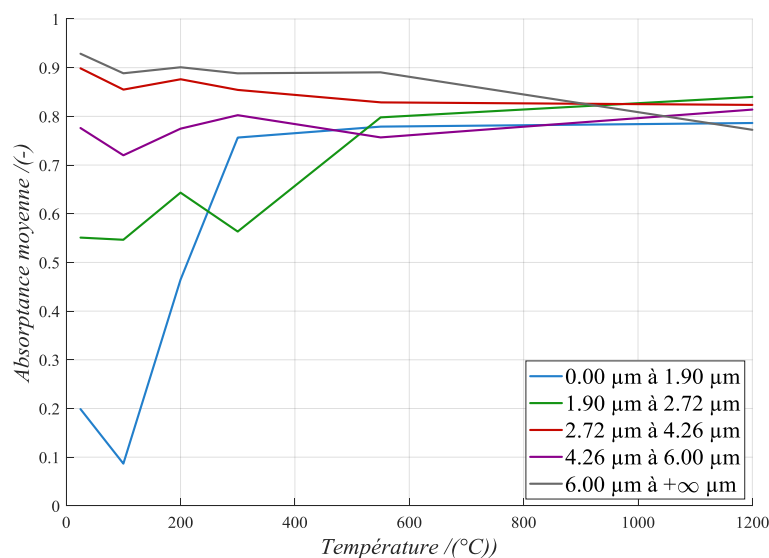


Figure 5-34 : Absorptance moyenne en fonction de la température pour chaque bande spectrale.

5.5 Propriétés des autres matériaux

La modélisation numérique de la carbonisation dans le four statique nécessite également de connaître les propriétés thermophysiques des autres matériaux en présence. Dans cette section sont présentées toutes les propriétés de l'alumine, de l'azote et des fibres de carbone T300 utilisées dans le modèle numérique.

5.5.1 Propriétés du tube de travail

Conductivité thermique

La conductivité thermique de l'alumine en fonction de la température est obtenue par la régression polynomiale des valeurs mesurées avec la méthode flash et tirées du livre de Carter et Norton [125]. La régression polynomiale ainsi que les valeurs expérimentales sont représentées sur la Figure 5-35.

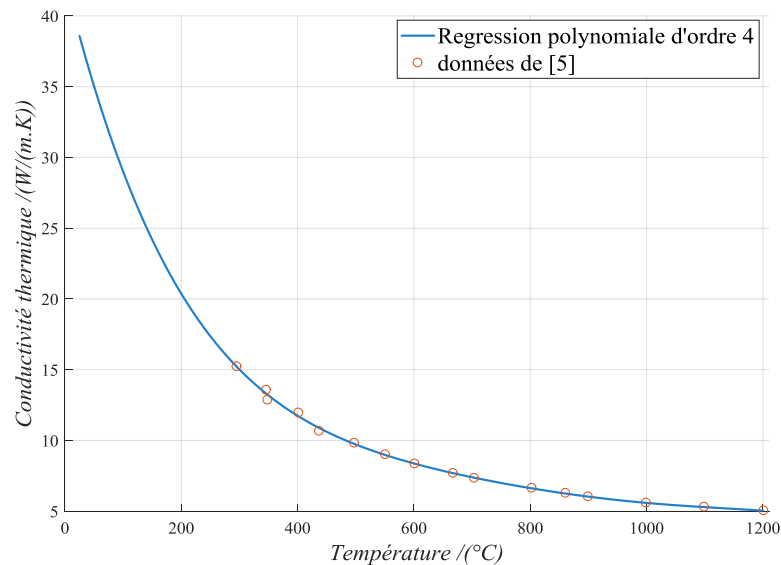


Figure 5-35 : Conductivité thermique de l'alumine en fonction de la température. Issu de [125]

Masse volumique

Toujours selon Carter et Norton [125], la masse volumique de l'alumine est considérée constante avec la température et est évaluée à $\rho_{al} = 3900 \text{ kg/m}^3$.

Capacité thermique

Les valeurs de capacité thermique utilisées dans le modèle numérique sont également adaptées de Carter et Norton [125]. Tout comme la plupart des céramiques, l'alumine suit la loi de Dulong-Petit : sa capacité thermique augmente avec la température et tend vers la valeur limite de $3nR/M$, où n est le nombre d'atome de la molécule, soit 5 pour l'alumine (Al_2O_3), R est la constante des gaz parfaits et M est la masse molaire de

l'alumine. La capacité thermique en fonction de la température est représentée sur la Figure 5-36.

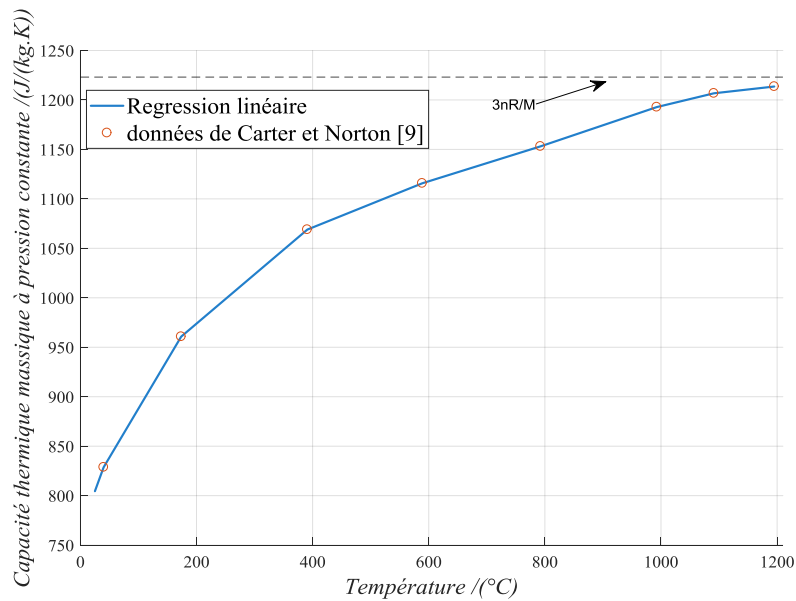


Figure 5-36 : Capacité thermique massique de l'alumine en fonction de la température. Adapté de [125].

Propriétés radiatives

Les propriétés radiatives de l'alumine ont été étudiées par Mironov et al. [124]. Les auteurs présentent une méthode pour obtenir les propriétés radiatives de l'alumine en fonction de la température et pour toute épaisseur à partir des mesures réalisées à température ambiante sur un échantillon d'épaisseur quelconque et des propriétés radiatives du saphir en fonction de la température disponibles dans la littérature. L'émissivité moyenne de l'alumine en fonction de la température utilisée dans le modèle numérique est représentée sur la Figure 5-37.

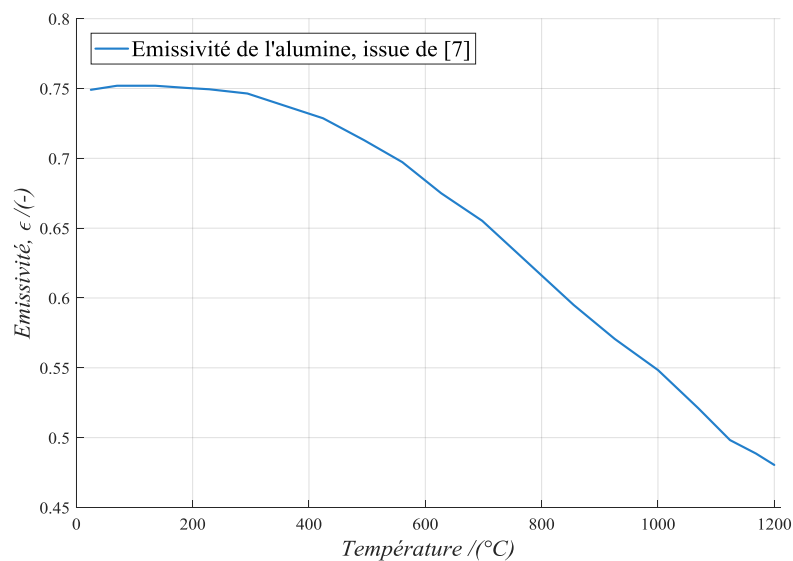


Figure 5-37 : Emissivité moyenne de l'alumine en fonction de la température. Issu de [124]

5.5.2 Propriétés de l'azote

Les propriétés de l'azote utilisées dans le modèle numérique et dans la définition des propriétés effectives du toron de viscose carbonisé proviennent de la base de données de COMSOL Multiphysics ®. La conductivité thermique en fonction de la température est représentée sur la Figure 5-38, la capacité thermique sur la Figure 5-39 et la viscosité dynamique sur la Figure 5-40. Pour finir, la masse volumique de l'azote est donnée par la loi des gaz parfaits.

Conductivité thermique

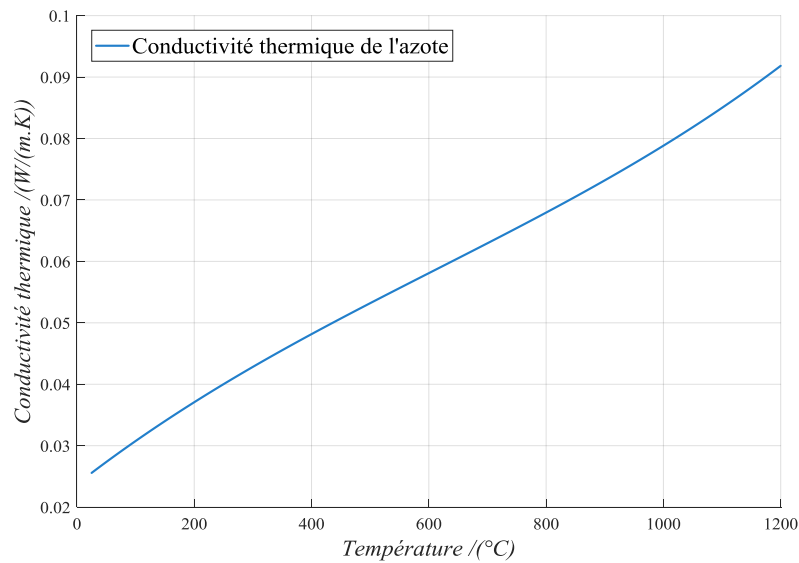


Figure 5-38 : Conductivité thermique de l'azote en fonction de la température

Capacité thermique

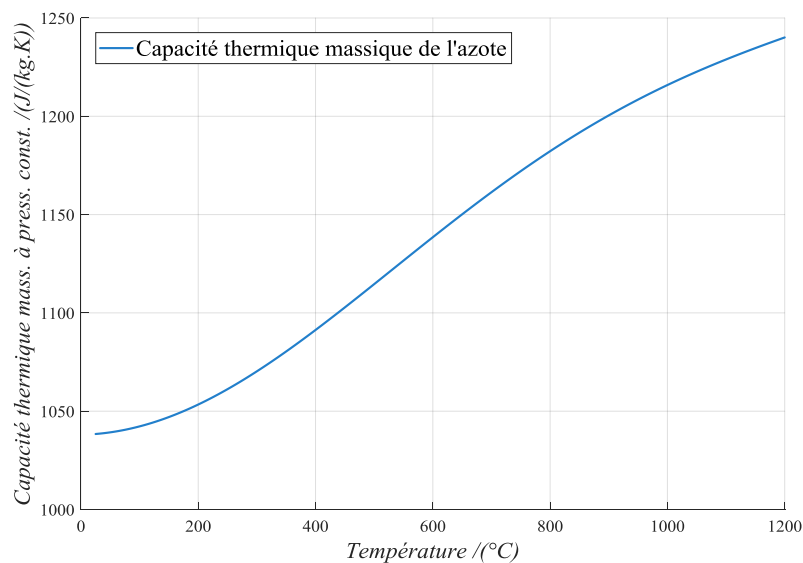


Figure 5-39 : Capacité thermique massique à pression constante de l'azote en fonction de la température

Viscosité dynamique

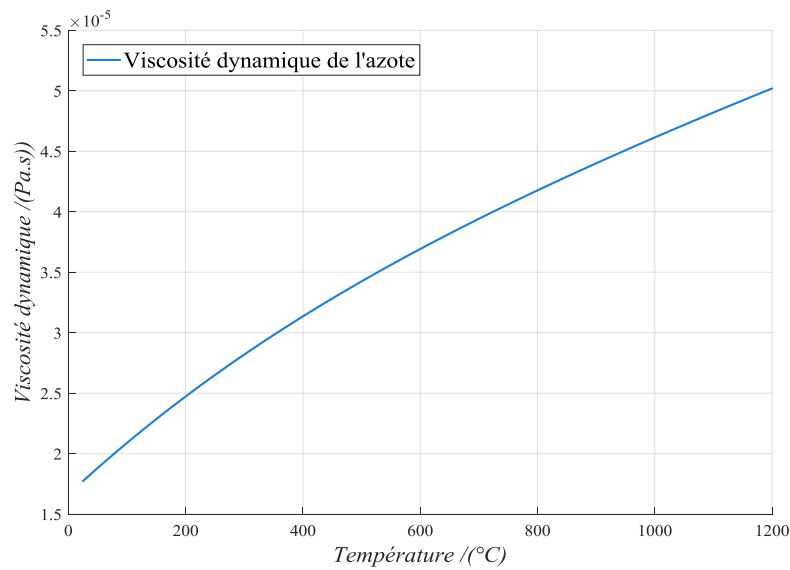


Figure 5-40 : Viscosité dynamique de l'azote en fonction de la température

Masse volumique

La masse volumique de l'azote est approchée par la loi des gaz parfaits selon l'équation (5.36)

$$\rho(T, p) = \frac{M}{R} * \frac{p}{T} \quad (5.36)$$

Où $M = 0.028 \text{ kg/mol}$ est la masse molaire de l'azote, $R = 8.314 \text{ J/(mol.K)}$ est la constante des gaz parfaits, p est la pression absolue en [Pa] et T est la température en [K]. Si la pression est constante, la masse volumique de l'azote peut également être définie à partir de sa masse volumique ρ_0 à la température T_0 selon l'équation (5.37) :

$$\rho(T) = \rho_0 (1 - \beta(T - T_0)) \quad (5.37)$$

Où $\beta = 1/T$ est le coefficient d'expansion thermique.

5.5.3 Propriétés du toron de fibre de carbone T300

Conductivité thermique

La conductivité thermique des fibres de carbone T300 en fonction de la température ne semble pas être disponible dans la littérature. Afin de prendre en compte l'effet de la température sur la conductivité thermique des fibres de carbone T300, le modèle développé pour déterminer la conductivité thermique de fibres de viscoses carbonisées en fonction de la température (équ. (5.31)) est repris en utilisant les mesures de conductivité thermique à température ambiante réalisées dans le chapitre 4. La conductivité thermique effective du toron en fonction de la température est alors obtenue en réalisant une loi des mélanges entre la conductivité thermique des fibres et celle de l'azote pondérées par le

taux de fibres du toron. Le toron de diamètre $0,86\text{ mm}$ est constitué de 6000 fibres de $7\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, ce qui donne un taux de fibres de 40%. La conductivité thermique des fibres de carbone T300 et celle du toron en fonction de la température sont représentées sur la Figure 5-41. Ces résultats sont utilisés dans le modèle numérique mais sont tout de même à prendre avec précaution puisque la validité du modèle de conductivité thermique sur des fibres de carbone ex-PAN reste encore à démontrer.

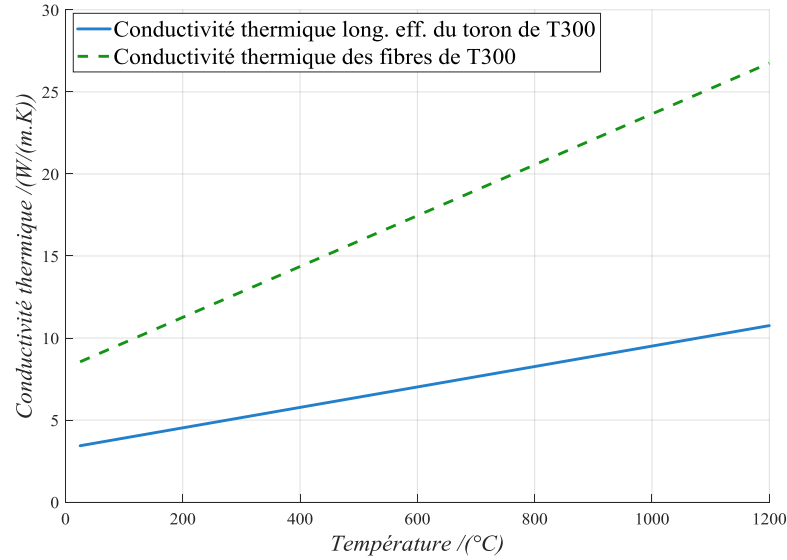


Figure 5-41 : Conductivité thermique longitudinale des fibres de carbone T300 et du toron de fibres de carbone T300

Masse volumique

De la même façon que le toron de viscose, la masse volumique du toron de fibres de carbone T300 est définie à partir de sa masse linéique et de la section du toron. Les fibres de carbone n'étant pas transformées dans le four de carbonisation, leurs masses linéique et volumique sont supposées constantes en fonction de la température. La masse linéique d'un toron de 6000 fibres de $7\text{ }\mu\text{m}$ fournie par le fabricant [114] est $\mu(6k) = 0,396\text{ g/m}$, ce qui donne une masse volumique suivante :

$$\rho = \frac{\mu(6k)}{\pi r^2} = 682\text{ kg/m}^3 \quad (5.38)$$

Capacité thermique

La capacité thermique des fibres de carbone T300 en fonction de la température semble également être absente de la littérature, la valeur utilisée dans le modèle numérique est donc celle fournie par le fabricant [114], soit $c_p = 777\text{ J/(kg.K)}$.

Propriétés radiatives

Les fibres de carbone T300 sont un corps gris et opaque dont l'émissivité $\epsilon_{T300} = 0,8$ est indépendante de la longueur d'onde et de la température. Cette valeur correspond à l'émissivité des fibres de viscose carbonisées.

5.6 Modèle numérique de la carbonisation d'un précurseur cellulosique dans un four tubulaire vertical statique

Un modèle numérique de la carbonisation est réalisé par éléments finis avec le logiciel COMSOL Multiphysics ® et représenté sur la Figure 5-42. Compte tenu de la géométrie du four et des torons, le modèle est réalisé en deux dimensions ($\vec{r}, \vec{z}$) avec un axe de symétrie axiale selon l'axe $\vec{z}$ en $r = 0$. Celui-ci est constitué de quatre domaines :

Du four statique, seul le tube de travail est modélisé et constitue le domaine D1. Compte tenu des spécifications techniques et des mesures réalisées sur le four, la paroi extérieure du tube de travail est divisée en 6 frontières, notées de F1.1 à F1.6, permettant de modéliser les différentes conditions aux limites comme représentées sur la Figure 5-42. La 7^{ème} frontière du tube de travail F1.7 correspond à la paroi intérieure du four.

Les domaines D2, D3.1 et D3.2 représentent respectivement le toron carbonisé (échantillon) et les torons de fibres de carbone qui maintiennent l'échantillon. Les torons sont supposés avoir le même diamètre. Ces domaines sont limités par les frontières F2.1, F3.1 et F3.2 représentant la surface des torons.

Le domaine D4 correspondant à l'azote est délimité latéralement par les frontières F1.7, F2.1, F3.1 et F3.2, en bas par la frontière F4.1 correspondant à l'entrée de l'écoulement et en haut par la frontière F4.2 correspondant à la sortie de l'écoulement.

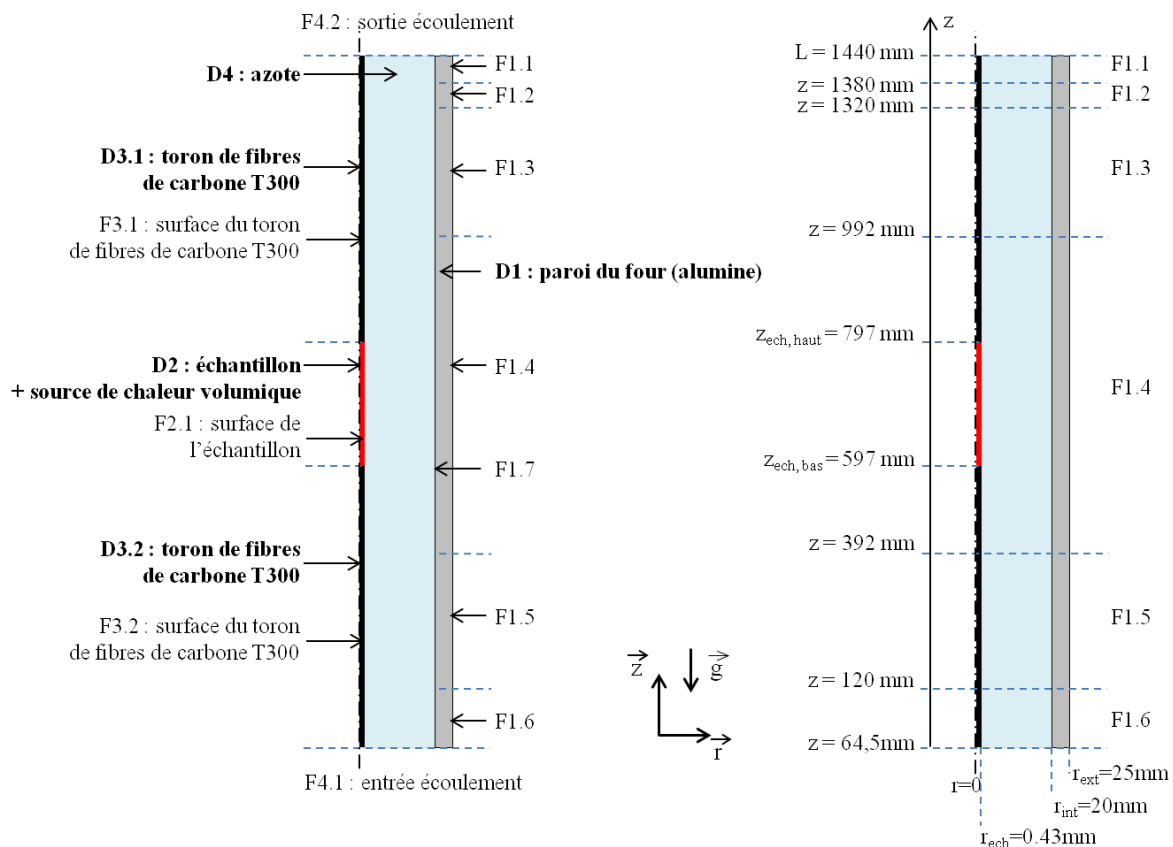


Figure 5-42 : modèle numérique de la carbonisation (échelle non respectée): domaines et frontières à gauche, géométrie à droite

Les équations de Navier-Stokes sont résolues dans le domaine D4 pour déterminer le champ de vitesses de l'azote ce qui constitue le « modèle dynamique ». Les transferts de chaleur sont résolus dans les quatre domaines du modèle et forment ainsi le « modèle thermique ».

5.6.1 Modèle dynamique

Avant d'entreprendre la résolution des équations de la dynamique, il est nécessaire de d'identifier le régime d'écoulement, laminaire ou turbulent, caractérisé par la valeur du nombre de Reynolds donné par l'équation (5.39), basé sur le diamètre hydraulique de la conduite égale à la largeur de l'espace annulaire $\delta = D_{int} - D_{ech}$:

$$Re_{\delta}(T) = \frac{V_{deb}(T) \delta}{\nu(T)} \quad (5.39)$$

Où $\nu(T)$ est la viscosité cinématique de l'azote et $V_{deb}(T) = \dot{m}_0 / (\rho(T) \times A)$ est la vitesse débitante de l'azote calculée en fonction de la température avec $\dot{m}$ le débit massique d'azote à l'injection et $A = \frac{\pi}{4}(r_{int}^2 - r_{ech}^2)$ la section de l'espace annulaire. Le nombre de Reynolds en fonction de la température est représenté sur la Figure 5-43 :

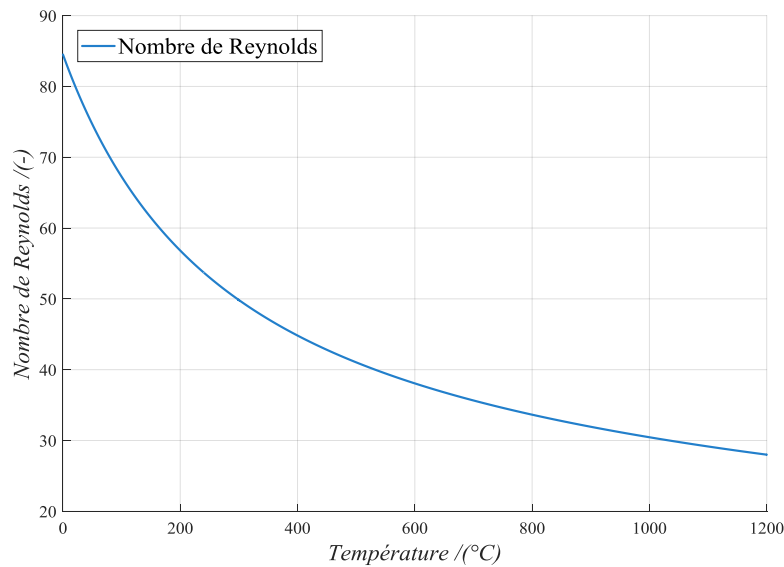


Figure 5-43 : Nombre de Reynolds en fonction de la température

Le nombre de Reynolds décroît en fonction de la température et est bien inférieure à la valeur critique de 2200 [126], l'écoulement est donc laminaire.

Le champ de vitesses $\vec{u}$ de l'azote est alors obtenu par la résolution des équations de Navier-Stokes dans le domaine D4 composées de l'équation de continuité (eq. (5.40)) et de l'équation de conservation de la quantité de mouvement (eq. (5.41)). La conservation de l'énergie est résolue dans le modèle thermique.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (5.40)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{u}) I \right] + (\rho - \rho_{ref}) \vec{g} \quad (5.41)$$

Où p est la pression, I est la matrice identité, ρ est la masse volumique de l'azote, ρ_{ref} est la masse volumique de référence à 25°C et 1.1 bar au niveau de la frontière F4.1 et μ la viscosité dynamique du gaz.

Le domaine D4 est délimité latéralement par les frontières F1.7, F2.1, F3.1 et F3.2, sur lesquelles une condition de non glissement est imposée, ce qui se traduit par les équations (5.42) et (5.43) suivantes :

$$\vec{u}(r = r_{ech}, z) = \vec{0} \quad (5.42)$$

$$\vec{u}(r = r_{int}, z) = \vec{0} \quad (5.43)$$

Comme détaillé dans la section 5.2, le profil de vitesse de l'azote est mesuré par PIV à une hauteur $z_0 = 64,5mm$ de l'extrémité inférieure du tube. Le profil de vitesse $u_{z0}(r)$ obtenu constitue la condition d'entrée de l'écoulement dans le modèle numérique à la frontière F4.1 comme indiqué par l'équation (5.44) :

$$\vec{u}(r, z = z_0) = \begin{cases} u_r = 0 \\ u_\theta = 0 \\ u_z(r) = u_{z0}(r) \end{cases} \quad (5.44)$$

Enfin, la frontière F4.2 correspond à la sortie de l'écoulement et la pression atmosphérique est utilisée comme condition à la limite selon l'équation (5.45) :

$$p(z = L) = P_{atm} \quad (5.45)$$

5.6.2 Modèle thermique

L'équation de la chaleur, issue de la conservation de l'énergie, est résolue dans les quatre domaines qui composent le modèle. Dans les domaines solides, D1, D2, D3.1 et D3.2, l'équation de la chaleur est donnée par l'expression (5.46) :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda \nabla T + \phi_{rad}) = q \quad (5.46)$$

Où ϕ_{rad} est le flux de chaleur par rayonnement échangé entre la paroi intérieure du tube et les torons donné par l'équation (5.52), et q est le terme de source de chaleur volumique uniquement présent dans le domaine D2 correspondant aux sources de chaleur dues à la dégradation de la cellulose mesurées par DSC (cf. chapitre 3).

Dans le domaine fluide D4, où $\vec{u}$ est le champ de vitesses de l'écoulement obtenu par résolution du modèle dynamique et où il n'y a ni terme source, ni transfert de chaleur par rayonnement, l'équation de la chaleur est donnée par l'expression (5.47) :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-\lambda \nabla T) = 0 \quad (5.47)$$

Les conditions aux limites suivantes sont utilisées :

La frontière F1.4 correspond à la zone chauffée du four. La température de la paroi extérieure du tube sur cette frontière est donnée par une fonction polynomiale (5.48) de la position verticale et de la température de consigne T_{cons} donnée par le programme de température de carbonisation :

$$T(r = r_{ext}, z, t) = f(z, T_{cons}(t)) \quad (5.48)$$

Cette fonction polynomiale a été obtenue par interpolation des mesures de température réalisées dans le four de carbonisation statique dans la section 5.3.

Les frontières F1.3 et F1.5 juxtaposant la zone chauffée correspondent aux zones isolées thermiquement, ce qui se traduit par l'équation (5.49) suivante :

$$\left. \frac{dT(r, z)}{dr} \right|_{r=r_{ext}} = 0 \quad (5.49)$$

Les parties visibles du tube de travail sur la Figure 5-1 sont représentées par les frontières F1.2 et F1.6 sièges de flux de chaleur par convection naturelle avec l'air ambiant donnée par l'équation (5.50) suivante :

$$-\lambda \left. \frac{dT(r, z)}{dr} \right|_{r=r_{ext}} = h(T_{amb} - T(r, z)) \quad (5.50)$$

Où h est le coefficient d'échange convectif évalué à $10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

L'extrémité supérieure du tube est dotée d'un échangeur de chaleur à eau utilisé pour refroidir les gaz d'échappement, représenté par la frontière F1.1. Le flux de chaleur à la paroi du tube sur cette section est donné par l'expression (5.51) :

$$-\lambda \left. \frac{dT(r, z)}{dr} \right|_{r=r_{ext}} = h(T_{eau} - T(r, z)) \quad (5.51)$$

Où $T_{eau} = 10^\circ\text{C}$ est la température de l'eau et $h = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ est le coefficient d'échange thermique obtenu par la corrélation de Colburn [109] avec un nombre de Reynold $Re = 3507$ correspondant à un débit d'eau $Q = 1.7 \text{ L}/\text{min}$ dans un tube de 8 mm de diamètre.

Pour finir, les frontières F1.7, F2.1, F3.1 et F3.2 sont considérées comme diffusives et sont donc le siège de transfert de chaleur par rayonnement. Le flux de chaleur radiatif net, absorbé si positif, ou émis si négatif, en tout point appartenant à ces surfaces est donné par la différence entre le flux de chaleur incident, l'éclairement noté H et le flux quittant la surface, la radiosité notée J . Afin de prendre en compte la variation des propriétés radiatives de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, cinq bandes spectrales sont

définies. Le flux de chaleur net par rayonnement en tout point est alors donné par l'équation (5.52) :

$$\phi_{rad,net} = \sum_{i=1}^5 H_{Bi} - J_{Bi} \quad (5.52)$$

Où H_{Bi} et J_{Bi} sont respectivement l'éclairement et la radiosité de l'élément de surface dans la bande spectrale Bi bornée par les longueurs d'onde λ_{i-1} et λ_i (avec $\lambda_0 = 0$ et $\lambda_5 = +\infty$). Ces deux grandeurs sont intrinsèquement liées : l'éclairement d'un point est fonction de la radiosité de tout autre point d'une surface avec laquelle il est en regard, tandis que la radiosité est la somme de deux contributions : la partie réfléchie de l'éclairement reçu et le flux de chaleur émis. L'éclairement d'un point P d'une surface S par tout point P' de radiosité J' appartenant à une surface S' présent dans le demi-espace avant du point P est donné par l'équation (5.53) et la radiosité d'un point P est exprimée par la relation (5.54) :

$$H = \iint_{S'} \frac{(-\vec{n}' \cdot \vec{r})(\vec{n} \cdot \vec{r})}{\pi |\vec{r}|^4} J' ds \quad (5.53)$$

$$J = \rho H + \epsilon E_b(T) \quad (5.54)$$

Où $\vec{r}$ est le vecteur $\overrightarrow{PP'}$, $\vec{n}$ et $\vec{n}'$ sont respectivement les vecteurs normaux unitaires sortant aux point P et P' , ρ et ϵ sont la réflectance et l'émissivité de la surface S au point P , et $E_b(T)$ le flux de chaleur émis par un corps noir à la température T donné par l'équation (5.55) de Stefan-Boltzmann :

$$E_b(T) = n^2 \sigma T^4 \quad (5.55)$$

En utilisant l'équation (5.54) dans l'équation (5.52) le flux de chaleur net par rayonnement est finalement exprimé par la relation (5.56) :

$$\phi_{rad,net} = \sum_{i=1}^5 \epsilon_{Bi}(T)(H_{Bi} - E_{b,Bi}(T)) \quad (5.56)$$

Le flux de chaleur émis par un corps noir à la température T dans la bande spectrale Bi , $E_{b,Bi}(T)$ est donné par l'expression (5.57) suivante :

$$E_{b,Bi}(T) = E_b(T) \times FEP_{Bi}(T) \quad (5.57)$$

Avec $FEP_{Bi}(T)$ la « Puissance d'émissivité fractionnaire », soit la fraction du rayonnement thermique émis par un corps noir à la température T comprise dans la bande spectrale Bi , définie par l'équation (5.58) :

$$FEP_{Bi}(T) = \frac{\int_{C_2/(\lambda_{i-1}T)}^{C_2/(\lambda_iT)} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}{\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx} \quad (5.58)$$

Où $C_2 = \frac{hc_0}{k_B}$ est la constante de la loi de Planck (eq. (3.16)) précédemment abordée dans le chapitre 3.

Le calcul du flux de chaleur radiatif est réalisé avec la méthode des hémicubes [108] avec une résolution de 256.

Les propriétés thermiques effectives du toron de viscose, comprenant la conductivité thermique, la masse volumique, la capacité thermique massique et les propriétés radiatives sur chaque bande spectrale, avant et au cours de sa transformation, sont précisées dans la section 5.4 tandis que les propriétés des autres matériaux (alumine, fibres de carbone T300 et azote) ont été abordées dans la section 5.5.

5.6.3 Maillage

Le maillage utilisé est constitué de 118197 éléments de domaines de qualité moyenne 0.87 et de 4554 éléments de frontière. Pour rappel, la qualité d'un élément de domaine est définie comme le rapport entre la plus grande et la plus petite dimension de l'élément. Le détail du maillage par domaine et frontière est présenté dans le Tableau 5-6 :

Tableau 5-6 : Détail du maillage du modèle numérique.

<i>Domaine/ Frontière</i>	Paroi du four			Echantillon		Toron T300		Azote	Total	
	<i>D1</i>	<i>F1.1 à F1.6</i>	<i>F1.7</i>	<i>D2</i>	<i>F2.1</i>	<i>D3</i>	<i>F3.1 à F3.2</i>	<i>D4</i>	<i>Dom.</i>	<i>Front.</i>
<i>Nbre d'éléments</i>	11309	848	1413	675	335	3918	1958	102295	118197	4554
<i>(Qualité moyenne)</i>	(0.89)			(0.85)		(0.72)		(0.87)	(0.87)	

5.6.4 Couplage des modèles dynamique et thermique

La résolution du modèle dynamique a pour objectif de déterminer le champ de vitesses de l'azote. Le champ de vitesses obtenu est alors utilisé dans le modèle thermique pour le calcul des transferts de chaleur par convection entre l'azote et les autres domaines du modèle et du champ de température. Les propriétés de l'azote nécessaires à la résolution du modèle dynamique sont fonction de la température, les deux modèles devraient donc être résolus simultanément.

En pratique, le couplage fort des modèles dynamique et thermique entraine des problèmes de convergence, ils doivent donc être traités séparément. Il convient alors d'identifier le régime de la convection, naturelle, forcée ou mixte, au cours de la carbonisation, afin de choisir des hypothèses restrictives pertinentes.

Les transferts de chaleur par convection naturelle au sein du fluide sont caractérisés par le nombre de Rayleigh :

$$Ra_{\delta}(T) = \frac{g \beta \delta^3 |T - T_p|}{a \nu} \quad (5.59)$$

Avec a la diffusivité thermique de l'azote et $\beta = 1/T_f$ le coefficient d'expansion thermique où T_f est la température de film, ici la moyenne de la température du toron et de la température de paroi. La température du toron utilisée pour le calcul des nombres de Rayleigh et de Reynolds est la température moyenne mesurée dans le toron au cours de la carbonisation. Ces mesures seront présentées dans le chapitre suivant. La température de paroi est la moyenne sur la longueur du toron de la température imposée sur la frontière F1.4 donnée par l'équation (5.22) abordée dans la section 5.4. Le nombre de Reynolds est représenté en fonction du nombre de Rayleigh sur la Figure 5-44 au cours de la carbonisation afin de déterminer le régime de convection. On peut alors noter que le régime de convection oscille entre convection laminaire mixte et forcée au cours de la transformation.

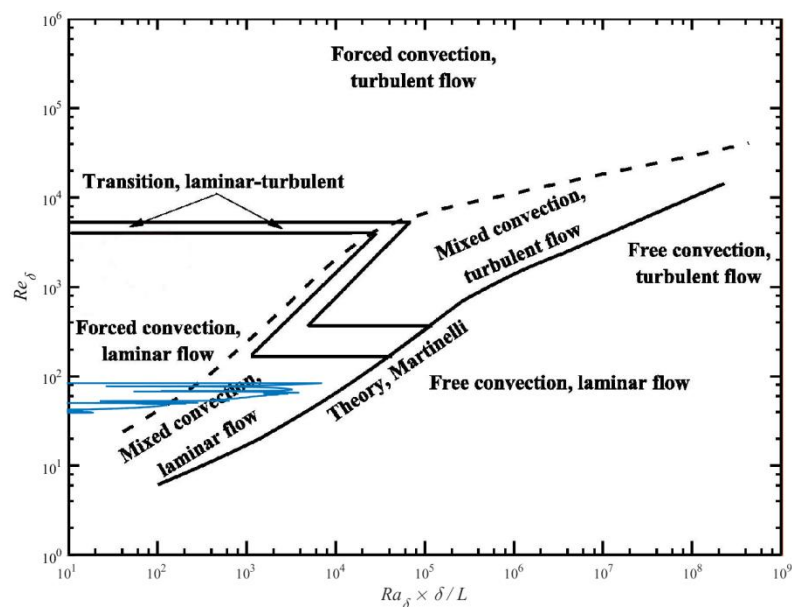


Figure 5-44 : Régime de convection d'un écoulement dans une conduite verticale en fonction des nombres de Reynolds et Rayleigh pour $10^{-2} < Pr \frac{\delta}{L} < 1$. Issu de [123], d'après [127]

L'étude de la convection mixte laminaire dans une conduite annulaire verticale dont ni les températures ni les flux de chaleur de paroi ne sont constants, couplée avec les transferts de chaleur radiatifs entre les parois sort du cadre de ce travail, car il pourrait faire l'objet d'un sujet de thèse à part entière. Aussi des hypothèses restrictives fortes doivent être choisies afin de permettre la résolution du modèle numérique, notamment en raison des moyens de calcul disponibles limités au moment où ce travail a été finalisé (pendant la pandémie mondiale du Covid-19).

Tout d'abord, le composante radiale du champ de vitesses est considérée négligeable devant la composante axiale : bien qu'il existe un gradient de température radial, la différence de température entre le toron et la paroi du four est supposée insuffisante pour

que la convection naturelle prédomine sur la convection forcée et donc pour créer des boucles de recirculation.

La composante axiale de la vitesse en fonction de la température est déterminée à partir du modèle dynamique résolu à température ambiante. La vitesse axiale de l'azote en fonction de la position radiale à différentes hauteurs est représentée sur la Figure 5-45 :

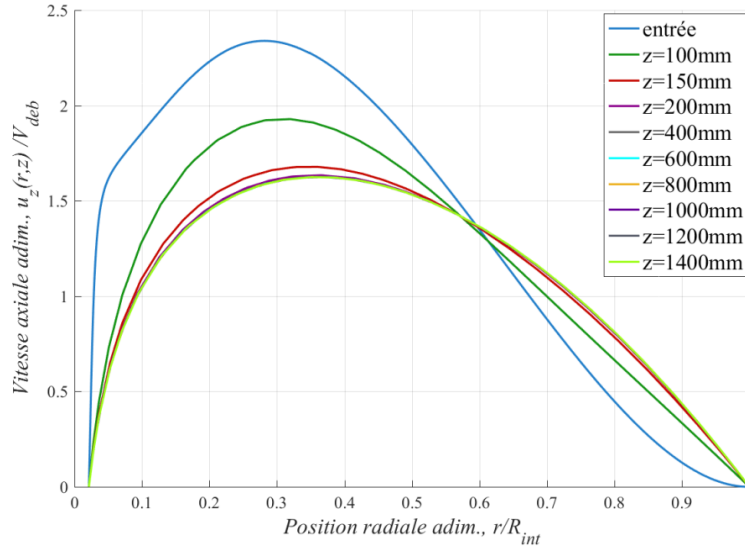


Figure 5-45 : Vitesse axiale adimensionnée à différentes hauteurs en fonction du rayon adimensionné à température ambiante ($Re_\delta = 80$)

Le profil de la vitesse axiale converge rapidement vers un profil de vitesse établi. Le modèle dynamique est de nouveau résolu à la température maximum de la carbonisation soit 1200°C. L'ensemble du fluide est supposé être à cette température dès l'entrée. Afin de conserver le débit massique, la vitesse d'injection est multipliée par le rapport des masses volumiques de l'azote à 25°C et à 1200°C comme démontré ci-après. La composante axiale de la vitesse adimensionnée par la vitesse débitante à 25°C est représentée en fonction de la position radiale à différentes hauteurs comme précédemment sur la Figure 5-46. On observe à nouveau que le profil de vitesse converge rapidement vers le profil de vitesse établi.

La somme du carré de la différence (SSD) entre le profil de vitesse à une hauteur z donnée et le profil de vitesse à l'extrémité supérieure, donnée par l'équation (5.60) est représenté en fonction de z sur la Figure 5-47 pour les deux températures de fluide afin de déterminer la longueur d'établissement de l'écoulement dans chacun des cas.

$$SSD(z) = \sum_i (u_z(r_i, z) - u_z(r_i, L))^2 \quad (5.60)$$

Où r_i est l'élément i du de la position radiale discrétisée.

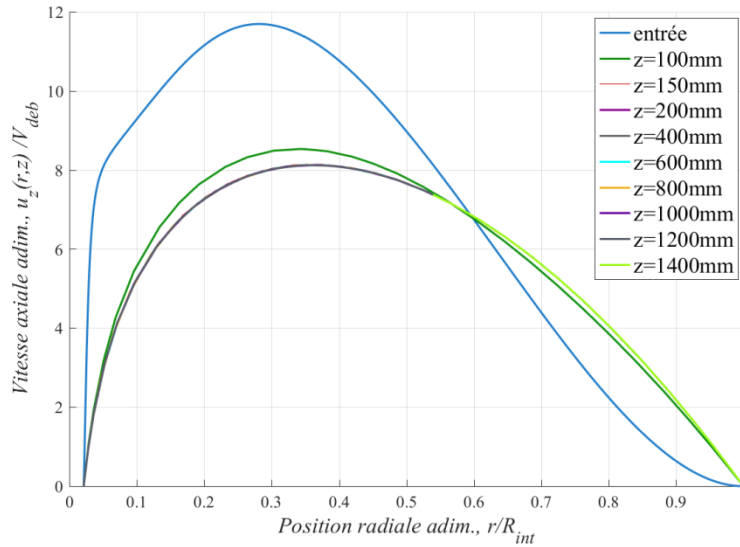


Figure 5-46 : Vitesse axiale adimensionnée à différentes hauteurs en fonction du rayon adimensionné à 1200°C ($Re_\delta = 30$)

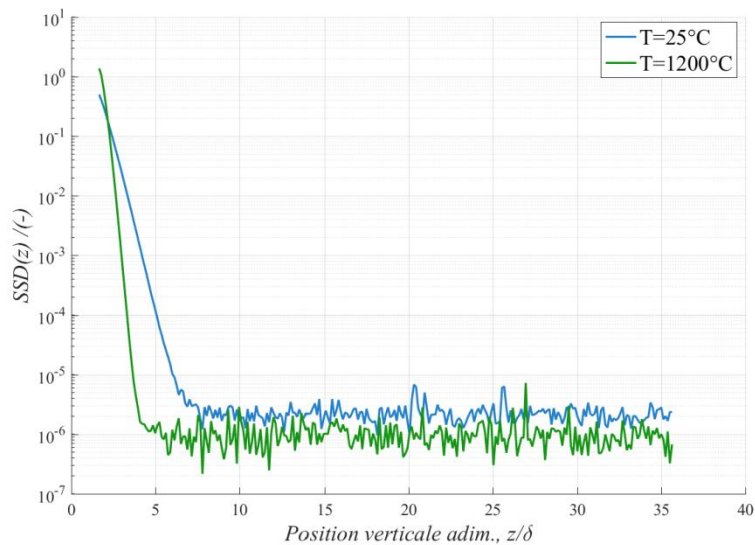


Figure 5-47 : Somme du carré de la différence entre le profil de vitesse axiale à la hauteur z et le profil de vitesse à la hauteur L en fonction de la position verticale adimensionnée pour $T=25^\circ\text{C}$ et $T=1200^\circ\text{C}$

On peut noter que l'écoulement est établi à partir d'une longueur correspondant à environ huit fois le diamètre hydraulique de la section ($z = 300\text{mm}$) pour le fluide à température ambiante et 5 fois de diamètre hydraulique ($z = 200\text{mm}$) pour une température de 1200°C, soit bien en amont de la position de l'échantillon dont la limite inférieure est à une longueur correspondant à quinze fois le diamètre hydraulique de la section ($z = 597\text{mm}$). La longueur d'établissement diminue avec l'augmentation de la température. Le profil de vitesse de l'azote utilisé dans le modèle thermique peut être alors déterminé à partir du profil de vitesse établi à 25°C en utilisant la conservation du débit massique selon les équations (5.61) à (5.64) :

$$\dot{m} = \iint_A \rho(p, T(r, z)) \times \vec{u}(r, z) \cdot \vec{dS} = \text{const} \quad (5.61)$$

Avec $\vec{dS} = dS\vec{z}$, l'équation devient :

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \iint_A \rho(p, T) u_z(r) \cdot r dr d\theta \\ &= \rho(p, T) u_z(r) A \end{aligned} \quad (5.62)$$

Lorsque le fluide est chauffé, sa masse volumique change, on a alors l'égalité suivante :

$$\rho(p, 25^\circ\text{C}) \times u_{z_0}(r, 25^\circ\text{C}) \times A = \rho(p, T) \times u_z(r, T) \times A \quad (5.63)$$

$$u_z(r, T) = \frac{\rho(25^\circ\text{C})}{\rho(T)} \times u_{z_0}(r, 25^\circ\text{C}) \quad (5.64)$$

Où $\rho(p, T)$ est la masse volumique du fluide aux conditions locales de température et de pression.

La pression d'injection de l'azote dans le four est de 1.1bar tandis que la pression à la sortie est la pression atmosphérique soit 1bar. Une augmentation de la pression du fluide à l'intérieur du four supérieure à la pression d'entrée entrainerait un refoulement de l'azote à l'injection. Or en pratique, le débit d'azote pendant le procédé est conservé, on peut donc supposer que la pression du fluide à l'intérieur du four est inférieure à la pression d'injection. De même, une diminution de la pression du fluide à l'intérieur du four inférieure à la pression atmosphérique entrainerait un reflux à l'échappement. Or en pratique, l'évacuation des volatils est maintenue pendant tout le procédé. On peut donc supposer que la pression du fluide à l'intérieur du four est supérieure à la pression atmosphérique. En faisant l'hypothèse que les variations de pression sont négligeables devant les variations de température (variation de 10% de la pression entre l'entrée et la sortie contre une variation de température de 500% entre l'entrée et la zone la plus chaude), la masse volumique de l'azote peut être exprimée à partir de la loi des gaz parfaits par l'équation (5.65) :

$$\rho(T) = \rho(T_0) \times \frac{T_0}{T} \quad (5.65)$$

La vitesse axiale locale du fluide en fonction de la température, est finalement obtenue par l'équation (5.66). Cette expression est utilisée dans le modèle thermique pour la résolution des transferts de chaleur par convection.

$$u_z(r, T(r, z)) = \frac{T(r, z)}{298.15} \times u_{z_0}(r, 25^\circ\text{C}) \quad (5.66)$$

Où T est la température de l'azote exprimée en Kelvin.

En résolvant séparément les deux modèles, la simulation de la carbonisation converge en 7h, soit environ le temps du cycle de carbonisation. Les résultats du modèle numérique sont exploités et confrontés aux mesures de températures *in-situ* dans le chapitre suivant.

5.7 Conclusion partielle

Les torons de viscose sont carbonisés à l'échelle du laboratoire dans un four tubulaire statique, permettant un contrôle et une instrumentation plus fins que dans les fours à défilement utilisés à l'échelle industrielle.

Des mesures ont été réalisées sur le four statique pour être utilisées comme conditions aux limites. Ainsi la vitesse de l'azote à l'entrée du four a été mesurée par PIV. Il a été montré que la présence du toron change complètement le profil de vitesse et que le système d'injection utilisé entraîne une légère dissymétrie de l'écoulement qui pour des raisons de gestion de ressources numériques sera tout de même considéré axisymétrique dans le modèle numérique. Le profil de vitesse moyen à l'entrée du four est utilisé comme condition d'entrée de l'écoulement dans le modèle dynamique. Des mesures de température ont également été réalisées à l'intérieur du four à l'aide d'une canne en alumine munie à son extrémité d'un thermocouple. L'étude de la mesure de température a révélé que la température mesurée par la canne correspond à la température des parois du four. Ces mesures ont ensuite permis de définir une fonction polynomiale donnant la température de paroi en fonction de la position verticale et de la température de consigne utilisée comme condition aux limites sur les parois du four.

Les propriétés thermiques du toron en fonction de l'avancement de la carbonisation ont été obtenues à partir des propriétés des fibres du toron mesurées dans les chapitres précédents et des propriétés du gaz interstitiel, l'azote. Un modèle permettant de déterminer la conductivité thermique longitudinale de torons de fibres en fonction de la température à partir de leur conductivité thermique à température ambiante a notamment été développé.

Le four utilisé dans le cadre de cette étude a été modélisé numériquement par éléments finis sur le logiciel COMSOL Multiphysics® à partir de la documentation technique disponible et des mesures réalisées *in-situ*.

La résolution simultanée des équations des modèles dynamique et thermique entraîne des problèmes de convergence. Des hypothèses restrictives fortes ont été utilisées pour permettre la résolution du modèle thermique et ainsi l'étude des transferts de chaleur au cours de la carbonisation. Parmi ces hypothèses fortes, la première est de négliger la composante radiale de la vitesse. En effet à l'entrée du four cette composante est nulle et s'il existe un gradient de température radial, la différence de température entre le toron et les parois du four est supposée trop faible pour créer des boucles de recirculation. La composante axiale du champ de vitesses en fonction de la température a été obtenue par la conservation de la masse à partir du profil de vitesse établi à température ambiante et en supposant l'écoulement isobare.

Le modèle numérique converge, les résultats sont présentés dans le chapitre suivant et confrontés aux mesures réalisées *in-situ*.

Analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation d'un toron de viscose dans un four tubulaire vertical « statique »

Table des matières du chapitre

6.1 Introduction	153
6.2 Mesures dans le four au cours de la carbonisation	154
6.2.1 Mode opératoire	154
6.2.2 Résultats des mesures	158
6.3 Validation du modèle numérique.....	162
6.3.1 Conservation du débit massique.....	162
6.3.2 Confrontation des températures mesurées et calculées	163
6.4 Analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation.....	166
6.4.1 Différences de température dans le toron.....	166
6.4.2 Flux de chaleur à la paroi du toron.....	167
6.4.3 Influence de la position de l'échantillon dans le four.....	171
6.4.4 Conclusions et préconisations d'utilisation du four	175
6.5 Conclusion partielle.....	178

Ce chapitre est consacré à l'analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation d'un toron de viscose dans un four tubulaire vertical statique de laboratoire. Une première section présente des mesures de températures réalisées au cœur du toron pendant le procédé de carbonisation dans le four installé dans les locaux de CANOE à Pessac. Ces mesures sont utilisées dans la section suivante pour la validation du modèle numérique développé dans le chapitre précédent : les températures expérimentales et numériques à position identique sont comparées. Enfin la section suivante est dédiée à l'analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation par l'exploitation des résultats du modèle numérique. Les flux de chaleur par rayonnement et par convection sont calculés et comparés. L'influence de la position de l'échantillon dans le four est également étudiée, ce qui a permis de définir une zone de carbonisation homogène dans le four statique et de corriger la température de consigne pour que la température de l'échantillon corresponde à la température attendue.

6.1 Introduction

Au cours de ces travaux, les propriétés thermophysiques du toron de viscose ainsi que leur évolution pendant la carbonisation ont été caractérisées. Des analyses thermiques ATG et DSC réalisées en utilisant le profil de température de carbonisation ont ainsi permis d'identifier la capacité thermique apparente du toron et les sources (et puits) de chaleur liées aux transformations du précurseur en fibre de carbone. Le rapprochement de l'analyse ATG et des mesures du retrait et du diamètre des fibres partiellement carbonisées ont ensuite permis de déterminer l'évolution de la masse linéique et de la masse volumique du toron. Les propriétés radiatives du toron de viscose ont également été mesurées à différents stade de carbonisation.

En l'absence de méthode adaptée à la géométrie particulière des torons, un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale effective de toron, le dispositif FORCE a été développé, réalisé et utilisé pour caractériser des échantillons de torons de viscose non traités et traités thermiquement à différentes températures. Un modèle a finalement été mis au point pour retrouver la conductivité thermique longitudinale des torons en fonction de la température à partir des mesures réalisées à température ambiante avec le dispositif FORCE.

Des mesures de vitesse de l'écoulement d'azote par PIV et des mesures de températures à l'aide d'une canne en alumine munie d'un thermocouple ont été réalisées dans le four de carbonisation tubulaire vertical statique installé dans les locaux de CANOE à Pessac pour déterminer les conditions de carbonisation du toron.

A partir de toutes ces informations, un modèle numérique du procédé de carbonisation dans un four tubulaire vertical statique a finalement été développé pour analyser les transferts de chaleur au cours du procédé.

Cet ultime chapitre est consacré dans un premier temps aux mesures de températures réalisées au cœur du toron au cours d'un cycle de carbonisation complet dans le four statique. Ces mesures sont utilisées dans un second temps pour valider le modèle numérique de carbonisation. Les transferts de chaleur sont finalement analysés à partir du modèle numérique : l'étude des flux de chaleur par rayonnement et par convection et de l'influence de la position de l'échantillon dans le four est réalisée. Des conclusions sont finalement tirées et des préconisations d'utilisation établies.

6.2 Mesures dans le four au cours de la carbonisation

Plusieurs grandeurs ont été mesurées au cours d'un cycle de carbonisation complet d'un toron de viscose dans le four statique installé dans les locaux de CANOE à Pessac. Le système de régulation du four fournit ainsi la température mesurée dans le four utilisée dans la régulation ainsi que la puissance électrique consommée. Un moteur couplé à un capteur de force permet d'imposer une tension mécanique au toron. De même que pour le four, le système de régulation du moteur enregistre la force appliquée ainsi que les variations de position du moteur correspondant aux variations de longueur du toron. Des mesures de température au cœur du toron de viscose ont également été réalisées avec des thermocouples de type K. Le mode opératoire est tout d'abord présenté suivi des résultats de mesure.

6.2.1 Mode opératoire

Deux séries de mesures ont été réalisées. Dans chacune des séries, l'extrémité inférieure de l'échantillon est placée à une hauteur $z_{ech} = 597 \text{ mm}$ de l'extrémité inférieure du tube de travail. Trois thermocouples chemisés de type K d'un diamètre de $250 \mu\text{m}$ sont insérés dans le toron comme illustré sur la Figure 6-1. Les thermocouples sont attachés au toron à l'aide d'un fil métallique. La position des thermocouples est mesurée à partir de l'extrémité inférieure z_{ech} de l'échantillon à l'aide d'un pied à coulisse.

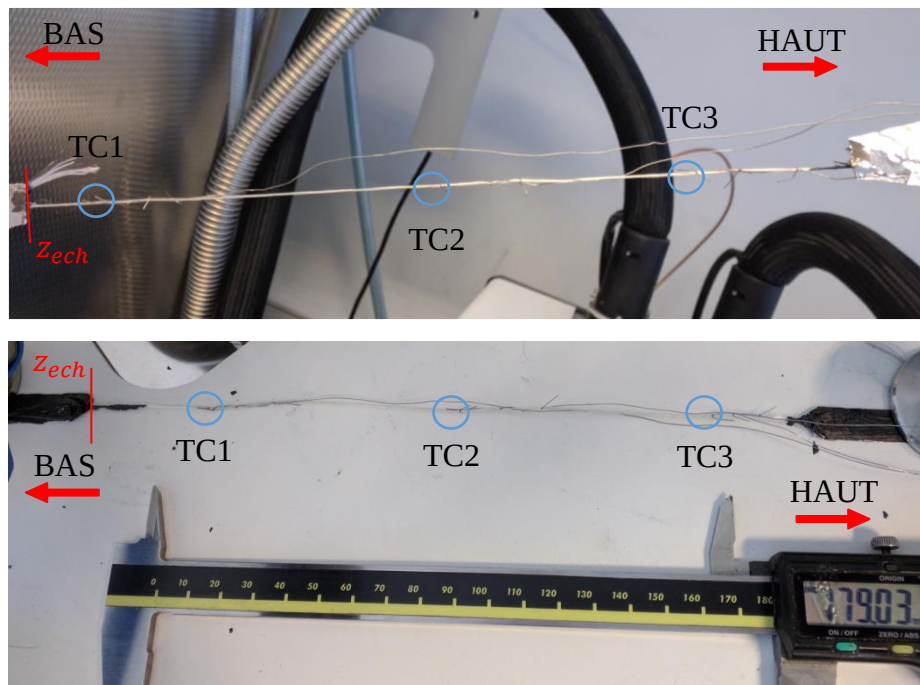


Figure 6-1 : Echantillon avec thermocouples prêt pour la carbonisation : échantillon de la première série de mesures en haut et de la seconde série de mesures en bas

Compte tenu de la présence du moteur et du capteur de force, le passage des fils des thermocouples s'est avéré délicat, les fils ne pouvant sortir par l'évacuation des fumées au risque de s'emmêler dans le moteur. La solution retenue est représentée sur la Figure 6-2 :



Figure 6-2 : Four de carbonisation (à gauche) et passages des thermocouples (vert) et du toron (rouge) (à droite).

Les conditions opératoires des deux séries de mesures sont reportées dans le Tableau 6-1 :

Tableau 6-1: Conditions opératoires des séries de mesures. Les longueurs indiquées sont les longueurs initiales à température ambiante.

	Série 1	Série 2
<i>Pression d'injection</i>	1.1 bar	1.1 bar
<i>Débit d'azote à l'injection</i>	130 L_N/h	130 L_N/h
<i>Longueur de l'échantillon</i>	220 mm	205 mm
<i>Force appliquée</i>	0.294 N	0.294 N
<i>Positions des thermocouples</i>	$z_{TC1} - z_{ech} = 19 \text{ mm}$	$z_{TC1} - z_{ech} = 18 \text{ mm}$
	$z_{TC2} - z_{ech} = 120 \text{ mm}$	$z_{TC2} - z_{ech} = 100 \text{ mm}$
	$z_{TC3} - z_{ech} = 185 \text{ mm}$	$z_{TC3} - z_{ech} = 179 \text{ mm}$

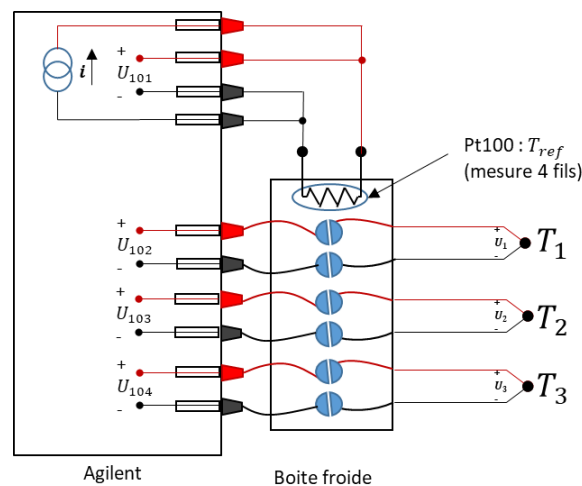
Les grandeurs mesurées par chacun des appareils et les fréquences d'acquisition sont présentées dans le Tableau 6-2 :

Tableau 6-2 : Grandeurs mesurées au cours de la carbonisation

Appareil	Four	Moteur	Agilent
Grandeur mesurée	Température de régulation	Puissance électrique	Tension des thermocouples
Unité	°C	% P_{nom}	V
Fréquence d'acquisition	1/60 Hz	1/6 Hz	1 Hz

Post-traitement des mesures de température

Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K connectés à une « boîte froide », un boîtier isotherme dont la température de référence T_{ref} est mesurée par sonde Pt100. La résistance de la sonde Pt100 ainsi que les tensions des thermocouples sont mesurées par une carte d'acquisition Agilent. La chaîne d'acquisition utilisée est schématisée sur la Figure 6-3 :


Figure 6-3 : Chaîne d'acquisition de température.

La tension mesurée aux bornes de chaque thermocouple correspond à la différence de potentiel électrique entre la soudure chaude à la température recherchée $V_i(T_i)$ et la soudure froide à la température de référence $V_{ref}(T_{ref})$. Pour déterminer la température de la soudure chaude, il est donc nécessaire de déterminer le potentiel V_i . La température de référence est alors convertie en potentiel de référence. Pour un thermocouple de type K, la relation de conversion de la température en potentiel est donnée par l'équation (6.1) dont les coefficients sont présentés dans le Tableau 6-3.

$$V = \sum_{i=0}^n c_i (T)^i + a_0 e^{a_1(T-a_2)^2} \quad (6.1)$$

Tableau 6-3 : Coefficients de conversion de la température en tension pour les thermocouples de type K selon la norme ITS 90 [128]

Température (°C)	-270 à 0°C	0 à 1372°C
c_0	0	$-1,760 \times 10^{-2}$
c_1	$3,945 \times 10^{-2}$	$3,892 \times 10^{-2}$
c_2	$2,362 \times 10^{-5}$	$1,856 \times 10^{-5}$
c_3	$-3,286 \times 10^{-7}$	$-9,946 \times 10^{-8}$
c_4	$-4,990 \times 10^{-9}$	$3,184 \times 10^{-10}$
c_5	$-6,751 \times 10^{-11}$	$-5,607 \times 10^{-13}$
c_6	$-5,741 \times 10^{-13}$	$5,608 \times 10^{-16}$
c_7	$-3,109 \times 10^{-15}$	$-3,202 \times 10^{-19}$
c_8	$-1,045 \times 10^{-17}$	$9,715 \times 10^{-23}$
c_9	$-1,989 \times 10^{-20}$	$-1,210 \times 10^{-26}$
c_{10}	$-1,632 \times 10^{-23}$	
Coefficients d'exponentielle		
a_0	0	0,1185976
a_1		-0,0001183432
a_2		126,9686

Le potentiel de référence V_{ref} est alors ajouté à la tension mesurée aux bornes de chaque thermocouple pour obtenir le potentiel de chaque soudure chaude $V_i(T_i)$:

$$\begin{aligned}
 V_1(T_1) &= U_{102} + V_{ref} \\
 V_2(T_2) &= U_{103} + V_{ref} \\
 V_3(T_3) &= U_{104} + V_{ref}
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Compte tenu de la large gamme de température, entre 25°C et 1200°C, des précautions doivent être prises lors de la conversion du potentiel en température. En effet sur cette gamme de température, le coefficient de Seebeck du thermocouple ne peut être considéré constant comme illustré sur la Figure 6-4 :

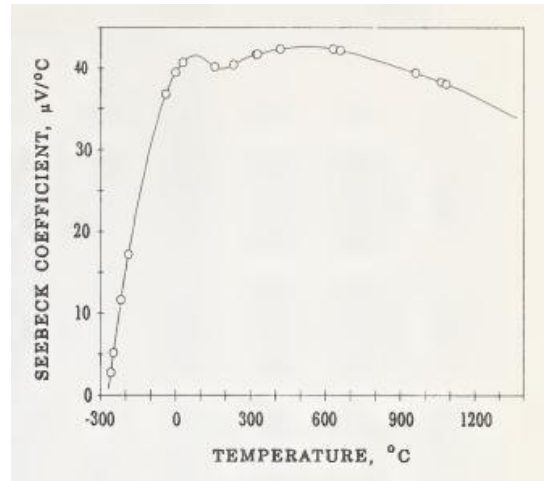


Figure 6-4 : Coefficient de Seebeck du thermocouple de type K en fonction de la température. Issu de [128]

La température de la soudure chaude est dans ce cas donnée par l'équation (6.3) dont les coefficients en fonction de la température (et donc du potentiel) sont présentés dans le Tableau 6-4 :

$$T_i = \sum_{j=0}^9 c_j V_i^j \quad (6.3)$$

Tableau 6-4 : Coefficients de conversion de la tension des thermocouples de type K en température selon la norme ITS 90 [128]

Température (°C)	0 à 500	500 à 1372
Potentiel (mV)	0,000 à 20,644	20,644 à 54,886
c_0	0	$-1,3181 \times 10^2$
c_1	$2,5084 \times 10^1$	$4,8302 \times 10^1$
c_2	$7,8601 \times 10^{-2}$	$-1,6460$
c_3	$-2,5031 \times 10^{-1}$	$5,4647 \times 10^{-2}$
c_4	$8,3153 \times 10^{-2}$	$-9,6507 \times 10^{-4}$
c_5	$-1,2280 \times 10^{-2}$	$8,8022 \times 10^{-6}$
c_6	$9,8040 \times 10^{-4}$	$-3,1108 \times 10^{-8}$
c_7	$-4,4130 \times 10^{-5}$	0
c_8	$1,0577 \times 10^{-6}$	0
c_9	$-1,0528 \times 10^{-8}$	0

6.2.2 Résultats des mesures

Les mesures d'allongement de la mèche ont d'ores et déjà été exploitées dans le chapitre 3. Les résultats présentés ici concernent donc principalement les mesures de température ainsi que la puissance électrique consommée par le four. Les températures mesurées et la température de consigne ainsi que la puissance électrique consommée au

cours des deux séries de mesures sont représentées en fonction du temps respectivement sur la Figure 6-5 et la Figure 6-6.

On peut noter que pour chacune des deux séries de mesures, les températures mesurées sont supérieures à la température de consigne sur toute la durée de la carbonisation. Au cours de la première partie du procédé on peut également noter un gradient de température vertical important au sein du toron.

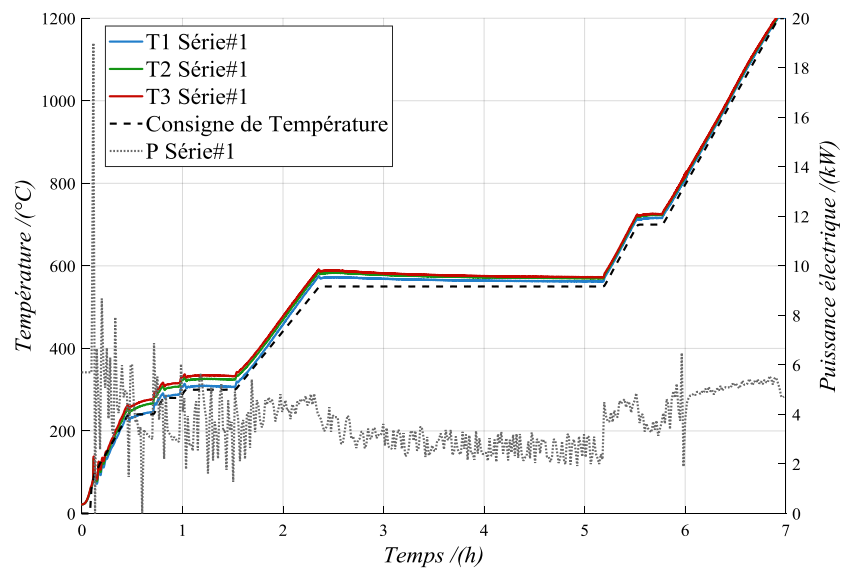


Figure 6-5 : Mesures de températures et de puissance électrique consommée au cours de la carbonisation, 1^{ère} série de mesures

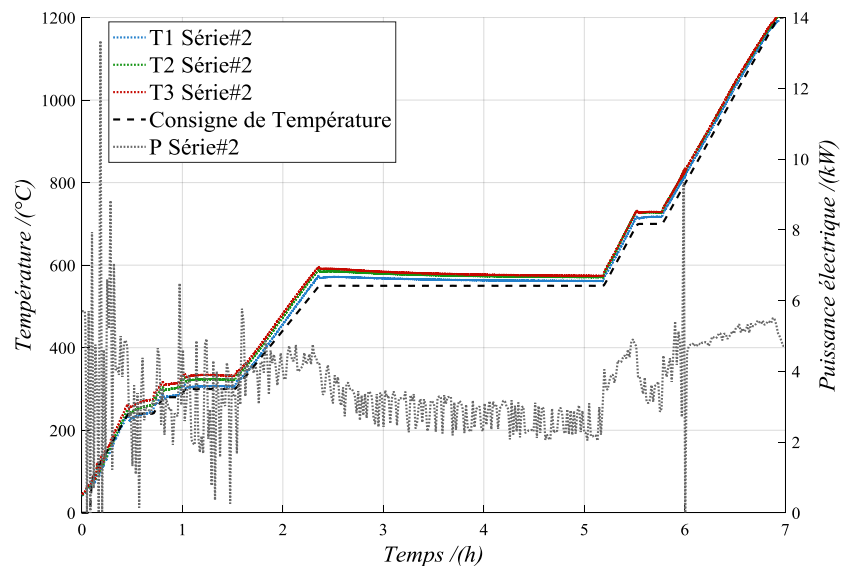


Figure 6-6 : Mesures de températures et de puissance électrique consommée au cours de la carbonisation, 2^{ème} série de mesures

Pour une meilleure lisibilité des résultats, les températures mesurées au cours des deux séries de mesures sont comparées de la température ambiante jusqu'au palier à 550°C sur la Figure 6-7 et de 500°C à 1200°C sur la Figure 6-8 :

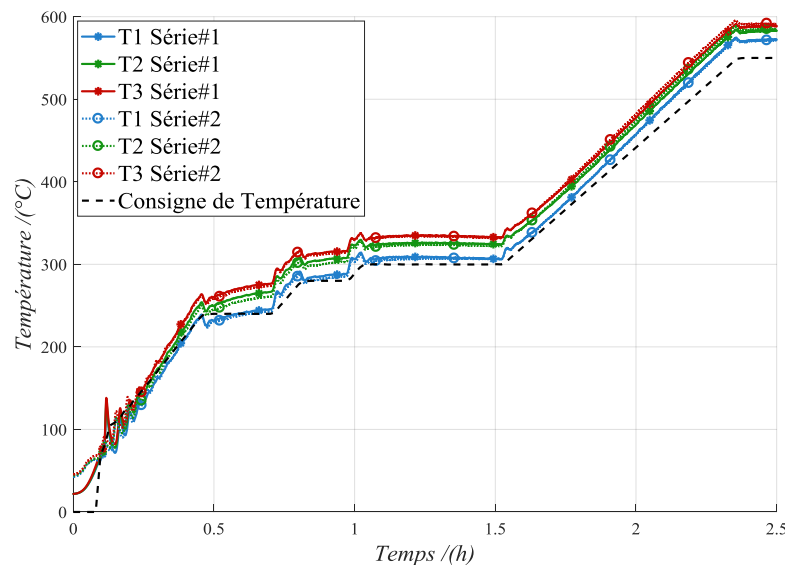


Figure 6-7 : Mesures de températures dans le toron au cours de la carbonisation de la température ambiante jusqu'au début du palier à 550°C.

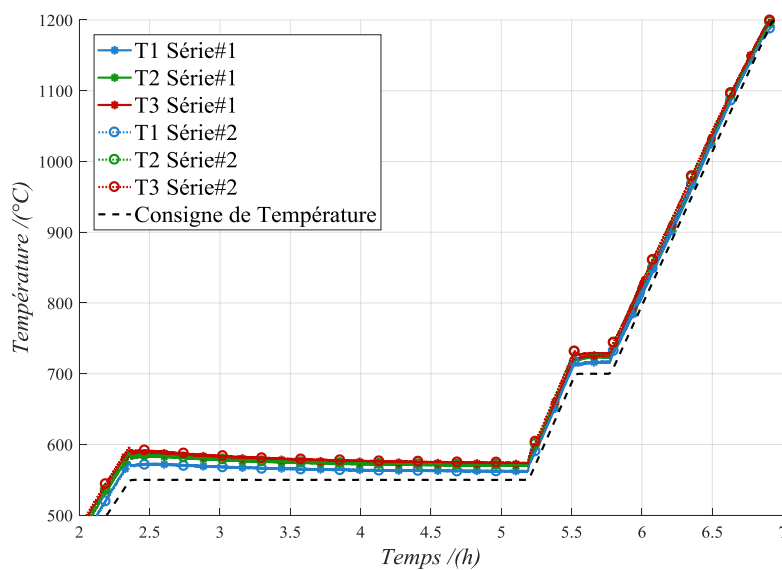


Figure 6-8 : Mesure de températures dans le toron au cours de la carbonisation de 500°C à 1200°C

On peut tout d'abord noter le très bon accord entre les deux séries de mesures. Au cours de la première heure du procédé, une différence de température d'environ 3 K en moyenne, entre les thermocouples T1 et les thermocouples T3 est observée. La différence de température, d'environ 6 K en moyenne, entre les thermocouples T2 s'explique par la différence de position de 20 mm dans le toron ($z = 120 \text{ mm}$ pour la première série et

$z = 100\text{ mm}$ pour la seconde). Au-delà de la première heure, les deux séries de mesures sont confondues, ce qui indique une bonne répétabilité des mesures de température.

Des instabilités de température dans le toron sont observées au début du cycle de carbonisation pour chacune des séries de mesures. Ces instabilités sont corrélées à la puissance électrique consommée par le four. En effet sur la Figure 6-5 et la Figure 6-6, on peut noter que la consommation électrique est très importante sur la période où sont observées les instabilités. Celles-ci sont donc dues au système de régulation du four imprécis à basse température.

D'autres effets de régulation peuvent être observés dans une moindre mesure au cours des périodes de chauffe de 240°C à 280°C et de 280°C à 300°C pour les mêmes raisons.

Un gradient de température vertical important est observé du début de la carbonisation jusqu'à la fin du palier à 300°C : une différence de température moyenne de 30 K est mesurée entre les thermocouples T1 et T3. De plus on peut observer que les températures mesurées sont supérieures à la consigne de température. On mesure une différence de température moyenne de 5 K entre la consigne et le thermocouple T1 au cours du palier à 300°C , soit 35 K entre la consigne et le thermocouple T3.

Ce gradient de température commence à diminuer à partir du début de période de chauffe entre 300°C et 550°C et les températures convergent en fin carbonisation au-delà de 700°C . À la fin du palier à 550°C , une différence de température de 10 K est mesurée entre T3 et T1. En revanche la différence de température entre la consigne et les températures mesurées augmentent : on mesure une différence de température moyenne de 15 K entre la consigne et le thermocouple T1 au cours du palier à 550°C , soit 25 K entre la consigne et le thermocouple T3.

Rappelons que les premières 90 minutes de la carbonisation correspondent à l'étape cruciale de la dégradation de la cellulose en résidu carboné et que ce résidu carboné se cristallise à plus haute température pour former les fibres de carbone. Les propriétés thermomécaniques finales des fibres de carbone sont donc très dépendantes de ce résidu carboné. Ainsi le fort gradient de température au sein du toron couplé à l'écart à la consigne observé sur cette période pourrait induire des hétérogénéités de transformation et donc des propriétés thermomécaniques non homogènes dans les fibres de carbone obtenues.

6.3 Validation du modèle numérique

Avant d'être exploité, le modèle numérique développé dans le chapitre précédent doit être validé. Dans un premier temps la conservation du débit massique est vérifiée et dans un second temps les températures obtenues avec le modèle numérique sont confrontées aux mesures de températures réalisées au sein du toron au cours de la carbonisation.

6.3.1 Conservation du débit massique

Compte tenu de la méthode utilisée pour calculer la composante axiale de la vitesse de l'azote en fonction de la température, il est pertinent de vérifier que le débit massique est conservé le long du four et au cours du temps. Les débits massiques et volumiques sont calculés à différentes hauteurs au cours de l'avancement de la carbonisation puis adimensionnalisés par le débit à l'injection selon les équations (6.4) (6.5) et représentés sur la Figure 6-9 :

$$\frac{\dot{m}(T)}{\dot{m}(25^\circ\text{C})} = \frac{1}{\dot{m}_0} \int_{R_{ech}}^{R_{int}} \int_0^{2\pi} \rho(T(r, z)) u_z(r, T(r, z)) r dr d\theta \quad (6.4)$$

$$\frac{Q(T)}{Q(25^\circ\text{C})} = \frac{1}{Q_0} \int_{R_{ech}}^{R_{int}} \int_0^{2\pi} u_z(r, T(r, z)) r dr d\theta \quad (6.5)$$

Où $\dot{m}_0 = 163 \text{ g/h}$ et $Q_0 = 130 \text{ L}_N/\text{h}$ sont les débits massique et volumique à l'injection.

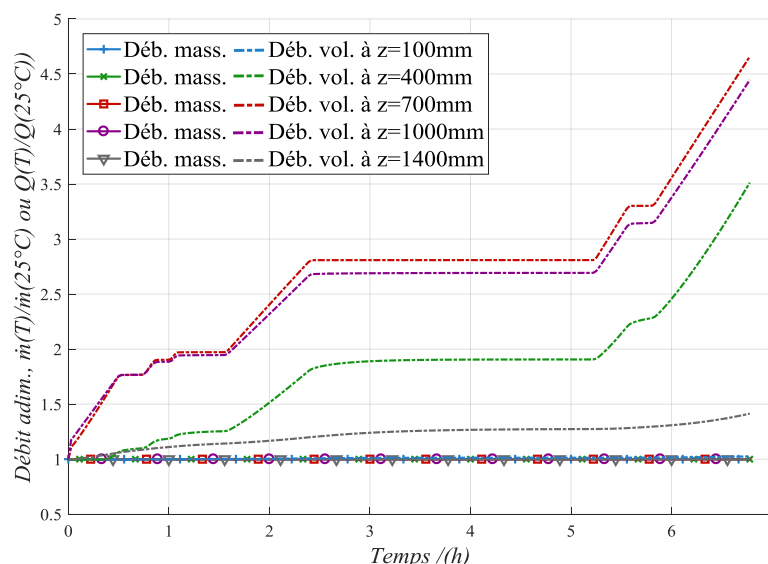


Figure 6-9 : Débits massiques et volumiques d'azote adimensionnalisés à différentes hauteurs au cours de la simulation numérique de la carbonisation

On peut noter que le débit massique est conservé au cours du temps quelle que soit la hauteur considérée contrairement au débit volumique qui suit l'évolution du profil de température de la carbonisation comme prévu.

6.3.2 Confrontation des températures mesurées et calculées

Les mesures de températures T_{exp} réalisées au cœur du toron au cours de la carbonisation sont comparées aux températures obtenues avec le modèle numérique T_{num} en $r = 0$ et aux mêmes positions verticales. Les températures sont ainsi comparées dans un premier temps au début de la carbonisation, de la température ambiante jusqu'au palier à 550°C sur la Figure 6-10 et la Figure 6-11 correspondant respectivement à la première série de mesures puis à la seconde.

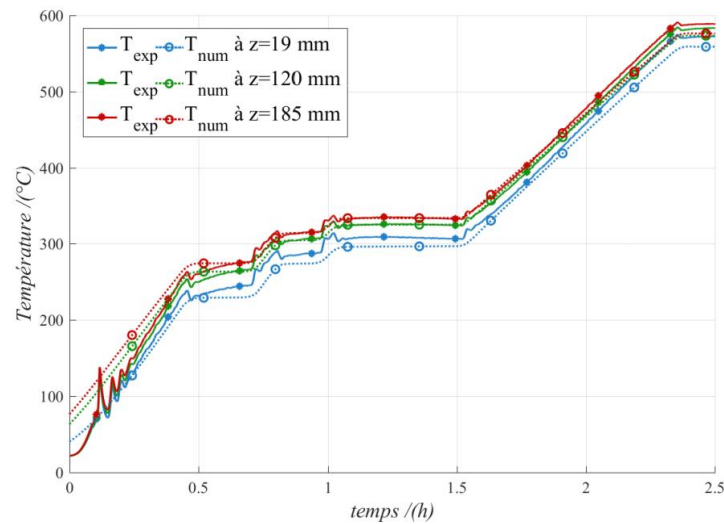


Figure 6-10 : Températures mesurées et températures calculées au centre du toron au cours de la carbonisation de la température ambiante jusqu'au palier à 550°C – 1^{ère} série de mesure

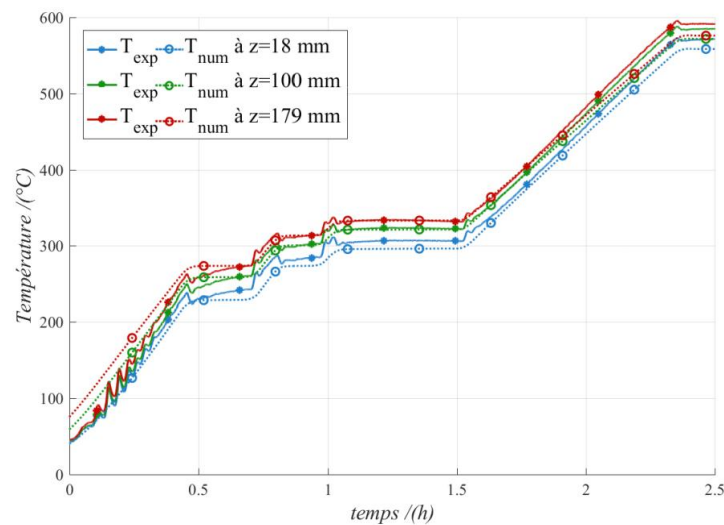


Figure 6-11 : Températures mesurées et températures calculées au centre du toron au cours de la carbonisation de la température ambiante jusqu'au palier à 550°C – 2^{ème} série de mesure

On peut noter le très bon accord, pour chacune des séries de mesures, des températures expérimentales et numériques. Toutefois la température obtenue numériquement en bas de l'échantillon (à $z = 18\text{ mm}$ et $z = 19\text{ mm}$ de la limite inférieure de l'échantillon) est plus faible que la température mesurée expérimentalement. Ce point sera abordé plus en détail dans la section 6.4 consacré à l'analyse des transferts de chaleur dans le toron. On peut également observer que les effets de la régulation thermique du four sur les mesures de température (instabilité et surchauffe à la fin des périodes de chauffe) ne sont pas reproduits par le modèle numérique. Ainsi la différence entre les températures mesurées et les températures calculées au cours de la chauffe de 300°C à 550°C augmente.

Les températures sont ensuite comparées au cours de la suite et fin de la carbonisation, de 500°C à 1200°C sur la Figure 6-12 et la Figure 6-13 correspondant toujours respectivement à la première série de mesures puis à la seconde.

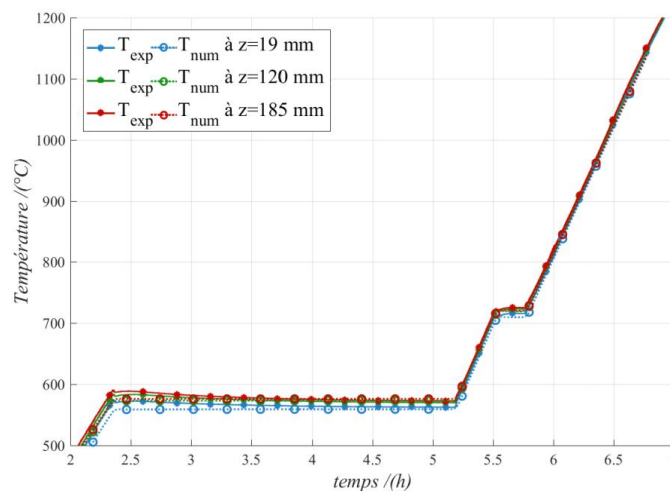


Figure 6-12 : Températures mesurées et températures calculées au centre du toron au cours de la carbonisation 500°C à 1200°C – 1^{ère} série de mesure

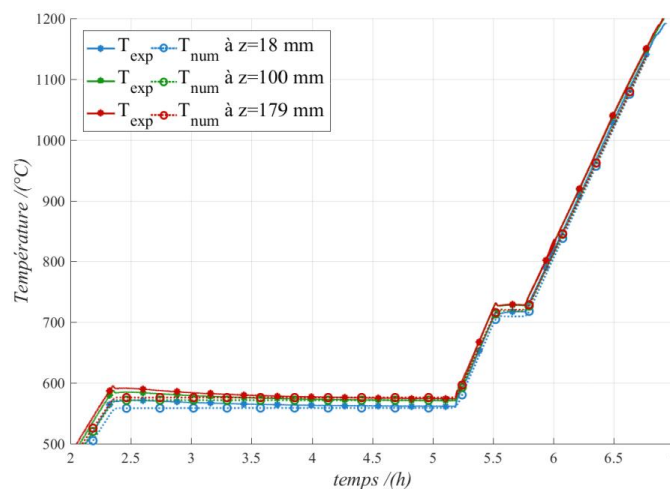


Figure 6-13 : Températures mesurées et températures calculées au centre du toron au cours de la carbonisation 500°C à 1200°C – 2^{ème} série de mesure

Au cours du palier à 550°C les températures mesurées convergent vers les températures calculées, ce qui confirme l'hypothèse de la surchauffe due à la régulation en fin de période de chauffe du four pour expliquer l'écart entre les températures mesurées et la consigne de température au début du palier à 550°C.

Conformément aux températures mesurées, les températures obtenues avec le modèle numérique convergent en fin de carbonisation au-delà de 700°C.

Afin de quantifier les différences observées, la différence relative entre la température mesurée et la température obtenue numériquement à une hauteur donnée est calculée pour chaque mesure de température avec l'équation (6.6) et représentée sur la Figure 6-14 :

$$\delta(T_{exp}, T_{num}) = \frac{|T_{exp}(r = 0, z, t) - T_{num}(r = 0, z, t)|}{\max(T_{exp}(r = 0, z, t))} \quad (6.6)$$

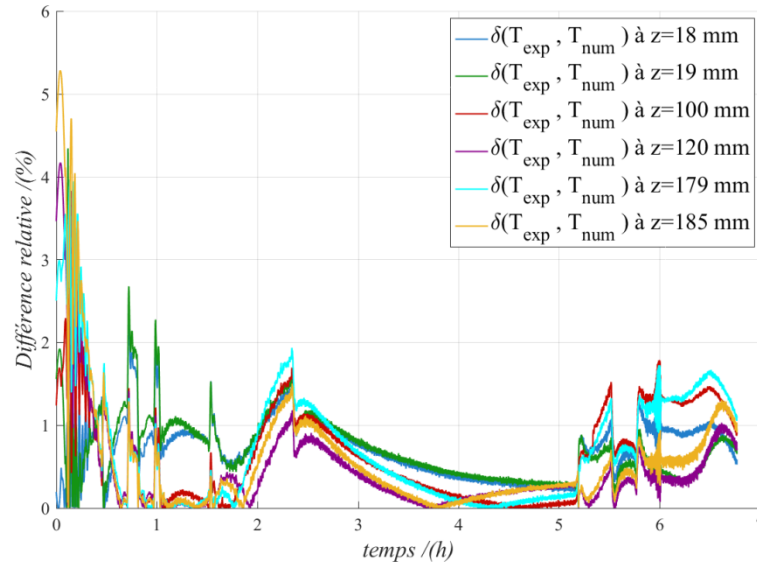


Figure 6-14 : Différences relatives des températures mesurées et calculées au cours de la carbonisation

La différence relative est pour chacune des hauteurs considérées plus importante au début de la carbonisation en raison des instabilités mesurées par les thermocouples et dépasse dans le pire des cas 5%. En revanche après 30 min la différence relative maximale calculée est inférieure à 3% et inférieure à 2% au-delà d'une heure. On peut également noter que les différences relatives les plus importantes correspondent aux instants où les effets de régulation ont été observés.

La faible différence relative obtenue entre les températures mesurées et les températures calculées numériquement permet de valider le modèle numérique pour l'analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation.

6.4 Analyse des transferts de chaleur au cours de la carbonisation

Le modèle numérique étant validé, celui-ci est exploité pour analyser les transferts de chaleur au cours de la carbonisation d'un toron de viscose dans un four tubulaire vertical statique. Dans un premiers temps les différences de température dans le toron sont étudiées. Une deuxième sous-section est consacrée aux transferts de chaleur à la paroi du toron. L'étude de l'influence de la position de l'échantillon dans le four est réalisée dans la sous-section suivante suivie d'une conclusion sur cette analyse et des préconisations d'utilisation du four statique.

6.4.1 Différences de température dans le toron

Afin d'étudier les différences de température dans le toron, les écarts de température à la consigne, à la surface et au cœur du toron sont calculés à différentes hauteurs et représentés sur la Figure 6-15.

Pour rappel, la température de consigne n'est pas la température de paroi : la température de paroi est une fonction polynomiale de la position verticale et de la température de consigne comme définie dans le chapitre précédent. Les différences de températures entre la paroi et la consigne aux différentes hauteurs étudiées sur la Figure 6-15 sont représentées sur la Figure 6-16.

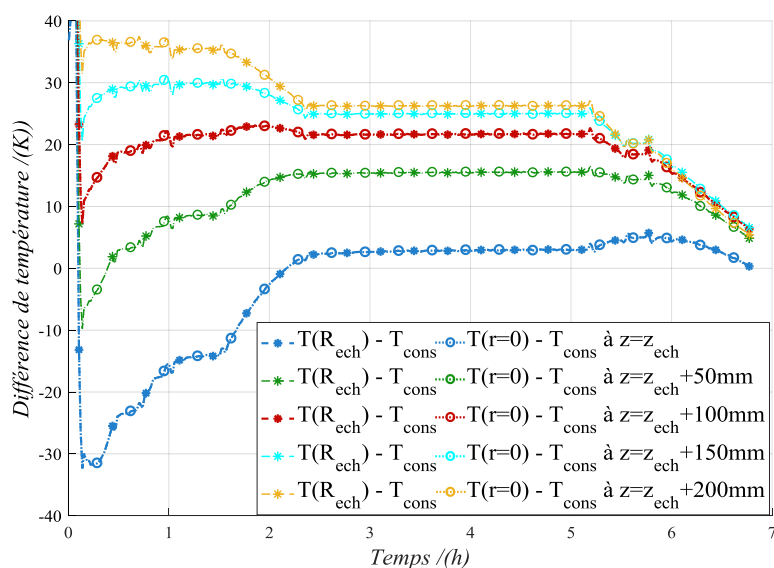


Figure 6-15 : Différence de température entre le toron et la consigne

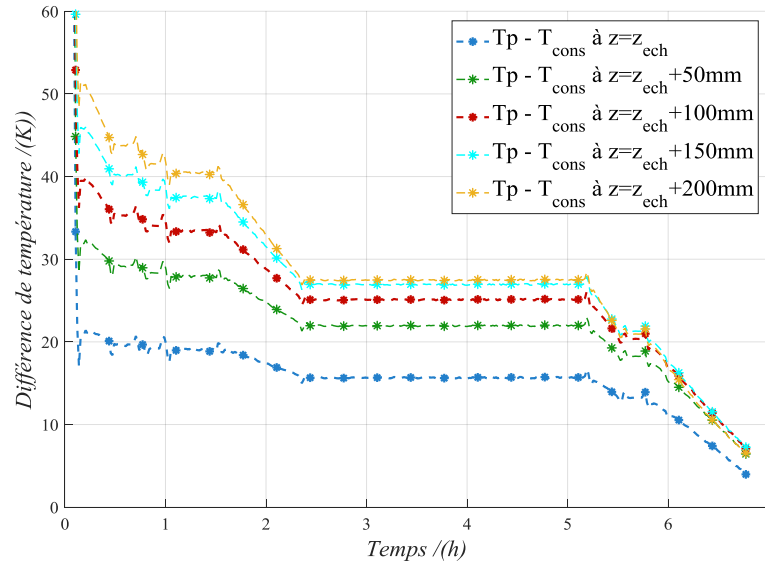


Figure 6-16 : Différence de température entre la paroi et la consigne

On peut tout d'abord confirmer les observations réalisées au sujet des mesures de température : la température de l'échantillon est supérieure à la consigne de température sur toute la durée de la carbonisation pour une hauteur d'échantillon supérieure à 50 mm et après deux heures de transformation pour l'extrémité inférieure. Cette différence est due au fait que la température de paroi est également supérieure à la température de consigne. On observe également des différences de température importantes selon la hauteur considérée. Ainsi entre l'extrémité inférieure et l'extrémité supérieure de l'échantillon on note une différence de température maximale de presque 70 K au cours de la première heure de carbonisation, cette différence diminue à environ 25 K après un peu plus de deux heures de transformation, soit au cours du palier à 550°C. Néanmoins le gradient de température axial n'est pas linéaire. En effet si on observe une différence de température de 70 K entre les extrémités de la fibre, une différence d'environ 30 K est observée au même instant entre l'extrémité inférieure et la hauteur $z = z_{ech} + 50mm$.

En revanche, pour chacune des hauteurs considérées, les résultats à la surface et au cœur du toron sont confondus, ce qui montre l'absence de gradient de température radial.

L'étude des flux de chaleur au cours de la carbonisation est réalisée notamment pour déterminer les causes du gradient de température axial observé.

6.4.2 Flux de chaleur à la paroi du toron

Le flux de chaleur radiatif net reçu par le toron est obtenu en intégrant sur la surface de l'échantillon la somme de la différence entre l'éclairement et la radiosité du toron de chacune des cinq bandes spectrales, définies dans le chapitre précédent, selon l'équation (6.7) :

$$\Phi_{rad,net} = \int_0^{2\pi} \int_{z_{ech}}^{z_{ech}+L} \left(\sum_{i=1}^5 H_{Bi} - J_{Bi} \right) R_{ech} d\theta dz \quad (6.7)$$

Le flux convectif est obtenu en intégrant sur la surface du toron la densité de flux convectif selon l'équation (6.8) :

$$\Phi_{conv} = \int_0^{2\pi} \int_{z_{ech}}^{z_{ech}+L} \varphi_{conv} \times R_{ech} d\theta dz \quad (6.8)$$

Les flux de chaleur ainsi intégrés sur la surface du toron et le rapport du flux convectif et du flux radiatif sont représentés au cours de la carbonisation sur la Figure 6-17 :

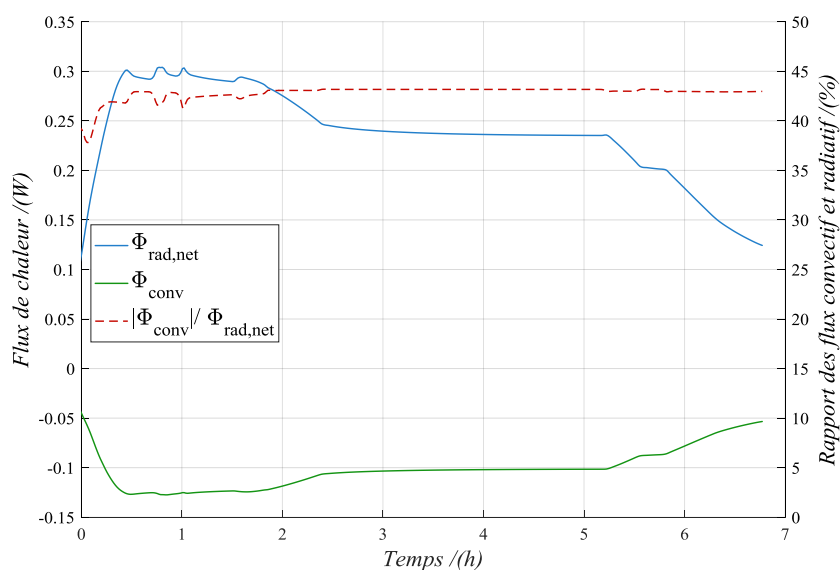


Figure 6-17 : Flux de chaleur par rayonnement et convection à la paroi du toron intégré sur la longueur de l'échantillon et rapport des flux

On peut observer qu'en moyenne sur la surface du toron, l'apport de chaleur est dû uniquement au rayonnement des parois du four, le flux de chaleur par convection refroidit l'échantillon tout le long du procédé. Le calcul du rapport des flux de chaleur indique en outre que les pertes de chaleur par convection représentent entre 40 et 45% de l'apport de chaleur par rayonnement sur toute la durée de la carbonisation. On peut par ailleurs noter que ce rapport est relativement constant au cours du temps.

A partir du flux de chaleur radiatif calculé précédemment, on peut définir un coefficient d'échange radiatif moyen en divisant le flux de chaleur par la surface du toron et la différence entre la température moyenne de la paroi intérieure du four sur la hauteur de l'échantillon $\overline{T_p}$ et la température moyenne de surface de l'échantillon $\overline{T_{ech}}$ selon l'équation (6.9) :

$$\bar{h}_{rad} = \frac{\Phi_{rad,net}}{S(\bar{T}_p - \bar{T}_{ech})} \quad (6.9)$$

De même on peut calculer le coefficient d'échange convectif moyen selon l'équation (6.10) :

$$\bar{h}_{conv} = \frac{\Phi_{conv}}{S(\bar{T}_{N_2} - \bar{T}_{ech})} \quad (6.10)$$

Où $\bar{T}_{N_2}$ est la température moyenne de l'azote sur la hauteur de l'échantillon au centre de l'espace annulaire $r_c = \frac{R_{ech} + R_{int}}{2}$.

Les coefficients d'échange obtenus ainsi que les différences de températures moyennes sont représentés en fonction du temps sur la Figure 6-18 :

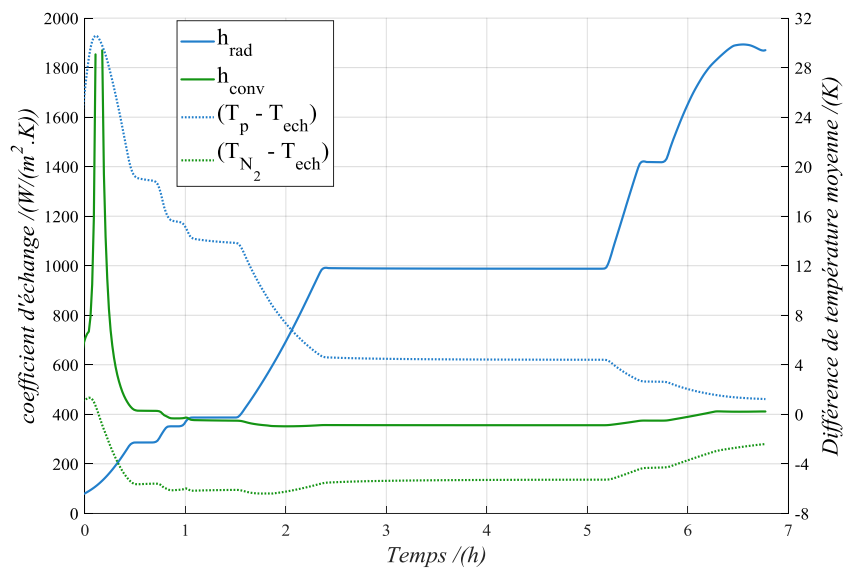


Figure 6-18 : Coefficients d'échange radiatif et convectif et différence de température moyenne entre la paroi du four et le toron et entre l'azote et le toron

On peut observer que le coefficient d'échange radiatif moyen augmente au cours de l'avancement de la carbonisation en suivant l'évolution du profil de température tandis que la différence de température moyenne entre la paroi et l'échantillon suit l'évolution contraire. Le minimum du coefficient d'échange radiatif ainsi obtenu est d'environ $h = 100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ pour une différence de température de 30 K et son maximum atteint $h = 1900 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ pour une différence de température d'environ 1 K . Le coefficient d'échange convectif est relativement constant et compris entre $350 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ et $400 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ sur la quasi-totalité du procédé de carbonisation. Le pic observé en début de carbonisation n'a pas de sens physique puisqu'il correspond à l'instant où les températures moyennes de l'azote et de l'échantillon sont égales. La différence de température moyenne entre l'azote et l'échantillon est comprise entre 2 K et 7 K sur la totalité de la carbonisation.

Les pertes de chaleur par convection sont étudiées plus en détail. La densité de flux de chaleur par convection à la paroi du toron est représentée sur la Figure 6-19 en

fonction de la position verticale (où $z = 0$ est le bas de l'échantillon et $z = 200 \text{ mm}$ est le haut de l'échantillon) et du temps :

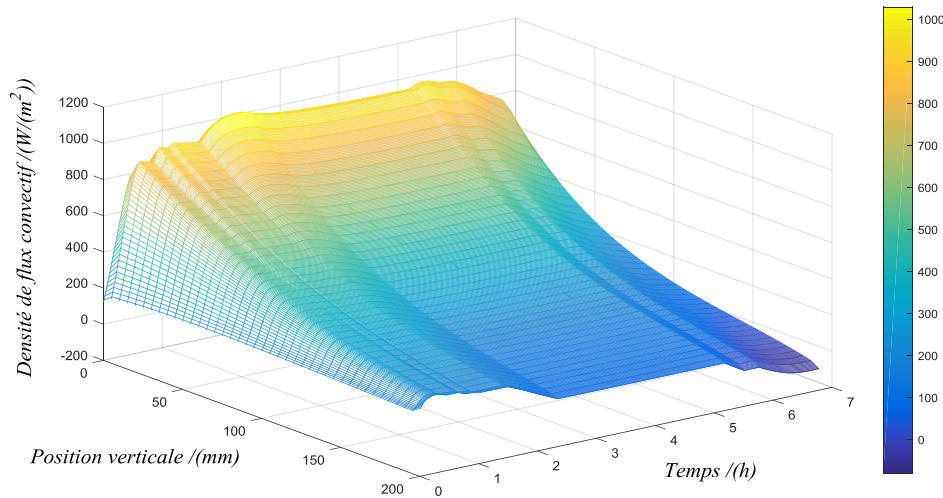


Figure 6-19 : Densité de flux convectif en fonction la position verticale et du temps

On peut noter que le profil de densité de flux de chaleur par convection le long de la surface du toron est relativement identique au cours du temps. On observe également que les pertes de chaleur sont très intenses à l'extrémité inférieure de l'échantillon et décroissent rapidement. On peut enfin observer qu'à la fin de la carbonisation et à l'extrémité supérieure de l'échantillon la densité de flux de chaleur convectif change de signe, ce qui indique que l'écoulement apporte de la chaleur au toron.

La différence de température entre la surface du toron et l'azote au centre de l'espace annulaire est représenté également en fonction de la position verticale et du temps sur la Figure 6-20 :

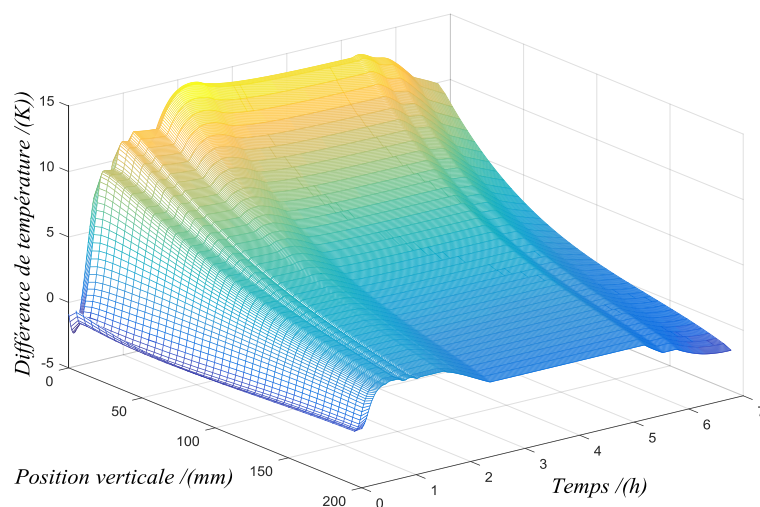


Figure 6-20 : Différence de température entre la surface du toron et l'azote au centre de l'espace annulaire en fonction de la position verticale et du temps

La différence de température suit le même profil que la densité de flux de chaleur convectif le long de l'échantillon et au cours du temps, ce qui indique que le coefficient d'échange convectif local varie peu. La perte de chaleur par convection plus importante en bas de l'échantillon est donc due à la température de l'azote. L'écoulement d'azote s'échauffe au contact de la paroi du four. Au niveau de l'extrémité inférieure de l'échantillon, l'écoulement d'azote n'est pas assez chaud ce qui induit les pertes de chaleur par convection importantes. En revanche l'écoulement s'échauffe rapidement à mesure que la hauteur augmente ce qui réduit les pertes de chaleur.

La différence observée précédemment entre la température mesurée en bas de l'échantillon et la température calculée avec le modèle numérique à la même hauteur peut alors s'expliquer par une différence de température de l'écoulement entre la mesure et le calcul. Cette différence de température de l'écoulement peut s'expliquer par une différence dans le profil de vitesse du fluide. En effet des hypothèses fortes ont dû être utilisées pour que le modèle numérique converge. Les composantes radiale et azimutale de la vitesse ont notamment été négligées dans le modèle numérique. Compte tenu des mesures de vitesse réalisées par PIV présentées au chapitre précédent et de la différence de température entre la paroi du four et la surface de l'échantillon, il est probable que l'écoulement soit en pratique hélicoïdal contrairement à l'écoulement piston modélisé. Un écoulement hélicoïdal, à débit massique identique, présente une composante axiale plus faible qu'un écoulement piston, l'écoulement est donc plus longtemps en contact avec la paroi du four et est plus chaud au niveau de l'extrémité inférieure de l'échantillon.

Les pertes de chaleur par convection étant fonction de la hauteur, l'influence de la position verticale de l'échantillon dans le four est étudiée.

6.4.3 Influence de la position de l'échantillon dans le four

La simulation numérique de la carbonisation est réitérée en modifiant la position de l'échantillon dans le four, pour $z_{ech} = 697 \text{ mm}$ et $z_{ech} = 797 \text{ mm}$ soit respectivement 100 mm et 200 mm plus haut.

Les écarts de température à la consigne, à la surface et au cœur du toron sont calculés de nouveau à différentes hauteurs et représentés sur la Figure 6-21 pour $z_{ech} = 697 \text{ mm}$. Les différences de températures entre la paroi et la consigne aux mêmes hauteurs sont représentées sur la Figure 6-22. Enfin, les flux de chaleur radiatif et convectif intégrés sur la surface du toron et le rapport du flux convectif et du flux radiatif sont représentés au cours de la carbonisation sur la Figure 6-23 :

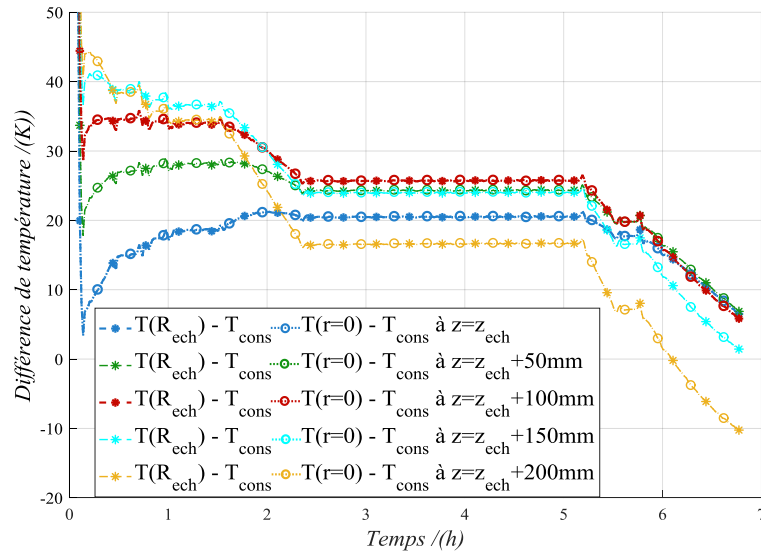


Figure 6-21 : Différence de température entre le toron et la consigne pour $z_{ech} = 697$ mm

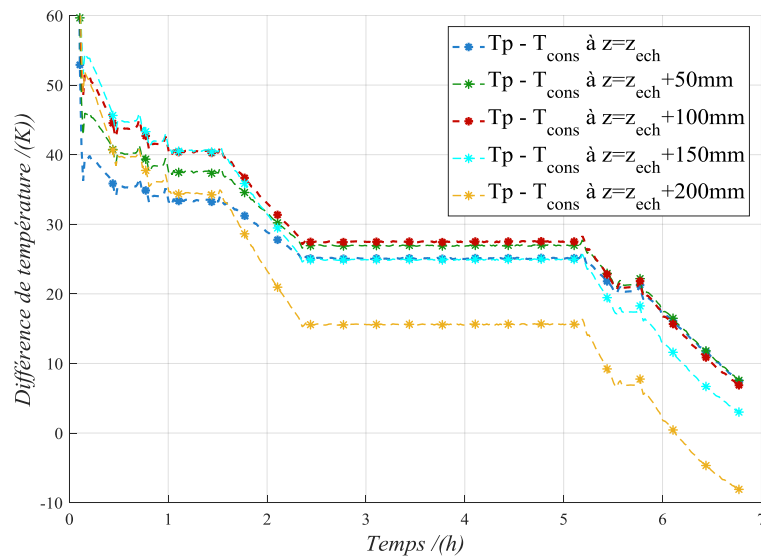


Figure 6-22 : Différence de température entre la paroi et la consigne pour $z_{ech} = 697$ mm

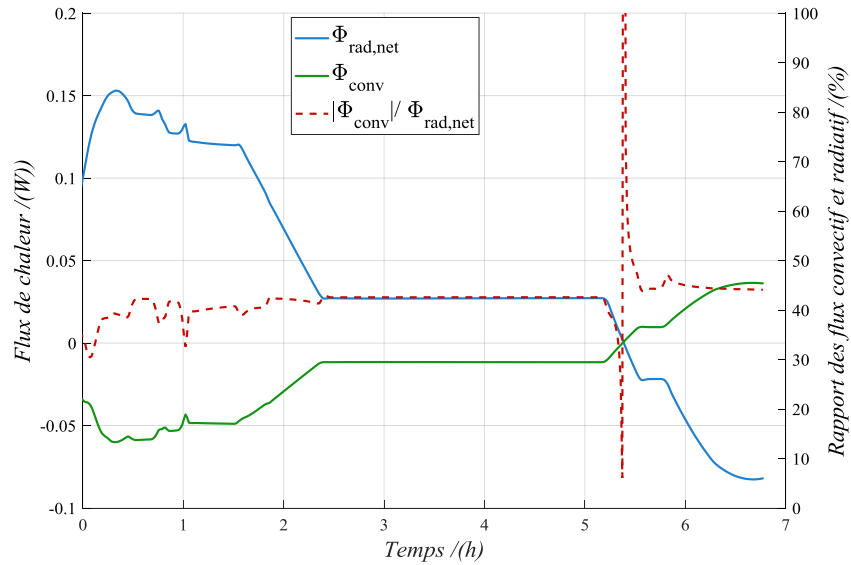


Figure 6-23 : Flux de chaleur par rayonnement et convection à la paroi du toron intégré sur la longueur de l'échantillon et rapport des flux pour $z_{ech} = 697 \text{ mm}$

On peut observer que pour $z_{ech} = 697 \text{ mm}$, le gradient de température vertical dans le toron est réduit de moitié. En effet à l'instant où l'on mesure une différence de température maximale de 70 K pour $z_{ech} = 597 \text{ mm}$ sur la Figure 6-15, la différence de température est dans ce cas d'environ 35 K . De même la différence de 25 K mesurée au cours du palier à 550°C est de l'ordre de 10 K à présent.

Les flux de chaleur sont également réduits : l'écoulement est, à cette hauteur, plus chaud, les pertes de chaleur par convection sont donc moindres. La température du toron est plus uniforme et les différences de températures entre le toron et la paroi du four et entre le toron et l'écoulement sont plus faibles. On peut également noter sur la Figure 6-23 qu'au cours de la dernière heure de la carbonisation les flux de chaleur moyens sur la surface du toron changent de signe : le toron est alors chauffé par convection et sa température moyenne devient supérieure à la température moyenne de paroi et les pertes de chaleur sont radiatives. Enfin on peut noter que le rapport des flux de chaleur reste relativement constant au cours de la carbonisation, toujours entre 40% et 50 %.

On réitère l'opération pour les résultats obtenus pour $z_{ech} = 797 \text{ mm}$: les écarts de température à la consigne, à la surface et au cœur du toron sont calculés et représentés sur la Figure 6-24, les différences de températures entre la paroi et la consigne sont représentées sur la Figure 6-25 et finalement, les flux de chaleur radiatif et convectif intégrés sur la surface du toron et le rapport du flux convectif et du flux radiatif sont représentés sur la Figure 6-26 :

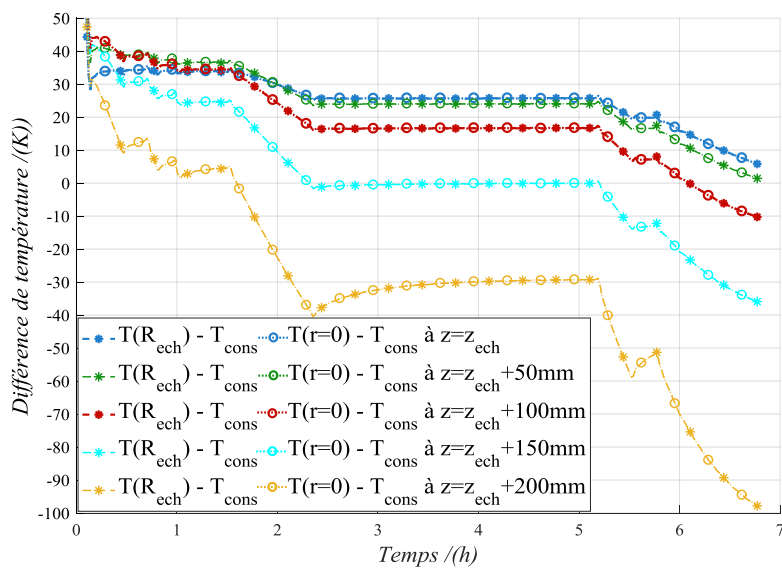


Figure 6-24 : Différence de température entre le toron et la consigne pour $z_{ech} = 797 \text{ mm}$

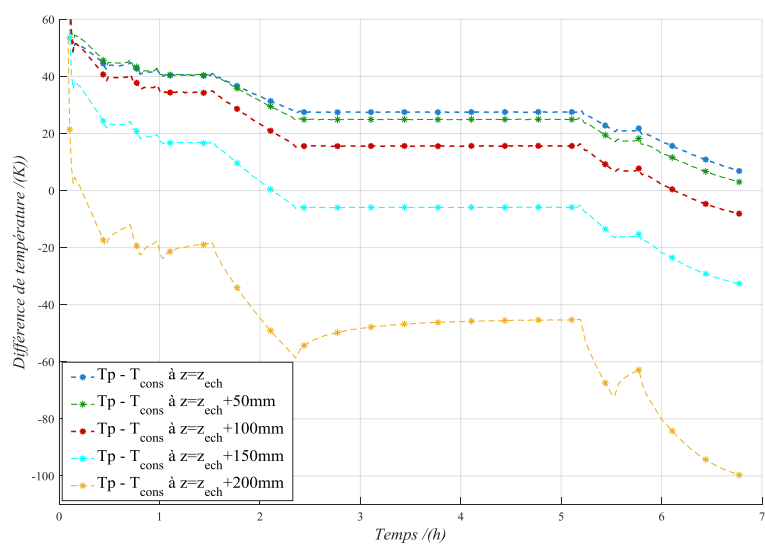


Figure 6-25 : Différence de température entre la paroi et la consigne pour $z_{ech} = 797 \text{ mm}$

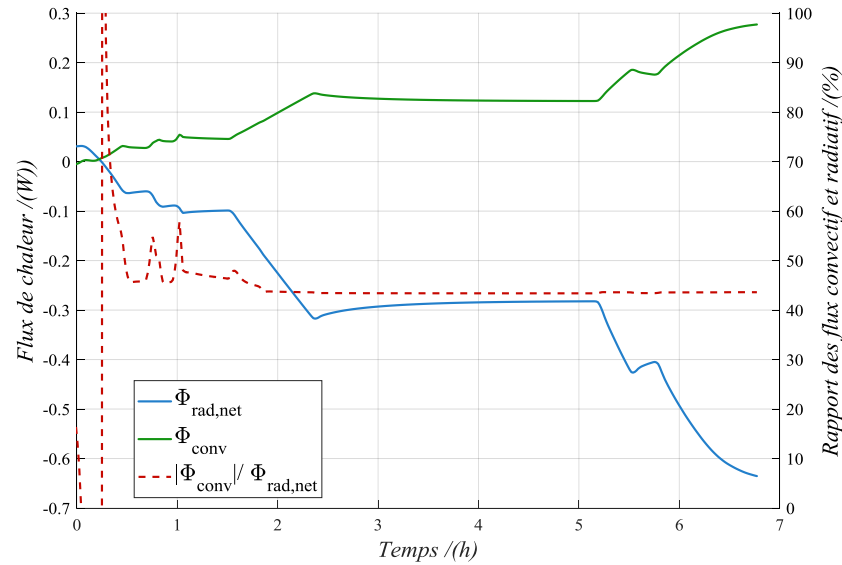


Figure 6-26 : Flux de chaleur par rayonnement et convection à la paroi du toron intégré sur la longueur de l'échantillon et rapport des flux pour $z_{ech} = 797 \text{ mm}$

On peut observer que pour cette position de l'échantillon dans le four, le gradient de température vertical augmente de nouveau, en revanche dans ce cas c'est l'extrémité supérieure du toron qui est refroidie. L'extrémité supérieure du toron correspond à l'extrémité supérieure de la zone chauffée. Le refroidissement du toron par rayonnement est donc dû à des effets de bord. Notons que la différence de température entre les extrémités de la fibre est au début de la carbonisation du même ordre de grandeur que pour $z_{ech} = 697 \text{ mm}$. Cette différence augmente avec la température de carbonisation. En effet dans ce cas de figure, le toron est en moyenne chauffé seulement par convection et refroidi par rayonnement. Le coefficient d'échange radiatif augmente avec la température, les pertes de chaleur par rayonnement sont donc de plus en plus importantes au cours de la carbonisation. Notons une fois de plus que le rapport des flux de chaleur convectif et radiatif est relativement constant au cours du temps et toujours compris entre 40% et 50 %.

6.4.4 Conclusions et préconisations d'utilisation du four

Au cours de la carbonisation d'un toron de viscose dans le four statique, les transferts de chaleur par rayonnement et par convection s'opposent. Selon la position de l'échantillon dans le four, le toron est chauffé par le rayonnement et refroidi par la convection ou inversement. Dans les différents cas étudiés on note un rapport des flux de chaleur convectif et radiatif constant compris entre 40% et 50%. En revanche le gradient de température vertical observé varie considérablement selon la position verticale de l'échantillon dans le four. Si l'échantillon est placé trop bas, le gradient de température dans l'échantillon est important au début de la carbonisation et diminue au cours du temps. Dans ce cas, l'échantillon est chauffé par rayonnement et les pertes de chaleur sont d'origine convective. Le coefficient d'échange radiatif augmente avec la température

contrairement au coefficient d'échange convectif qui reste relativement constant, ce qui explique la diminution du gradient de température vertical au cours du temps.

Dans le cas contraire, si l'échantillon est placé trop haut, le gradient de température vertical est moindre au début du procédé et augmente avec l'avancement de la carbonisation. La paroi du four en dehors de la zone chauffée refroidit le toron par rayonnement tandis qu'il est chauffé par l'écoulement, le coefficient d'échange radiatif augmente avec la température et les pertes de chaleur par rayonnement sont de plus en plus importantes.

Un gradient de température vertical trop important au sein du toron pourrait induire des hétérogénéités de transformation et donc des propriétés thermomécaniques non homogènes dans les fibres de carbone obtenues. Une attention particulière doit donc être portée à la position de l'échantillon dans le four et à sa longueur pour obtenir une carbonisation homogène.

Lorsque le toron est placé entre $z = 600 \text{ mm}$ et $z = 950 \text{ mm}$, on observe que la température du toron est supérieure à la température de consigne au cours de tout le procédé. Le profil de température utilisé nécessiterait donc d'être corrigé pour que la température du toron corresponde à la température attendue.

La zone du four la plus homogène est située entre $z = 700 \text{ mm}$ et $z = 900 \text{ mm}$. La température de consigne peut être corrigée par la différence de température mesurée entre la paroi à la hauteur médiane de cette zone, soit à $z = 800 \text{ mm}$ et la température de consigne selon l'équation :

$$T_{cons, \text{ corrigée}} = T_{cons} - (T_{ech}(z = 800 \text{ mm}) - T_{cons}) \quad (6.11)$$

La différence de température entre l'échantillon et la température de consigne corrigée est représentée en fonction de la position verticale et du temps sur la Figure 6-27. La cartographie obtenue permet de définir une zone de carbonisation homogène. Ainsi si l'échantillon est placé entre les hauteurs $z = 760 \text{ mm}$ et $z = 870 \text{ mm}$, soit une longueur d'échantillon de 110 mm , la différence maximale de température observée dans l'échantillon sera de 10 K centrée autour de la température de consigne corrigée, et ce de la déshydratation de la cellulose à la fin de la carbonisation. Entre $z = 715 \text{ mm}$ et $z = 905 \text{ mm}$ la différence de température maximale au sein de l'échantillon sera de 20 K .

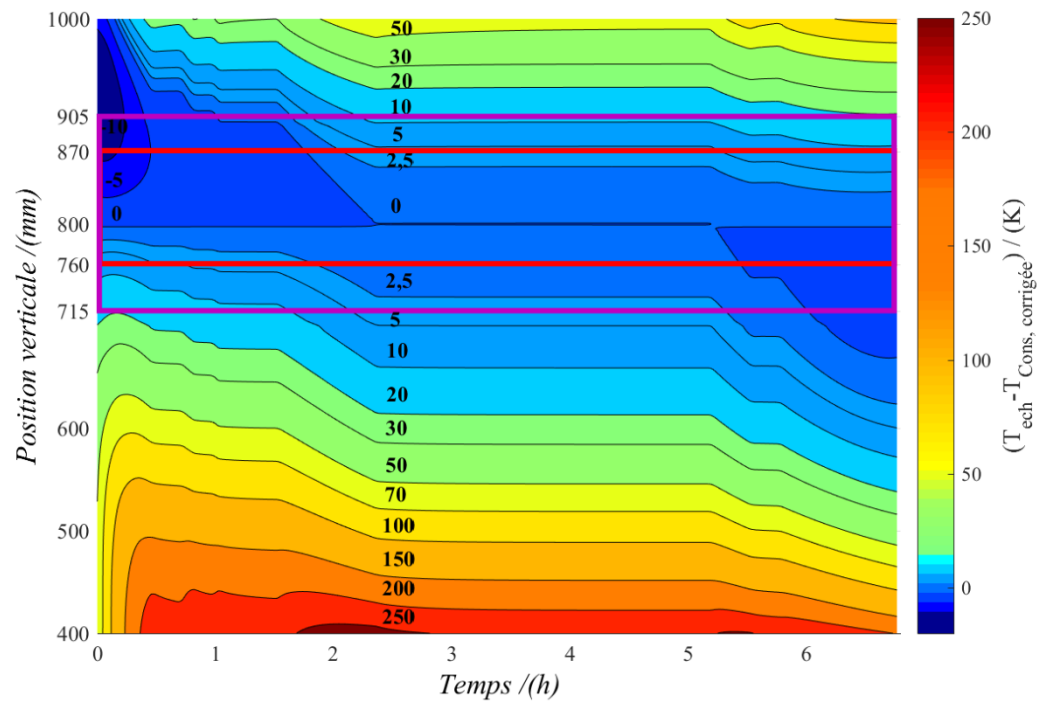


Figure 6-27 : Différence de température entre l'échantillon et la consigne corrigée et zones de carbonisation homogènes. Différence maximale de 10K entre 760 mm et 870 mm (rectangle rouge) et différence maximale de 20K entre 715 et 905 mm (rectangle violet).

6.5 Conclusion partielle

Des mesures de températures ont été réalisées au sein du toron au cours de la carbonisation. Deux séries de mesures ont été réalisées. Les résultats montrent une bonne répétabilité des mesures. Les mesures de températures mettent en évidence un gradient de température vertical important dans le toron, en particulier au début de la carbonisation.

Des instabilités de température dans le toron sont observées au début du cycle de carbonisation pour chacune des séries de mesures. Ces instabilités sont corrélées à la puissance électrique consommée par le four. Celles-ci sont donc dues au système de régulation du four imprécis à basse température. D'autres effets de régulation peuvent être observés dans une moindre mesure au cours des périodes de chauffe de 240°C à 280°C et de 280°C à 300°C pour les mêmes raisons. Une surchauffe est également observée à la fin de la chauffe jusqu'à 550°C.

Ces mesures de températures ont été utilisées pour valider le modèle numérique développé au cours du chapitre précédent. On note un très bon accord entre les températures mesurées et les températures calculées numériquement à position identique bien que le modèle numérique ne prenne pas en compte les effets de régulation du four. Les différences relatives entre les températures expérimentales et numériques ont été calculées et sont inférieures à 3% sur toute la durée de la carbonisation et inférieure à 2% passée la première heure, ce qui valide le modèle numérique.

Le modèle numérique a ensuite été utilisé pour étudier les transferts de chaleur au cours de la carbonisation. L'apport de chaleur dans le toron est essentiellement d'origine radiative. Le gradient de température vertical important observé dans le toron est dû aux pertes de chaleur par convection à l'extrémité inférieure de l'échantillon. Les coefficients d'échange radiatif et convectif ont été évalués. Le coefficient d'échange convectif est relativement constant au cours de la carbonisation et est compris entre $350 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ et $400 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ contrairement au coefficient d'échange radiatif qui augmente avec la température variant ainsi de $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ à $1900 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

L'influence de la position de l'échantillon dans le four a ensuite été étudiée. Si l'échantillon est trop bas, on observe un gradient de température important au début de la carbonisation qui diminue au cours du temps. Dans le cas contraire, si l'échantillon est placé trop haut, le gradient de température vertical est faible au début du procédé et augmente avec la température. Des transferts de chaleur par rayonnement ont lieu entre le toron et la partie du four non chauffée du four. Ces pertes de chaleur par rayonnement augmentent avec le coefficient d'échange radiatif.

Une zone de carbonisation homogène a été finalement identifiée et la température de consigne corrigée pour que la température de l'échantillon corresponde à la température attendue. Ainsi, placer l'échantillon entre $z = 760 \text{ mm}$ et $z = 870 \text{ mm}$ permet d'obtenir une différence maximale de 10 K au sein de l'échantillon centrée autour de la température de consigne (20 K entre $z = 715 \text{ mm}$ et $z = 905 \text{ mm}$).

Conclusion générale et perspectives

Le procédé de carbonisation de précurseur cellulosique est complexe. Il implique de traiter thermiquement les fibres de précurseur sous atmosphère inerte, généralement sous azote, pour procéder à la dégradation de la cellulose. Différents mécanismes de dégradation ont lieu simultanément, et sont plus ou moins favorisés en fonction de la vitesse de chauffe. La dégradation de la cellulose s'accompagne d'une perte de masse importante sous forme de gaz légers et de suie ainsi que d'absorption et d'émission de chaleur (réactions endothermiques et exothermiques). Lorsque la cellulose est dégradée, un résidu carboné amorphe subsiste. En poursuivant le traitement thermique, ce résidu carboné s'aromatise, les atomes de carbone s'organisent en structures planes et cycliques pour former des feuillets de graphène. Des feuillets de graphène adjacents orientés dans la même direction forment des cristallites de graphite. L'augmentation de la température sous tension mécanique permet la croissance de ces cristallites ce qui confère à la fibre de carbone produite ses propriétés mécaniques et thermiques. La structure des fibres et donc ses propriétés dépendent fortement des conditions de carbonisation et du précurseur (matériau et procédé de filage) ainsi il n'existe pas de loi universelle permettant de prédire l'évolution des propriétés des fibres ni l'émission ou l'absorption de chaleur au cours de la transformation.

Les transferts de chaleur et les transformations du toron de fibres au cours de la carbonisation peuvent être modélisés par l'équation de la chaleur des corps thermiquement minces. Pour résoudre cette équation, les sources de chaleur et l'évolution des propriétés thermophysiques du toron : sa masse volumique, sa capacité thermique, sa conductivité thermique longitudinale ainsi que ses propriétés radiatives, doivent être connues en fonction de l'avancement de la carbonisation qui peut être défini à partir de la cinétique de perte de masse comme suggéré dans la littérature. La capacité thermique et les sources de chaleur ont été identifiées au cours du cycle de carbonisation grâce au rapprochement des résultats des analyses DSC et ATG. Le rapprochement de l'analyse ATG avec la mesure du retrait et la mesure du diamètre de fibre partiellement carbonisées a permis de déterminer l'évolution de la masse linéique et de la masse volumique du toron au cours de la carbonisation. Les propriétés radiatives du toron ont été mesurées sur

des torons partiellement carbonisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier après avoir adapté le protocole de mesure. Enfin des mesures de diffusivité thermique longitudinale de torons de fibres de viscose ont été réalisées avec la méthode flash sur un appareil du commerce prétendument adapté aux échantillons fibreux. Il apparaît que la méthode n'est pas adaptée puisque les mesures réalisées sont très éloignées des résultats présents dans la littérature. En outre, la quantité de torons nécessaire pour réaliser l'échantillon disqualifie la méthode pour caractériser des torons partiellement carbonisés. Il est donc pertinent de développer une méthode dédiée à la mesure de la conductivité thermique effective des fibres assemblées en toron.

Un dispositif de mesure de la conductivité thermique longitudinale de toron de fibre, le dispositif FORCE, inspiré de la méthode de la plaque chaude gardée a été développé et modélisé par éléments finis pour estimer les pertes de chaleur par rayonnement. Le modèle numérique a montré que les pertes de chaleur radiatives sont minimisées si la différence de température appliquée à l'échantillon est centrée sur la température de la paroi de la chambre à vide. Des mesures expérimentales ont été réalisées sur trois échantillons monolithiques de matériaux standards connus représentatifs de la plage de mesure de l'appareil. Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées dans la littérature. Des mesures ont ensuite été effectuées sur des échantillons de fibres. Les résultats obtenus sont à nouveau comparés à la littérature et montrent un très bon accord. Le nouveau dispositif FORCE est par conséquent validé sur toute la plage de mesure requise, de $0,01W/(m.K)$ à $100W/(m.K)$ pour la mesure de conductivité thermique longitudinale des fibres.

Le dispositif FORCE a donc été utilisé pour mesurer la conductivité thermique longitudinale effective des fibres du toron de viscose non traité et traité thermiquement à différentes températures avec une incertitude de 7% à 10%. Cette incertitude est principalement due au manque de précision sur la mesure du diamètre des fibres et donc indépendante du dispositif en lui-même. Des solutions pour mesurer le diamètre des fibres avec plus de précision ont été proposées. On remarque que l'évolution de la conductivité suit l'avancement de la carbonisation en relation avec la densité. Un modèle, permettant de déterminer la conductivité thermique longitudinale de torons de fibres en fonction de la température à partir des mesures de conductivité thermique à température ambiante avec le dispositif FORCE a également été développé.

Les torons de viscose sont carbonisés à l'échelle du laboratoire dans un four tubulaire statique, installé dans les locaux de CANOE à Pessac, permettant un contrôle et une instrumentation plus fins que dans les fours à défilement utilisés à l'échelle industrielle. Le four est modélisé numériquement par élément finis sur le logiciel COMSOL Multiphysics® afin d'étudier les transferts de chaleur au cours de la carbonisation. Des mesures ont été réalisées sur le four statique pour être utilisées comme conditions aux limites. Ainsi la vitesse de l'azote à l'entrée du four a été mesurée par PIV. Il a été montré que la présence du toron change complètement le profil de vitesse et que le système d'injection utilisé entraîne une légère dissymétrie de l'écoulement qui pour des raisons de

gestion de ressources numériques sera tout de même considéré axisymétrique dans le modèle numérique. Le profil de vitesse moyen à l'entrée du four est utilisé comme condition d'entrée de l'écoulement dans le modèle dynamique. Des mesures de température ont également été réalisées à l'intérieur du four à l'aide d'une canne en alumine munie à son extrémité d'un thermocouple. L'étude de la mesure de température a révélé que la température mesurée par la canne correspond à la température des parois du four. Ces mesures ont ensuite permis de définir une fonction polynomiale donnant la température de paroi en fonction de la position verticale et de la température de consigne utilisée comme condition aux limites sur les parois du four.

La résolution simultanée des équations des modèles dynamique et thermique entraîne des problèmes de convergence. Des hypothèses restrictives fortes ont été utilisées pour permettre la résolution du modèle thermique et ainsi l'étude des transferts de chaleur au cours de la carbonisation. Parmi ces hypothèses fortes, la première est de négliger la composante radiale de la vitesse. En effet à l'entrée du four cette composante est nulle et s'il existe un gradient de température radial, la différence de température entre le toron et les parois du four est supposée trop faible pour créer des boucles de recirculation. La composante axiale du champ de vitesse en fonction de la température a été obtenue par la conservation de la masse à partir du profil de vitesse établi à température ambiante et en supposant l'écoulement isobare.

Le modèle numérique développé est validé par comparaison avec des mesures de températures ont été réalisées au sein du toron au cours de la carbonisation. On note un très bon accord entre les températures mesurées et les températures calculées numériquement à position identique. Les différences relatives entre les températures expérimentales et numériques ont été calculées et sont inférieures à 3% sur toute la durée de la carbonisation et inférieure à 2% passée la première heure, ce qui valide le modèle numérique.

Les mesures de températures mettent en évidence un gradient de température vertical important dans le toron, en particulier au début de la carbonisation. Des instabilités de température dans le toron sont également observées au début du cycle de carbonisation. Ces instabilités sont corrélées à la puissance électrique consommée par le four. Celles-ci sont donc dues au système de régulation du four imprécis à basse température. D'autres effets de régulation peuvent être observés dans une moindre mesure au cours des différentes périodes de chauffe pour les mêmes raisons.

Le modèle numérique a finalement été utilisé pour étudier les transferts de chaleur au cours de la carbonisation. L'apport de chaleur dans le toron est essentiellement d'origine radiative. Le gradient de température vertical important observé dans le toron est dû aux pertes de chaleur par convection à l'extrémité inférieure de l'échantillon. Les coefficients d'échange radiatif et convectif ont été évalués. Le coefficient d'échange convectif est relativement constant au cours de la carbonisation contrairement au coefficient d'échange radiatif qui augmente avec la température. On observe également que la température du

toron est supérieure à la température de consigne sur toute la durée de la carbonisation. Il s'avère que la température de la paroi intérieure du four est également supérieure à la température de consigne, celle-ci doit donc être corrigée.

L'influence de la position de l'échantillon dans le four a ensuite été étudiée. Si l'échantillon est trop bas, on observe un gradient de température important au début de la carbonisation qui diminue au cours du temps. Dans le cas contraire, si l'échantillon est placé trop haut, le gradient de température vertical est faible au début du procédé et augmente avec la température. Des transferts de chaleur par rayonnement ont lieu entre le toron et la partie non chauffée du four. Ces pertes de chaleur par rayonnement augmentent avec le coefficient d'échange radiatif.

Un gradient de températures vertical trop important au sein du toron pourrait induire des hétérogénéités de transformation et donc des propriétés thermomécaniques non homogènes dans les fibres de carbone obtenues. Une attention particulière doit donc être portée à la position de l'échantillon dans le four et à sa longueur pour obtenir une carbonisation homogène

Une zone de carbonisation homogène a été finalement identifiée et la température de consigne corrigée pour que la température de l'échantillon corresponde à la température attendue.

Le modèle numérique met en évidence l'absence de gradient de température dans la direction radiale. Une étude approfondie pour déterminer le rayon du toron à partir duquel un gradient de température radial non négligeable est observé permettrait de définir un nombre de fibres optimal pouvant être carbonisées simultanément en garantissant une transformation homogène.

Une autre perspective de suite de ces travaux consisterait à déterminer un nouveau profil de température à utiliser comme consigne de température sur le four afin d'observer dans l'échantillon la température attendue. Pour y parvenir, le modèle numérique de la carbonisation développé peut être utilisé. Une autre approche, plus expérimentale, serait de réaliser des mesures de températures à l'intérieur du toron comme nous l'avons fait au cours de ces travaux.

La carbonisation de toron à l'échelle du laboratoire est réalisée afin de déterminer les paramètres du procédé de carbonisation à utiliser dans le four industriel à défilement. D'un point de vue thermique le four statique et le four à défilement sont très différents. En revanche les problématiques liées aux pertes de chaleur par convection et par rayonnement par effet de bord sont présentes dans les deux situations, d'autant que le défilement du toron exacerbe les transferts de chaleur par convection. Le toron étant par définition mobile dans le four à défilement, ces pertes de chaleur ne peuvent conduire à des propriétés non homogènes dans les fibres de carbone obtenues. Néanmoins les écarts de température à la consigne peuvent induire des fibres de carbone de moindre qualité.

Une campagne de mesure de température dans le four à défilement au cœur du toron avec et sans défilement est donc nécessaire afin de déterminer les zones concernées et dans quelle mesure la température dans le toron est différente de la consigne. La consigne de température peut dans un second temps être adaptée pour obtenir la température escomptée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>.
- [2] A.G. Dumanli, A.H. Windle, Carbon fibres from cellulosic precursors: A review, Journal of Materials Science. 47 (2012) 4236-4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>.
- [3] W. Watt, Handbook of Composites — Volume 1, Holland: Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- [4] S. Das, J. Warren, D. West, S.M. Schexnayder, Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis, 2016. <https://doi.org/10.2172/1333049>.
- [5] A. Milbrandt, S. Booth, Carbon Fiber from Biomass, 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33590.80963>.
- [6] X. Huang, Fabrication and properties of carbon fibers, Materials. (2009). <https://doi.org/10.3390/ma2042369>.
- [7] M. Sauer, Composites Market Report 2019, 2019.
- [8] E. Witten, M. Sauer, M. Kuhnel, Composites Market Report 2017, 2017.
- [9] Composites Market Report 2018, 2018.
- [10] T.A. Edison, US Patent 470925, US Patent 470925, 1892. <https://edison.rutgers.edu/patents/00470925.PDF> (consulté le 7 septembre 2017).
- [11] R. Bacon, US Patent 2957756, 1960. <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US2957756.pdf> (consulté le 7 septembre 2017).
- [12] R. Bacon, R.O. Moyer, G.E. Cranch, W.H. Watts, US Patent 3305315, 1967.
- [13] R. Bacon, Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers, Journal of Applied Physics. 31 (1960) 283-290. <https://doi.org/10.1063/1.126500>.
- [14] Encyclopédie Larousse, Trichite, (2017). <http://www.larousse.fr/encyclopedia/divers/trichite/99190> (consulté le 7 septembre 2017).
- [15] A. Shindo, Report No. 317 (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1961), 1961.
- [16] W. Johnson, L.N. Phillips, W. Watt, US Patent 3412062, 1968.
- [17] W. Watt, W. Johnson, Effect of Length Changes during the Oxidation of Polyacrylonitrile Fibers on the Young's Modulus of Carbon Fibers., Applied Polymer Symposia. (1969) 219-227.

- [18] S. Otani, K. Yamada, T. Koitabashi, A. Yokoyama, On the raw materials of MP carbon fiber, *Carbon*. (1966). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(66\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(66)90055-8).
- [19] H.M. Hawthorne, C. Baker, R.H. Bentall, K.R. Linger, High Strength, High Modulus Graphite Fibres from Pitch, *Nature*. 227 (1970) 946-947.
- [20] H.M. Hawthorne, *Carbon Fibers: Their Composites and Applications*, The Plastics Institute, London. (1971) 81.
- [21] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties, *Angewandte Chemie - International Edition*. 53 (2014) 5262-5298. <https://doi.org/10.1002/anie.201306129>.
- [22] S. Peng, H. Shao, X. Hu, Lyocell Fibers as the Precursor of Carbon Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*. 90 (2003) 1941-1947. <https://api-istex-fr.insis.bib.cnrs.fr/document/52BF54955CC3E227CD4A7EB5A649AC8C5CFD1640/fulltext/pdf?auth=ip,fede&sid=ebsco> (consulté le 5 mai 2017).
- [23] G.B. Kauffman, Rayon: The first semi-synthetic fiber product, *Journal of Chemical Education*. 70 (1993) 887. <https://doi.org/10.1021/ed070p887>.
- [24] Rayon - Wikipedia, (s. d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Rayon> (consulté le 12 février 2020).
- [25] Q. Wu, D. Pan, A New Cellulose Based Carbon Fiber from a Lyocell Precursor, *Textile Research Journal*. 72 (2002) 405-410. <https://api-istex-fr.insis.bib.cnrs.fr/document/5495A655D894A1AB8E1DDC36C662FD7C0C54C9E5/fulltext/pdf?auth=ip,fede&sid=ebsco> (consulté le 9 mai 2017).
- [26] H. Zhang, L. Guo, H. Shao, X. Hu, Nano-carbon black filled lyocell fiber as a precursor for carbon fiber, *Journal of Applied Polymer Science*. 99 (2006) 65-74. <https://doi.org/10.1002/app.22184>.
- [27] E.E. Koslow, US Patent 7296691, 2007. <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US7296691.pdf> (consulté le 8 septembre 2017).
- [28] F. Shafizadeh, A.G.W. Bradbury, Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures, *Journal of Applied Polymer Science*. 23 (1979) 1431-1442. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070230513>.
- [29] Q. Wu, N. Pan, K. Deng, D. Pan, Thermogravimetry–mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst, *Carbohydrate Polymers*. 72 (2007) 222-228. <http://www.elsevier.com/copyright> (consulté le 3 mai 2017).
- [30] Y.-R. Rhim, D. Zhang, D.H. Fairbrother, K.A. Wepasnick, K.J. Livi, R.J. Bodnar, D.C. Nagle, Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature, *Carbon*. 48 (2009) 1012-1024. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.020>.
- [31] I. Karacan, A. Gül, Carbonization behavior of oxidized viscose rayon fibers in the presence of boric acid–phosphoric acid impregnation, *Journal of Materials Science*. 49 (2014) 7462-7475. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8451-5>.

-
- [32] D. Li, H. Wang, X. Wang, Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 4642-4649. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0519-4>.
- [33] R.E. Franklin, Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1951: p. 196-218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>.
- [34] H. Plaisantin, *Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques*, Université de Bordeaux 1, 1999.
- [35] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 80 (2007) 151-165. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>.
- [36] I. Milosavljevic, E.M. Suuberg, Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1081-1091. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (consulté le 14 février 2020).
- [37] T. Wang, X. Xu, Y. Ren, S. Qin, X. Sui, L. Wang, Kinetics of Thermal Degradation of Viscose Fiber and Fire Retardant Viscose Fiber, s. d. <http://www.jeffjournal.org> (consulté le 14 février 2020).
- [38] C. Șerbănescu, Kinetic analysis of cellulose pyrolysis: A short review, *Chemical Papers*. 68 (2014) 847-860. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0529-z>.
- [39] W. Chaiwat, I. Hasegawa, T. Tani, K. Sunagawa, K. Mae, Analysis of cross-linking behavior during pyrolysis of cellulose for elucidating reaction pathway, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 5765-5772. <https://doi.org/10.1021/ef900674b>.
- [40] I. Milosavljevic, V. Oja, E.M. Suuberg, Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes, 1996. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (consulté le 14 février 2020).
- [41] M.M. Tang, R. Bacon, Carbonization of cellulose fibers - I: Low temperature pyrolysis, *Carbon*. 2 (1964) 211-220. <https://api-istex-fr.insis.bib.cnrs.fr/document/EDCF88AEDB51E14749A018440ADEA689907AA53C/fulltext/pdf?auth=ip,fede&sid=ebSCO> (consulté le 5 mai 2017).
- [42] M.J. Behr, B.G. Landes, B.E. Barton, M.T. Bernius, G.F. Billovits, E.J. Hukkanen, J.T. Patton, W. Wang, C. Wood, D.T. Keane, J.E. Rix, S.J. Weigand, Structure-property model for polyethylene-derived carbon fiber, *Carbon*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.032>.
- [43] D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, Graphitization of highly crystalline cellulose, *PERGAMON Carbon*. 39 (2001) 1051-1056. http://ac.els-cdn.com/S0008622300002219/1-s2.0-S0008622300002219-main.pdf?_tid=dd38de10-994b-11e7-9869-00000aabb0f6c&acdnat=1505393857_4cdf1ddddd31fd7777cfb2b9fe35c0833 (consulté le 14 septembre 2017).
- [44] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Graphitic carbon nanostructures from cellulose, *Chemical Physics Letters*. 490 (2010) 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.03.011>.
- [45] Q. Wu, J. Gong, Z. Zhang, D. Pan, Changes in the structure and properties of lyocell fibers treated by a catalyst during pyrolysis., *Carbon*. 45 (2007) 1378.
-

- [46] R. Bacon, M.M. Tang, Carbonization of cellulose fibers—II. Physical property study, *Carbon*. 2 (1964) 221-225. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(64\)90036-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(64)90036-3).
 - [47] W. Ruland, Small-angle scattering studies on carbonized cellulose fibers, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 28 (1969) 143-151. <https://doi.org/10.1002/polc.5070280113>.
 - [48] I. Yoneshiga, H. Teranishi, *Jap. Pat.* 2775/70, 1970.
 - [49] Y.-R. Rhim, D. Zhang, M. Rooney, D.C. Nagle, D.H. Fairbrother, C. Herman, D.G. Drewry III, Changes in the thermophysical properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature, *Carbon*. 48 (2010) 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.048>.
 - [50] Y.-R. Rhim, M. Rooney, D.C. Nagle, D. Zhang, D.G. Drewry III, D.H. Fairbrother, C. Herman, The Structural and Property Evolution of Cellulose During Carbonization, *Carbon*. 48 (2010) 1012-1024. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.020>.
 - [51] G.-P. Wu, D.-H. Li, Y. Yang, C.-X. Lu, S.-C. Zhang, X.-T. Li, Z.-H. Feng, Z.-H. Li, Carbon layer structures and thermal conductivity of graphitized carbon fibers, *Journal of Materials Science*. 47 (2012) 2882-2890. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10853-011-6118-z>.
 - [52] Y. Liu, S. Kumar, Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers, *Polymer Reviews*. 52 (2012) 234-258. <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.705410>.
 - [53] T.-S. Lee, P. Witting, White Paper: Kinetic Model of Stabilized PAN Fiber Mass Loss During Carbonization, 2017. <https://www.harperintl.com/news-and-events/june-2017-new-white-paper-released-kinetic-model-stabilized-pan-fiber-mass-loss-carbonization/> (consulté le 19 février 2020).
 - [54] K. Shen, Y. Liu, L. Liu, K. Liu, Modeling and Simulation of Carbonization Chamber Heat Transfer Process in Coke Oven, in: *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1302/4/042013>.
 - [55] W. Lin, Y. Feng, X. Zhang, Numerical study of volatiles production, fluid flow and heat transfer in coke ovens, *Applied Thermal Engineering*. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.056>.
 - [56] J.-D. Nam, J.C. Seferis, INITIAL POLYMER DEGRADATION AS A PROCESS IN THE MANUFACTURE OF CARBON-CARBON COMPOSITES, 1992.
 - [57] J. Kim, W. Il Lee, K. Lafdi, Numerical modeling of the carbonization process in the manufacture of carbon/carbon composites, *Carbon*. (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00344-0).
 - [58] J. Kim, K. Lafdi, W.I. Lee, NUMERICAL SIMULATION OF THE CARBONIZATION PROCESS IN THE MANUFACTURING OF CARBON-CARBON COMPOSITES: I. MATERIAL CHARACTERIZATION, s. d.
 - [59] J. Kim, K. Lafdi, W. Fl Lee, NUMERICAL SIMULATION OF THE CARBONIZATION PROCESS IN THE MANUFACTURING OF CARBON-CARBON COMPOSITES: II. NUMERICAL ANALYSIS, s. d.
-

-
- [60] R. Kumar, · N L Ravikumar, · Chinmay Pandya, · Kamal, K. Kar, K. Dasgupta, Prediction of material properties by 2-D numerical simulation of carbonization process of carbon-carbon composites, SN Applied Sciences. 1 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0614-1>.
- [61] Rayon fiber - CAMEO, (s. d.). http://cameo.mfa.org/wiki/Rayon_fiber (consulté le 16 mars 2020).
- [62] Viscose Rayon | Physical And Chemical Properties Of Viscose Rayon | Textile Fashion Study, (s. d.). <http://textilefashionstudy.com/viscose-rayon-physical-and-chemical-properties-of-viscose-rayon/> (consulté le 17 mars 2020).
- [63] Century Rayon, (s. d.). https://www.centuryrayon.co.in/viscose_rayon_tyre_yarn.aspx (consulté le 17 mars 2020).
- [64] S. Kawabata, R.S. Rengasamy, Thermal conductivity of unidirectional fibre composites made from yarns and computation of thermal conductivity of yarns, Indian Journal of Fibre & Textile Research. 27 (2002) 217-223. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/22853> (consulté le 20 septembre 2019).
- [65] S.S. Pavlović, S.B. Stanković, D.M. Popović, G.B. Poparić, Transient thermal response of textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibers, Polymer Testing. 34 (2014) 97-102. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.010>.
- [66] C. Pradere, J.-C. Batsale, J.-M. Goyhénèche, R. Pailler, S. Dilhaire, Thermal properties of carbon fibers at very high temperature, Carbon. 47 (2009) 737-743. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2008.11.015>.
- [67] G. GRANDCLAUDON, C. PRADERE, J.-M. GOYHENECHÉ, J. LAMON, R. PAILLER, Caractérisation par voie optique de propriétés mécaniques et thermiques de fibres unitaires à très haute température. Dispositif expérimental: Méthodes et techniques optiques pour l'industrie, REE. Revue de l'électricité et de l'électronique. (2007).
- [68] C. Pradere, J.-M. Goyhénèche, J.C. Batsale, S. Dilhaire, R. Pailler, Specific-heat measurement of single metallic, carbon, and ceramic fibers at very high temperature, Review of Scientific Instruments. 76 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1927102>.
- [69] W.M. Kays, H.C. Perkins, Chapter 7. Handbook of Heat Transfer.(Rohsenow WM. and Hartnett JP. Eds.), (1972).
- [70] B. Wunderlich, Thermal Analysis of Polymeric Materials, (s. d.). https://books.google.fr/books?id=Sq7fdZoVssEC&printsec=frontcover&dq=inauthor:%22Bernhard+Wunderlich%22&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwj59t_0wpLoAhUFXxoKHxj1Dq8Q6AEIMzAB#v=onepage&q&f=false (consulté le 11 mars 2020).
- [71] B. Pignon, Cristallisation des polymères semi- cristallins en condition thermique extrême, Université de Nantes, 2015. <http://webltn.polytech.univ-nantes.prive/intranet/upload/these/These-PIGNON-Baptiste-17-12-15.pdf> (consulté le 22 septembre 2017).
-

- [72] D. Lacroix, P. Boulet, A. Collin, Notions de base en rayonnement thermique, in: Ecole Thématique CNRS ETR2017 « Rayonnement Thermique en milieux semi-transparents », 2017.
 - [73] Netzsch, Sample Holder for Fibrous Samples, 2017.
 - [74] Netzsch, Principe de la méthode LFA, (2017). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-la-methode-lfa/> (consulté le 22 septembre 2017).
 - [75] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 1679-1684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1728417>.
 - [76] Y. Jannot, Théorie et pratique de la métrologie thermique, 2011. <http://www.thermique55.com/principal/metrologiethermique.pdf> (consulté le 22 septembre 2017).
 - [77] Netzsch, Laser Flash Apparatus LFA 457 MicroFlash®, 2018. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits-solutions/diffusivite-conductivite-thermiques/lfa-457-microflash/> (consulté le 17 janvier 2018).
 - [78] B. Hay, J.-R. Filtz, J.-C. Batsale, Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash, *Techniques de l'ingénieur*. (2004). <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42586210-r2955.pdf> (consulté le 23 mai 2018).
 - [79] S. Binet, S. Malard, M. Ricaud, A. Romero-Hariot, B. Savary, *Fibres de cellulose, Base de données Fiches Toxicologiques INRS*. (2011).
 - [80] G. Dupupet, *Fibres de carbone, Techniques de l'ingénieur*. (2008) 1-19.
 - [81] R.S. Rengasamy, S. Kawabata, Computation of thermal conductivity of fibre from thermal conductivity of twisted yarn, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. 27 (2002) 342-345. [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/23185/1/IJFTR_27\(4\)_342-345.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/23185/1/IJFTR_27(4)_342-345.pdf) (consulté le 3 octobre 2019).
 - [82] F. Fayala, H. Alibi, A. Jemni, X. Zeng, Study the effect of operating parameters and intrinsic features of yarn and fabric on thermal conductivity of stretch knitted fabrics using artificial intelligence system, *Fibers and Polymers*. 15 (2014) 855-864. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-0855-y>.
 - [83] D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. Ayub Jajja, R. Yang, Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials, *Journal of Electronic Packaging*. 138 (2016) 040802. <https://doi.org/10.1115/1.4034605>.
 - [84] M. Thomas, *Propriétés thermiques de matériaux composites : caractérisation expérimentale et approche microstructurale*, Université de Nantes, Nantes, Fr, 2008.
 - [85] R. Le Goff, D. Delaunay, N. Boyard, V. Sobotka, Thermal conductivity of an injected polymer and short glass fibers composite part: measurement and model, in: 27th World Congress of the Polymer Processing Society, Marrakech, Morocco, 2011: p. 2357-2363.
 - [86] W.C. Thomas, R.R. Zarr, Thermal response simulation for tuning PID controllers in a 1016 mm guarded hot plate apparatus, *ISA Transactions*. 50 (2011) 504-512. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.isatra.2011.02.001>.
-

-
- [87] W.M. Moses, Measurement of Thermal Conductivity of PAN Based Carbon Fiber, Georgia Institute of Technology, 1978.
- [88] J.-P. Issi, J. Boxus, B. Poulaert, J.P. Heremans, Thermopower and thermal conductivity measurements on intercalation compounds., in: Thermal Conductivity, Plenum Press, 1983: p. 537-544. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5436-7_50.
- [89] L. Piraux, J.-P. Issi, P. Coopmans, Apparatus for thermal conductivity measurements of thin fibres, Measurement. 5 (1987) 2-5.
- [90] N.C. Gallego, D.D. Edie, B. Nysten, J.-P. Issi, J.W. Treleven, G. V. Deshpande, Thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibers, Carbon. 38 (2000) 1003-1010. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00203-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00203-1).
- [91] J.G. Lavin, D.R. Boyington, J. Lahijani, B. Nysten, J.-P. Issi, The correlation of thermal conductivity with electrical resistivity in mesophase pitch-based carbon fiber, Carbon. 31 (1993) 1001-1002. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90207-Q](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90207-Q).
- [92] X. Zhang, S. Fujiwara, M. Fujii, Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber, International Journal of Thermophysics. 21 (2000) 965-980. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1006674510648>.
- [93] A.A. Candadai, J.A. Weibel, A.M. Marconnet, A Measurement Technique for Thermal Conductivity Characterization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Yarns Using High-Resolution Infrared Microscopy, in: 2019 18th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), IEEE, Las Vegas, 2019: p. 490-497. <https://doi.org/10.1109/ITHERM.2019.8757385>.
- [94] M.T. Demko, Z. Dai, H. Yan, W.P. King, M. Cakmak, A.R. Abramson, Application of the thermal flash technique for low thermal diffusivity micro/nanofibers, Review of Scientific Instruments. 80 (2009) 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.3086310>.
- [95] J.H. Barkyoub, D.J. Land, Thermal diffusivity measurements of thin wires and fibers using a dual-laser photothermal technique, THERMAL CONDUCTIVITY. 22 (1993) 646.
- [96] A. Sánchez-Lavega, A. Salazar, Thermal diffusivity measurements in opaque solids by the mirage technique in the temperature range from 300 to 1000 K, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 1462-1468. <https://doi.org/10.1063/1.357720>.
- [97] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, Measurements of the Thermal Diffusivity Tensor of Polymer-Carbon Fiber Composites by Photothermal Methods 1, 1998.
- [98] A.J. Angström, XVII. New method of determining the thermal conductivity of bodies, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 25 (1863) 130-142. <https://doi.org/10.1080/14786446308643429>.
- [99] K. Mishra, B. Garnier, S. Mandal, N. Boyard, S. Le Corre, Thermal properties measurement of single fiber with the 3 omega method, in: 12th International Conference on Composite Science and Technology, Sorrento, Italy, 2018: p. 12.
-

- [100] J. Moon, K. Weaver, B. Feng, H. Gi Chae, S. Kumar, J.-B. Baek, G.P. Peterson, Note: Thermal conductivity measurement of individual poly(ether ketone)/carbon nanotube fibers using a steady-state dc thermal bridge method, *Review of Scientific Instruments*. 83 (2012) 016103. <https://doi.org/10.1063/1.3676650>.
 - [101] B.A. Newcomb, L.A. Giannuzzi, K.M. Lyons, P. V. Gulgunje, K. Gupta, Y. Liu, M. Kamath, K. McDonald, J. Moon, B. Feng, G.P. Peterson, H.G. Chae, S. Kumar, High resolution transmission electron microscopy study on polyacrylonitrile/carbon nanotube based carbon fibers and the effect of structure development on the thermal and electrical conductivities, *Carbon*. 93 (2015) 502-514. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.037>.
 - [102] A. Jagueneau, Y. Jannot, A. Degiovanni, T. Ding, A Steady-state Method for the Estimation of the Thermal Conductivity of a Wire, *International Journal of Heat and Technology*. 37 (2019) 351-356. <https://doi.org/10.18280/ijht.370142>.
 - [103] J. Guo, X. Wang, T. Wang, Thermal characterization of microscale conductive and nonconductive wires using transient electrothermal technique, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 1-7. <https://doi.org/10.1063/1.2714679>.
 - [104] T. Yamane, S.I. Katayama, M. Todoki, I. Hatta, Thermal diffusivity measurement of single fibers by an ac calorimetric method, *Journal of Applied Physics*. 80 (1996) 4358-4365. <https://doi.org/10.1063/1.363394>.
 - [105] C. Pradere, Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température, *Ecole Nationale Supérieure D'Arts et Métiers*, 2004. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001547> (consulté le 2 mars 2017).
 - [106] C. Pradere, J.-M. Goyhénèche, J.-C. Batsale, S. Dilhaire, R. Pailler, Thermal diffusivity measurements on a single fiber with microscale diameter at very high temperature, *International Journal of Thermal Sciences*. 45 (2006) 443-451. <https://doi.org/10.1016/J.IJTHEMALSCI.2005.05.010>.
 - [107] COMSOL 5.3 Heat Transfer Module User's Guide, s. d. www.comsol.com/blogs (consulté le 5 avril 2020).
 - [108] M.F. Cohen, D.P. Greenberg, The hemi-cube, a radiosity solution for complex environments, in: *SIGGRAPH'85*, San Francisco, USA, 1985: p. 31-40.
 - [109] J. Padet, Convection thermique et massique - Principes généraux, *Techniques de l'ingénieur*. (2005).
 - [110] J.P. Holman, Heat Transfer. Tenth edition, McGraw-Hill, 2009. [http://dl.iranidata.com/book/daneshgahi/%5BJack_P._Holman%5D_Heat_Transfer,_Tenth_Edition_\(www.IraniData.com\).pdf](http://dl.iranidata.com/book/daneshgahi/%5BJack_P._Holman%5D_Heat_Transfer,_Tenth_Edition_(www.IraniData.com).pdf) (consulté le 30 mars 2018).
 - [111] ASM Aerospace Specification Metals Inc., asm.matweb.com, (2019). <http://www.aerospacemetals.com/aluminum-distributor.html> (consulté le 4 février 2019).
 - [112] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, C. Allen, Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics, *Polymer Testing*. 28 (2009) 480-489. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.03.002>.
 - [113] Cyttec Engineered Materials, THORNEL® T-300 PAN-BASED FIBER, 2012. www.cyttec.com.
-

-
- [114] Torayca, T300 DATA SHEET, 2018. www.toraycma.com (consulté le 15 avril 2019).
- [115] B.N. Cox, G. Flanagan, Handbook of Analytical Methods for Textile Composites, 1997. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19970017583> (consulté le 5 mars 2019).
- [116] R. Rolfes, U. Hammerschmidt, Transverse thermal conductivity of CFRP laminates: a numerical and experimental validation of approximation formulae, Composites Science and Technology. 54 (1995) 45-54. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0266-3538\(95\)00036-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0266-3538(95)00036-4).
- [117] J.W. Klett, D.D. Edie, Flexible towpreg for the fabrication of high thermal conductivity carbon/carbon composites, Carbon. 33 (1995) 1485-1503. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00103-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00103-K).
- [118] I.L. Kalnin, Thermal Conductivity of High-Modulus Carbon Fibers, in: E.M. Wu (Éditeur), Composite Reliability, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1975: p. 560-573. <https://doi.org/10.1520/STP32333S>.
- [119] M. Villière, D. Lecointe, V. Sobotka, N. Boyard, D. Delaunay, Experimental determination and modeling of thermal conductivity tensor of carbon/epoxy composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 46 (2013) 60-68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.10.012>.
- [120] M. Raffel, C.E. Willert, F. Scarano, C.J. Kähler, S.T. Wereley, J. Kompenhans, Particle Image Velocimetry, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-68852-7>.
- [121] S. ROUX, Contribution expérimentale à l'aérothermique d'un jet en impact forcé acoustiquement, Université de Poitiers, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00616489> (consulté le 15 mars 2019).
- [122] R.D. Keane, R.J. Adrian, Optimization of particle image velocimeters. Part I: Double pulsed systems, Measurement Science and Technology. 1 (1990) 1202-1215. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/1/11/013/pdf> (consulté le 15 mars 2019).
- [123] J. Huetz, J.-P. Petit, Notions de transfert thermique par convection, Techniques de l'Ingénieur. (1990) 1-10.
- [124] R.A. Mironov, M.O. Zabezhailov, S.P. Borodai, Theoretical-Experimental determination of the temperature dependence of the integral emissivity of an alumina ceramic, Refractories and Industrial Ceramics. 55 (2015) 424-427. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9738-z>.
- [125] C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramic Materials, Springer New York, New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>.
- [126] J. Padet, E.C. Mladin, R.M. Cotta, M. Lachi, C. Padet, REGARDS ON MIXED CONVECTION, in: Begell House, 2015: p. 54. <https://doi.org/10.1615/ichmt.2014.intsympconvheatmasstransf.20>.
- [127] B. Metais, E.R.G. Eckert, Forced, mixed, and free convection regimes, (1964).
- [128] G.W. Burns, M.G. Scroger, G.F. Strouse, M.C. Croarkin, W.F. Guthrie, Temperature-electromotive force reference functions and tables for the letter-designated thermocouple types based on the ITS-90, Gaithersburg, MD, 1993. <https://doi.org/10.6028/NIST.MONO.175>.
-

Titre : Étude et modélisation numérique des transferts de chaleur et des transformations lors de la carbonisation de fibres de précurseur

Mots clés : Carbonisation, fibres de carbone, transferts de chaleur, convection, rayonnement

Résumé : Au cours de ces travaux, les propriétés thermophysiques du toron de viscose ont été étudiées. Des analyses thermiques ATG et DSC ont ainsi permis d'identifier la capacité thermique apparente du toron et les sources de chaleur liées aux transformations du précurseur. Le rapprochement de l'analyse ATG, mesures du retrait et de l'évolution du diamètre des fibres ont ensuite permis de déterminer l'évolution de la masse linéique et de la masse volumique du toron. Les propriétés radiatives du toron de viscose ont également été mesurées à différents stades de carbonisation. Un dispositif de mesure de conductivité thermique longitudinale effective a été développé, réalisé et utilisé pour caractériser l'évolution de la conductivité thermique du toron au cours de la carbonisation. Un modèle numérique par éléments finis du procédé de carbonisation a été réalisé, en utilisant les propriétés précédemment mesurées et les mesures de vitesse de l'écoulement d'azote dans le four et du profil de température à la paroi réalisées sur le four de carbonisation de laboratoire. Ce modèle a été validé avec des mesures de températures réalisées au cœur du toron au cours de la carbonisation. Les transferts de chaleur lors de la carbonisation de fibres de précurseurs ont finalement été étudiés à l'aide du modèle numérique développé.

Title : Study and numerical modeling of heat transfers and transformations during the carbonization of precursor fibers

Keywords : Carbonization, carbon fibers, heat transfers, convection, radiation

Abstract: During this work, the thermophysical properties of the viscose strand as well as their evolution during carbonization have been studied. ATG and DSC thermal analyzes have made it possible to identify the apparent thermal capacity of the strand and the heat sources linked to transformations of the precursor. The comparison of the ATG analysis, measurements of the shrinkage and the evolution of the diameter of the fibers then made it possible to determine the evolution of the linear density and the density of the strand. The radiative properties of the viscose strand were also measured at different stages of carbonization. A device for measuring the effective longitudinal thermal conductivity of the strand has been

developed, built and used to characterize the evolution of the thermal conductivity of the strand during carbonization. A finite element numerical model of the carbonization process has been developed, using the previously measured properties and the measurements carried out on the laboratory furnace: the velocity profile of the nitrogen flow in the furnace as well as the wall temperature profile. This model has been validated with temperature measurements made at the core of the strand during carbonization. Heat transfers during the carbonization of precursor fibers have been finally studied using the developed numerical model.