



**HAL**  
open science

# Interaction entre un jet gazeux chargé de particules réactives et une surface chaude : application à un procédé de dépôt de couches minces

Bruno Barillon

► **To cite this version:**

Bruno Barillon. Interaction entre un jet gazeux chargé de particules réactives et une surface chaude : application à un procédé de dépôt de couches minces. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL062N . tel-01751123

**HAL Id: tel-01751123**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751123>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

---

**THESE**

présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
Spécialité : Génie des Procédés

par

**Bruno BARILLON**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

---

Interaction entre un jet gazeux chargé de particules  
réactives et une surface chaude. Application à un  
procédé de dépôt de couches minces.

---

soutenue publiquement le

devant la commission d'examen :

Président :	M. J. Villermaux
Rapporteurs :	MM. J.P. Couderc H. Martin
Examineurs :	Mme S. Marcant MM. J. Lédé B. Oesterlé





## Remerciements

Quand on en arrive aux remerciements cela signifie qu'une page est sur le point d'être tournée: pour le lecteur celle du manuscrit, pour le thésard celle correspondant à 3 années de travail.

Cette thèse ne serait pas complète sans les quelques remerciements qui suivent.

Ce travail de recherche s'est effectué au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC-CNRS-ENSIC) à Nancy au sein du groupe Génie de la réaction chimique.

Je commencerai par exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Villermaux pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et avoir suivi l'évolution de cette thèse avec grand intérêt.

Une thèse est dans une certaine mesure indissociable de son directeur. C'est pourquoi je tiens aussi à remercier Monsieur Lédé, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir dirigé ce travail, assuré son bon déroulement ainsi que pour avoir été disponible pendant ces 3 années.

J'adresse ma vive reconnaissance à Madame Marcant, ingénieur de recherches, pour avoir participé très activement au suivi de cette thèse et pour avoir assuré l'interface industrie/laboratoire.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux autres membres du jury:

- à Monsieur Couderc pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse
- à Monsieur Martin pour avoir eu le courage de s'attaquer à cet imposant manuscrit rédigé dans une langue qui n'était pas la sienne et de le juger. Vielen Dank!
- à Monsieur Oesterlé pour avoir porté un oeil critique sur le présent travail.

Je n'oublierai pas les 3 stagiaires F. Hanotel (DEA), S. Unterberger (Diplomarbeit) et K. Künzig (Studienarbeit) avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler et qui ont permis d'ajouter quelques pierres à cet édifice.

Je tiens aussi à remercier les adorables secrétaires du LSGC, Monsieur Lorrain et son équipe pour les réalisations techniques, Nathalie pour la bibliothèque, Véronique pour la reprographie, le service informatique et toutes les personnes du LSGC qui ont permis le bon déroulement de cette thèse.

Il ne manque plus que la note personnelle classique. Elle sera là pour remercier du fond du coeur ma famille, mes amis et mes collègues qui ont fait que cette thèse a aussi contribué à un enrichissement sur le plan personnel et humain. Un énorme merci à Véro, Laurent, Béa, Jürgen, Abder, Christine, ....et les autres.....You'll always be on my mind!



## RESUME

Ce travail présente les résultats relatifs à l'étude d'un procédé original de dépôt de couches minces. Celui-ci repose sur la projection de particules transportées par un jet gazeux turbulent, sur un substrat chaud où elles subissent une transformation chimique donnant naissance à un dépôt uniforme et adhérent. Le rendement global du procédé dépend de plusieurs processus couplés: hydrodynamique (écoulement du gaz vecteur et des particules), transferts de chaleur et de matière (gaz-particules-substrat) et caractéristiques chimiques des réactions. Une des originalités du travail est d'étudier chacun de ces facteurs de manière successive et indépendante afin d'en déterminer leur importance relative et d'identifier les étapes limitantes. L'étude est, de ce fait, menée en 3 étapes: maquettes froide, tiède et chaude. Les deux premières, effectuées avec des solides modèles, ont notamment permis de déterminer l'histoire thermique des particules. La dernière est réalisée en impulsif puis en continu avec des particules susceptibles de donner effectivement naissance à une couche mince. Un modèle est finalement proposé pour rendre compte et prévoir de façon très satisfaisante l'épaisseur du dépôt et le rendement du procédé.

This work presents the results of the study of an original thin layer deposition process. It deals with the spraying of particles, carried by a turbulent gas jet, onto a hot surface. As they react the particles form a uniform and adhesive layer. The global yield of the process depends on several coupled phenomena: hydrodynamics (gas and particle flows), heat and mass transfer (gas-particles-surface) and chemical characteristics of the reactions. One of the original features of the work is to study each of these factors in a successive and independent manner in order to determine their relative importance and to identify the limiting steps. The study is, for that reason, carried out in 3 steps: cold, warm and hot models. The first two, made with model solids, have allowed the determination of the thermal history of the particles. The last one is first performed in impulse mode, then in continuous mode with particles which are actually likely to form a thin layer. Finally, a model is put forward to take into account and to predict in a satisfactory manner the layer thickness and the yield of the process.



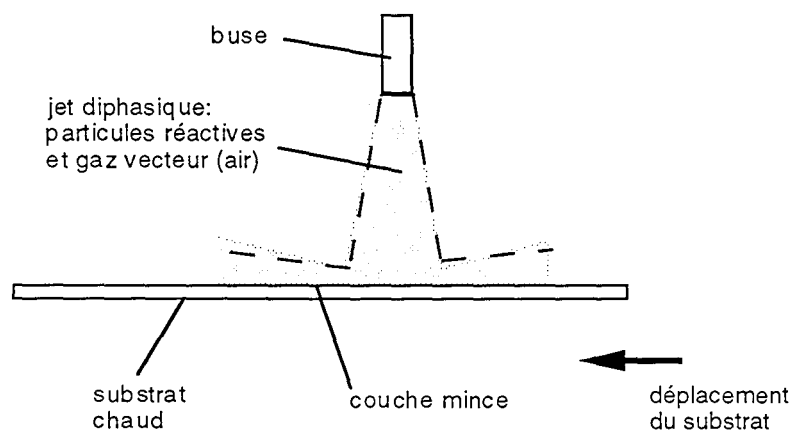


# **INTRODUCTION GENERALE**



parallèle. L'importance relative de ces deux processus peut être changée en modifiant les conditions opératoires du procédé. La limitation de la vitesse de dépôt par CVD est donc inhérente au mécanisme fondamental de la CVD (Komiyama, 1994).

C'est à cause de ces inconvénients que l'on a cherché une autre méthode chimique permettant de produire des couches minces de même épaisseur. La méthode envisagée consiste à pulvériser directement le réactif, sous forme de poudre, par l'intermédiaire d'un gaz vecteur sur le substrat chaud, comme le montre la figure ci-dessous. La décomposition thermique du précurseur se fait alors à pression atmosphérique. Le substrat peut être animé d'un mouvement de translation.



Cette méthode offre un grand nombre d'avantages par rapport aux méthodes précédentes:

- le dépôt a lieu en l'absence de solvant
- la poudre n'ayant pas réagi peut être récupérée et recyclée
- le montage est très simple: le procédé a lieu sur un substrat chaud à pression atmosphérique (pas d'appareillage pour le vide) pouvant se déplacer en translation. En cas de problème l'intervention peut être rapide.
- la méthode, du fait de sa simplicité, est moins onéreuse que les précédentes ce qui constitue un atout majeur.

Beaucoup de phénomènes entrent en jeu lors de la mise en oeuvre de ce procédé: hydrodynamique du jet gazeux et des particules, transferts de chaleur particules-gaz-plaque, transferts de matière, réaction de décomposition des particules... Ils ne sont pas indépendants ce qui rend l'étude globale du procédé difficile. Le problème a été envisagé sous l'aspect génie des procédés par l'approche dite de la "Voie Royale" préconisée par Villermaux (1982) : il s'agit de considérer les différents phénomènes de façon successive et indépendante afin de déterminer leur importance relative et d'identifier les étapes déterminantes dans la mise en oeuvre du procédé.

L'étude va donc être menée en trois étapes appelées respectivement maquettes froide, tiède et chaude.

La maquette froide correspond à une phase de travail utilisant des particules inertes (billes de verre, polystyrène,...) dans le jet gazeux et une plaque froide afin de caractériser l'hydrodynamique du gaz et les trajectoires théoriques des particules.

L'étude en maquette tiède consiste à introduire une réaction chimique modèle (décarbonatation du bicarbonate de sodium) de paramètres cinétiques et thermodynamiques connus afin d'aboutir à une meilleure connaissance, par le biais des coefficients de transferts de chaleur, des conditions d'échauffement des particules.

La maquette chaude correspond à la transposition des résultats obtenus pour cette réaction modèle à la réaction de décomposition des précurseurs, responsable de la formation de couches minces, pour laquelle la chimie est encore inconnue.

Les maquettes froide et tiède ont déjà fait l'objet d'une thèse (Marcant,1991) et d'un D.E.A. (Adam,1991). Il s'agira dans ce travail de rappeler les résultats obtenus lors de ces études et de poursuivre la démarche maquette par maquette afin d'aboutir à une vision plus générale du procédé et d'en déduire ses principales caractéristiques de fonctionnement.

Ce mémoire comprend trois chapitres consacrés respectivement aux maquettes froide, tiède et chaude en impulsionnel (substrat et buse fixes) et un chapitre relatif à l'extrapolation au continu (déplacement de la plaque et alimentation de poudre en continu) des résultats obtenus en impulsionnel .

Avant de rentrer dans le vif du sujet il faut préciser que ce procédé a une origine industrielle mais que pour des raisons de confidentialité l'étude a volontairement été déconnectée de cette origine.

## Bibliographie de l'introduction générale

ADAM P.

Etude de l'échauffement de particules projetées par un jet gazeux sur une plaque chaude.  
DEA INPL, Nancy, France, 1991

COUDERC J.P.

Génie des procédés et élaboration des couches minces  
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol.6, 23, 1992

FARBER Y., AREFI F., ROUGER I., AMOUROUX J.

Deposition of conducting tin oxide thin films by PACVD from TMT  
High Temp. Chem. Processes, 2, pp.249-256, 1993

FUOSS P.H., KISKER D.W., STEPHENSON G.B., BRENNAN S.

In-situ X-ray studies of organometallic vapor phase epitaxy growth  
Materials Science and Engineering, B30, pp.99-108, 1995

ITOH H., OIKAWA I., IWAHARA H.

Chemical vapor deposition of  $\text{Ca}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$  thin film by thermal decomposition of organocomplexes  
Journal of Materials Science, 30, pp.2139-2144, 1995

JARZEBSKI Z.M.

Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films.  
Physica Status Solidi A, 71, pp.13-41, 1982

KOMIYAMA H.

New techniques to produce functional materials: chemical vapor deposition  
The Expanding World of Chemical Engineering, edited by J. Garside & S. Furusaki  
Gordon and Breach Science publishers, pp.7-19, Yverdon (Switzerland), 1994.

MARCANT S.

Mécanismes d'interaction entre un jet gazeux chargé de particules et une surface solide,  
en vue du dépôt de couches minces sur verre chaud.  
Thèse INPL, Nancy, France, 1991

VILLERMAUX J.

Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs.  
Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1982.

WAGENDRISTEL A., WANG Y.

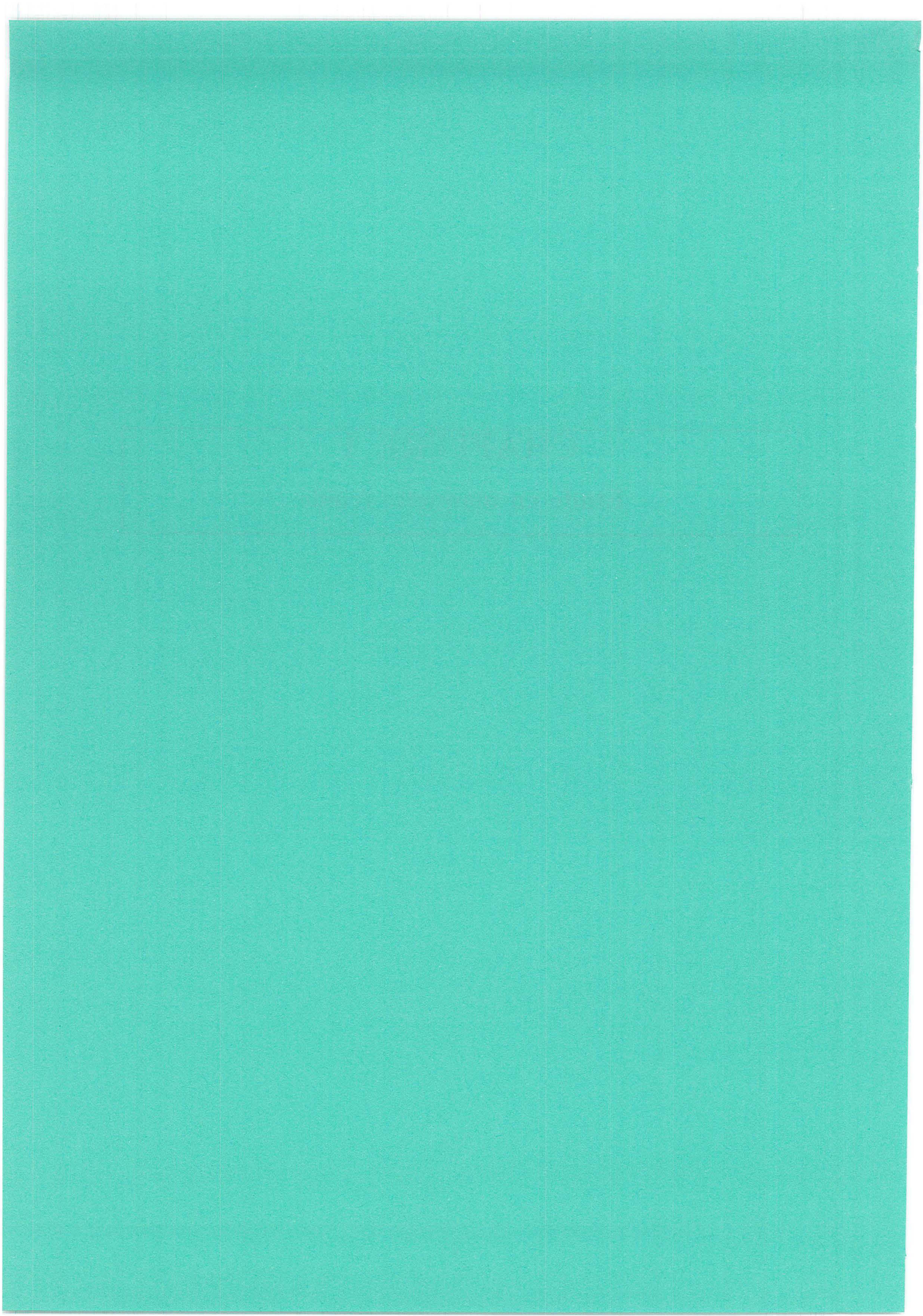
An introduction to physics and technology of thin films.  
World Scientific, Singapore, 1994.



# **CHAPITRE I**

**Etude en maquette froide**







## Sommaire du chapitre I

### INTRODUCTION

I.1. ETUDE EXPERIMENTALE. PRINCIPAUX RESULTATS (M).....	11
I.1.1.MONTAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	11
I.1.2. RESULTATS.....	12
I.2 APPROCHE THEORIQUE. (M), (B).....	16
I.2.1.MODELISATION DES ECOULEMENTS GAZ-SOLIDE (B).....	16
I.2.2. EQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE PARTICULE (M), (B).....	20
I.2.2.1. Trajectoire entre deux chocs successifs (M).....	20
I.2.2.2. Choc de la particule sur la paroi (M), (B) .....	22
I.2.2.2.1. Choc sans glissement.....	26
I.2.2.2.2 Choc avec glissement.....	26
I.2.3. CHAMP DE VITESSE DU GAZ (M) .....	27
I.2.4. SIMULATION DE LA TRAJECTOIRE D'UNE PARTICULE (M), (B) .....	29
I.2.4.1. Structure du programme de simulation (M) .....	29
I.2.4.2. Comparaison avec l'expérience (M).....	32
I.2.4.2.1.Influence des conditions initiales .....	32
I.2.4.2.2.Validité du modèle (M), (B) .....	38
I.2.4.3. Etude de sensibilité du modèle (B) .....	40
I.2.4.3.1. Influence du nombre de Reynolds sur la distance d'arrêt.....	43
I.2.4.3.2. Influence du nombre de Stokes sur la distance d'arrêt.....	44
I.2.4.3.3. Influence du nombre de Reynolds sur le rapport $\frac{u_{moy}}{u_t}$ .....	47
I.2.4.3.4. Influence du nombre de Stokes sur le rapport $\frac{u_{moy}}{u_t}$ .....	48
I.2.4.4. Trajectoire des particules (M), (B) .....	50
I.2.4.4.1. Visualisation (M).....	50
I.3. PERTE DE MATIERE DANS LE JET GAZEUX.....	52
I.3.1.PRINCIPE DE LA METHODE .....	52
I.3.2. PARAMETRES OPERATOIRES .....	55
I.3.3. RESULTATS .....	58
I.3.3.1. Influence de la densité des particules sur les pertes .....	59
I.3.3.2.Influence de la forme des particules sur les pertes .....	61
I.3.3.3. Introduction de nombres adimensionnels.....	62
I.4. CONCLUSIONS.....	66

## **INTRODUCTION**

La première étape de l'étude concerne les phénomènes relatifs à l'hydrodynamique du gaz et des particules. La démarche employée consiste à "isoler" ces phénomènes en supprimant tout transfert de chaleur ou de matière et toute réaction chimique. Cette étape, réalisée à température ambiante et avec des poudres inertes, est appelée étude en **maquette froide**.

L'étude de l'impact d'un jet gazeux chargé de particules sur une plaque plane froide n'est pas nouvelle. Elle a déjà fait l'objet d'une thèse (Marcant,1991) et de quelques publications (Lédé,1992,1993,1995a,1995b).

Le but de ce chapitre est de faire le bilan des connaissances relatives à la maquette froide c'est-à-dire exposer les principaux résultats obtenus lors des études précédentes ainsi que les améliorations et compléments apportés par ce travail de thèse.

Afin de mieux souligner la part des résultats déjà obtenus (Marcant,1991) et la part des améliorations apportées dans le cadre de cette thèse les titres de paragraphes seront suivis des lettres (M) et (B) respectivement.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la synthèse des résultats expérimentaux déjà obtenus. La modélisation de la trajectoire des particules et de l'hydrodynamique du jet gazeux ainsi que la confrontation théorie/expérience feront l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. A partir du modèle il sera possible de discuter l'influence des différents paramètres sur les trajectoires des particules.

La troisième partie sera une sensibilisation au phénomène de perte de matière dans le jet gazeux: un bilan de matière sur le montage a en effet montré que toute la masse de poudre projetée sur la plaque ne se retrouve pas sur celle-ci. L'influence des paramètres opératoires a été étudiée.

## I.1. ETUDE EXPERIMENTALE. PRINCIPAUX RESULTATS

(M)

Le but des premières expériences réalisées dans les conditions de maquette froide (Marcant,1991) était de décrire le comportement hydrodynamique de particules projetées par un jet gazeux sur une surface plane.

### I.1.1.MONTAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental commun à tous les essais (fig. I.1) comprenait :

- une arrivée d'air, dont le débit est mesuré et maintenu constant par un rotamètre (Brooks: R615B) à bille de saphir et une vanne de réglage
- un système d'introduction impulsienne des particules dans le gaz
- une buse circulaire dirigée perpendiculairement à la cible et reliée à un banc optique au moyen d'une tige pouvant tourner autour de son axe,
- une plaque d'impact fixe carrée (0,3 m de coté).

L'ensemble est placé sous une hotte dont le débit d'aspiration est suffisamment faible pour ne pas perturber l'hydrodynamique du jet.

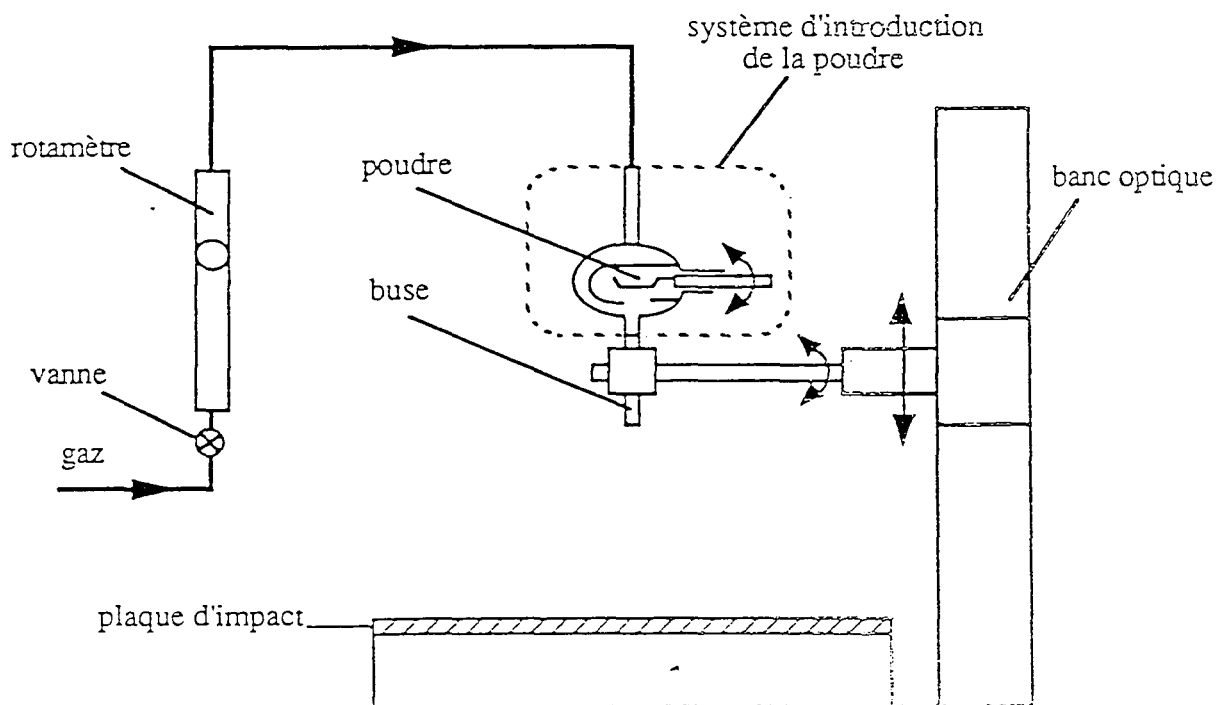


Figure I.1 Schéma du montage pour l'étude en maquette froide (Marcant,1991).

Une certaine quantité de poudre (comprise entre  $5 \cdot 10^{-6}$  et  $10^{-3}$  kg) est introduite en amont de la buse, dans une coupelle entièrement immergée dans le courant gazeux. Une fois le régime permanent de gaz atteint, cette dernière est brusquement retournée par l'opérateur: l'alimentation de poudre est donc impulsionnelle. La méthode s'est révélée d'une très bonne reproductibilité en ce qui concerne les résultats à suivre.

### I.1.2. RESULTATS

- observations visuelles :

(a) après avoir frappé la surface à l'intérieur d'un cercle central de diamètre  $D_1$  les particules se déposent à l'intérieur d'une couronne limitée par les diamètres  $D_2$  (inférieur) et  $D_3$  (supérieur) (cf. figure I.2).

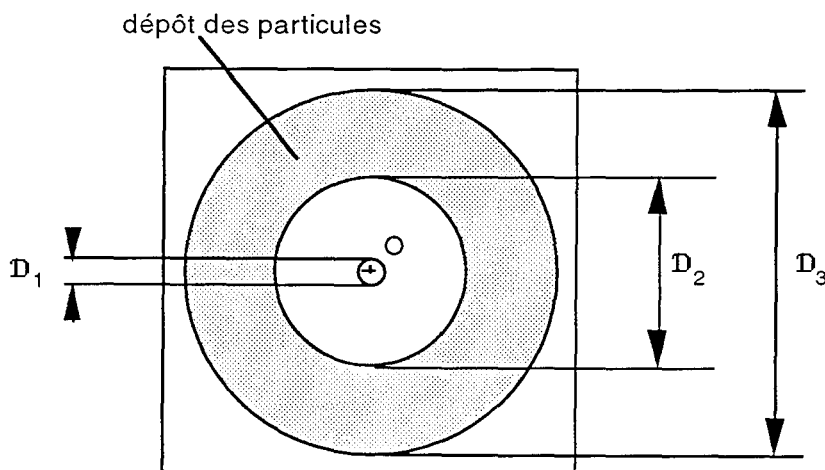


Figure I.2. Zone d'arrêt des particules sur la cible

(b) dans les conditions de masse testées les diamètres  $D_2$  et  $D_3$  ne dépendent pas de la charge .

(c) l'examen de la cible au microscope montre que la densité massique des grains déposés est effectivement maximale entre les abscisses  $D_2$  et  $D_3$ . Il révèle de plus la présence de nombreuses particules très fines dans le disque de diamètre  $D_1$ .

(d) le mélange de poudres de granulométries différentes a montré que les dimensions des couronnes relatives à chacun des lots ne sont quasiment pas modifiées. Aux taux de dilution de poudre employés, l'effet de la présence simultanée de particules de tailles différentes sur leur comportement hydrodynamique est donc négligeable

(e) les distances d'arrêt des grains de tailles comprises entre 20 et 90  $\mu\text{m}$  augmentent avec le diamètre des particules,  $d_p$ , et la vitesse du gaz en sortie de buse  $V_0$ .

- loi générale d'extrapolation représentant le lieu d'arrêt des particules:

Les variations des diamètres d'arrêt en fonction des différents paramètres opératoires, vitesse de gaz en sortie de buse  $V_0$ , diamètre de buse  $D$ , diamètre des particules  $d_p$ , masse volumique des particules  $\rho_p$ , hauteur buse-plaque  $H$ , ont suggéré une dépendance de  $\mathbf{D}_2/D$  et de  $\mathbf{D}_3/D$  en fonction du nombre de Stokes  $St_0$  défini par Murphy (1984):

$$St_0 = \frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18 \mu_g G D}$$

$G$  est le facteur de correction de Cunningham-Millikan fonction du diamètre des particules et du libre parcours moyen des molécules de gaz. Dans les conditions de température, de pression et de diamètre de particules utilisées, ce facteur est toujours égal à 1.

$\mu_g$  désigne la viscosité du gaz.

Ce nombre de Stokes est issu de la description du mouvement d'une particule sphérique projetée avec la vitesse  $V_0$  dans un fluide au repos, en l'absence de champ de force. L'intégration de l'équation de mouvement de la particule permet de calculer la distance que parcourt la particule avant son arrêt. Le nombre de Stokes est alors défini comme le rapport de cette distance d'arrêt à une grandeur caractéristique du système (ici le diamètre de buse  $D$ ).

Il ne prend pas en compte la distance buse-plaque  $H$ . Les expériences ont en effet montré que les variations du diamètre d'arrêt en fonction du rapport  $H/D$  sont faibles (Marcant,1991; Lédé et al.,1992).

Le domaine expérimental dans lequel les mesures ont été effectuées figure dans le tableau I.1.

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale
masse volumique des particules ( $\text{kg/m}^3$ )	1000 (polystyrène sulfoné)	2510 (verre)
diamètre des particules	quelques $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$
vitesse de gaz en sortie de buse (m/s)	16	80
diamètre de buse (m)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$

**Tableau I.1.** Domaine expérimental pour les mesures en maquette froide.

Les particules considérées proviennent de lots possédant une répartition granulométrique donnée, l'obtention de lots monodisperses par simple tamisage s'étant avéré illusoire.

Le diamètre  $\mathbf{D}_2$  est associé au  $d_5$  du lot de particules considéré et  $\mathbf{D}_3$  au  $d_{95}$  du même lot.  $d_x$  désigne le diamètre de particule tel que  $x\%$  de la masse de particules du lot considéré ont un diamètre inférieur ou égal à cette valeur.

Plus de 200 expériences, situées dans le domaine expérimental et fondées sur la mesure visuelle des diamètres  $\mathbf{D}_2$  et  $\mathbf{D}_3$ , ont pu être rassemblées par la corrélation suivante (Lédé et al., 1992):

$$\frac{D}{D} = 8.8 \text{ St}_0^{0.42} \quad (\text{I.1})$$

Cette relation, visualisée sur la figure I.3 est valable pour:  $10 \leq \text{St}_0 \leq 700$ .  $\mathbf{D}$  désigne  $\mathbf{D}_2$  (respectivement  $\mathbf{D}_3$ ) si le diamètre de particule  $d_p$  dans le nombre de Stokes pris égal à  $d_5$  (respectivement  $d_{95}$ ) de la poudre considérée.

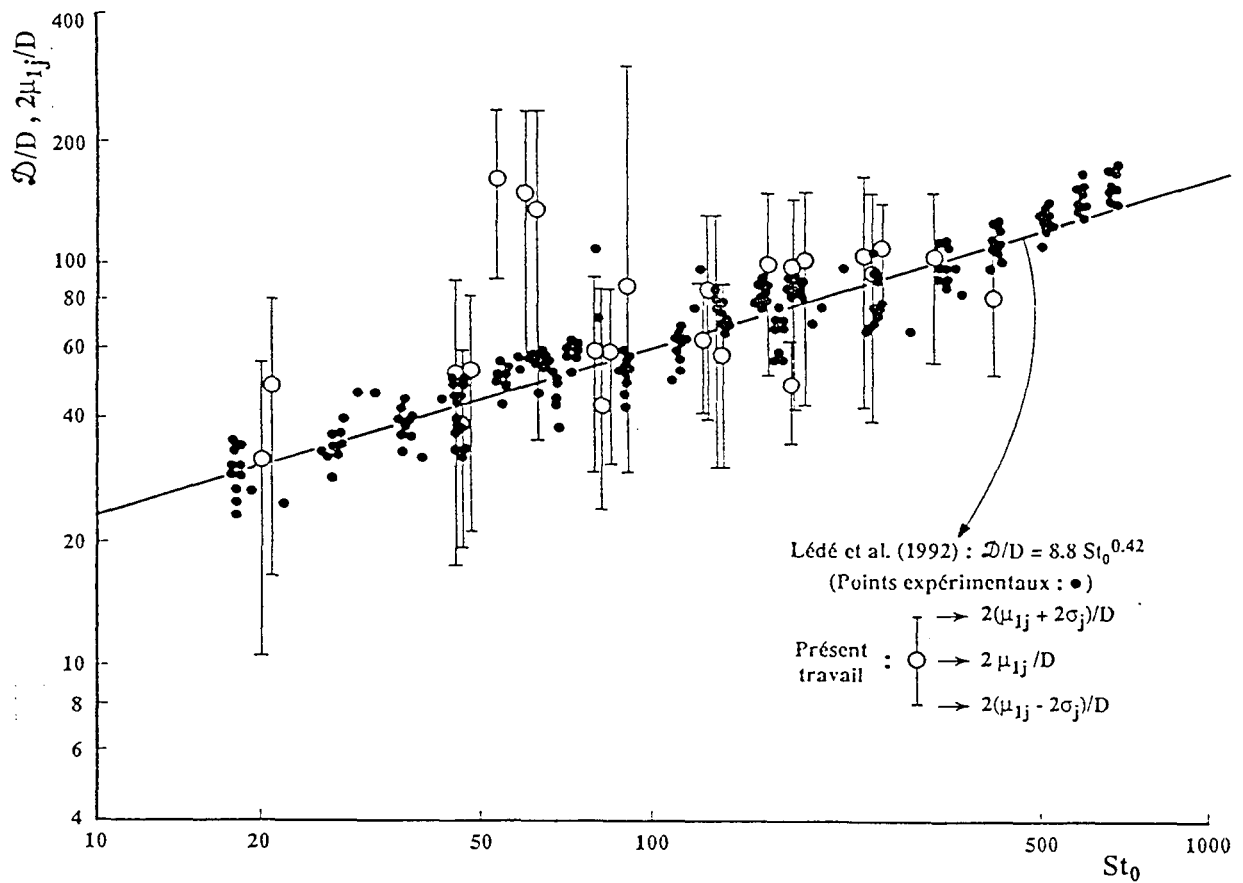
*- observations par analyses d'images*

La mesure des diamètres  $\mathbf{D}_2$  et  $\mathbf{D}_3$  dépend de la sensibilité visuelle de l'opérateur et de sa façon de considérer les phénomènes d'irrégularités ou de traînées souvent rencontrés au niveau des frontières extérieures des couronnes. Afin d'augmenter la précision des mesures, une technique d'étude des dépôts des particules sur cible de verre, basée sur l'analyse d'images, a été mise au point. L'objectif recherché était la connaissance de la répartition granulométrique des particules déposées en fonction de leur position sur la plaque.

Le balayage systématique des cibles considérées a permis de tracer les fonctions  $P_j(r)$ , représentant la probabilité cumulée de trouver une particule de diamètre  $d_{pj}$  à une distance du point d'arrêt inférieure ou égale à  $r$ . En d'autres termes,  $P_j(r)$  est égale au rapport du nombre de particules de diamètre  $d_{pj}$  arrêtées à l'intérieur du cercle de rayon  $r$  au nombre total de ces particules recensées sur la cible entière (Marcant, 1991; Lédé et al., 1995a).

Ces courbes sont caractérisées par leur moment d'ordre 1  $\mu_{1j}$ , représentant le rayon moyen d'arrêt des particules de classe  $j$  et leur variance  $\sigma_j^2$  traduisant l'étalement des lieux d'arrêt. Les variations de  $2\mu_{1j}/D$  ont été portées en fonction du nombre de Stokes pour chaque classe  $j$  de particules: la visualisation en est faite sur la figure I.3. Sur cette figure on a aussi associé, à chaque valeur de  $2\mu_{1j}/D$  une marge d'erreur donnée par les valeurs extrêmes:  $2(\mu_{1j} \pm 2\sigma_j)/D$  (Lédé et al., 1995a).





**Figure I.3.** Représentation des variations de  $\mathcal{D}/D$  en fonction du nombre de Stokes  $St_0$  pour l'ensemble des mesures (Lédé et al.,1992) comparées aux valeurs de  $2\mu_{1j}/D$  (Lédé et al.,1995a). Les marges d'erreur associées à  $2\mu_{1j}/D$ :  $2(\mu_{1j}\pm\sigma_j)/D$  correspondent aux limites extrêmes de probabilité de présence de la classe granulométrique considérée.

On constate que:

- (a) les valeurs expérimentales de  $2\mu_{1j}/D$  (traitement de l'image) et de  $\mathcal{D}/D$  (mesures visuelles) sont en très bon accord,
- (b) les incertitudes liées aux mesures par analyse d'image sont nettement plus importantes, traduisant un étalement radial des particules non visible à l'oeil nu, étalement d'autant plus grand que les particules sont plus fines.

L'analyse d'image a:

- (a) permis globalement de confirmer les résultats obtenus par simple mesure visuelle: augmentation des distances d'arrêt des particules en fonction de la granulométrie et de la vitesse de gaz en sortie de buse, indépendance vis à vis de la distance buse-paroi,
- (b) révélé une dispersion non négligeable des diamètres d'arrêt pour les différentes classes de particules avec superposition des plages d'arrêt de certaines granulométries. L'étalement est d'autant plus grand que les particules sont plus fines.

Ces observations et ces conclusions ne sont en réalité que l'expression du résultat de la projection de particules sur la plaque plane: elles ne permettent pas dire de quelle façon la particule a transité de la buse à la plaque. Il faudrait pouvoir filmer la trajectoire des particules mais la taille de celles-ci (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) et les dimensions restreintes du montage (hauteur buse-plaque de l'ordre de quelques centimètres) rendent ce projet difficilement réalisable.

Des essais consistant à prendre des photographies de trajectoires ont toutefois été réalisés. Ils ont mis en évidence le fait que:

- (a) les particules rebondissent sur la plaque et qu'au cours de ses tous premiers rebonds une particule décrit une portion de trajectoire asymétrique (montée type parabolique, passage par un maximum, descente de façon quasi-verticale)
- (b) la zone d'arrêt du jet est bien un lieu de passage commun à la majorité des particules

Une approche par voie théorique s'est alors révélée indispensable pour connaître précisément les trajectoires des particules en maquette froide et mettre en évidence les facteurs jouant sur leur hydrodynamique. C'est l'objet du paragraphe suivant.

## **I.2 APPROCHE THEORIQUE.** (M), (B)

### **I.2.1.MODELISATION DES ECOULEMENTS GAZ-SOLIDE** (B)

Les publications relatives aux jets gazeux homogènes libres ou en impact sont relativement nombreuses (Marcant,1991). Il n'en va pas de même pour les jets diphasiques en impact pourtant de grande importance dans de nombreux domaines industriels. On peut citer en exemple les impacteurs (Murphy,1984), les procédés de séchage, de refroidissement, ...

Les exemples de modélisation trouvés dans la littérature concernent, le plus souvent, les écoulements turbulents avec particules solides en suspension type transport pneumatique de solides en canalisation rectangulaire (Sommerfeld et Zivkovic,1992), circulaire

horizontale (Frank et al.,1993; Benabdallah,1995) ou circulaire verticale (Govan et al., 1989).

La prédiction de ces écoulements requiert la connaissance et la modélisation de phénomènes simultanés: turbulence du fluide, mouvement des particules et interactions avec le fluide, échange de matière, de chaleur et d'énergie entre les phases, dispersion des particules dues aux fluctuations de vitesse, interactions particules-paroi, éventuellement avec paroi rugueuse (Matsumoto et Saito,1970) et particules non-sphériques (Tsuji et al.,1989), interactions particule-particule (Oesterlé et Petitjean,1993)...

L'importance relative de ces différents phénomènes dépend en fait de la concentration des particules dans l'écoulement gaz-solide étudié. Elgobashi (1991) a classifié les régimes d'écoulements turbulents gaz-solide du point de vue de l'interaction entre les particules et la turbulence. Il a, pour cela, introduit le critère  $\Phi_p$  représentant la fraction volumique de particules dans l'écoulement et défini par:  $\Phi_p = \frac{N_p V_p}{V_t}$ .  $N_p$  est le nombre de particules,

$V_p$  le volume de particule et  $V_t$  le volume occupé par les particules et le fluide. Les différentes classes sont représentées sur la figure I.4

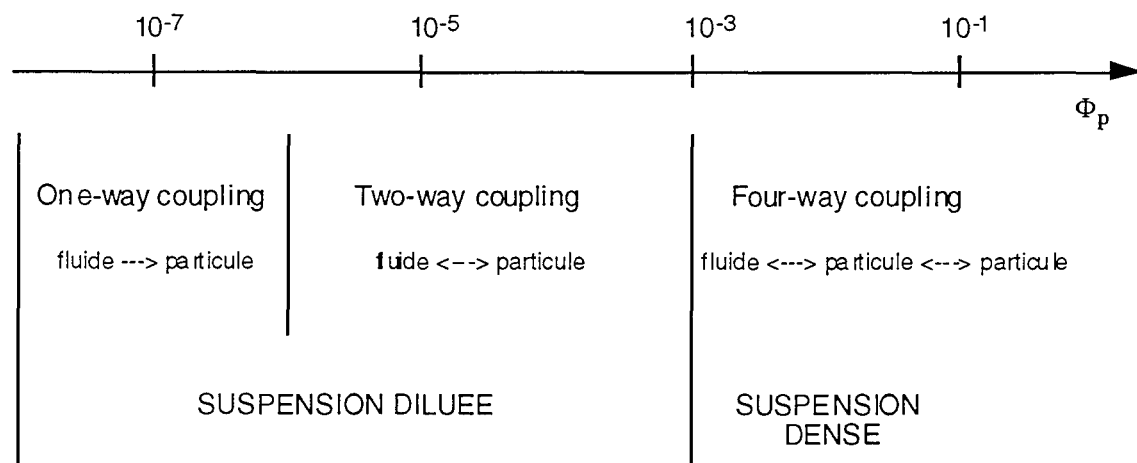


Figure I.4. Régimes d'écoulements gaz-solide d'après Elgobashi [ELGOBASHI].

Pour les très petites valeurs de  $\Phi_p$  ( $\leq 10^{-6}$ ) les particules ont une influence négligeable sur la turbulence. L'interaction entre les particules et la turbulence, unilatérale, est appelée "one-way coupling".

Pour  $\Phi_p$  compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  la fraction volumique des particules est suffisamment grande pour modifier la structure de la turbulence. L'interaction, bilatérale, est appelée "two-way coupling". Dans ces deux cas la suspension est dite diluée.

Le troisième régime correspond à des valeurs de  $\Phi_p$  supérieures à  $10^{-3}$ . Dans ce cas, en plus des interactions particules-fluide il faut tenir compte des collisions particule-particule, d'où le terme "four-way coupling".

D'après Dosanjh et Humphrey (1985) les équations gouvernant l'écoulement fluide et celles gouvernant le mouvement des particules ne sont plus couplées lorsque la fraction de volume des particules est inférieure à  $10^{-3}$ .

La plupart des modélisations relatées dans la littérature font référence au régime de suspension diluée. Dans le cas présent, en supposant que le temps d'introduction des particules dans le jet gazeux est de l'ordre de 1s, on obtient une valeur de  $\Phi_p$  en sortie de buse voisine de  $10^{-4}$ . Cette valeur va avoir tendance à diminuer dans le jet libre du fait de l'incorporation de fluide extérieur dans le jet gazeux. On supposera dans la suite que la dilution est suffisante pour négliger les interactions des particules solides sur le fluide (hypothèse du "one-way coupling").

Deux approches sont communément employées dans la modélisation des écoulements turbulents gaz-solide: l'approche eulérienne et l'approche lagrangienne. La différence principale entre les deux approches réside dans la façon de considérer la phase dispersée. Dans l'approche eulérienne la phase solide est assimilée à un continuum et le champ de vitesse est déterminé à partir des équations de Navier-Stokes moyennées dans le temps. L'interaction entre les deux phases se fait par le biais des forces de traînée et de poussée. La dispersion (ou diffusion turbulente) de la phase particulaire est assurée par l'intermédiaire des termes de corrélation, par ex.  $\overline{u'_p c'}$  où  $u'_p$  désigne la vitesse de fluctuation de la particule suivant un des axes de coordonnées,  $c'$  la concentration fluctuante de particules, la barre désignant la moyenne temporelle. Ces termes sont décrits par un modèle de gradient faisant intervenir la notion de coefficient de diffusion turbulente. Celui-ci peut être calculé, par exemple, à partir des équations k- $\epsilon$  pour le fluide (Ebert,1992)

Dans l'approche lagrangienne, la particule est considérée comme entité individuelle. Sa trajectoire est calculée par résolution des équations du mouvement. Cela nécessite la connaissance de la vitesse instantanée du fluide en chaque point.

Cette vitesse peut être déterminée à partir de la solution numérique des équations de Navier -Stokes. On préfère en général (Milojevic,1990) appliquer les équations de Navier-Stokes moyennées dans le temps. On obtient alors une valeur de la vitesse moyennée dans le temps à laquelle on ajoute un terme de fluctuation afin de prendre en compte la turbulence.

On suppose le plus souvent que la turbulence est isotrope et que les fluctuations de la vitesse du fluide obéissent à une loi gaussienne. Ces hypothèses permettent de calculer le terme de fluctuation à partir de la valeur locale de l'énergie cinétique turbulente  $k$  du fluide.

Cette vitesse instantanée du fluide n'est applicable que pendant une certaine période, appelée temps d'interaction, au bout de laquelle une nouvelle valeur de la vitesse est

générée à partir de la fonction de distribution gaussienne. Ce temps d'interaction est pris égal au minimum entre le temps de vie d'un tourbillon et le temps requis par une particule pour traverser le tourbillon (Elgobashi,1991).

Cette approche nécessite un grand nombre de trajectoires afin de représenter statistiquement l'écoulement. Sommerfeld et Zivkovic (1992) ont groupé les particules de mêmes propriétés sous forme de "paquets", considérés indestructibles et indivisibles. Les simulations ont été effectuées avec plusieurs milliers de ces entités. Oesterlé et Petitjean (1993) ont développé une méthode itérative pour la détermination des paramètres de la phase solide dans un écoulement d'une suspension dense en conduite nécessitant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de trajectoires.

Le développement ces dernières années des techniques et codes de calcul puissants et performants a permis de réaliser des simulations complexes dans lesquels les paramètres pris en compte sont de plus en plus nombreux. L'une des premières simulations numériques de mouvement de particules dans une conduite était en 2D (Ottjes,1978). Yuan et al. (1988) ont modélisé l'écoulement 2D et laminaire d'un gaz chaud sur une surface froide en utilisant l'approximation de Boussinesq: la densité est supposée constante sauf dans les écoulements régis par les forces de poussée, les autres propriétés du fluide sont supposées constantes, la dissipation visqueuse est négligeable (Gray et Giorgini,1976). Il est à présent possible de simuler des écoulements en 3D avec dispersion des particules liée à la turbulence, interactions des particules avec une paroi rugueuse et collisions entre particules (Sommerfeld et Zivkovic,1992; Oesterlé et Petitjean,1993). Les simulations sont souvent effectuées par l'intermédiaire de codes de calcul type Phoenix ou Fluent... permettant à la fois la résolution des équations et la visualisation des résultats.

La méthode, initiée par S. Marcant (1991) et reprise dans ce travail pour modéliser le jet gaz-solide en impact, a été la suivante:

- approche lagrangienne pour les particules avec résolution des équations fondamentales de la dynamique et calcul des trajectoires
- approche globale pour le jet gazeux: représentation par un réseau de zones à l'intérieur desquelles on suppose connues certaines lois analytiques simples représentant le profil de vitesse du gaz. Ces lois, tirées de la littérature, sont la plupart du temps les résultats de mesures effectuées sur des jets monophasiques turbulents.

L'approche lagrangienne se justifie par une valeur de  $\Phi_p$  de l'ordre de  $10^{-4}$  pour les expériences du I.2.1.

Dans un but de simplification, le nombre de Reynolds du jet défini en sortie de buse

$Re = \frac{\rho_g V_0 D}{\mu_g}$  ne dépassant pas 5000, les fluctuations de vitesse dues à la turbulence

n'ont pas été prises en compte (pas de dispersion des particules). On s'est placé dans le cas du "one-way coupling" défini par Elgobashi.

Les interactions particule-particule ne seront pas prises en compte non plus.

Les deux paragraphes qui suivent vont s'attacher à rappeler les équations relatives au mouvement des particules ainsi que les équations donnant le profil de vitesse du gaz dans les différentes zones considérées.

Il est clair que la modélisation du jet gazeux aurait pu être refaite à partir d'un code de calcul. Il aurait alors fallu reprendre l'étude en maquette froide ce qui se serait fait au détriment du temps passé sur les maquettes tiède et chaude et sur le continu. Les résultats des prochains chapitres montreront de plus que ce modèle est suffisant pour caractériser de façon satisfaisante le système.

## I.2.2. EQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE PARTICULE (M),

(B)

### I.2.2.1. Trajectoire entre deux chocs successifs (M)

La masse volumique du gaz étant faible devant celle des particules l'effet de masse ajoutée, correspondant au fluide déplacé par le mouvement de la sphère, et le terme de Basset, traduisant l'influence du déplacement de la particule sur la force exercée sont négligés. On peut alors appliquer les lois du régime stationnaire (Sommerfeld et Qiu,1993). Tous les vecteurs sont indiqués en caractères gras.

Entre deux chocs sur la paroi la particule, supposée sphérique et rigide, est soumise à la force de gravité  $\mathbf{g}$  et à une force  $\mathbf{F}_f$  se décomposant en une force de portance  $\mathbf{P}$  et une force de traînée  $\mathbf{T}$  dirigée par le vecteur de vitesse relative  $(\mathbf{V}-\mathbf{U})$  et perpendiculaire à  $\mathbf{P}$ . Ces forces ont pour expression (Rubinow et Keller,1961):

$$\mathbf{T} = \frac{\pi}{8} d_p^2 \rho_g C_D \|\mathbf{V} - \mathbf{U}\| (\mathbf{V} - \mathbf{U}) \quad (\text{I.2})$$

$$\mathbf{P} = \frac{\pi}{8} d_p^3 \rho_g \left( \Omega - \frac{1}{2} \text{rot} \mathbf{V} \right) \wedge (\mathbf{U} - \mathbf{V}) \quad (\text{I.3})$$

$d_p$  désigne le diamètre de la particule,  $\rho_g$  la masse volumique du gaz,  $\Omega$  le vecteur rotation de la particule,  $\mathbf{V}$  et  $\mathbf{U}$  les vecteurs vitesse du gaz et de la particule respectivement.

Le moment  $\mathbf{M}$  par rapport au centre de la particule est donné par:

$$\mathbf{M} = -\pi \mu_g d_p^3 \left( \Omega - \frac{1}{2} \text{rot} \mathbf{V} \right) \quad (\text{I.4})$$

Les expressions de  $\mathbf{M}$  et de  $\mathbf{P}$  ont été établies pour des nombres de Reynolds de translation  $Re_r$  et de rotation  $Re_\Omega$  définis par:

$$Re_r = \frac{\rho_g \|\mathbf{V} - \mathbf{U}\| d_p}{\mu_g} \quad (\text{I.5})$$

$$Re_\Omega = \frac{\rho_g \|\Omega\| d_p^2}{\mu_g} \quad (\text{I.6})$$

Lorsqu'ils sont inférieurs à 10, l'effet du gradient de vitesse étant alors négligeable devant celui de la rotation relative. White et Schulz (1977) ont montré que ces relations pouvaient être utilisées même pour des nombres de Reynolds supérieurs à 10.

Le coefficient de traînée est donné dans les domaines de Stokes et de Van Allen par la relation de Schiller et Naumann (Midoux, 1985):

$$C_D = \frac{24}{Re_r} (1 + 0.15 Re_r^{0.687}) \quad (\text{I.7})$$

Les équations vectorielles régissant le mouvement de la particule dans le gaz s'écrivent alors:

$$m_p \frac{d\mathbf{U}}{dt} = m_p \mathbf{g} + \mathbf{P} + \mathbf{T} \quad (\text{I.8})$$

$$J_\Delta \frac{d\Omega}{dt} = \mathbf{M} \quad (\text{I.9})$$

$J_\Delta$  est le moment d'inertie de la particule, valant  $\frac{1}{10} m_p d_p^2$  pour une sphère pleine.

Les équations (I.8) et (I.9) projetées sur les 3 axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  d'un repère orthonormé, visualisé sur la figure I.7a, d'origine le point d'arrêt  $O$  du jet conduisent à six équations

différentielles aux dérivées partielles permettant de calculer les trois composantes  $U_x$ ,  $U_y$  et  $U_z$  du vecteur  $\mathbf{U}$  et les trois composantes correspondantes du vecteur  $\Omega$ .

La position de la particule est déterminée à partir des équations:

$$U_x=dx/dt \quad U_y=dy/dt \quad \text{et} \quad U_z=dz/dt$$

Les neuf équations différentielles du premier ordre obtenues sont résolues numériquement par le logiciel LSODA (Hindmarsh,1983; Petzold,1983) travaillant en double précision et utilisant une méthode différente selon la dérivée de la trajectoire (de type prédicteur correcteur pour une pente faible et de type Backward-Difference-Formulae basée sur l'algorithme de Gear dans les autres cas). Ces équations sont détaillées en annexe 1.

### **1.2.2.2. Choc de la particule sur la paroi** (M), (B)

(bibliographie=(B), équations=(M))

Lorsque l'on cherche à résoudre le problème de la collision d'une particule contre une paroi il faut en fait se poser les trois questions suivantes:

- (a) le choc est-il élastique ?
- (b) la surface est-elle lisse ?
- (c) les particules sont-elles sphériques ?

La non-élasticité d'un choc est caractérisée par le coefficient de restitution  $e$ . Il y a encore quelques années, les descriptions des collisions particule-paroi étaient limitées aux données relatives au coefficient de restitution normal  $e_n$  défini comme le rapport de la vitesse normale de rebond à la vitesse normale d'incidence (Goldsmith,1960). Dans les systèmes industriels actuels (parois rugueuses, particules non-sphériques...) les collisions particule-paroi ne peuvent plus être simulées par le coefficient de restitution normal seul. On tient alors compte du coefficient de restitution tangentiel  $e_t$ , de l'angle d'impact...(Massah et al.,1995).

Des études théoriques, ayant pour point de départ la théorie des chocs élastiques de Hertz, ont permis d'obtenir des corrélations reliant  $e$  aux paramètres opératoires (Ben Ammar et al.,1992). Thornton et Ning (1995), par exemple, ont montré que le coefficient de restitution  $e$  défini par:

$$e^2 = e_n^2 \cos^2\theta + e_t^2 \sin^2\theta \quad \text{(I.10)}$$

où  $\theta$  désigne l'angle d'impact,  $\theta$  valant 0 pour un impact normal.  $e$  se comporte comme  $e_n$  pour des petits angles d'impact et comme  $e_t$  pour de grands angles d'impact.



La comparaison théorie/expérience fait en général cruellement défaut, e n'étant pas accessible de façon simple à l'expérience.  $e_n$  peut toutefois être déterminé en mesurant la hauteur du rebond de la particule après l'impact sur la paroi.

Tabakoff et Malak (1987) ont utilisé un vélocimètre laser Doppler (LDV) pour mesurer les deux composantes de la vitesse d'une particule près d'une paroi. Le LDV n'est en fait pas adapté à la mesure des coefficients de restitution parce qu'il ne peut pas suivre la même particule avant et après le choc. Les particules avaient une taille de l'ordre de 5-20  $\mu\text{m}$  et les vitesses d'impact étaient de l'ordre de 100 m/s.

Frank et al. (1993) ont mis au point un montage consistant à envoyer en continu sur une cible et à angle donné un débit constant de particules de diamètre moyen 115  $\mu\text{m}$ . Un système de fibre optique a permis de mesurer la vitesse moyenne des particules et le nombre de particules pour des angles de rebond variant de 10 à 70°. Les vitesses d'impact étaient de l'ordre de 10 m/s.

Massah et al. (1995) ont développé une technique, le système PTV (particle tracking velocimeter), dont le principe est celui d'un laser pulsé fournissant l'image d'une particule le long de sa trajectoire tous les  $\Delta t$ . En mesurant le déplacement en deux positions successives de la particule on détermine sa trajectoire et sa vitesse. Le système est capable de mesurer plusieurs milliers de trajectoires en quelques heures.

La rugosité a été prise en considération par un certain nombre d'auteurs. On peut citer par exemple Matsumoto et Saito (1970) qui ont simulé la rugosité en introduisant un déphasage  $\alpha$  tiré au sort à chaque nouvelle collision (figure I.5)

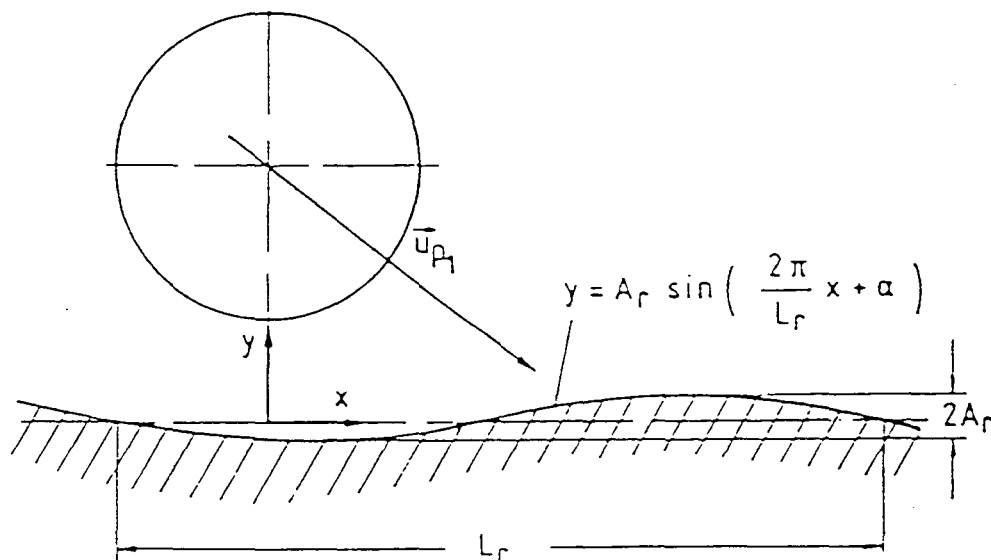


Figure I.5 Modélisation de la rugosité de la paroi d'après Matsumoto et Saito

Sommerfeld et Zivkovic (1992) ont introduit une inclinaison  $\gamma$  tirée au sort à chaque nouvelle collision (figure I.6). Cette inclinaison suit une distribution gaussienne, de

moyenne nulle et d'écart-type fixé. Tout se passe comme si la particule rebondissait sur une paroi virtuelle formant un angle  $\gamma$  avec la paroi d'origine.

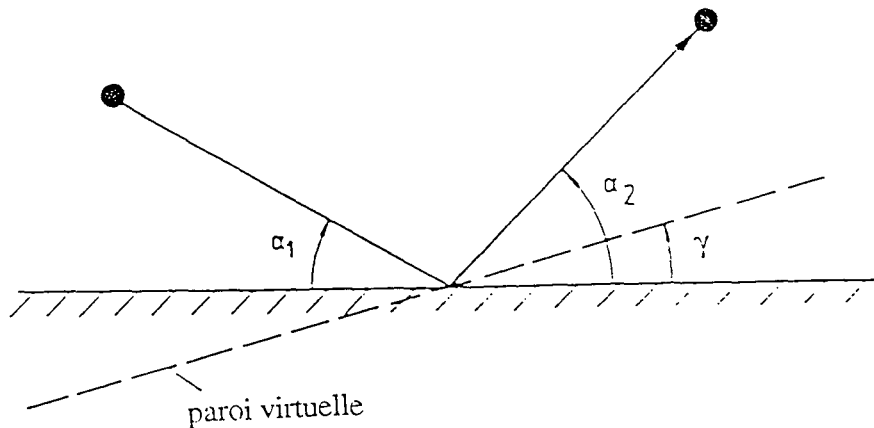


Figure I.6 Modélisation de la rugosité de la paroi d'après Sommerfeld et Zivkovic

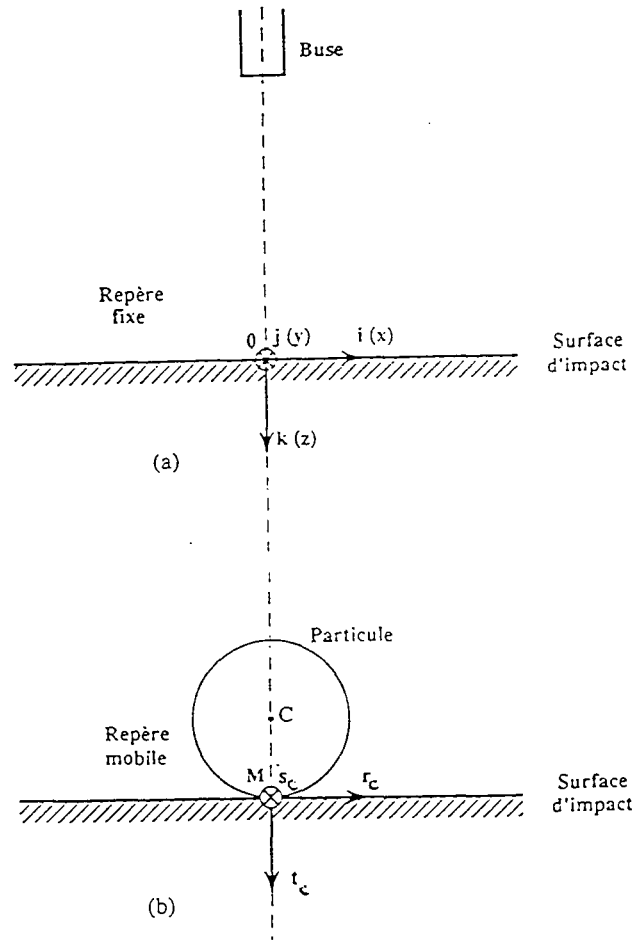
En général l'influence de la rugosité, même à faible degré, sur les paramètres du choc, coefficients de restitution et de frottement, n'est pas négligeable. Son influence sur la trajectoire de la particule n'est malheureusement pas mentionnée. Dans le cas présent le substrat utilisé est en verre: on le supposera parfaitement lisse (en général la rugosité pour les tuyaux en verre est inférieure au micromètre).

Les hypothèses retenues pour la modélisation des chocs des particules contre le substrat sont les suivantes (Marcant, 1991):

- le choc est inélastique et caractérisé par un coefficient de restitution constant qui sera optimisé lors de la confrontation du modèle avec les expériences
- la surface est supposée parfaitement lisse
- les particules sont des sphères parfaites
- le choc se produit selon une aire de contact infiniment petite assimilable à un contact ponctuel.

Les indices 1 et 2 sont affectés aux vitesses linéaires et de rotation de la particule avant et après le choc respectivement.

La résolution du problème est fondée sur le choix d'un nouveau repère orthonormé de vecteurs unitaires  $\mathbf{r}_c$ ,  $\mathbf{s}_c$  et  $\mathbf{t}_c$  lié à la particule au moment du choc et dont l'origine est le point de contact des deux surfaces. L'axe  $\mathbf{t}_c$  est perpendiculaire à la surface et dirigé vers le bas.  $\mathbf{r}_c$  orthogonal à  $\mathbf{t}_c$  appartient au plan  $(\mathbf{u}_1, \mathbf{t}_c)$  et son sens est tel que  $\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}_c > 0$ ,  $\mathbf{s}_c$  complète le trièdre (figure I.7b).



Figures I.7a et b. Définition des repères: (a)  $(O, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ , fixe lié au point d'arrêt du jet, porté par les axes  $Ox, Oy$  et  $Oz$ ; (b)  $(M, \mathbf{r}_c, \mathbf{s}_c, \mathbf{t}_c)$ , mobile lié au point d'impact  $M$  de la particule. D'après Lédé et al.(1995b)

Au cours du choc de durée  $\tau_c$  la paroi exerce sur la particule une force  $\mathbf{F}$  de moment nul, si on néglige les frottements de roulement et de pivotement.

Le choc est alors gouverné par les équations vectorielles suivantes:

$$m_p(\mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1) = \int_0^{\tau_c} \mathbf{F} dt = \mathbf{N} \quad (\text{I.11})$$

$$\frac{m_p d_p^2}{10}(\boldsymbol{\Omega}_2 - \boldsymbol{\Omega}_1) = \int_0^{\tau_c} (\mathbf{CM} \wedge \mathbf{F}) dt \quad (\text{I.12})$$

où  $C$  est le centre de la particule et  $\mathbf{N}$  la percussion.

Le coefficient de restitution (composante normale) est défini par:

$$U_{2t_c} = -e U_{1t_c} \quad (\text{I.13})$$

Deux cas ont été envisagés: choc avec ou sans glissement.

I.2.2.2.1. Choc sans glissement

La condition correspondante provient de la loi de Coulomb et s'exprime à partir des composantes de la percussion  $\mathbf{N}$ .

$$N_{r_c}^2 + N_{s_c}^2 < f_0^2 N_{t_c}^2 \quad (\text{I.14})$$

$f_0$  désigne le coefficient de frottement statique

L'absence de glissement  $\mathbf{U}_M = \mathbf{0}$  se traduit par la relation vectorielle:

$$(\mathbf{U}_2 + \boldsymbol{\Omega}_2 \wedge \mathbf{CM}) \wedge \mathbf{t}_c = 0 \quad (\text{I.15})$$

Des relations (I.11), (I.12), (I.13) et (I.15) il est possible de calculer les trois composantes de la vitesse de translation  $U_{2r_c}$ ,  $U_{2s_c}$ ,  $U_{2t_c}$  et les trois composantes de la vitesse de rotation  $\Omega_{2r_c}$ ,  $\Omega_{2s_c}$ ,  $\Omega_{2t_c}$  de la particule.

Les équations sont rassemblées dans l'annexe 1.

Exprimée en fonction des vitesses incidentes la condition de non-glissement (I.14) s'écrit:

$$(d_p \Omega_{1s_c} + 2 U_{1r_c})^2 + d_p^2 \Omega_{1r_c}^2 < 49 f_0^2 (1+e)^2 U_{1t_c}^2 \quad (\text{I.16})$$

I.2.2.2.2 Choc avec glissement

Il est défini par la condition:

$$N_{r_c}^2 + N_{s_c}^2 = f^2 N_{t_c}^2 \quad (\text{I.17})$$

La composante tangentielle de la percussion:  $N_{r_c} \mathbf{r}_c + N_{s_c} \mathbf{s}_c$  est parallèle et de sens opposé à la vitesse de glissement  $\mathbf{U}_M$  de coordonnées  $U_{2r_c} + \Omega_{2s_c} \frac{d_p}{2}$  selon  $(M, \mathbf{r}_c)$  et  $U_{2s_c} - \Omega_{2r_c} \frac{d_p}{2}$  selon  $(M, \mathbf{s}_c)$ .

Le produit vectoriel de ces deux vecteurs étant nul, il en résulte l'expression:

$$U_{2s_c} (U_{2r_c} + \Omega_{2s_c} \frac{d_p}{2}) = (U_{2r_c} - U_{1r_c})(U_{2s_c} - \Omega_{2r_c} \frac{d_p}{2}) \quad (\text{I.18})$$

Des relations (I.11), (I.12), (I.13) et (I.18) on peut calculer les trois composantes de la vitesse de translation  $U_{2r_c}$ ,  $U_{2s_c}$ ,  $U_{2t_c}$  et les trois composantes de la vitesse de rotation  $\Omega_{2r_c}$ ,  $\Omega_{2s_c}$ ,  $\Omega_{2t_c}$  de la particule.

Les équations sont rassemblées dans l'annexe 1.

En posant  $z_{c_1} = -\frac{d_p}{2}$  et  $z_{c_2} = -(1-10^{-12})\frac{d_p}{2}$  le choc d'une particule sur la paroi intervient à chaque fois que la condition:

$$z_{c_1} < z < z_{c_2} \quad (I.19)$$

est réalisée. Cette double condition résulte d'un choix.

### I.2.3. CHAMP DE VITESSE DU GAZ (M)

La détermination de la trajectoire de la particule suppose la connaissance point par point de la vitesse du gaz. Le jet en impact sur une surface plane se décompose en trois parties principales: la zone de jet libre, la zone d'arrêt et la zone d'écoulement pariétal (Martin,1977) (figure I.8)

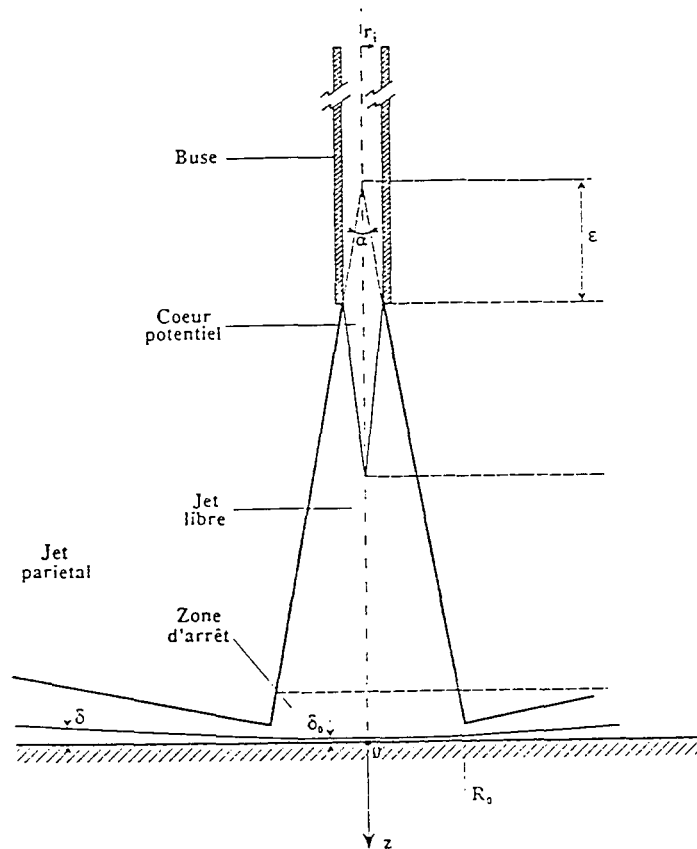


Figure I.8 Représentation d'un jet en impact sur une surface plane (Lédé et al.,1995b).

La zone de jet libre est formée du noyau potentiel et du jet libre proprement dit. La vitesse du gaz est supposée n'avoir qu'une composante verticale. Dans le noyau potentiel cette composante est constante et égale à la vitesse de gaz en sortie de buse  $V_0$ .

Dans la zone d'arrêt le courant gazeux est dévié. Il y a apparition de composantes radiales de vitesse de gaz qui augmentent lorsque l'on s'éloigne, à  $z$  donné, du point d'arrêt  $O$  du jet. Les composantes verticales de la vitesse, quant à elles, diminuent au fur et à mesure que l'on se rapproche de la plaque.

La couche limite laminaire est définie comme étant le lieu où la composante radiale de la vitesse représente 99% de sa valeur en zone d'arrêt. Elle est supposée d'épaisseur constante, égale à  $\delta_0$ .

La zone de jet pariétal est la zone où le gaz s'écoule parallèlement à la plaque. Les vitesses du gaz sont supposées nulles au bord du jet et à la paroi. Elles passent par un maximum à une distance  $\delta$  correspondant au bord de la couche limite turbulente.

Ces différentes parties du jet ont été découpées en zones, représentées sur la figure I.9 par les lettres A à W, à l'intérieur desquelles on suppose connues des lois analytiques simples représentant le profil de vitesse du gaz. Ces lois sont en général tirées de la littérature et sont le résultat de mesures effectuées sur des jets monophasiques turbulents. On suppose que les particules, en faible concentration, ne modifient pas l'hydrodynamique du gaz. Lorsque les données expérimentales manquent elles sont remplacées par des expressions mathématiques reposant sur des critères de continuité entre zones. Ces critères seront discutés ultérieurement.

Dans la buse, les vitesses verticales sont représentées par les équations correspondant à un écoulement turbulent en conduite (Midoux, 1985). Le régime est supposé parfaitement établi à l'intérieur de la buse. Ceci a été justifié par le fait que des expériences effectuées avec des formes et des longueurs de buse différentes n'ont révélé aucune différence notable sur la position d'arrêt des particules sur la plaque (Lédé et al., 1992).

Les profils de vitesse correspondant à chacune des zones A à W sont donnés dans l'annexe 2.

Dans cette optique:

- les fluctuations de vitesse de gaz dues à la turbulence ne sont pas prises en compte.
- l'air environnant, extérieur aux limites du jet, est supposé au repos: son vecteur vitesse est nul en tout point. Les recirculations ou vortex pouvant se produire à l'interface entre le jet et l'air environnant ou au voisinage de la buse ne sont pas pris en compte.

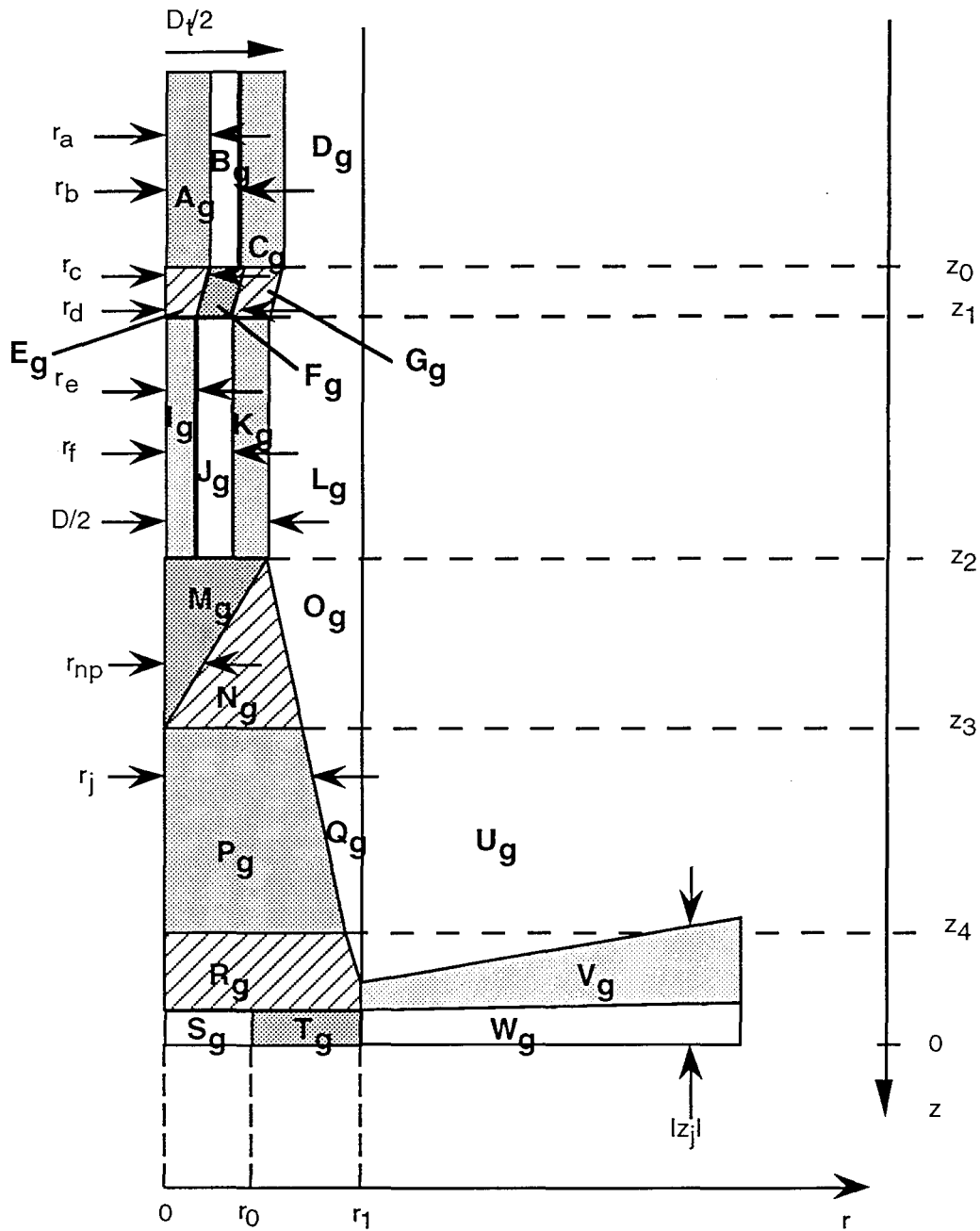


Figure I.9 Définition des différentes zones d'un demi-jet d'après (Marcant,1991).

## I.2.4. SIMULATION DE LA TRAJECTOIRE D'UNE PARTICULE

(M), (B)

### I.2.4.1. Structure du programme de simulation (M)

La modélisation de la trajectoire d'une particule se fait grâce à un logiciel écrit en langage Fortran intégrant les équations du mouvement de la particule, les équations de chocs

particule-paroi, les profils de vitesse du gaz. La structure de ce programme est reproduite sur la figure I.10.

Les données du problème sont introduites dans un fichier d'entrée. Y figurent:

- les caractéristiques de la particule ( $\rho_p$ ,  $d_p$ )
- les valeurs initiales de la vitesse de translation et de rotation de la particule ainsi que sa position initiale
- les paramètres caractérisant l'impact pour le couple particule-paroi considéré ( $e$ ,  $f$ ,  $f_0$ )
- les caractéristiques du gaz ( $\rho_g$ ,  $\mu_g$ )
- les caractéristiques géométriques du système (diamètre de buse  $D$ , hauteur buse-plaque  $H$ , vitesse de gaz en sortie de buse  $V_0$ , cotes de la buse...)

L'organigramme nécessite de préciser la condition de choc de la particule sur la paroi et la condition d'arrêt hydrodynamique de cette même particule. La particule est supposée arrêtée lorsque l'écart entre les abscisses de deux rebonds successifs devient inférieur à  $\Delta r = 10^{-5}$  m (Marcant, 1991). Cette condition d'arrêt a été changée en  $\Delta r < d_p$  comme le montre le tableau I.2. Cette nouvelle condition ne change pas de manière significative la distance d'arrêt de la particule mais permet de réduire de façon notable le nombre de chocs contre la paroi et par là même le temps de calcul.

$d_p$ (x $10^6$ m)	$\Delta r < 10^{-5}$ m		$\Delta r < d_p$	
	Rayon d'arrêt $R_a$ (x $10^2$ m)	Nombre de chocs	Rayon d'arrêt $R_a$ (x $10^2$ m)	Nombre de chocs
20	8,75	10	8,75	8
30	7,14	24	7,12	14
40	7,35	35	7,31	19
50	9,53	38	9,48	20
60	12,97	37	12,91	18
70	15,90	38	15,83	18
80	16,05	45	15,96	21
90	16,27	51	16,15	23
100	17,28	56	17,15	26

**Tableau I.2.** Influence de la condition sur le rayon d'arrêt de particule et sur le nombre de chocs en fonction du diamètre de la particule. Particules de verre ( $\rho_p=2510$  kg/m<sup>3</sup>),  $V_0=20$  m/s,  $D=3.10^{-3}$  m,  $H/D=10$ .



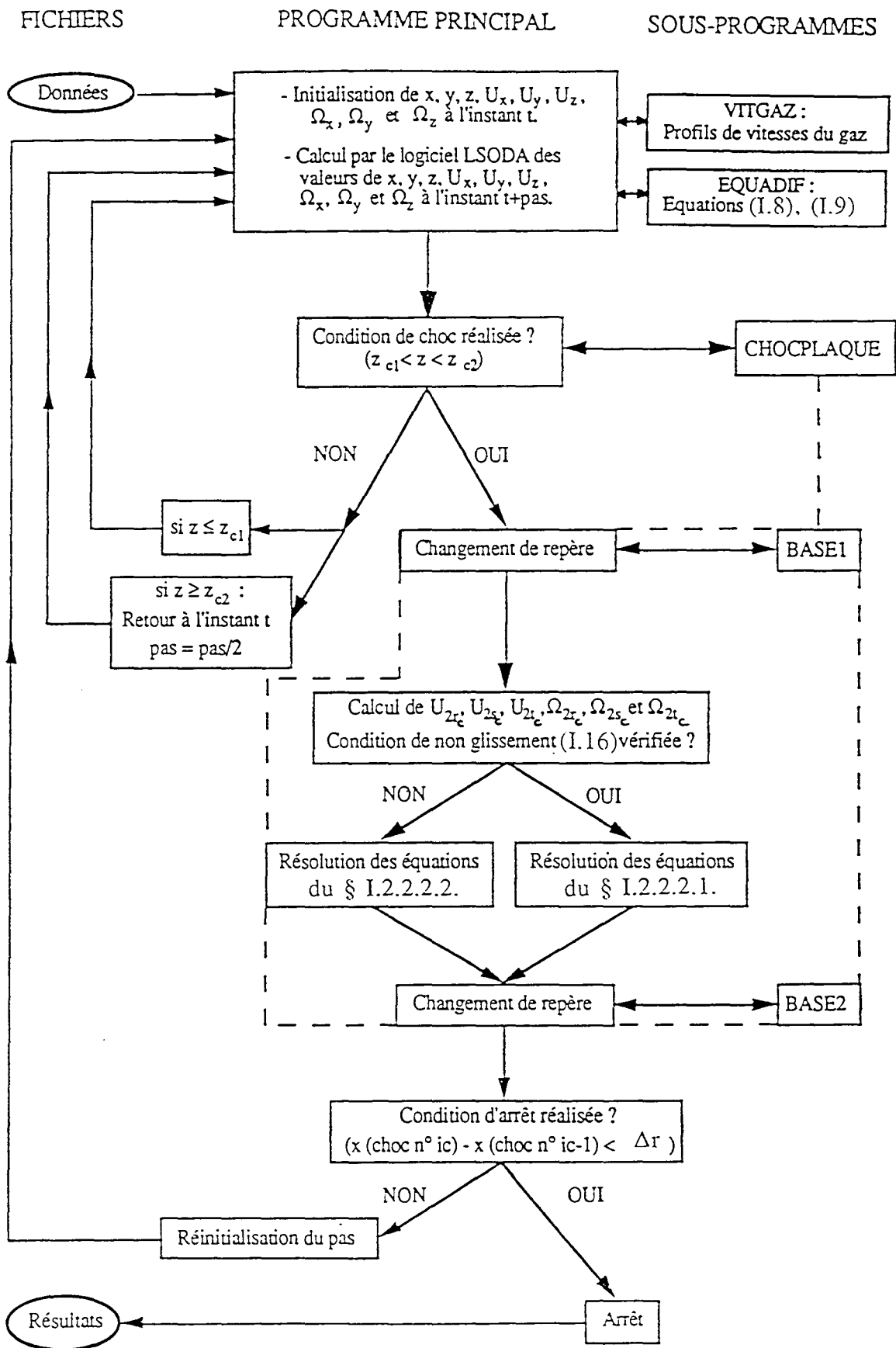


Figure I.10 Organigramme du programme de simulation de trajectoires de particules (Marcant,1991).

La résolution du système d'équations donne accès aux valeurs locales des vitesses linéaires et de rotation de la particule ainsi qu'aux vitesses de gaz tout au long de la trajectoire de cette particule. L'ensemble des positions spatiales de la particule, stockées dans des fichiers appropriés, permet de tracer sa trajectoire. Les calculs fournissent également la distance d'arrêt de la particule, grandeur qui servira dans le paragraphe suivant de support dans la comparaison de la théorie avec l'expérience.

#### I.2.4.2. Comparaison avec l'expérience (M)

Le problème d'une comparaison théorie-expérience réside dans le fait que les poudres qui servent de support à l'expérience ne sont pas monodisperses: elles possèdent en effet une certaine répartition granulométrique. Le modèle, lui, s'attache au devenir d'une particule de diamètre donné. La seule donnée qui peut permettre une comparaison théorie/expérience est la distance d'arrêt de la particule: au niveau expérimental l'analyse d'image a permis de déterminer  $\mu_{1j}$ , le rayon d'arrêt moyen des particules de diamètre  $d_{pj}$  (cf. paragraphe I.1); au niveau théorique le modèle permet de calculer la distance d'arrêt pour toute particule de diamètre  $d_{pj}$  donné.

On ne peut pas parler de distance d'arrêt théorique sans évoquer le problème des conditions initiales pour la particule dans la buse.

##### I.2.4.2.1. Influence des conditions initiales

Le calcul de la distance d'arrêt pour une particule de diamètre donné nécessite de définir au préalable la vitesse et la position initiale de cette particule dans la buse. Toutes les composantes des vitesses de rotation et linéaire de la particule sont initialement nulles. La position initiale de cette dernière est caractérisée par le rayon  $r_i$ .  $r_i$  varie de 0 à  $D/2$ . La figure I.11 représente les variations de la distance d'arrêt  $R_a$  en fonction de  $r_i$  pour quatre diamètres de particules.

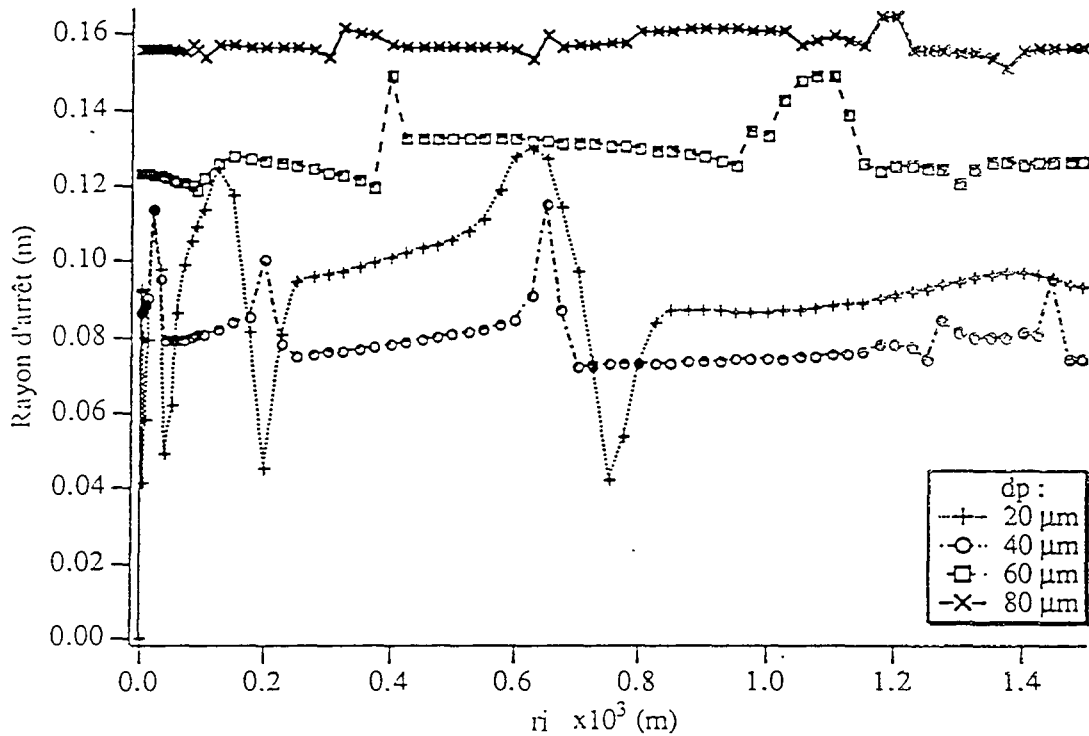


Figure I.11. Variations du rayon d'arrêt  $R_a$  en fonction de la position initiale  $r_i$  de la particule dans la buse (Marcant,1991)

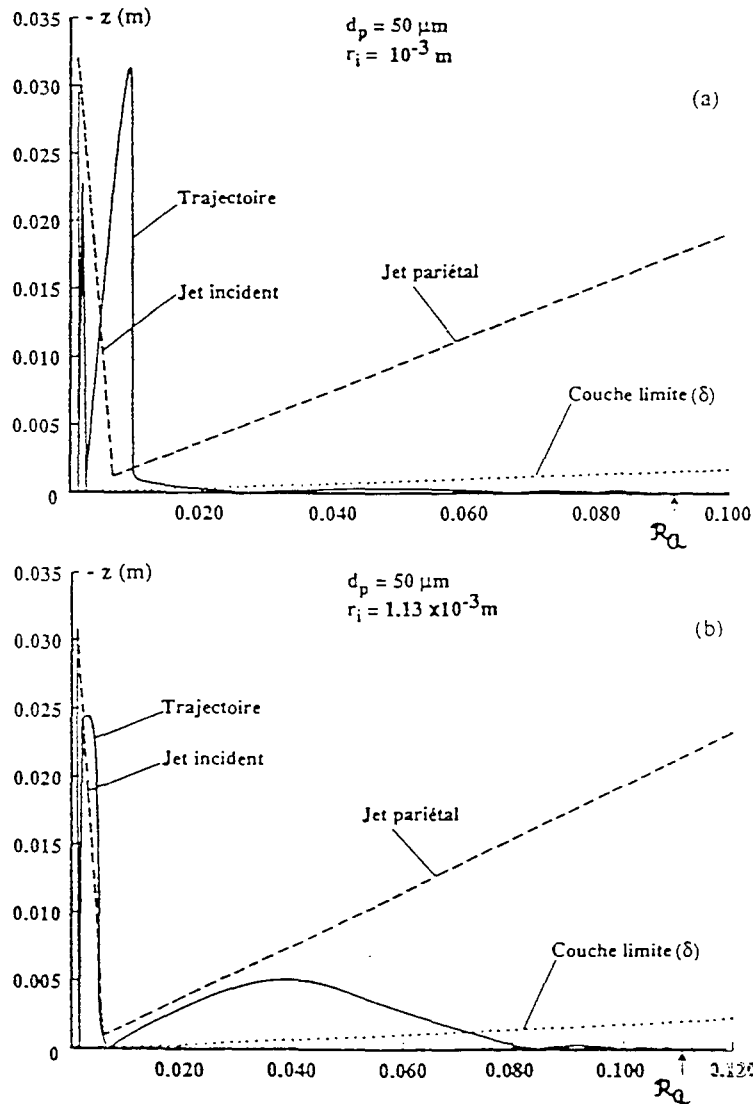
Cette figure montre que  $R_a$  dépend de  $r_i$  et ce, d'autant plus que la granulométrie de la poudre est faible. Ces variations révèlent des sauts brusques de la distance d'arrêt pour parfois des faibles écarts de  $r_i$ . Les distances d'arrêt hormis celles associées aux sauts brusques pour quelques valeurs de  $r_i$  sont en revanche à peu près constantes.

Les figures I.12 et I.13 représentent les trajectoires d'une particule de  $50 \mu\text{m}$  dans le jet gazeux pour un  $r_i$  respectivement égal à  $1.10^{-3} \text{ m}$  et  $1,13.10^{-3} \text{ m}$ . La simulation à  $1,13.10^{-3} \text{ m}$  correspond à un brusque saut de la distance d'arrêt.

On constate que:

- (a) les trajectoires ne sont pas superposables
- (b) la trajectoire correspondant à  $r_i=1,13.10^{-3} \text{ m}$  présente un deuxième rebond haut et long, la particule n'intègre définitivement la couche limite que pour  $r$  supérieur à  $8.10^{-2} \text{ m}$

(c) la trajectoire correspondant à  $r_i=10^{-3}$  m ne présente pas ce rebond singulier, la particule est intégrée dans la couche limite dès  $2 \cdot 10^{-2}$  m. Le rebond singulier de la particule partie à  $r_i=1,13 \cdot 10^{-3}$  m semble être lié à un choc sur la paroi ayant lieu à peu près à la jonction entre le jet pariétal et le jet incident. C'est l'endroit où la section du jet est la plus restreinte et où, par conséquent, les vitesses radiales gazeuses risquent d'être les plus importantes.



Figures I.12 et I.13. Trajectoires d'une particule de  $50 \mu\text{m}$  pour deux valeurs de  $r_i$ .

Une attention plus particulière a donc été apportée à l'influence de la vitesse gazeuse radiale sur la trajectoire des particules.

Pour une particule de diamètre  $50\ \mu\text{m}$  et pour un  $r_i$  donné on a relevé la distance d'arrêt ainsi que la vitesse gazeuse radiale maximale à laquelle la particule est soumise pendant la totalité de sa trajectoire. Sur la figure I.14 ont été portées la distance d'arrêt de la particule et la vitesse radiale maximale gazeuse supportée par la particule pendant sa trajectoire en fonction de  $r_i$ .

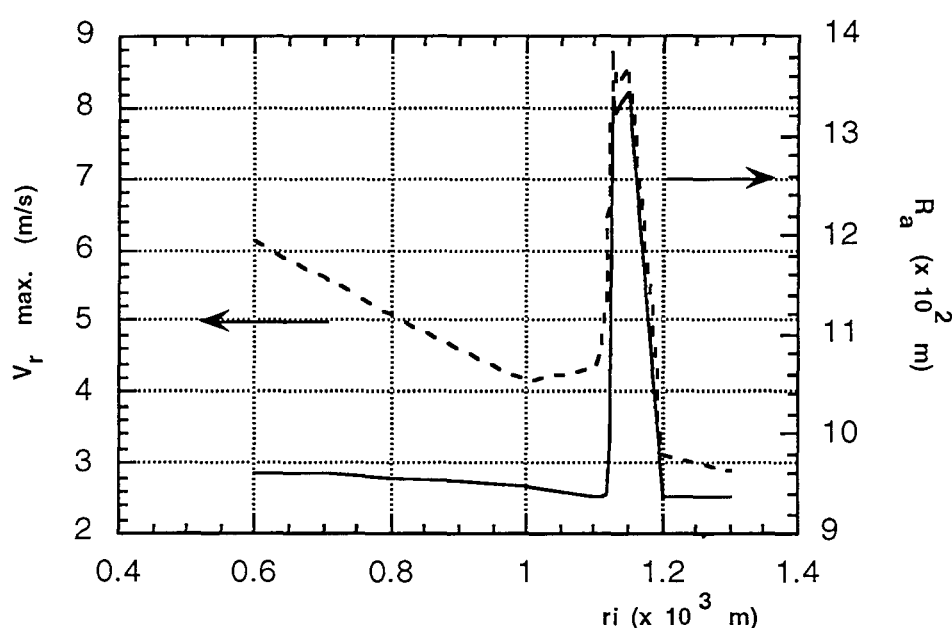


Figure I.14. Distance d'arrêt et vitesse gazeuse radiale maximale supportée par une particule de  $50\ \mu\text{m}$  en fonction de  $r_i$ .

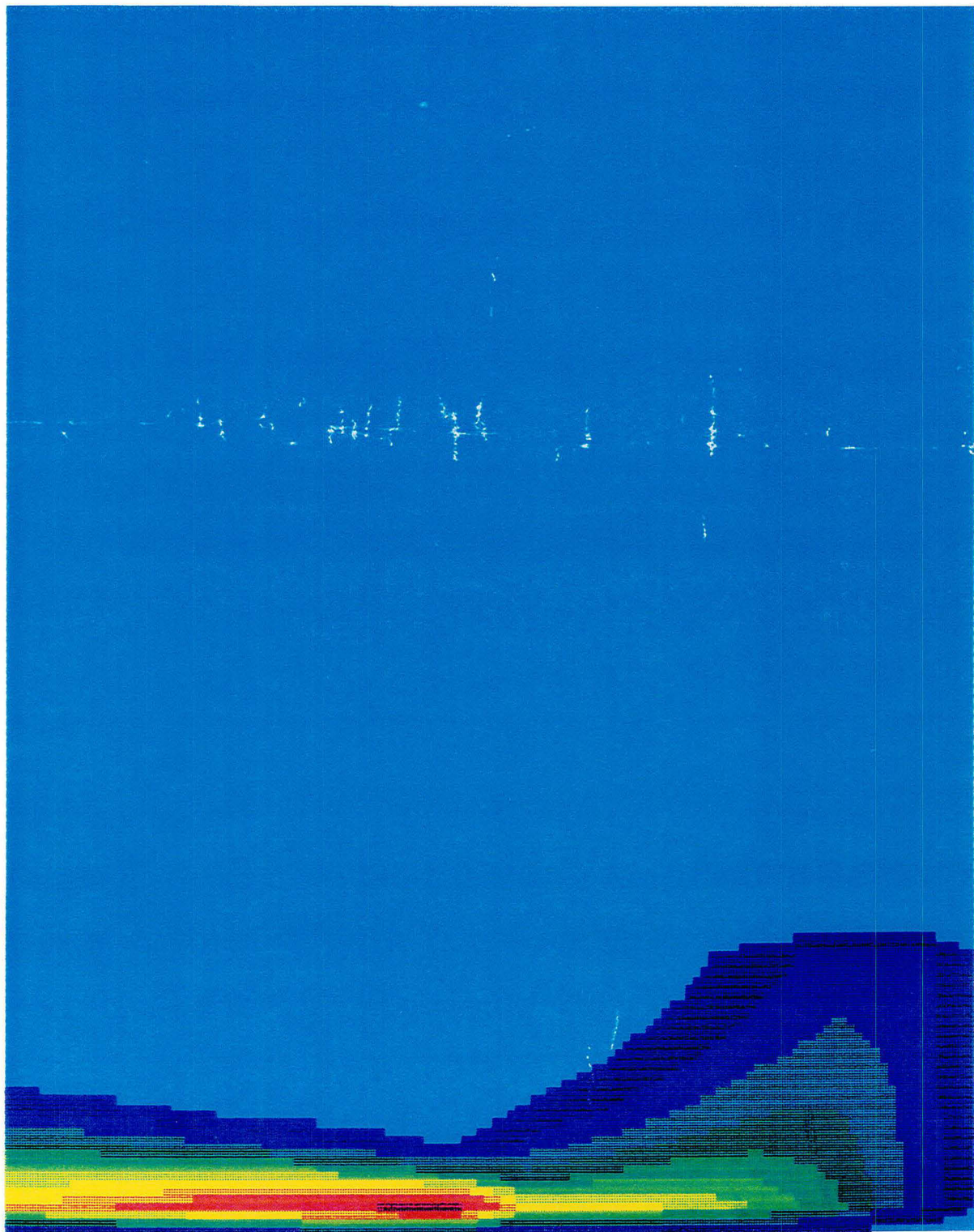
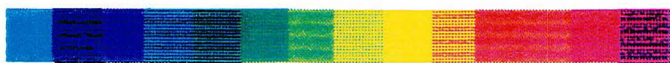
Cette figure permet de montrer très clairement que le saut brusque de la distance d'arrêt pour un domaine très restreint de  $r_i$  est très étroitement lié à la vitesse gazeuse radiale à laquelle est soumise la particule. Seules les particules soumises au cours de la trajectoire à une vitesse gazeuse radiale de l'ordre de 8-9 m/s présentent une valeur singulière pour la distance d'arrêt.

Afin de savoir dans quelles zones du jet interviennent ces vitesses gazeuses supérieures à 8 m/s les vitesses radiales du gaz issues des différentes corrélations de l'annexe 2 ont été visualisées sur la figure I.15. L'axe des y représente un axe lié à la plaque. Les différentes couleurs sont associées aux isovitesses gazeuses, l'échelle représentant des m/s.





0.7  
1.5  
2.0  
3.7  
5.5  
7.5  
9.2  
10.5  
11.2



PHONICS

UTSESSES BRIND





Cette figure I.15 montre que les vitesses supérieures à 8 m/s se trouvent localisées dans un petit noyau correspondant à la frontière entre la zone d'arrêt du jet gazeux et le jet pariétal. Cette zone est caractérisée par un rétrécissement de la section du jet et par une augmentation de la vitesse gazeuse (conservation de la quantité de mouvement).

Lorsqu'un choc se produit dans cette zone, la vitesse d'impact de la particule se trouve augmentée et l'angle d'impact par rapport à la plaque augmenté ce qui permet d'expliquer un rebond plus long et plus haut.

Ces résultats confirment ce que les trajectoires des figures I.12 et I.13 avaient laissé supposer: les brusques sauts de la distance d'arrêt pour certaines valeurs de  $r_i$  ne sont pas dues à un problème de résolution des équations du mouvement mais sont inhérents à la structure même du jet gazeux. La comparaison avec l'expérience devra tenir de ces singularités, par le biais par exemple de moyennes.

Pour une particule de diamètre donné il existe donc autant de distances d'arrêt qu'il y a de positions initiales  $r_i$  dans la buse. D'où la nécessité d'effectuer une moyenne et de la comparer à la valeur  $\mu_{1j}$  issue de l'expérience pour chaque diamètre de particule  $d_p$ .

Le problème est de choisir des valeurs de  $r_i$  bien réparties dans la section de la buse afin de rendre compte des possibilités réelles du grain de partir en certains points. La section droite de la buse a été divisée en  $k$  couronnes concentriques jointives représentant chacune une tranche de  $100/k$  % en nombre des particules de la taille considérée. En supposant la densité surfacique des particules constante dans la section, le rapport du nombre de particules de la classe étudiée incluses dans une couronne délimitée par les rayons  $r_{inf}$  et  $r_{sup}$  au nombre de particules contenues dans la section entière de la buse est égal à:

$$\frac{1}{k} = \frac{4 (r_{sup}^2 - r_{inf}^2)}{D^2} \quad (I.20)$$

La position  $r_i$  comprise entre  $r_{inf}$  et  $r_{sup}$  pour chaque couronne est calculée de telle sorte que 50% en nombre des particules de cette couronne sont situées entre  $r_{inf}$  et  $r_i$ . Elle a pour expression:

$$r_i = \sqrt{\frac{1}{2} (r_{inf}^2 + r_{sup}^2)} \quad (I.21)$$

Le rayon d'arrêt moyen théorique est ensuite obtenu en moyennant, sur une section complète de la buse, les distances d'arrêt calculées à partir des différents  $r_i$ . La division

de la section d'introduction en dix couronnes s'est révélée suffisante pour accéder à la distance moyenne d'arrêt (augmenter le nombre de couronnes ne modifie pas la valeur trouvée avec dix couronnes).

#### I.2.4.2.2. Validité du modèle (M), (B)

La plupart des paramètres du modèle sont issus des conditions opératoires ( $V_0$ ,  $D$ ,  $H$ ...) ou de la nature des particules considérées et sont connus. Les paramètres liés aux chocs:  $e$ ,  $f$  et  $f_0$  ne se trouvent pas facilement dans la littérature. C'est pourquoi une optimisation numérique basée sur ces trois paramètres a été réalisée.

L'algorithme utilisé est fondé sur la méthode du complexe de Box. Il fournit le minimum d'une fonction objectif à l'intérieur d'une zone de recherche donnée. La fonction objectif considérée a été la somme des carrés des écarts entre les rayons moyens théoriques et expérimentaux ( $\mu_{1j}$ ).

L'optimisation a été réalisée pour des valeurs standard des différents paramètres opératoires:

- vitesses initiales de translation et de rotation de la particule nulles
- $H=3.10^{-2}$  m,  $D=3.10^{-3}$ m,  $V_0=20$  m.s<sup>-1</sup>
- air à température ambiante
- billes de verre de densité 2510 kg.m<sup>-3</sup>.

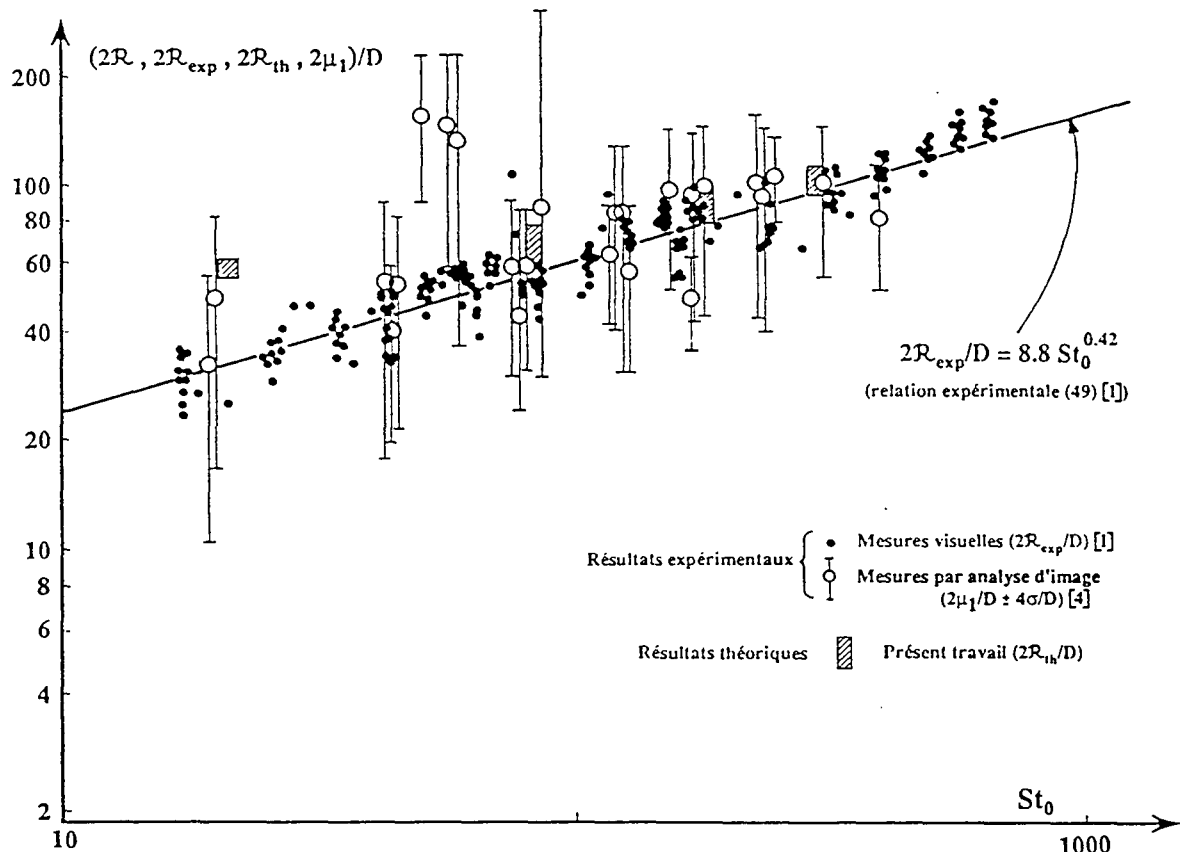
Les diamètres de particules utilisés étaient compris entre 40 et 80  $\mu$ m.

Les résultats obtenus ont été les suivants:

$e = 0,95$	$f = 0,40$	$f_0 = 0,7$
------------	------------	-------------

Ces résultats sont en accord avec ceux existant dans la littérature. Massah et al. (1995), par exemple, ont mesuré pour le verre  $e=0,94$ .

Afin de visualiser cette comparaison théorie-expérience, la figure I.3 (Lédé et al.,1995a), représentant à la fois les rayons d'arrêt expérimentaux obtenus à partir des observations visuelles des dépôts et ceux obtenus à partir de l'analyse d'image en fonction du nombre de Stokes, a été complétée en faisant figurer les rayons d'arrêt moyens théoriques donnés par le modèle [figure I.16, (Lédé et al.,1995b)]. Ceux-ci ont été calculés pour des diamètres de particule compris entre 20 et 80  $\mu$ m, dans les conditions standard de paramètres (définies § I.2.4.2.2.) et ont été représentés en fonction du nombre de Stokes correspondant. Les limites extrêmes liées à chaque valeur moyenne correspondent aux valeurs extrêmes du rayon d'arrêt  $R_a$  observées en fonction de  $ri$  (cf. figure I.11)



**Figure I.16.** Comparaison des rayons d'arrêts moyens réduits théoriques  $2R_a/D$  obtenus à partir du modèle avec les valeurs expérimentales réduites du rayon d'arrêt issues de la figure I.3 (Lédé et al., 1992a) en fonction du nombre de Stokes  $St_0$  d'après Lédé et al. (1995b)

On constate que pour des diamètres de particules supérieures à  $30 \mu\text{m}$  l'accord théorie/expérience s'avère satisfaisant. L'accord est en particulier très bon avec les mesures visuelles globales.

En revanche, pour des valeurs de diamètres de particules inférieures à  $30 \mu\text{m}$  les valeurs théoriques s'écartent des valeurs expérimentales. Plusieurs raisons ont été évoquées:

- (a) l'hypothèse de la répartition uniforme des particules de diamètre donné sur une section de la buse peut-être inexacte pour des fines particules qui auraient tendance à se concentrer au centre de la buse
- (b) l'arrêt précoce des très fines particules en raison de certaines forces électrostatiques non prises en compte dans le modèle
- (c) les hypothèses simplificatrices du modèle (fluctuations des vitesses dues à la turbulence négligées, modèle de rebonds réguliers...).

Il est à noter que les plages d'incertitudes liées aux fluctuations du rayon d'arrêt théorique en fonction de  $r_i$  sont bien plus étroites que celles liées aux mesures par analyse d'image. L'influence de  $r_i$  comparée aux incertitudes expérimentales ne semble donc pas capitale.

L'optimisation des paramètres  $e$ ,  $f$  et  $f_0$  et la comparaison théorie-expérience ont été faites sur la base de rayons d'arrêt calculés dans les conditions standard des paramètres, en ne faisant varier que le diamètre des particules. Afin de confirmer la validité du modèle il s'agit à présent de montrer que si l'on fait varier les différents paramètres du modèle ( $V_0$ ,  $D$ ,  $\rho_g$ ,  $\rho_p$ ,  $\mu_g$ ...) les rayons d'arrêt calculés sont en bon accord avec la corrélation de Lédé et al. (1992) issue de l'expérience. Ce sera le but du paragraphe suivant consacré à l'étude de sensibilité du modèle.

### I.2.4.3. Etude de sensibilité du modèle (B)

Cette étude vise à déterminer quels sont les paramètres qui influent sur l'hydrodynamique des particules et quelle est leur importance relative. Le principe est de faire varier chaque paramètre de façon indépendante, tous les autres paramètres étant pris égaux aux valeurs standard définies au § I.2.4.2.2 et d'essayer de rassembler les résultats sous forme de nombres adimensionnels.

S. Marcant (1991) a déjà étudié l'influence des paramètres du modèle sur la distance d'arrêt des particules et a montré que la distance d'arrêt:

- ne dépendait pas de la hauteur buse-plaque  $H$  ni des coefficients de frottement  $f$  et  $f_0$
- dépendait en revanche de façon significative du coefficient de restitution  $e$
- augmentait avec  $\rho_p$  et  $V_0$ , diminuait avec  $\mu_g$  et dépendait peu de  $\rho_g$

Les courbes de variations de ces différents paramètres sont reproduites en annexe 3.

Les remarques du paragraphe précédent concernant l'influence de la position initiale de la particule dans la buse  $r_i$  sur le rayon d'arrêt  $R_a$  justifie une étude de la sensibilité du modèle en se plaçant à  $r_i=10^{-3}$  m dans tous les cas: on peut alors s'affranchir de la moyenne sur les  $r_i$ , lourde à mettre en oeuvre. En effet, la prise en compte des fluctuations de la distance d'arrêt en fonction de  $r_i$  n'apporte pas de modification notable par rapport à l'hypothèse  $r_i=10^{-3}$  m.

$H$ ,  $f$  et  $f_0$  n'ayant pas d'influence sur la distance d'arrêt, ils sont gardés constants et égaux aux valeurs standard dans toutes les simulations.

Le coefficient de restitution  $e$  est déjà lui-même un nombre sans dimensions. L'étude des variations de la distance d'arrêt en fonction de  $e$  montre qu'elles suivent une loi mal définie, difficile à traduire mathématiquement. C'est pourquoi toutes les simulations vont être effectuées à  $e$  constant, égal à 0,95.

Les paramètres restant à étudier sont alors les suivants:  $\rho_p$ ,  $d_p$ ,  $\rho_g$ ,  $\mu_g$ ,  $V_0$ ,  $D$ .

On recherche une loi du type  $R_a=f(\rho_p, d_p, \rho_g, \mu_g, V_0, D)$ .

Ces sept variables font intervenir trois grandeurs fondamentales: la masse, la longueur et le temps. D'après le théorème de Buckingham relatif à l'analyse dimensionnelle, (Midoux,1985) cette loi peut être mise sous la forme:

$$F(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4) = 0 \quad (I.22)$$

où les  $\Pi_i$  sont des groupements adimensionnels indépendants des sept variables initiales. Ils se présentent le plus souvent sous la forme:

$$\Pi_i = \frac{x_i}{x_1^{\alpha_i} x_2^{\beta_i} x_3^{\gamma_i}},$$

le dénominateur comportant autant de variables que de grandeurs fondamentales (ici 3). On choisit comme variables au numérateur  $R_a$ ,  $\rho_p$ ,  $d_p$  et  $\rho_g$ . Il reste pour le dénominateur:  $\mu_g$ ,  $V_0$  et  $D$ . On obtient alors:

$$\Pi_1 = \frac{R_a}{\mu_g^{\alpha_1} V_0^{\beta_1} D^{\gamma_1}}, \quad \Pi_2 = \frac{\rho_p}{\mu_g^{\alpha_2} V_0^{\beta_2} D^{\gamma_2}}, \quad \Pi_3 = \frac{\rho_g}{\mu_g^{\alpha_3} V_0^{\beta_3} D^{\gamma_3}}, \quad \Pi_4 = \frac{d_p}{\mu_g^{\alpha_4} V_0^{\beta_4} D^{\gamma_4}}$$

On établit alors le bilan dimensionnel pour chacun des groupements ce qui conduit à:

$$\Pi_1 = \frac{R_a}{D}, \quad \Pi_2 = \frac{\rho_p D V_0}{\mu_g}, \quad \Pi_3 = \frac{\rho_g D V_0}{\mu_g}, \quad \Pi_4 = \frac{d_p}{D} \quad (I.23)$$

$\Pi_3$  est le nombre de Reynolds en sortie de buse.

On peut alors écrire:

$$\frac{R_a}{D} = G(\Pi_2, \Pi_3, \Pi_4) \quad (I.24)$$

On va, en fait, rechercher une loi du type:

$$\frac{R_a}{D} = A \Pi_2^{a_2} \Pi_3^{a_3} \Pi_4^{a_4} \quad (I.25)$$

où  $A$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les inconnues.

En remarquant que  $\Pi_2 \cdot \Pi_4^2 = 18 \cdot St_0$  on va de plus supposer que:  $a_4 = 2a_2$  afin de pouvoir écrire la relation (I.25) sous la forme:

$$\frac{2R_a}{D} = A Re^a St_0^b \quad (I.26)$$

Dans chaque simulation on calcule la distance d'arrêt et le temps de trajectoire c'est-à-dire le temps mis par la particule depuis son départ de la buse jusqu'à son arrêt complet sur la plaque. Les paramètres que l'on a fait varier sont les suivants:

Paramètre	Valeur minimale	valeur maximale
$d_p$ ( $\times 10^6$ m)	20	80
$\mu_g$ ( $\times 10^6$ Pa.s)	5	30
$\rho_g$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	0,1	2
$V_0$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	20	60
$\rho_p$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1000	4000
$D$ ( $\times 10^3$ m)	1,5	6

Tableau I.3. Domaine de variation des différents paramètres

Les résultats des simulations sont consignés dans l'annexe 4 .

La figure I.17 visualise les variation de la distance d'arrêt  $R_a$  des particules en fonction de leur diamètre sur l'ensemble des simulations.

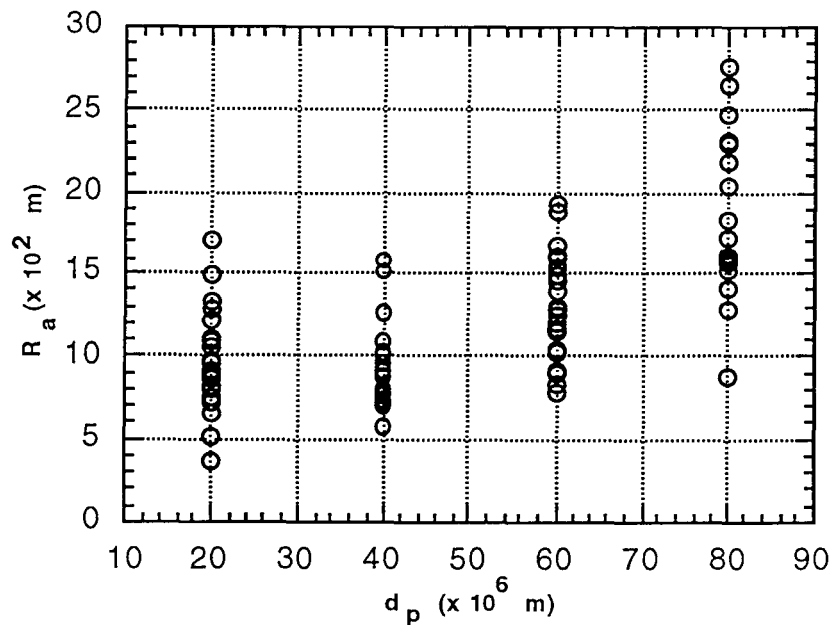


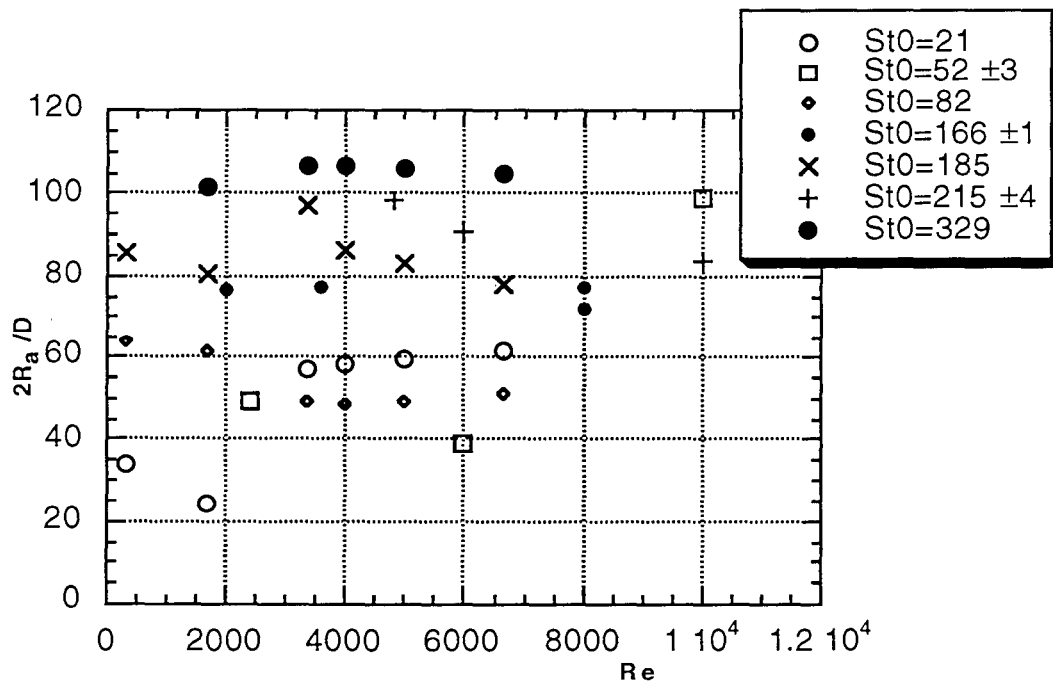
Figure I.17. Variation de la distance d'arrêt  $R_a$  en fonction du diamètre de particule.

Sur cette figure on constate que:

- (a) globalement la distance d'arrêt des particules augmente lorsque le diamètre de la particule augmente
- (b) le diamètre d'arrêt des fines particules est du même ordre de grandeur que celui des 40  $\mu\text{m}$ . Ceci avait déjà été constaté par Lédé et al. (1995b): la distance d'arrêt moyenne des particules passe par un minimum pour un diamètre voisin de 30  $\mu\text{m}$ . Ceci est certainement dû au fait qu'en dessous de ce diamètre les forces de frottement l'emportent sur les forces d'inertie: les particules se retrouvent entraînées plus loin dans le jet pariétal.

I.2.4.3.1. Influence du nombre de Reynolds sur la distance d'arrêt

Parmi les simulations qui ont été faites quelques unes l'ont été avec des nombres de Stokes égaux ou voisins mais avec des nombres de Reynolds différents. Ces simulations ont permis de tracer l'évolution de  $2R_a/D$  en fonction de  $Re$  à  $St_0$  constant. Les résultats sont visualisés sur la figure I.18.



**Figure I.18.** Variations de  $2R_a/D$  en fonction du nombre de Reynolds pour différentes valeurs du nombre de Stokes.

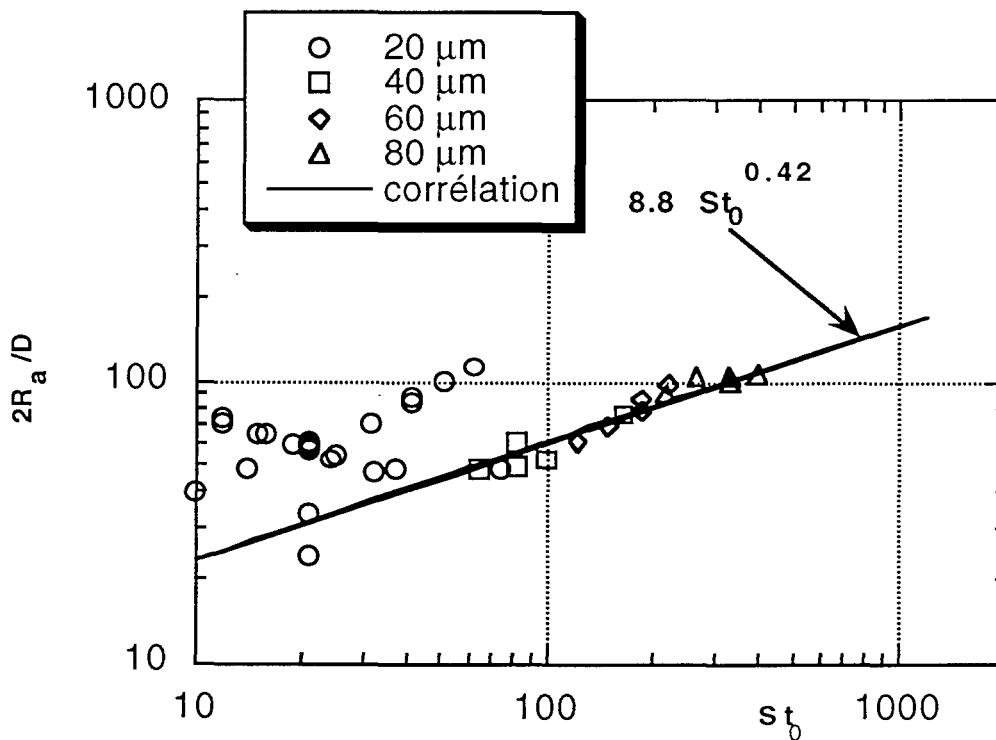
D'après cette figure on en conclut que, pour  $St_0 > 80$ , la variable  $2R_a/D$  ne dépend pas du nombre de Reynolds. Les simulations pour lesquelles  $St_0$  est inférieur à 80 correspondent en général aux simulations relatives aux particules de diamètre inférieur à  $30 \mu\text{m}$ . Dans ce cas la distance d'arrêt n'est plus indépendante du nombre de Reynolds: elle augmente lorsque celui-ci augmente. Cela peut vraisemblablement s'expliquer par le fait que la particule est traceur du gaz et qu'elle va être sensible à toute modification apportée dans l'hydrodynamique du gaz. Pour les grosses particules, du fait de leur plus grande inertie, l'influence de l'hydrodynamique du gaz est plus faible.

D'après l'analyse dimensionnelle on devrait à présent pouvoir corréler la distance d'arrêt des particules avec le seul nombre de Stokes.

I.2.4.3.2. Influence du nombre de Stokes sur la distance d'arrêt

L'ensemble des simulations a été utilisé pour déterminer l'influence du nombre de Stokes sur la distance d'arrêt des particules. Le fait que le nombre de Reynolds varie n'est pas gênant, d'après les conclusions qui précèdent.

La figure I.19 rassemble les résultats obtenus.



**Figure I.19.** Influence du nombre de Stokes sur la distance d'arrêt des particules. Comparaison avec la corrélation de Lédé et al. (1992) issue de l'expérience.



Sur cette figure on constate que:

- (a) pour  $St_0 > 80$  la variable  $2R_a/D$  est très bien représentée par la corrélation établie par Lédé et al. (1992) à partir des points expérimentaux
- (b) les  $St_0$  inférieurs à 80 correspondent bien aux particules fines de diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ . Pour ces points-là, la corrélation n'est plus valable.

Cette étude de sensibilité a permis de montrer que la distance d'arrêt réduite  $2R_a/D$  ne dépend que du nombre de  $St_0$ , pour  $St_0 > 80$ , et qu'elle est bien représentée par la loi:

$$\boxed{\frac{2R_a}{D} = 8.8 St_0^{0.42}} \quad (I.27)$$

Cette loi, établie par Lédé et al. (1992) à partir de points expérimentaux, confirme la validité du modèle.

Pour les  $St_0$  inférieurs à 80, c'est-à-dire pour les fines particules, cette loi n'est plus valable, la distance d'arrêt dépendant alors du nombre de Reynolds: la particule se comportant plus comme traceur du gaz devient plus sensible à une modification de l'hydrodynamique du gaz.

La distance d'arrêt permet de caractériser le résultat d'une projection de particule sur la plaque mais pas le transit de la particule. C'est pourquoi lors des simulations on s'est aussi attaché à calculer le temps de trajectoire. Cette étude va permettre de confirmer le comportement spécifique des particules inférieures à 30  $\mu\text{m}$ .

La figure I.20 visualise la variation du temps de trajectoire  $t_{tr}$  en fonction du diamètre de particule sur l'ensemble des simulations réalisées.

On constate globalement que le temps de trajectoire augmente lorsque le diamètre de particule augmente. L'étalement des points, notamment pour les grands diamètres, est en général dû aux valeurs extrêmes de la viscosité du gaz. Il aurait peut-être fallu restreindre le domaine de variation de cette viscosité.

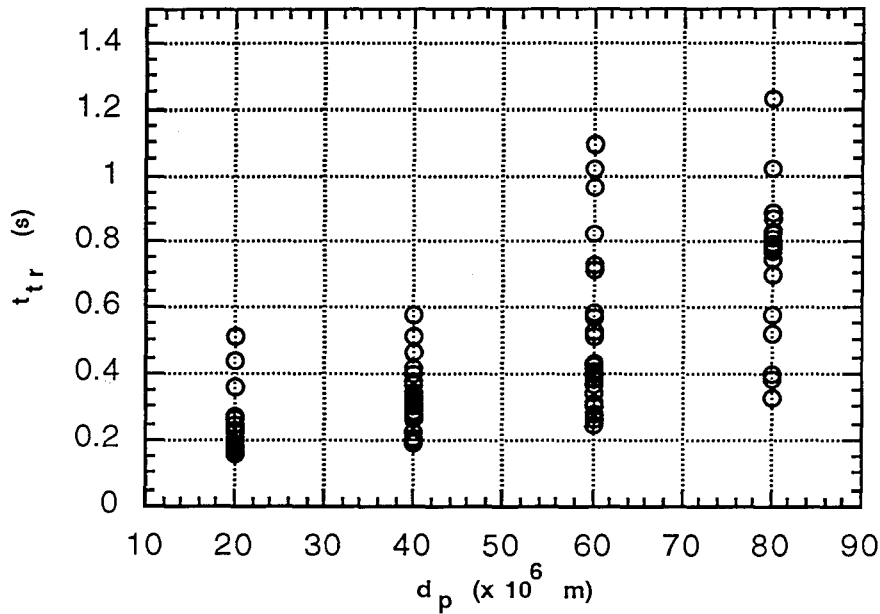


Figure I.20 Variation du temps de trajectoire  $t_{tr}$  en fonction du diamètre de particule. Chaque point représente une simulation.

Afin de caractériser le transit des particules entre la buse et la plaque on définit la vitesse moyenne de transit de la particule, notée  $u_{moy}$  et ayant pour expression:

$$u_{moy} = \frac{R_a}{t_{tr}} \quad (I.28)$$

Cette vitesse est rendue adimensionnelle en la divisant par la vitesse terminale de chute de la particule  $u_t$ .

$u_t$  est la vitesse limite atteinte par la particule lâchée avec une vitesse nulle dans un fluide de propriétés connues. Pour la calculer il est nécessaire d'évaluer le nombre d'Archimède:

$$Ar = \frac{d_p^3 g \rho_g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \quad (I.29)$$

Suivant la valeur de ce nombre le régime de chute peut être soit de Stokes soit de Van Allen. Il est alors possible (tableau I.4) de calculer le nombre de Reynolds terminal de chute défini par:

$$Re_t = \frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g} \quad (I.30)$$

et d'en déduire la vitesse recherchée  $u_t$ .

Domaine	Limites	Formules précises	Approximatives
de Stokes	$Ar < 27,6$ $10^{-4} < Re_t < 1$	$Re_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0.15 Re_t^{0.687})^{-1}$	$Re_t = \frac{Ar}{18}$
de Van Allen	$27,6 < Ar < 4,4 \cdot 10^5$ $1 < Re_t < 10^3$		$Re_t = 0.153 Ar^{0.714}$

**Tableau I.4** Relations entre le nombre d'Archimède  $Ar$  et le nombre de Reynolds terminal de chute  $Re_t$  (Midoux,1985)

Les valeurs de  $u_t$ , de  $u_{moy}$  et de  $u_{moy}/u_t$  sont reportées dans l'annexe 4.

Comme pour la distance d'arrêt on recherche une loi adimensionnelle du type:

$$\frac{u_{moy}}{u_t} = G_1(Re, St_0) \quad (I.31)$$

#### I.2.4.3.3. Influence du nombre de Reynolds sur le rapport $\frac{u_{moy}}{u_t}$

Parmi les simulations qui ont été faites quelques unes l'ont été avec des nombres de Stokes égaux ou voisins mais avec des nombres de Reynolds différents. Ces simulations ont permis de tracer l'évolution de  $\frac{u_{moy}}{u_t}$  en fonction de  $Re$  à  $St_0$  constant. Les résultats

sont visualisés sur la figure I.21.

On en conclut que, comme pour la distance d'arrêt, pour  $St_0 > 80$ , la variable  $u_{moy}/u_t$  ne dépend pratiquement pas du nombre de Reynolds. Les simulations pour lesquelles  $St_0$  est inférieur à 80 correspondent en général aux simulations relatives aux particules de diamètre inférieur à 30  $\mu m$ . On retrouve ici le comportement singulier des particules de faible diamètre.

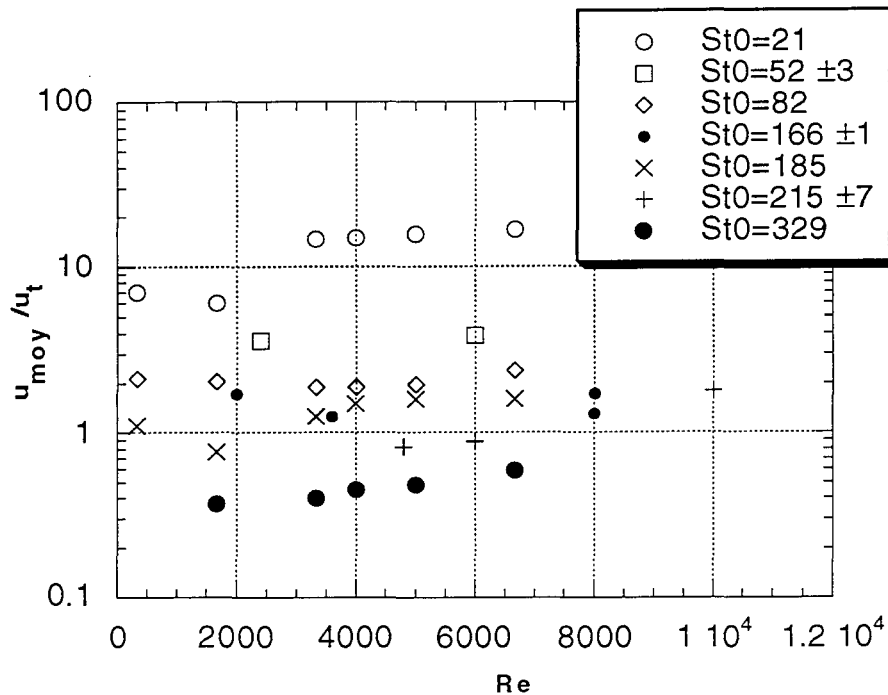


Figure I.21. Variations de  $u_{moy}/u_t$  en fonction du nombre de Reynolds pour différentes valeurs du nombre de Stokes.

Il va s'agir à présent de corrélérer la distance d'arrêt des particules avec le seul nombre de Stokes.

#### I.2.4.3.4. Influence du nombre de Stokes sur le rapport $\frac{u_{moy}}{u_t}$

L'ensemble des simulations a été utilisé pour déterminer l'influence du nombre de Stokes sur la vitesse moyenne des particules. Le fait que le nombre de Reynolds varie n'est pas gênant, d'après les conclusions qui précèdent.

La figure I.22 rassemble les résultats obtenus.

Les corrélations 1 et 2 correspondent respectivement au lissage de tous les points et au lissage de tous les points sauf ceux relatifs aux particules de diamètre  $20 \mu m$ .

Les remarques que l'on peut faire à propos de la figure I.22 sont les suivantes:

- (a) pour  $St_0 > 80$  les points obtenus sont bien représentés par l'une ou l'autre des corrélations
- (b) les particules de diamètre inférieur à  $30 \mu m$  ( $St_0 < 80$ ) s'écartent légèrement des deux corrélations. Le comportement singulier de ces particules est moins prononcé que dans le cas des diamètres d'arrêt
- (c) les fines particules ont une vitesse moyenne de transit qui est en général dix fois supérieure à leur vitesse terminale de chute

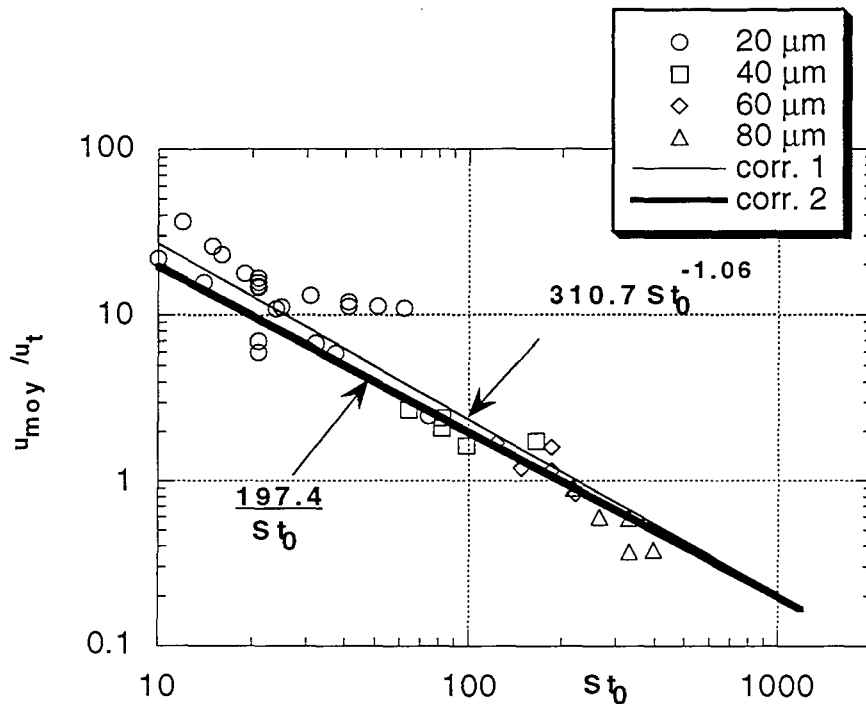


Figure I.22 Influence du nombre de Stokes sur la vitesse moyenne adimensionnelle des particules calculée par le modèle; corr.=corrélation. Pour la corrélation 1 tous les points ont été considérés, pour la corrélation 2 tous les points sauf ceux relatifs aux particules de 20  $\mu\text{m}$  ont été pris en compte.

- (d) les particules de 60  $\mu\text{m}$  ont une vitesse moyenne de transit comparable à leur vitesse terminale de chute
- (e) la vitesse moyenne des particules de 80  $\mu\text{m}$  est au contraire plus faible que la vitesse terminale de chute.

Ces remarques montrent que les fines particules sont considérablement accélérées par le jet gazeux et sensibles aux modifications hydrodynamiques du gaz (dispersion des points importante sur la figure I.22) ce qui confirme la tendance traceur de gaz de ces particules. Elles ne sont toutefois pas rigoureusement traceur du gaz sinon elles ne s'arrêteraient pas sur la plaque. On peut supposer qu'à partir d'une certaine distance du point d'arrêt, du fait de la diminution progressive des vitesses gazeuses radiales les forces inertielles finissent par devenir prépondérantes même pour une fine particule

Le seul nombre de Stokes ne suffit pas à caractériser leur mouvement. Il faudrait peut-être dans les corrélations prendre aussi en compte le nombre de Reynolds.

La dispersion moindre des points pour les grosses particules prouve que ces dernières sont plus inertielles, dépendent moins de l'hydrodynamique du gaz. Celui-ci a vraisemblablement pour rôle d'une part de leur transmettre entre la sortie de buse et le premier impact la vitesse nécessaire à la poursuite de la trajectoire au-delà du premier

rebond, d'autre part, de leur redonner une composante de vitesse radiale lors de la réincorporation de celles-ci dans le jet pariétal après un rebond. Cette composante radiale est très importante car elle détermine l'angle d'impact de la particule sur la plaque (et par la même occasion l'angle de rebond).

Cette étude de sensibilité a permis, outre la confirmation de la validité du modèle, de caractériser par deux lois adimensionnelles le transit des particules entre la buse et l'arrêt sur la plaque par le biais de la variable  $u_{\text{moy}}/u_t$  et le résultat de la projection de particules dans le jet gazeux par l'intermédiaire de la variable  $2R_a/D$ .

Ces deux variables ne dépendent que du nombre de Stokes lorsque le diamètre des particules est supérieur à  $30 \mu\text{m}$ . Les fines particules ont tendance à se comporter comme des traceurs du gaz et s'intègrent plus difficilement dans ces corrélations.

L'un des objectifs du modèle était de pouvoir tracer la trajectoire d'une particule de diamètre donné depuis son départ de la buse jusqu'à son arrêt sur la plaque. C'est l'objet du paragraphe qui suit.

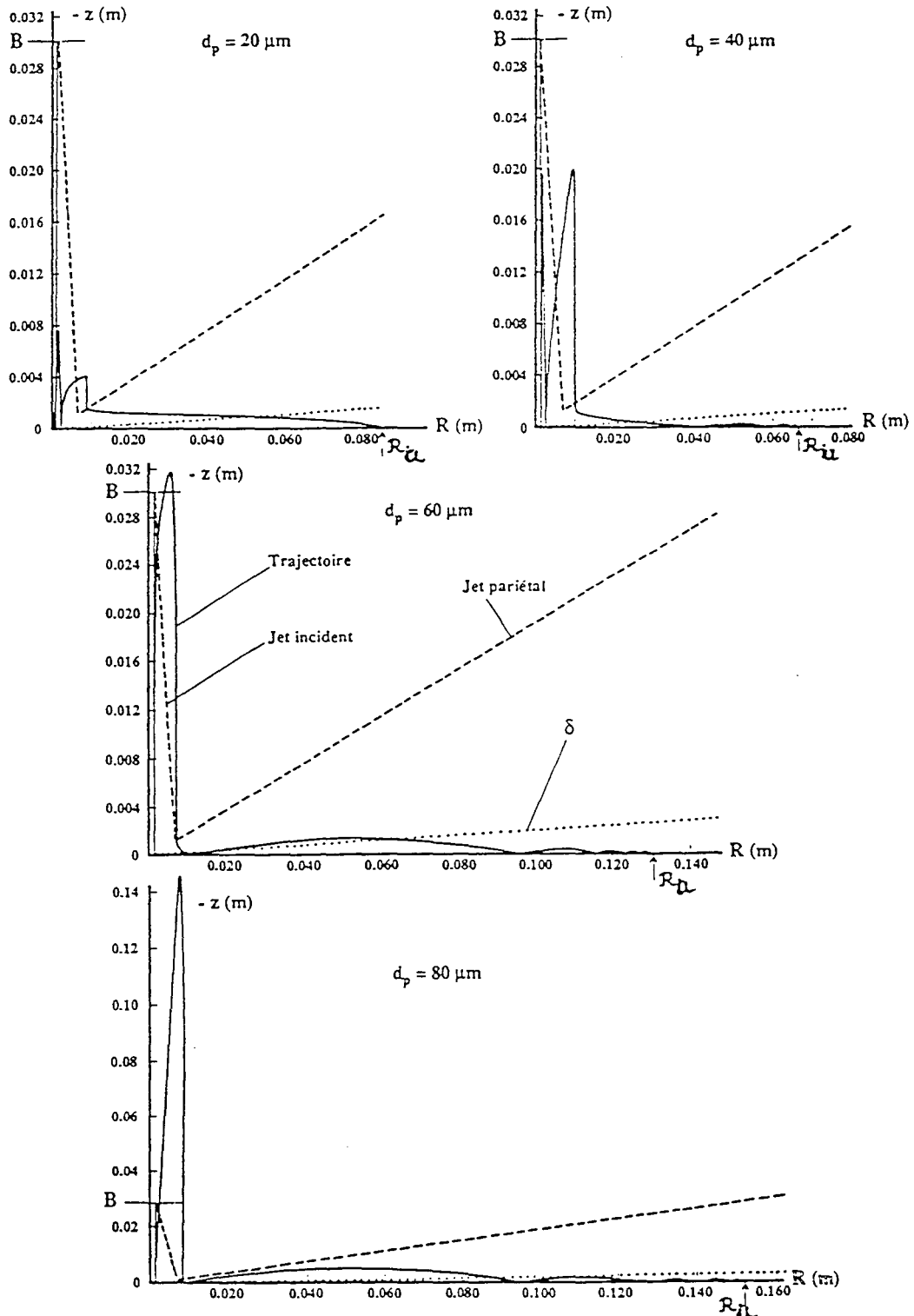
### I.2.4.4. Trajectoire des particules (M), (B)

#### I.2.4.4.1. Visualisation (M)

Toutes les trajectoires obtenues à partir du modèle sont planes. Les figures I.23 à I.26 reproduisent, en guise d'exemple, les trajectoires de particules de diamètre 20, 40, 60 et  $80 \mu\text{m}$  respectivement. Elles ont été établies (Lédé et al., 1995b) pour des billes de verre ( $\rho_p=2510 \text{ kg/m}^3$ ) et dans les conditions standard. Les limites de l'écoulement gazeux (jet incident, jet pariétal, couche limite  $\delta, \dots$ ) ont été indiquées en pointillés.

Les conclusions de ces simulations sont les suivantes:

- les trajectoires sont faites d'une succession de chocs et de rebonds d'autant plus importants et nombreux que les particules sont plus grosses
- si  $20 \leq d_p (\mu\text{m}) \leq 50$  (figures I.23 et I.24)
  - (a) les deux premiers chocs du grain s'effectuent à l'intérieur d'un disque fictif obtenu par intersection du cône de jet libre et de la plaque d'impact
  - (b) le premier rebond entre ces deux chocs est toujours situé en zone d'arrêt et/ou de jet libre
  - (c) le troisième choc a lieu dans la zone de jet pariétal et les particules sont entraînées au cours du deuxième rebond dans le jet pariétal et ce d'autant plus loin que la particule est plus fine



Figures I.23 à I.26. Simulation de trajectoires de quatre particules de diamètre 20, 40, 60 et 80  $\mu\text{m}$  (traits pleins) dans un champ de gaz visualisé en trait interrompu. La couche limite est représentée en pointillés. Conditions standard. B=buse.  $R_a$ =distance d'arrêt (Lédé et al., 1995b).

- si  $60 \leq d_p$  ( $\mu\text{m}$ ) (figures I.25 et I.26)
  - (a) la hauteur du rebond est suffisamment grande pour permettre à la particule de sortir des limites du jet incident
  - (b) les rebonds sont plus symétriques que pour les fines particules, les grosses particules étant vraisemblablement moins sensibles aux composantes radiales de vitesse du gaz.

La maquette froide avait consisté jusqu'à présent à étudier, d'une part, le devenir d'une particule depuis la sortie de buse jusqu'à son arrêt sur la plaque et d'autre part la répartition des particules dans les couronnes de dépôt une fois la projection faite. Le système gaz-buse-jet gazeux peut en fait être considéré comme un système à une entrée et une sortie, l'entrée correspondant à la buse à travers laquelle une masse  $m_0$  de poudre est projetée, la sortie correspondant à la plaque sur laquelle on récupère la poudre projetée. D'où l'idée d'effectuer un bilan de matière entre l'"entrée" et la "sortie" du système.

### **I.3. PERTE DE MATIERE DANS LE JET GAZEUX**

Une première série d'essais (Hanotel,1994) a montré que toute la poudre projetée ne se retrouvait pas dans la couronne de dépôt. Ces pertes sont vraisemblablement dues à l'hydrodynamique du jet (turbulence, recirculation...) et au fait que certaines particules, très fines (quelques  $\mu\text{m}$ ), peuvent être entraînées au-delà de la limite externe de la couronne de dépôt.

Un bilan de matière systématique dans des conditions opératoires variables a permis de mieux quantifier le problème. Cette étude a été initiée par Sven Unterberger, Diplomarbeit de l'université de Stuttgart (Allemagne) (1995) et exploitée dans le cadre de cette thèse.

#### **I.3.1.PRINCIPE DE LA METHODE**

Une quantité connue de particules de solide est projetée par un jet gazeux sur une plaque d'impact circulaire (froide) de diamètre  $d_{pl}$  fixée par un plot au centre d'un support en métal. Autour de cette plaque d'impact on dispose une feuille d'aluminium de diamètre variable pour récupérer les particules qui ne se sont pas arrêtées sur la plaque. L'épaisseur de la plaque d'impact est supposée suffisante pour qu'une particule qui ne s'est pas arrêtée sur la plaque, une fois arrivée sur la feuille d'aluminium ne puisse pas être reprise par le gaz: les pertes dans le jet gazeux ne peuvent avoir lieu qu'entre 0 et  $d_{pl}/2$ . (cf. figure I.27) Les particules une fois franchi le bord de la plaque d'impact subissent en quelque sorte une "trempe hydrodynamique". Ceci suppose que le bord de cette plaque ne perturbe pas l'hydrodynamique du jet gazeux. En général  $d_{pl}$  est



suffisamment grand, ou autrement dit les vitesses gazeuses sont devenues suffisamment faibles, pour que l'effet de bord ne soit pas pris en considération.

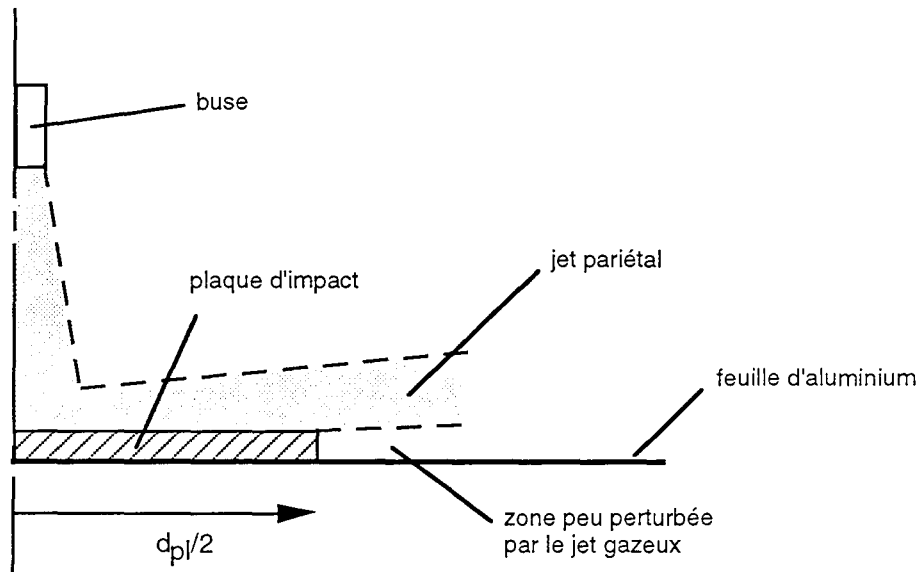


Figure I.27 Influence de la plaque d'impact sur l'hydrodynamique du jet gazeux.

Un bilan de matière va permettre d'avoir accès à la fraction de particules perdue du fait des zones de recirculation et de vortex au voisinage de la zone d'impact, de la turbulence du jet gazeux...

Le bilan de matière s'écrit comme suit:

$$\text{masse initialement projetée } (m_0) = \begin{cases} \text{masse récupérée sur la feuille d'aluminium } (m) \\ + \text{ masse déposée sur la plaque } (m') \\ + \text{ masse perdue } (m'') \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

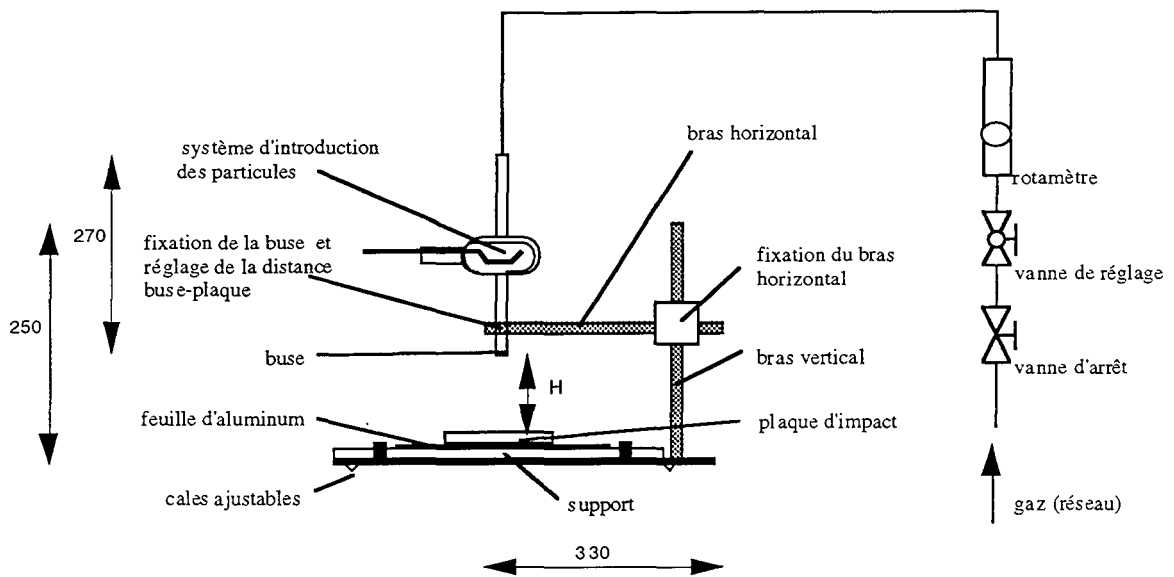
On définit les pertes P par:

$$P = 100 \left( 1 - \frac{\text{masse récupérée sur la feuille d'aluminium} + \text{masse déposée sur la plaque}}{\text{masse initialement projetée}} \right) \quad (\text{I.33})$$

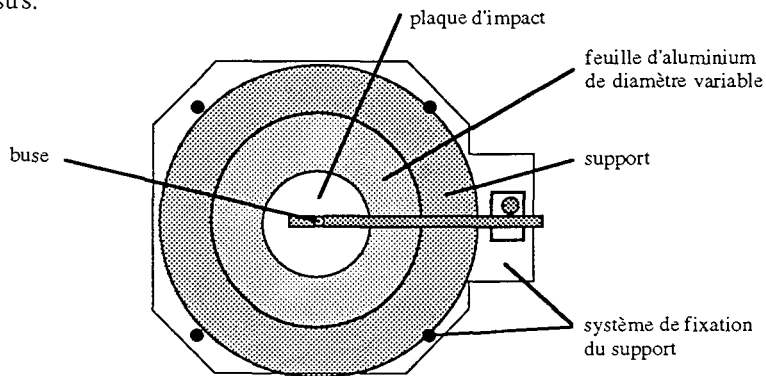
soit encore:

$$P = 100 \cdot \left( 1 - \frac{m + m'}{m_0} \right) \quad (\text{I.34})$$

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure I.28.



vue de dessus:



agrandissement du système de récupération:

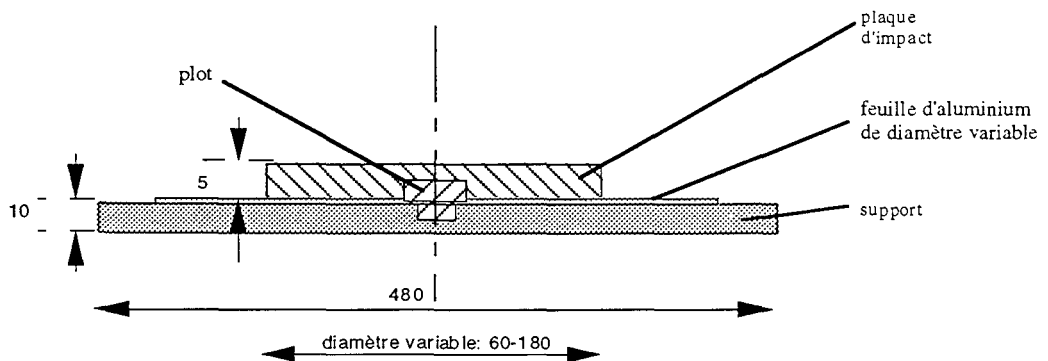


Figure I.28 :Montage expérimental en maquette froide utilisé pour mesurer les pertes de matière

La procédure employée pour une expérience est la suivante:

- 1/ la plaque de diamètre donné sur laquelle on va effectuer la projection est placée sur le plot dans le bac de récupération
- 2/ on effectue une projection de particules afin d'estimer les dimensions du dépôt
- 3/ la plaque est retirée et on place sur le fond du bac de récupération une feuille d'aluminium de masse connue ayant approximativement les dimensions du dépôt. La plaque est replacée sur le plot et
- 4/ on projette une masse connue de poudre. Afin d'obtenir une masse non négligeable sur la feuille d'aluminium, plusieurs projections de  $10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  kg de poudre chacune sont réalisées (cumul). On suppose que ces projections sont purement "additives" sans influence les unes sur les autres. Cette hypothèse sera justifiée plus loin (chapitre maquette tiède).
- 5/ la poudre récupérée sur la feuille d'aluminium est ensuite pesée. Les particules qui se seraient déposées sur la plaque d'impact sont récupérées à l'aide d'un papier collant de masse connue.
- 6/ le bilan de matière (I.34) permet de calculer les pertes

Toutes les masses entrant en jeu dans le bilan de matière sont déterminées avec une balance de précision Sartorius permettant des pesées à 0,001 g près.

### I.3.2. PARAMETRES OPERATOIRES

Les facteurs pouvant a priori avoir une influence sur les pertes sont les suivants:

- le diamètre  $d_p$  des particules
- la masse volumique  $\rho_p$  des particules
- la masse volumique  $\rho_g$  du gaz
- la vitesse  $V_0$  du gaz à la sortie de la buse
- le diamètre  $D$  de buse
- le diamètre  $d_{pl}$  de la plaque d'impact
- la distance  $H$  entre la buse et la plaque d'impact

Une étude paramétrique de chaque facteur aurait nécessité un grand nombre d'expériences. Afin de limiter de nombre d'essais un plan d'expériences a été mis en oeuvre. Le but est de détecter les facteurs influents et de voir qualitativement comment évoluent les pertes si on fait varier tel ou tel paramètre. Le plan d'expériences est couramment employé par certains auteurs (Fliss et al., 1995).

La forme la plus usuelle des plans d'expériences est le plan factoriel à deux *niveaux*. On fixe seulement deux valeurs pour chaque facteur étudié. Ces valeurs fixées seront

dénomés *niveaux*.. Ensuite on définit pour chaque facteur  $x_i$  choisi une variable centrée réduite  $X_i$  de la façon suivante:

$$X_i = \frac{x_i - \frac{X_{i\max} + X_{i\min}}{2}}{\frac{X_{i\max} - X_{i\min}}{2}} \quad (I.35)$$

Pour les valeurs extrêmes du facteur  $x_i$  (valeurs minimale et maximale du tableau I.5), la variable centrée réduite  $X_i$  prend la valeur -1 au niveau bas et la valeur +1 au niveau haut. Cela permettra de traiter tous les facteurs de la même manière, indépendamment des différentes unités et de la nature du facteur.

Un plan d'expériences consiste à effectuer des expériences aux points extrêmes du domaine expérimental d'une façon programmée. Un plan à  $n$  facteurs, à deux niveaux pour chaque facteur, nécessite théoriquement  $2^n$  expériences. Les résultats de ce plan s'expriment sous la forme d'un modèle mathématique multilinéaire:

$$P = \mu + \sum_i E_i \cdot X_i + \sum_{ij, i \neq j} E_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + E_{1234567} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5 \cdot X_6 \cdot X_7 \quad (I.36)$$

La moyenne  $\mu$  des réponses mesurées ainsi que les coefficients  $E_i, E_{ij}, \dots$ , appelés effets, peuvent être déterminés à l'aide des  $2^n$  expériences. Un effet caractérise l'influence d'un facteur sur la réponse.

Une comparaison des effets relatifs à chaque facteur permettra de mettre en évidence les facteurs influents.

Les limites du domaine d'exploration pour les différents facteurs sont reportées dans le tableau I.5:

<b>i</b>	<b>Paramètre ou facteur <math>x_i</math></b>	<b>valeur min.</b>	<b>valeur max.</b>
1	granulométrie moyenne des particules $d_{50}$	30 $\mu\text{m}$	70 $\mu\text{m}$
2	masse volumique des particules $\rho_p$	200 $\text{kg/m}^3$ (silice)	2500 $\text{kg/m}^3$ (verre)
3	diamètre de la buse D	1,5 mm	4,5 mm
4	distance buse - plaque H	7,5 mm	67,5 mm
5	masse volumique du gaz $\rho_g$	1,29 $\text{kg/m}^3$ (air)	6,04 $\text{kg/m}^3$ (SF <sub>6</sub> )
6	vitesse du gaz $V_0$	20 m/s	60 m/s
7	diamètre de la plaque d'impact $d_{pl}$	60 mm	180 mm

**Tableau I.5.** Limites du domaine d'exploration des différents facteurs.

La mise en oeuvre de ce plan d'expérience est détaillé dans (Goupy,1988; Unterberger,1995) et résumée en annexe 5.

Les intervalles de variation des facteurs  $d_{50}$ ,  $\rho_p$ ,  $D$ ,  $V_0$  ont été choisis de façon à avoir une variation suffisante des facteurs tout en conservant des dimensions de dépôt raisonnables. On s'est servi pour cela de la corrélation reliant la distance d'arrêt  $R_a$  des particules au nombre de Stokes (cf. paragraphe I.1.2.):

$$\frac{2R_a}{D} = 8.8 St_0^{0.42} \quad \left( 10 \leq St_0 = \frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18 \mu_g D} \leq 700 \right) \quad (I.37)$$

Elle a permis d'estimer les dimensions du dépôt pour des valeurs des facteurs données et par là de restreindre l'intervalle de variations de ces valeurs si les dimensions du dépôt des particules s'avéraient trop grandes.

L'intervalle de variation du facteur H (distance buse-plaque) a été imposé par la géométrie du système (déplacement limité du support en translation).

On a utilisé un gaz ayant une masse volumique plus grande que l'air afin que l'incorporation du fluide environnant dans le jet soit la plus faible possible. Des relations permettant de calculer l'incorporation du fluide environnant dans un jet gazeux pour différents types de gaz peuvent être trouvées dans (Marcant,1991):

Pour le "niveau haut" de la masse volumique des particules des billes de verre, de forme bien sphérique, de masse volumique égale à  $2500 \text{ kg/m}^3$  et une répartition granulométrique assez dispersée ont été choisies. Pour le "niveau bas" on a utilisé des particules de silice de masse volumique égale à  $200 \text{ kg/m}^3$  et de forme assez bien sphérique. La faible masse volumique est due au fait que les particules sont constituées d'une agglomération de nano-particules, ce qui confère au grain une structure très poreuse. La répartition granulométrique des différents lots est obtenue par granulométrie laser MALVERN. Les courbes correspondantes sont rassemblées en annexe 6.

Les poudres sont caractérisées par leur diamètre moyen  $d_{50}$ : cette grandeur peut s'avérer trompeuse car elle ne donne aucune information sur l'étalement de la courbe granulométrique. Ainsi, pour la silice, on peut remarquer que les courbes correspondant à des  $d_{50}$  de 30 et de 70  $\mu\text{m}$  se recoupent. Il faut donc être conscient du fait qu'un écart de 40  $\mu\text{m}$  sur le  $d_{50}$  peut ne pas être très significatif.

### I.3.3. RESULTATS

Les valeurs des effets pour les facteurs considérés sont rassemblées dans le tableau I.6:

facteur	d <sub>50</sub>	ρ <sub>p</sub>	D	H	ρ <sub>g</sub>	V <sub>0</sub>	d <sub>p1</sub>
effet	-1,69	-17,33	7,26	4,81	6,23	7,94	6,55

Tableau I.6. Valeurs des effets relatifs aux différents facteurs.

L'incertitude sur ces coefficients est déterminée en effectuant une expérience au centre du domaine et en la répétant un certain nombre de fois (cf. annexe 5). Les mesures ont permis d'obtenir l'intervalle de confiance suivant:

$$\hat{E}_i - 2,16 < E_i < \hat{E}_i + 2,16 \quad (I.38)$$

$E_i$  désigne la valeur vraie de l'effet,  $\hat{E}_i$  la valeur issue du tableau I.6

Si l'effet est bien plus grand que l'incertitude la conclusion est aisée, le facteur étudié est influent. Dans le cas où l'effet est plus petit que l'incertitude expérimentale, la conclusion est que le facteur est sans influence. Si l'effet et l'incertitude sont du même ordre la conclusion n'est pas évidente. Le facteur peut être sans influence ou légèrement influent.

De cette comparaison il résulte que :

- (a) le diamètre moyen des particules ne semble pas être un facteur significatif. Cela rejoint les remarques faites précédemment sur l'étalement des courbes granulométriques.
- (b) le facteur déterminant est la masse volumique des particules
- (c) les autres facteurs sont aussi, dans une importance moindre, significatifs. Les coefficients attachés à ces facteurs sont du même ordre de grandeur ce qui laisse supposer une influence comparable.
- (d) tous les coefficients sont positifs, sauf ceux relatifs à la masse volumique et au diamètre moyen des particules.

Le tableau I.7 résume l'influence de chacun des paramètres sur les pertes.



augmentation de	influence sur les pertes:	
granulométrie moyenne des particules $d_{50}$	(-)	diminution
masse volumique des particules $\rho_p$	(- - -)	
diamètre de la buse $D$	(+ +)	augmentation
distance buse - plaque $H$	(+ +)	
masse volumique du gaz $\rho_g$	(+ +)	
vitesse du gaz $V_0$	(+ +)	
diamètre de la plaque d'impact $d_{pl}$	(+ +)	

**Tableau I.7.** Influence des différents facteurs sur les pertes P. Les signes + et - indiquent le sens de variation des pertes, le nombre de signes l'importance de l'influence du facteur considéré.

### I.3.3.1. Influence de la densité des particules sur les pertes

La densité des particules semblant être le facteur prédominant quelques essais supplémentaires ont été réalisés. Il a fallu employer des solides de masse volumique intermédiaire entre celle de la silice ( $\rho=200 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et celle du verre ( $\rho=2500 \text{ kg.m}^{-3}$ ): il s'agit du polystyrène sulfoné ( $\rho=900 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et d'une zéolithe ( $\rho=1200 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Toutes les particules se présentent sous forme plus ou moins sphérique et ont un diamètre  $d_{50}$  voisin de  $70 \mu\text{m}$ . Les pertes mesurées pour ces différentes particules sont visualisées sur les figures I.29 et I.30.

Les expériences ont été faites avec de l'air comme gaz vecteur, une plaque d'impact de diamètre  $0,12 \text{ m}$ , une hauteur buse-paroi de  $3,75 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  et une buse de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  de diamètre. La vitesse du gaz est égale à  $40 \text{ m/s}$  (figure I.29) ou  $60 \text{ m/s}$  (figure I.30).

Ces figures mettent en évidence le fait que:

(a) le modèle, même s'il donne bien les sens de variation des pertes en fonction de la densité, ne permet pas de prédire quantitativement les pertes quand la densité est différente de  $200 \text{ kg/m}^3$  ou de  $2500 \text{ kg/m}^3$ . L'approximation variation linéaire n'est pas valable.

(b) les pertes pour les particules ayant une densité supérieure à  $1000 \text{ kg/m}^3$  sont pratiquement constantes (environ 10 %) pour toutes les conditions expérimentales choisies. Pour celles dont la densité est inférieure à  $1000 \text{ kg/m}^3$ , les pertes varient fortement en fonction de la densité. On peut remarquer une légère influence de la vitesse du gaz à la sortie de buse.

(c) sous les conditions minimales ( $D= 3 \text{ mm}$ ,  $V_0= 40 \text{ m/s}$ ) l'accord entre le modèle et les expériences est satisfaisant avec les particules modèles du verre et de la silice.

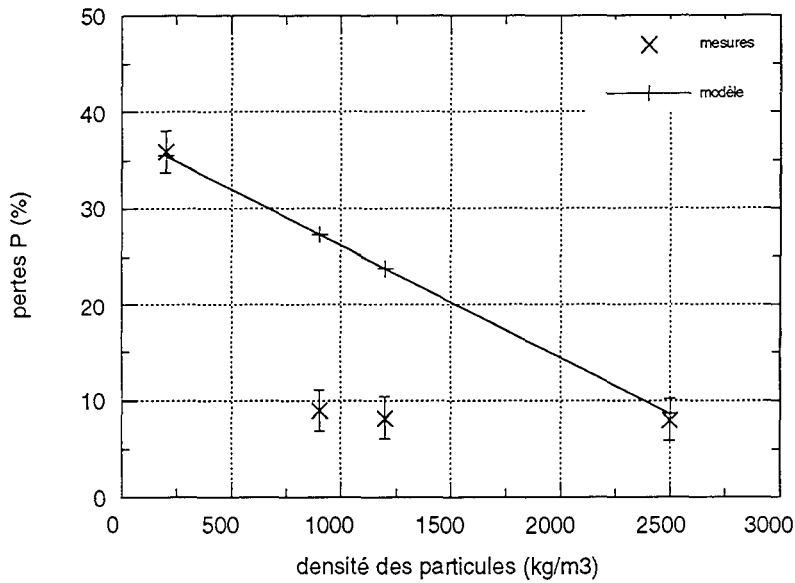


Figure I.29. Influence de la densité des particules sur les pertes en maquette froide.  $V_0=40$  m/s

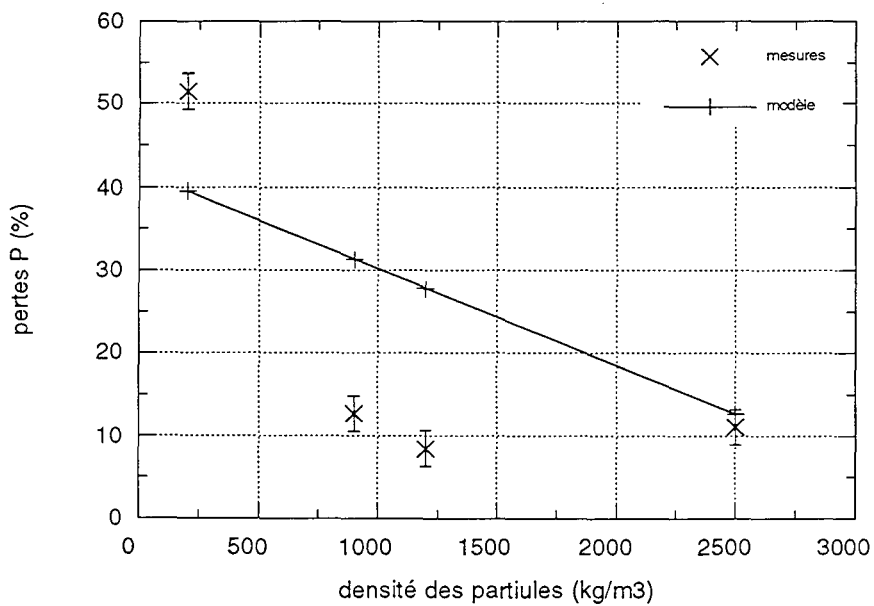


Figure I.30. Influence de la densité des particules sur les pertes en maquette froide.  $V_0=60$  m/s

Un paramètre n'a pas pu être pris en compte dans le plan d'expériences car il ne se traduit pas mathématiquement de façon simple: la forme des grains.

**I.3.3.2. Influence de la forme des particules sur les pertes**

Des expériences pour étudier l'influence de la forme des particules sur les pertes ont été réalisées avec des particules suivantes (tableau I.8):

matière	produit A (cf.chap.III)	tri-citrate de sodium	bicarbonate de sodium	billes de verre	produit C (cf.chap.III)
$\rho_p$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1580	1860	2160	2500	2770
diamètre d <sub>50</sub> [μm]	28,6	45,7	tamisé, 63 - 50 μm	44,8	36,6
forme des particules	particules ellipsoïdes	cristaux, cubique	cristaux	sphères	bâtonnets

Tableau I.8. Propriétés des particules utilisées.

Toutes les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales:

- gaz: air
- diamètre de la buse: D = 4,5 mm
- vitesse du gaz: V<sub>0</sub> = 40 m/s
- distance buse/plaque: H = 37,5 mm
- diamètre de plaque: d<sub>p1</sub> = 120 mm

Les résultats obtenus sont visualisés sur la figure I.31:

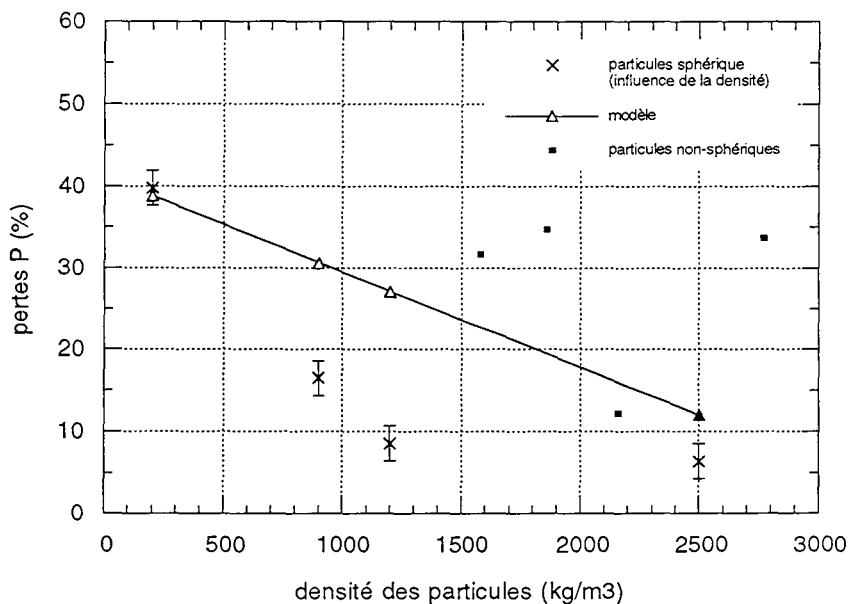


Figure I.31. Influence de la forme des particules sur les pertes

On constate que:

(a) les pertes mesurées pour les particules non-sphériques sont plus importantes que les pertes pour des particules sphériques.

(b) pour le bicarbonate de sodium les pertes sont relativement bien estimées par le modèle linéaire.

Cela suggère les réflexions suivantes:

1) Les particules non sphériques ont certainement un comportement hydrodynamique différent de celui de particules sphériques. Ceci est d'autant plus net que la forme s'éloigne fortement de celle d'une sphère ( produit C -> bâtonnet, tri citrate de sodium -> cristaux broyés). Ces particules sont vraisemblablement plus sensibles à la turbulence et sont plus facilement entraînées hors du jet (orientation le long des lignes de courant ?)

2) La forme des particules a certainement une influence sur leurs rebonds sur la plaque d'impact: si un bâtonnet arrive à plat sur la plaque ou sur l'une de ses arêtes le rebond et la trajectoire qui s'en suit risquent d'être fortement modifiés.

3) L'écart entre le taux de pertes pour le tricitrate de sodium et pour le bicarbonate de sodium peut s'expliquer par le fait que les particules de tricitrate sont broyées. Les arêtes des cristaux sont devenues après broyage plus vives: on est vraisemblablement plus proche du comportement hydrodynamique du produit C (bâtonnet) que du verre (sphère).

En conclusion, les pertes semblent minimales pour des particules sphériques; Il aurait fallu corrélérer les pertes à la forme des particules. Mais la difficulté réside dans la définition d'un critère de forme adéquat (diamètre équivalent de sphère, en masse?, en volume?, ... )

### I.3.3.3. Introduction de nombres adimensionnels

Dans ce paragraphe on cherche à voir si les pertes ne pourraient pas être caractérisées par un ou plusieurs nombres adimensionnels. ce qui permettrait de regrouper certaines influences de facteurs entre elles. On dispose pour cela des 16 expériences relatives au plan d'expériences. Contrairement à ce qui est exposé au paragraphe I.2.3.3. une analyse dimensionnelle n'a pas été entreprise: la viscosité du gaz ne faisant pas partie des facteurs étudiés on n'aurait pas pu introduire par ce biais les nombres de Reynolds et de Stokes.

On a considéré les nombres adimensionnels "classiques" en mécanique des fluides tels que les nombres de Reynolds, de Froude, d'Archimède et Stokes. Les définitions de ces nombres et leur signification physique sont rappelées dans le tableau I.9.

Les valeurs des facteurs étudiés pour les 16 expériences ayant servi de base à cette étude sont indiquées dans le tableau I.10.

A partir des valeurs des différents facteurs il a été possible de calculer pour chaque expérience les valeurs des 4 nombres adimensionnels considérés. Les résultats sont consignés dans le tableau I.11 dans lequel on a aussi fait figurer les pertes mesurées pour chaque expérience.

Nombre adimensionnel	Abréviation	Définition	Signification physique
Reynolds	Re	$\frac{\rho_g V_0 D}{\mu_g}$	$\frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}}$
Stokes	St <sub>0</sub>	$\frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18\mu_g D}$	$\frac{\text{distance d'arrêt théor. de particule}}{\text{grandeur caractéristique}}$
Froude	Fr	$\frac{V_0^2}{gD}$	$\frac{\text{force d'inertie}}{\text{force de gravité}}$
Archimède	Ar	$\frac{\rho_g d_p^3 g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2}$	$\frac{\text{force d'inertie. force de gravité}}{\text{force de viscosité}^2}$

Tableau I.9. Nombres adimensionnels utilisés et leur signification physique.

Les facteurs H et d<sub>p1</sub> n'ont pas été pris en compte dans les quatre nombres adimensionnels considérés. Il aurait fallu, par exemple, introduire deux autres nombres H/D et d<sub>p1</sub>/D. D'après le tableau I.10 H/D prend la même valeur pour les essais 9 à 12. Les pertes correspondantes varient de 0,2 à 50,9%: il est donc peu probable qu'un tel nombre puisse représenter ce phénomène. Il en est de même pour d<sub>p1</sub>/D.

Facteur	d50 (µm)	ρ <sub>p</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	D (mm)	H (mm)	ρ <sub>g</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	V <sub>0</sub> (m/s)	d <sub>p1</sub> (mm)
Essai n°							
1	30	200	1,5	7,5	1,2	20	60
2	70	200	1,5	7,5	1,2	60	180
3	30	2500	1,5	7,5	6,04	20	180
4	70	2500	1,5	7,5	6,04	60	62
5	30	200	4,5	7,5	6,04	60	180
6	70	200	4,5	7,5	6,04	20	60
7	30	2500	4,5	7,5	1,2	60	60
8	70	2500	4,5	7,5	1,2	20	180
9	30	200	1,5	67,5	6,04	60	60
10	70	200	1,5	67,5	6,04	20	180
11	30	2500	1,5	67,5	1,2	60	180
12	70	2500	1,5	67,5	1,2	20	60
13	30	200	4,5	67,5	1,2	20	180
14	70	200	4,5	67,5	1,2	60	60
15	30	2500	4,5	67,5	6,04	20	60
16	70	2500	4,5	67,5	6,04	60	180

Tableau I.10 Valeur des facteurs pour les expériences considérées.

Essai n°	Pertes P (%)	Re	Sto	Fr	Ar
1	19,7	2150	7,4	27183	0,21
2	33,6	6450	40,3	244648	2,66
3	0,0	12080	111,1	27183	17,5
4	8,5	36240	1814,8	244648	225,8
5	88,0	108720	8,9	81549	1,4
6	26,3	36240	16,1	9061	17,5
7	11,4	19350	92,6	81549	2,6
8	0,3	6450	168	9061	33,5
9	45,2	36240	26,7	244648	138
10	50,9	12080	40,3	27183	17,5
11	10,1	2150	277,8	244648	2,6
12	0,2	2150	604,9	27183	33,5
13	52,0	6450	2,5	9061	0,3
14	49,2	19350	40,3	81549	2,7
15	13,4	36240	37,0	9061	17,7
16	43,8	108720	604,9	81549	225,3

Tableau I.11. Valeur des nombres adimensionnels associés aux 16 essais du plan d'expérience.

Les figures visualisant les variations des pertes P en fonction du nombre de Reynolds Re, de Froude Fr, d'Archimède Ar sont reproduites en annexe 7. Ces nombres ne permettent pas seuls de corrélérer les pertes. Ce qui revient à dire que ces dernières ne peuvent pas être caractérisées par l'un de ces nombres.

La figure I.32 représente les variations des pertes en fonction du nombre de Stokes pour différents nombres de Reynolds.

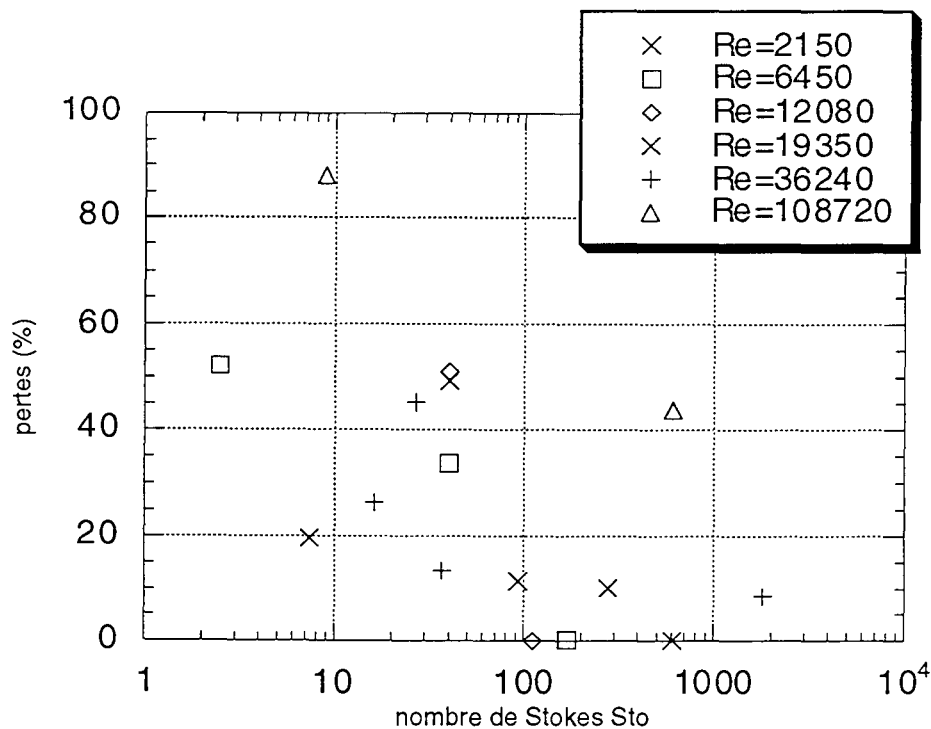


Figure I.32. Influence du nombre de Stokes sur les pertes pour différents nombres de Reynolds.



On constate que:

- (a) les pertes ont tendance à diminuer quand le nombre de Stokes augmente.
- (b) les pertes sont d'autant plus faibles que le nombre de Reynolds est plus faible.

On peut donc en conclure que les pertes sont d'autant plus grandes que le nombre de Stokes de la particule est plus faible (diamètre faible et/ou masse volumique faible) et que le nombre de Reynolds en sortie de buse est plus grand (augmentation de la turbulence et des recirculations ?). A cela il faut ajouter l'influence de la forme des particules qui doivent être sphériques afin que les pertes soient minimales.

La relation:  $\text{Pertes} = 75 \cdot \text{St}_0^{-1/4}$  (I.39) permet de rendre compte de l'évolution des pertes en fonction du nombre de Stokes (cf. figure I.33).

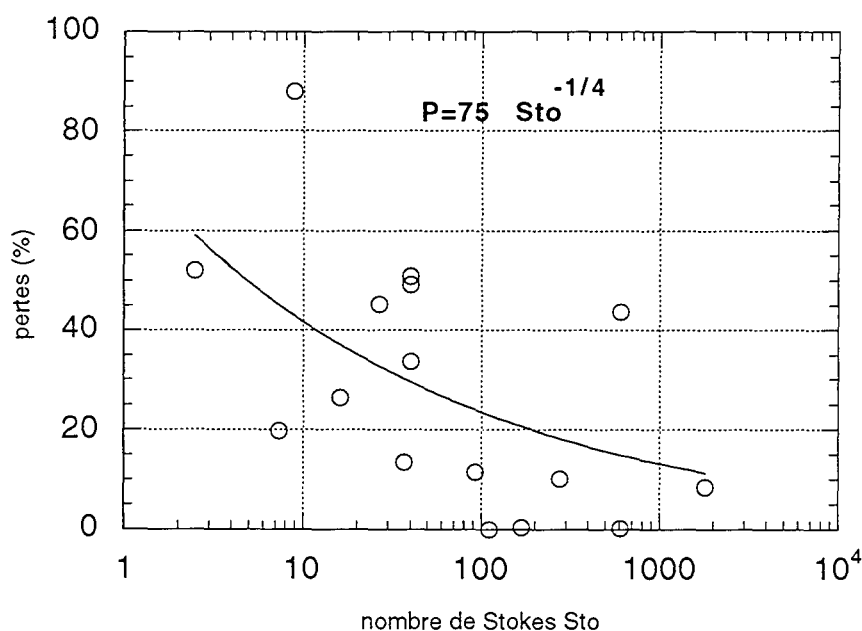


Figure I.33. Corrélation entre les pertes et le nombre de Stokes.

Cette corrélation n'a été établie que pour permettre de mieux visualiser les tendances: la dispersion des points autour de la courbe obtenue est telle que le côté prédictif d'une telle corrélation peut s'avérer hasardeux. Ceci pourrait être dû en partie au fait que le nombre de Stokes a toujours été calculé sur le d<sub>50</sub> de la poudre: cette grandeur n'est pas forcément caractéristique de la poudre. Elle ne prend pas en effet la répartition granulométrique de la poudre en compte. Ce problème sera abordé de façon plus approfondie dans le chapitre II relatif à la maquette tiède.

Cette étude permet aussi de fournir quelques éléments de réponse sur la localisation des pertes. Le plan d'expériences montre en effet que l'influence du diamètre de la plaque d'impact n'est pas un paramètre déterminant pour ces dernières. Des expériences réalisées par Hanotel (1994) confirment le fait que les pertes en maquette froide ne dépendent pas ou peu de l'abscisse à laquelle la mesure est effectuée. Ceci laisse supposer que les pertes en maquette froide ont lieu en majeure partie dans le jet d'impact ou au niveau de la jonction jet d'impact et jet pariétal. Ces pertes sont vraisemblablement dues à des perturbations hydrodynamiques induites par des recirculations au niveau de la jonction et peut-être aussi par la réincorporation progressive du milieu environnant dans le jet gazeux.

### I.4. CONCLUSIONS

Ce chapitre sur l'étude en maquette froide a permis de faire un bilan sur les connaissances déjà acquises (Marcant,1991) sur les phénomènes hydrodynamiques intervenant dans le procédé de pyrolyse, en excluant tout transfert de chaleur et toute réaction chimique.

Des essais de projection de billes de verre sur plaque ont montré que les particules subissaient une série de rebonds et s'arrêtaient dans une couronne centrée sur le point d'arrêt du jet. Pour les particules de diamètre supérieur à 30  $\mu\text{m}$ , la distance d'arrêt augmente avec la taille de la particule. L'influence des différents paramètres opératoires a pu être traduite sous la forme d'une corrélation reliant la distance d'arrêt de la particule à son nombre de Stokes défini par:  $St_0 = \frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18 \mu_g G D}$ . Cette corrélation a été établie sur la

base de plus de 200 mesures (Lédé et al.,1992).

L'approche théorique a donné lieu (Marcant,1991) à l'élaboration d'un modèle mathématique résolvant point par point les équations de la trajectoire d'un grain supposé sphérique. Ce modèle contient un certain nombre d'hypothèses simplificatrices: turbulence négligée, découpage du jet en zones dans lesquelles les profils de vitesses sont connus, interactions particules-particules négligées... Ces hypothèses permettent d'avoir rapidement accès à la trajectoire de la particule. Une comparaison avec l'expérience, fondée sur les distances d'arrêt des particules, couplée avec une optimisation de paramètres tels que le coefficient de restitution lors des chocs, ont montré que le modèle rendait compte de façon très satisfaisante des observations expérimentales (distances d'arrêt, répartition granulométrique des particules sur la plaque...).

Une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres suivie d'une analyse dimensionnelle a mis en évidence le fait que les distances d'arrêt pouvaient être exprimées en fonction du seul nombre de Stokes, par la même corrélation que celle établie lors des expériences. Ceci confirme la validité du modèle.

De même, la vitesse moyenne de la particule rapportée à sa vitesse terminale de chute peut être exprimée en fonction du nombre de Stokes. Ces deux corrélations ont permis de distinguer le comportement un peu singulier des fines particules: celles-ci n'ont pas une inertie assez grande pour avoir un mouvement indépendant de l'écoulement gazeux et ont tendance à se comporter en traceurs du gaz.

Un bilan de matière effectué sur le montage fixe (plaque et buse fixes) a mis en évidence le fait que toute la masse projetée ne se retrouvait pas entièrement dans le dépôt annulaire: une partie est perdue vraisemblablement au voisinage du jet d'impact ou de la jonction entre le jet d'impact et le jet pariétal à cause de la turbulence ou des recirculations dans le jet gazeux. Des expériences organisées sous forme d'un plan d'expériences ont montré que les pertes sont principalement conditionnées par la densité et la forme des particules. Les pertes minimales (10%) sont obtenues pour des particules sphériques de masse volumique supérieure à  $1000 \text{ kg/m}^3$ .

Un essai de corrélation avec des nombres adimensionnels a révélé une dépendance certaine des pertes avec le nombre de Stokes de la particule. Plus ce nombre est petit plus les pertes sont importantes. Ceci est d'autant plus marqué que le nombre de Reynolds est plus grand.

On notera que la recherche systématique de corrélations mettant en jeu des nombres adimensionnels a mis en avant le rôle prédominant du nombre de Stokes. Qu'il s'agisse de la distance d'arrêt, de la vitesse moyenne de la particule ou des pertes, le nombre de Stokes est le nombre caractérisant le mieux les phénomènes.

L'étape suivante va consister d'une part à prendre une température de plaque différente de celle du jet gazeux et une réaction chimique modèle afin d'étudier les conditions d'échauffement des particules et leur possibilité de conversion. Il s'agira d'autre part de déterminer comment sont modifiées les pertes en présence de la température de plaque. Le chauffage de plaque nécessitera l'introduction de nouveaux nombres adimensionnels, thermiques, afin de caractériser les phénomènes.

Nomenclature du chapitre 1

A	constante dans la relation (I.25)
$a_1, a_2, a_3$	exposants dans la relation (I.25)
$c'$	concentration fluctuante de particules ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$C_D$	coefficient de traînée
D	diamètre de buse (m)
$\mathbf{D}$	distance d'arrêt égale à $\mathbf{D}_2$ ou $\mathbf{D}_3$ dans la relation (I.1) (m)
$\mathbf{D}_1$	diamètre de la couronne ou dcentrale (m)
$\mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3$	limites inférieure et supérieure de la couronne de dépôt (m)
$d_p, d_{pj}$	diamètre de particule (m)
$D_t$	diamètre intérieur du tube de verre (m)
$d_x$	diamètre de particule tel que x% de la masse des particule ait un diamètre inférieur à cette valeur (m)
dpl	diamètre de la plaque d'impact(m)
$d_{50}$	diamètre moyen de la poudre (m)
e	coefficient de restitution
$e_n$	composante normale du coefficient de restitution
$e_t$	composante tangentielle du coefficient de restitution
$E_i$	valeur vraie de l'effet du paramètre $x_i$
$\hat{E}_i$	valeur expérimentale de l'effet $E_i$
f, $f_0$	coefficients de frottement dynamique et statique
F	force exercée par la paroi (N)
$F_f$	force exercée par un fluide (N)
g	accélération de la pesanteur ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )
G	facteur de Cunningham-Millikan
H	hauteur buse-paroi (m)
$J_\Delta$	moment d'inertie
k	nombre de couronnes dans le découpage de la section de la buse
M	moment des actions hydrodynamiques au centre de la particule (N.m)
m	masse de particules récupérées sur la feuille d'aluminium (kg)
$m'$	masse de particules déposée sur la plaque d'impact (kg)
$m''$	masse de particules perdues par turbulence du jet (kg)
$m_0$	masse initiale de poudre avant projection (kg)
$m_p$	masse d'une particule (kg)
N	percussion (N)
$N_p$	nombre de particules

P	pertes (%)
P	portance (N)
$P_j$	probabilité de trouver une particule de diamètre $d_{pj}$ entre 0 et r
r	rayon (repère) (m)
$R_a$	distance d'arrêt (m)
$r_a, r_b, r_c,$	
$r_d, r_e, r_f$	rayons définis sur la figure I.9
$r_i$	position initiale de la particule dans la buse (m)
$r_{inf}, r_{sup}$	limites de couronnes dans une section de buse (m)
$r_j$	rayon de la frontière extérieure de la zone de jet libre (m)
$(r_c, s_c, t_c)$	coordonnées relatives au repère lié à l'abscisse du choc
$r_{np}$	rayon maximal du noyau potentiel (m)
$r_0$	rayon correspondant à la fin de la couche limite en zone centrale
$r_1$	rayon correspondant à la jonction du jet d'impact et du jet pariétal (m)
t	temps (s)
T	traînée (N)
$t_r$	durée de la trajectoire (s)
U	vecteur vitesse de particule ( $m.s^{-1}$ )
$U_M$	vecteur vitesse de glissement de particule ( $m.s^{-1}$ )
$U_1$	vecteur vitesse de particule juste avant un choc ( $m.s^{-1}$ )
$U_2$	vecteur vitesse de particule juste après un choc ( $m.s^{-1}$ )
$u_{moy}$	vitesse moyenne d'une particule pendant sa trajectoire ( $m.s^{-1}$ )
$\bar{u}_p$	vitesse fluctuante de particule ( $m.s^{-1}$ )
$u_t$	vitesse terminale de chute ( $m.s^{-1}$ )
V	vecteur vitesse de gaz ( $m.s^{-1}$ )
$V_0$	vitesse du gaz en sortie de buse ( $m.s^{-1}$ )
$V_p$	volume d'une particule ( $m^3$ )
$V_r$	vitesse radiale gazeuse ( $m.s^{-1}$ )
$V_t$	volume total des phases solide et fluide ( $m^3$ )
(x, y, z)	coordonnées dans le repère fixe lié à la plaque
$\bar{X}$	valeur moyenne temporelle de la variable X
$X_i$	variable réduite associée au paramètre $x_i$
$x_i$	paramètre du plan d'expériences
$x_{i,max}, x_{i,min}$	valeur maximale et minimale du paramètre $x_i$
$z_c, z_{c_2}$	cotes définissant le choc sur la paroi (m)
$z_j$	cote correspondant à la limite extérieure du jet pariétal (m)
$z_0, z_1, z_2$	
$z_3, z_4$	cotes délimitant les différentes zones du jet gazeux (m)

symboles grecs

$\alpha$	angle (rad)
$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$	exposants dans les groupements adimensionnels
$\delta$	épaisseur de la couche limite turbulente (m)
$\delta_0$	épaisseur de la couche limite en zone centrale (m)
$\Delta r$	distance entre 2 chocs consécutifs (m)
$\gamma$	angle (rad)
$\theta$	angle d'impact (rad)
$\mu$	moyenne des réponses dans le plan d'expériences
$\mu_{1j}$	moment d'ordre 1 de la fonction $P_j$ (m)
$\mu_g$	viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
$\Pi_i$	nombre adimensionnel
$\rho_p$	masse volumique de particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_g$	masse volumique de gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\sigma_j^2$	variance de la fonction $P_j$ ( $\text{m}^2$ )
$\tau_c$	durée du choc (s)
$\Phi_p$	critère de dilution d'après Elgobashi
$\Omega$	vecteur rotation de la particule ( $\text{rad.s}^{-1}$ )
$\Omega_1$	vecteur rotation de la particule juste avant un choc ( $\text{rad.s}^{-1}$ )
$\Omega_2$	vecteur rotation de la particule juste après un choc ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

nombres adimensionnels

Archimède (Ar)	$\frac{\rho_g d_p^3 g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2}$
Froude (Fr)	$\frac{V_0^2}{gD}$
Reynolds (Re)	$\frac{\rho_g V_0 D}{\mu_g}$
Reynolds de translation ( $Re_T$ )	$\frac{\rho_g \ V - U\  d_p}{\mu_g}$
Reynolds terminal de chute ( $Re_t$ )	$\frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g}$
Reynolds de rotation ( $Re_\Omega$ )	$\frac{\rho_g \ \Omega\  d_p^2}{\mu_g}$

Stokes ( $St_0$ )  $\frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18\mu_g D}$



Bibliographie du chapitre 1

BENABDALLAH M.

Simulation lagrangienne du transfert de chaleur dans un écoulement gaz-solide en conduite

Thèse de l'université Poincaré, Nancy I, France, 1995.

BEN AMMAR F., KAVIANI M., BARBER J.R.

Heat transfer during impact

Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 35, n°6, p.1499, 1992.

DOSANJH S., HUMPHREY J.A.C.

The influence of turbulence on erosion by a particle-laden fluid jet.

Wear, 102, pp.309-330, 1985

EBERT F.

Interaction between the motion of particles and their turbulent carrier fluid flow.

Part. Part. Syst. Charact., 9, pp.116-124, 1992

ELGOBASHI S.

Particle-laden turbulent flows: direct simulation and closure models

Applied Scientific Research, 48, n°3-4, pp.301-314, October 1991

FLISS M., DELATTRE D., BRAULT, BARET J.L., KOBILINSKY A.,

BOUDRANT J.

Les plans d'expériences en malterie

Récents Progrès en Génie des Procédés, 9 (36), pp.79-86, 1995.

FRANK T., SCHADE K.-P., PETRAK D.

Numerical simulation and experimental investigation of a gas-solid two-phase flow in a horizontal channel.

Int.J.Multiphase Flow. Vol.19, n°1, pp.187-198, 1993

GOLDSMITH W.

Impact-The theory and behaviour of colliding solids

Edward Arnold Publishers, London (1960)

GOVAN A.H., HEWITT G.F., NGAN C.F.

Particle motion in a turbulent pipe flow.

Int. J. Multiphase Flow, Vol. 15, n°3, pp.471-481, 1989

GOUPY J.

La méthode des plans d'expériences

Dunod, Paris, 1988.

GRAY D. D., GIORGINI A.

The validity of the Boussinesq approximation applicable to a thin layer of fluids

Int. J. Heat Mass Transfer, 19, pp.545-551, 1976

HANOTEL F.

Comportement hydrodynamique, thermique et chimique de particules projetées par un jet gazeux sur une surface chaude. Application à la cellulose.

DEA INPL, Nancy, France. 1994

HINDMARSH A.C.

Odepack a systematized collection of ode solvers in scientific computing  
dans R.S. Stepleman et al., Scientific Computing, North Holland, Amsterdam, p.55,  
1983.

LEDE J., HUCHET G., MARCANT S., MFAYOKURERA A., VILLERMAUX J.  
Dépôt de particules projetées par un jet gazeux sur une surface plane  
Powder Technology, 73, pp. 239-250, 1992

LEDE J., ADAM P., MARCANT S., VILLERMAUX J.

A new method for studying reaction of solid particles sprayed by a gas jet onto a hot  
surface  
Trans IChemE, vol.71, part A, pp.153-159, March 1993

LEDE J., CIFUENTES C., PONS M.N., VILLERMAUX J., MARCANT S.

Analyse par traitement d'images du dépôt de particules projetées par un jet gazeux sur une  
surface plane  
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73, pp.300-307, June 1995. (réf.a)

LEDE J., BARILLON B., VILLERMAUX J., MARCANT S.

Modélisation des trajectoires de particules projetées par un jet gazeux sur une surface  
plane. Comparaison avec l'expérience  
Powder Technology, 83, pp.173-186, 1995 (réf. b)

MARCANT S.

Mécanismes d'interaction entre un jet gazeux chargé de particules et une surface solide,  
en vue du dépôt de couches minces sur verre chaud.  
Thèse INPL, Nancy, France. 1991

MARTIN H.

Heat and mass transfer between impinging gas jets and solid surfaces  
Advances in heat transfer, 13, Academic Press, J.P. HARTNETT and T.F. IRVINE.  
New-York, 1977.

MASSAH H., SHAFFER F., SINCLAIR J., SHAHNAM M.

Measurements of specular and diffuse particle-wall collision properties  
International Symposium of the Engineering Foundation  
Fluidization VIII, vol. 2, pp. 641-648. 14-19 May 1995

MATSUMOTO S., SAITO S.

On the mechanism of suspension of particles in horizontal pneumatic conveying: Monte-  
Carlo simulation based on the irregular bouncing model  
J. Chem. Engng. Japan, 3, pp. 83-92, 1970

MIDOUX N.

Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique  
Technique et documentation (Lavoisier), Paris, 1985

MILOJEVIC D.

Lagrangian Stochastic-Determinist (LSD) predictions of particle dispersion in turbulence.  
Part. Part. Syst. Charact., 7, pp. 181-190, 1990

MURPHY C. H.

Handbook of Particle Sampling and Analysis Methods  
pp.23-24; Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida (1984)

OESTERLE B., PETITJEAN A.

Simulation of particle-to-particle interactions in gas-solid flows.  
Int. J. Multiphase Flow, Vol.19, n°1, pp.199-211, 1993

OTTJES J. A.

Digital simulation of pneumatic transport  
Chemical Engineering Science, vol. 33, pp. 783-786. 1978

PETZOLD L.R.

Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations  
Siam. J. Sci. Stat. Comput., 4, 136, 1983

RUBINOW S.I., KELLER J.B.

The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid  
Journal of Fluid Mechanics, 11, pp.447-459, 1961

SOMMERFELD M., QIU H.-H.

Characterization of particle-laden, confined swirling flows by phase-Doppler anemometry and numerical calculation  
Int. J. Multiphase Flow, vol. 19, n°6, pp. 1093-1127, 1993

SOMMERFELD M., ZIVKOVIC G.

Recent advances in the numerical simulation of pneumatic conveying through pipe systems  
Computational Methods in Applied Sciences  
Ch. Hirsch. pp. 201-212, 1992

TABAKOFF W., MALAK M.F.

Laser measurement of fly ash rebound parameters for use in trajectory calculations  
J. Turbomachinery, vol. 109, October 1987.

THORNTON C., NING Z.

Oblique impact of elasto-plastic spheres  
In Proceedings of the 1st International Particle Technology Forum, August 14-17, Denver, USA

TSUJI Y., SHEN N.Y., MORIKAWA Y.

Numerical simulation of gas-solid flows. II- Calculation of a two-dimensional horizontal channel flow  
Technology Reports of the Osaka University, vol. 39, n°76, pp. 243-254, 1989

UNTERBERGER S.

Influence des conditions opératoires sur les pertes de matière dans un jet diphasique en impact sur une plaque.  
Diplomarbeit, INPL, Nancy, France. 1995

WANG Y.B., CHAUSSAVOINE C., TEYSSANDIER F.

Two dimensional modelling of a non-confined circular impinging jet reactor- fluid dynamics and heat transfer  
Int. J. Heat Mass Transfer, vol.36, n°4, pp. 857-873. 1993

WHITE B.R., SCHULZ J.C.

Magnus effect in saltation  
Journal of Fluid Mechanics, 81, , pp.497-512, 1977

YUAN T.D., LIBURDY J.A., WANG T.  
Buoyancy effects on laminar impinging jets  
Int. J. Heat Mass Transfer, 31, pp.2137-2145, 1988.

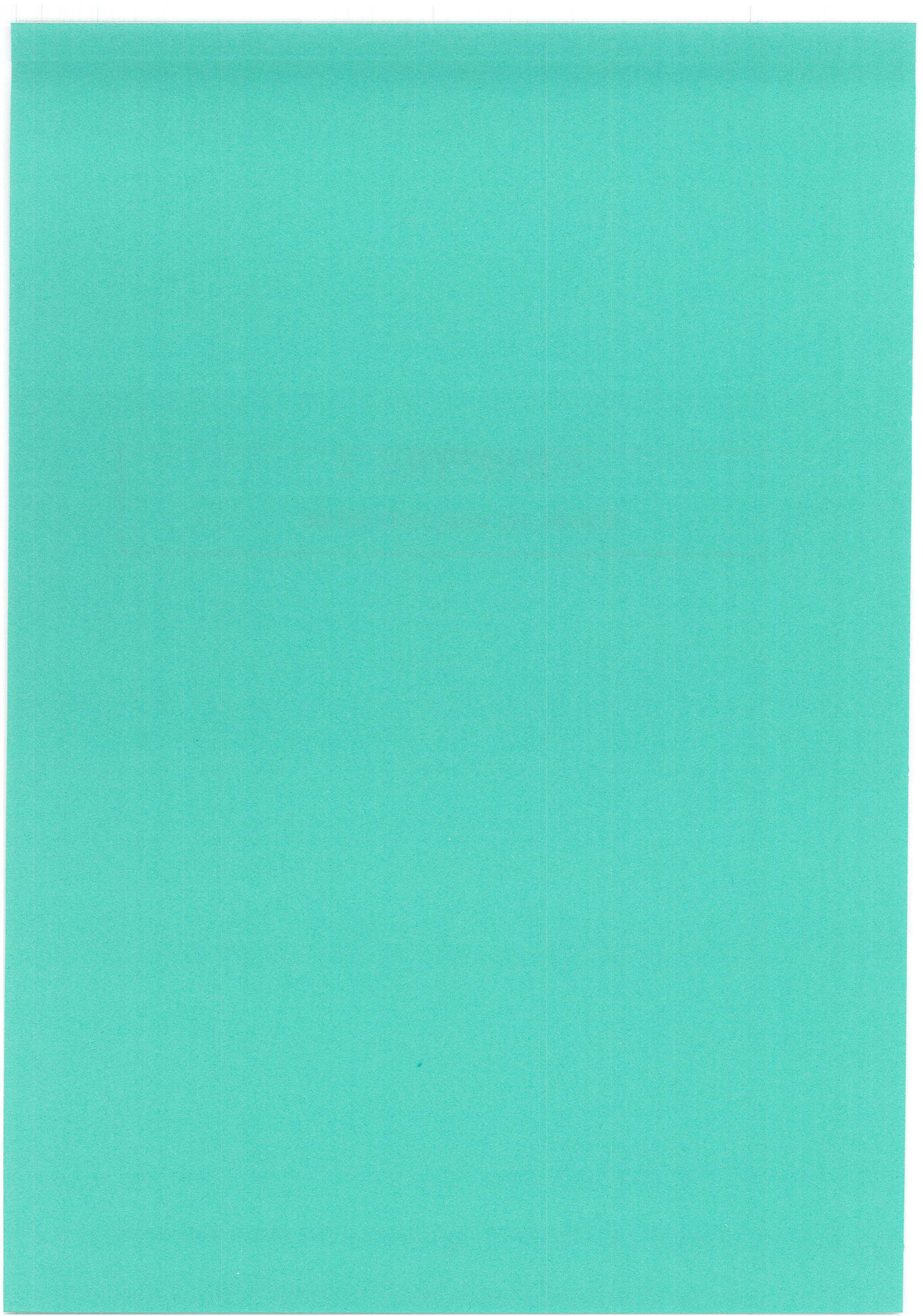




## **CHAPITRE 2**

**Etude en maquette tiède**







## Sommaire du chapitre II

### INTRODUCTION

II.1 PERTE DE MATIERE DANS LE JET GAZEUX.....	80
II.1.1.PRINCIPE DE LA METHODE .....	80
II.1.1.1. Etude préliminaire .....	80
II.1.1.2. Montage expérimental.....	83
II.1.1.3. Procédure expérimentale.....	85
II.1.2. RESULTATS .....	86
II.1.2.1 Influence des paramètres opératoires.....	86
II.1.2.2. Introduction de nombres adimensionnels.....	87
II.1.3.CONCLUSION .....	94
II.2. INTRODUCTION D'UNE REACTION CHIMIQUE MODELE .....	94
II.2.1.GENERALITES.....	94
II.2.2.RECHERCHE DE LA REACTION MODELE.....	96
II.3 MESURE DU TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION MODELE.....	97
II.3.1. PRINCIPE DE LA METHODE.....	97
II.3.2.MISE AU POINT DU MONTAGE EXPERIMENTAL.....	99
II.3.2.1. Plaque chauffante.....	99
II.3.2.2. Bac de récupération .....	99
II.3.2.3. Dosage.....	100
II.3.3. PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	102
II.3.4.TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION.....	104
II.3.5 PERTES AVEC REACTION CHIMIQUE.....	107
II.3.6 EXPERIENCES ET RESULTATS .....	111
II.3.7. LIMITES DU DOMAINE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE $X_{exp}$ .....	116
II.3.7.1 Démarche et résultats.....	116
II.3.7.2. Recherche de nombres adimensionnels .....	122
II.4 ASPECT THEORIQUE	
CALCUL DU TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION MODELE.....	124
II.4.1. BILAN DE CHALEUR SUR UNE PARTICULE.....	124
II.4.1.1. Les différents modes de transfert de chaleur.....	125
II.4.1.1.1. Conduction par collisions entre particules .....	125
II.4.1.1.2. Convection forcée.....	125
II.4.1.1.3. Conduction plaque-particule.....	127
II.4.1.2.Expression des différents flux de chaleur .....	127
II.4.2. PROFILS DE TEMPERATURE DANS LE JET GAZEUX.....	130
II.4.3. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE RESTITUTION .....	133
II.4.4. TAUX DE CONVERSION THEORIQUE.....	136
II.4.4.1. Schémas de calcul .....	136
II.4.4.2. Résultats.....	139
II.5. COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE .....	140
II.6 HISTOIRE THERMIQUE DES PARTICULES.....	143
II.6.1. EXEMPLE D'ECHAUFFEMENT DE PARTICULE .....	145
II.6.2. TEMPERATURE DE REACTION.....	146
II.6.3. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS MODES DE TRANSFERT DE CHALEUR AU NIVEAU D'UNE PARTICULE .....	149
II.6.3.1. Convection forcée .....	149



II.6.3.2. Comparaison des différents modes de transferts de chaleur .....	150
II.6.4. CONCLUSION.....	152
II.7. EXTRAPOLATION DES RESULTATS .....	153
II.7.1. CAS DE PARTICULES A VOLUME VARIABLE.....	153
II.7.1.1. Hypothèses et équations.....	154
II.7.1.2. Influence sur les trajectoires .....	154
II.7.1.3. Influence sur le taux de conversion.....	155
II.7.2. ETUDE DE SENSIBILITE .....	157
II.7.3. LISSAGE DES TAUX DE CONVERSION .....	162
II.7.4. INTRODUCTION DE NOMBRES ADIMENSIONNELS .....	163
II.8 CONCLUSION .....	166

## INTRODUCTION

La compréhension des phénomènes se déroulant à haute température nécessite la connaissance des transferts de chaleur et des phénomènes liés à la réaction chimique ayant lieu au sein du procédé. C'est l'objet de cette étude en **maquette tiède**. La démarche consiste à ajouter aux phénomènes hydrodynamiques étudiés dans le chapitre I ceux liés à la haute température de la plaque d'impact. Cela concerne a priori les transferts de chaleur entre le gaz et la plaque, entre le gaz et les particules et entre les particules et la paroi. Les échanges de chaleur entre le gaz et la plaque ont déjà été étudiés dans le travail de thèse de S. Marcant (1991) L'introduction d'une réaction chimique modèle, de paramètres cinétiques et thermodynamiques connus, a permis d'obtenir des informations sur l'échauffement des particules (Adam,1991).

Dans ce chapitre il s'agira, d'une part, d'effectuer un bilan de chaleur sur la particule et de valider le modèle élaboré en maquette froide, d'autre part, d'étudier le comportement thermique des particules réactives en fonction des différents paramètres opératoires. Le but ultime de cette partie est de préparer, par adimensionnalisation, la dernière étape de cette étude concernant l'extrapolation à une réaction entraînant la formation de couches, de mécanisme et de cinétique inconnus.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des pertes de matière lors d'une projection de poudres inertes sur la plaque. Cette partie fait suite à l'étude des pertes effectuée en maquette froide. Les mises en oeuvre expérimentale et théorique d'une réaction chimique modèle constitueront les parties deux et trois respectivement de ce chapitre. Dans la partie trois la confrontation théorie/expérience permettra de valider le modèle et d'obtenir des informations sur les conditions d'échauffement des particules. Dans la quatrième partie il s'agira d'adimensionnaliser les résultats obtenus afin de préparer l'étape suivante de l'étude et de pouvoir appliquer les résultats obtenus à d'autres réactions solide donne un autre solide.

## **II.1 PERTE DE MATIERE DANS LE JET GAZEUX.**

En hydrodynamique pure (plaque froide) Landreth et Adrian (1990) ont mesuré, par vélocimétrie, le champ de vitesse d'un jet d'eau impactant sur une plaque plane, le système plaque-jet étant immergé. Le nombre de Reynolds du jet valait 2500. Ils ont mis en évidence des zones d'instabilités à la jonction entre le jet d'impact et le jet pariétal mais aussi dans l'écoulement pariétal lui-même, zones caractérisées par la présence de vortex. Dans le premier chapitre ces instabilités inhérentes à l'écoulement ont été supposées responsables de la perte d'une fraction des particules lors d'une projection de poudre sur la plaque.

Il s'agit à présent de déterminer l'influence de la température de la plaque sur les pertes. On est en effet en présence d'un substrat chaud sur lequel s'écoule un gaz froid. Le transfert de chaleur qui en résulte provoque une différence de densité au sein du gaz, par suite une différence de pression et la mise en mouvement du fluide. C'est le phénomène de convection naturelle ainsi que le définit Rosner (1986).

On va s'efforcer dans cette partie de préciser le rôle de la convection naturelle sur les pertes de matière dans le jet gazeux. Cette étude a été débutée par S. Unterberger (1995).

### **II.1.1.PRINCIPE DE LA METHODE**

Il est le même que celui explicité dans le chapitre I en maquette froide à ceci près que la projection se fait à présent sur une plaque préalablement chauffée à 773 K.

Le chauffage de la plaque de verre est réalisé par un four à moufle. La plaque de verre est posée sur un réfractaire chaud permettant d'éviter que la plaque ne casse sous l'effet du gradient thermique interne. Cette méthode permet d'utiliser le montage existant et de garder la méthode expérimentale développée pour les manipulations en maquette froide.

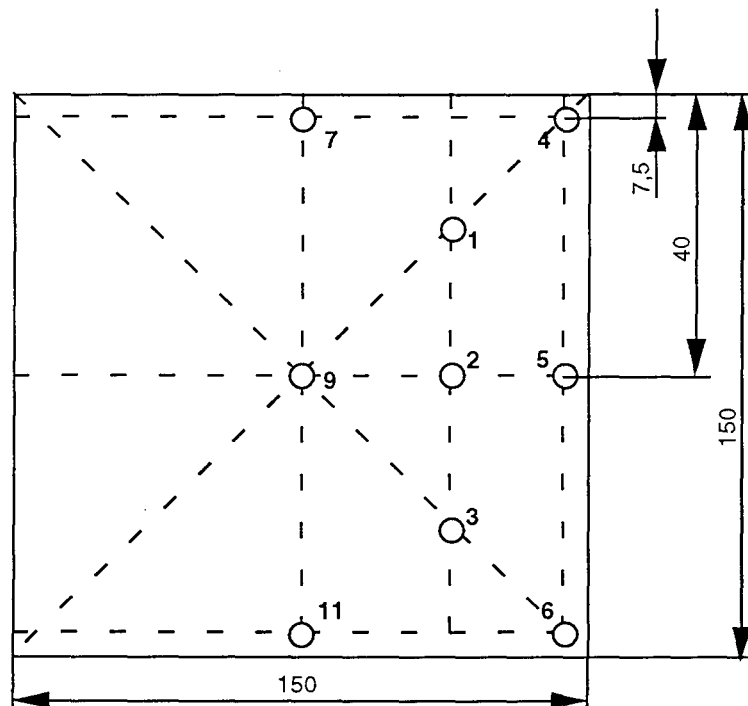
Il a fallu au préalable vérifier que la vitesse du refroidissement de la plaque dans l'air à température ambiante était assez faible pour réaliser des expériences et que la température de surface était approximativement homogène. Ceci fait l'objet de l'étude préliminaire qui suit.

#### **II.1.1.1. Etude préliminaire**

Une plaque de verre (150 x 150 x 4 mm), posée sur un réfractaire, a été chauffée à plus de 773 K dans un four à moufle. Après avoir retiré l'ensemble du four le refroidissement de la plaque de verre dans un milieu environnant à 298 K a été mesuré en différents

points. La température de la plaque est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique Ircon (Modline 7000) et est enregistrée en fonction du temps. Ce pyromètre a été spécialement conçu pour les mesures de température de surface du verre. Cet appareil travaille en effet dans une bande de longueur d'onde très étroite et centrée sur la valeur de  $5 \mu\text{m}$ . Dans le domaine spectral ainsi défini le verre est complètement opaque, ce qui permet une mesure exacte de sa température de surface, et l'atmosphère n'absorbe aucune partie du rayonnement émis par l'objet vers le pyromètre et ne perturbe donc pas les mesures réalisées (Marcant,1991).

Dans une première série d'essais, neuf points de mesure ont été choisis sur la plaque et une température initiale (température de la plaque à la sortie du four) de 773 K pour étudier l'homogénéité de la température. La deuxième série d'essais a été effectuée pour cinq points et avec des températures initiales de 773 K et 873 K pour estimer l'influence de la température initiale. La répartition des points de mesure sur la plaque est visualisée sur la figure II.1. Le refroidissement de la plaque en fonction du temps pour une température initiale de 773 K et pour quelques uns des points de la figure II.1 (étudiés successivement) est visualisé sur la figure II.2.



**Figure II.1** Répartition des points de mesure de température de surface de la plaque de verre. Les cotes sont en millimètres.

On constate (figure II.2) que:

- (a) la vitesse de refroidissement est globalement la même pour tous les points de la plaque
- (b) les points situés aux coins de la plaque se refroidissent plus vite que les points plus centraux
- (c) l'écart maximal de température de surface de la plaque est de 40°C environ.

Au vu de ces résultats on admettra que la température de surface de la plaque est globalement homogène et que la vitesse de refroidissement est du même ordre de grandeur en tout point.

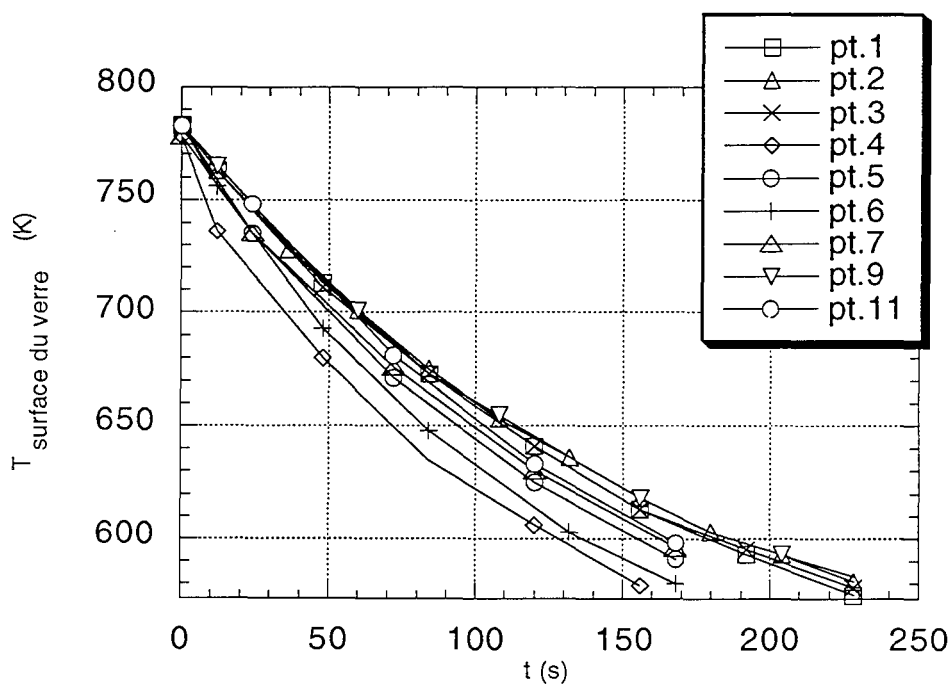


Figure II.2 Etude du refroidissement d'une plaque de verre à l'air libre en chacun des points de la figure II.1

La figure II.3 visualise l'influence de la température initiale de la plaque de verre sur son refroidissement à l'air libre.

On remarque que la vitesse de refroidissement à 873 K est comparable à celle à 773 K.

Les conclusions sont identiques aux deux températures.

Compte tenu des vitesses de refroidissement, en chauffant la plaque à 50 °C environ au dessus de la température requise, on disposera d'environ 30 s pour positionner le réfractaire avec la plaque sur le plot du bac de récupération et pour projeter les particules sur la plaque (faisabilité expérimentale).

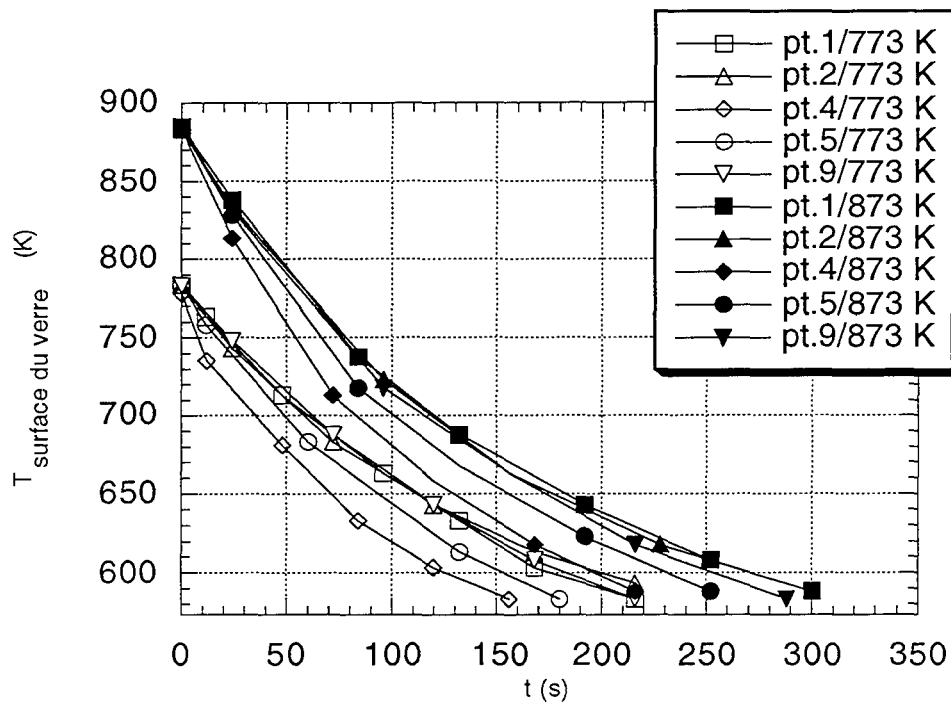


Figure II.3 Refroidissement d'une plaque de verre. Influence de la température initiale (773 K/873 K)

### II.1.1.2. Montage expérimental

Il est schématisé sur les figures II.4a et 4b. Les cotes sont identiques à celles de la figure I.28 (sauf pour le diamètre de la plaque d'impact: ce dernier sera précisé ultérieurement). La différence entre le dispositif expérimental en maquette froide et celui en maquette chaude réside aussi dans la forme de la plaque d'impact. Celle-ci est représentée sur la figure II.5. C'est pour des raisons de dimensions du four à moufle (0,19 m de largeur) qu'il a fallu travailler avec des demi-plaques de verre afin d'avoir une variation des diamètres de plaque suffisante. Afin de ne pas perturber l'hydrodynamique du jet gazeux autour du point d'impact, la plaque de verre a été découpée avec un prolongement rectangulaire.

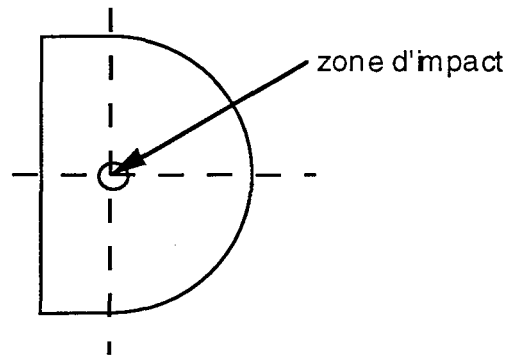
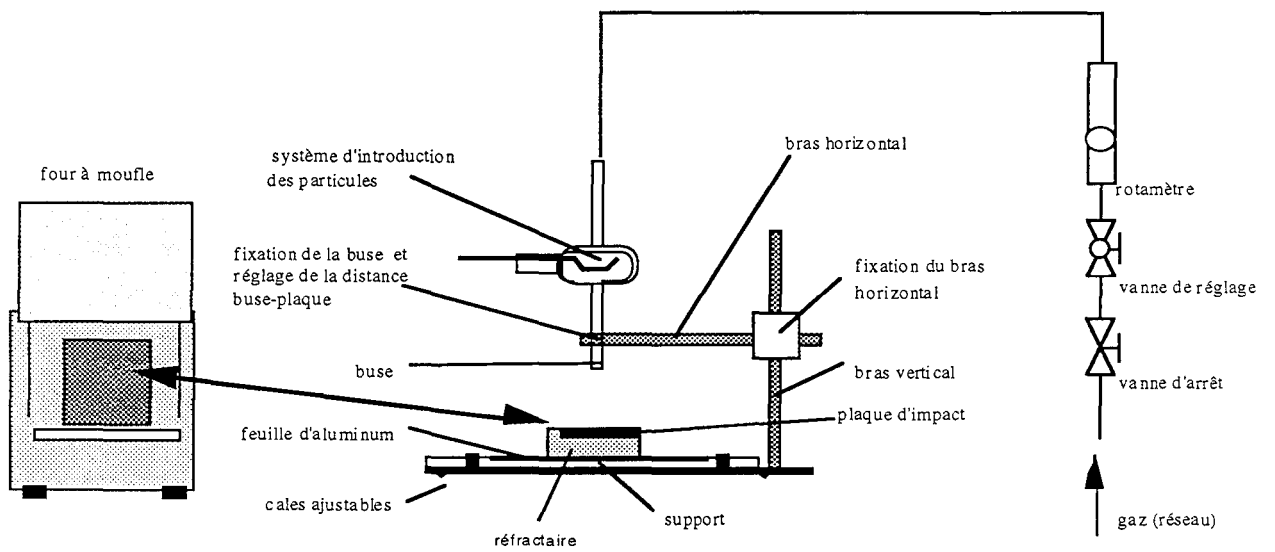


Figure II.5. Forme de la plaque d'impact.



vue de dessus:

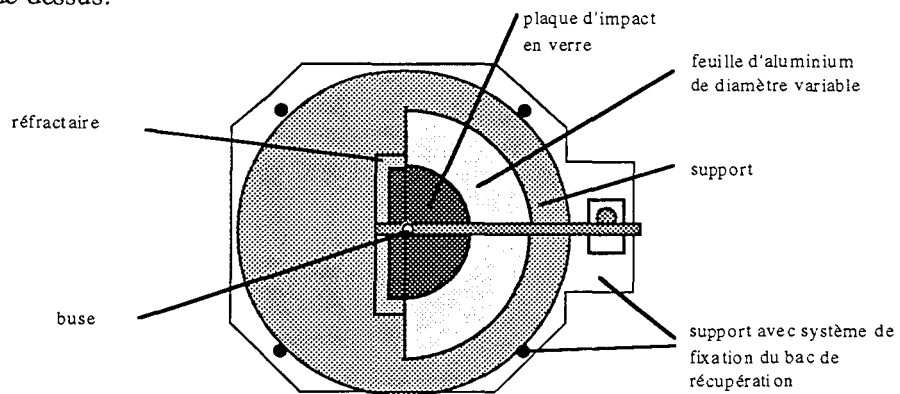


Figure II.4a. Montage expérimental pour l'étude des pertes en maquette tiède.

détail du système de récupération:

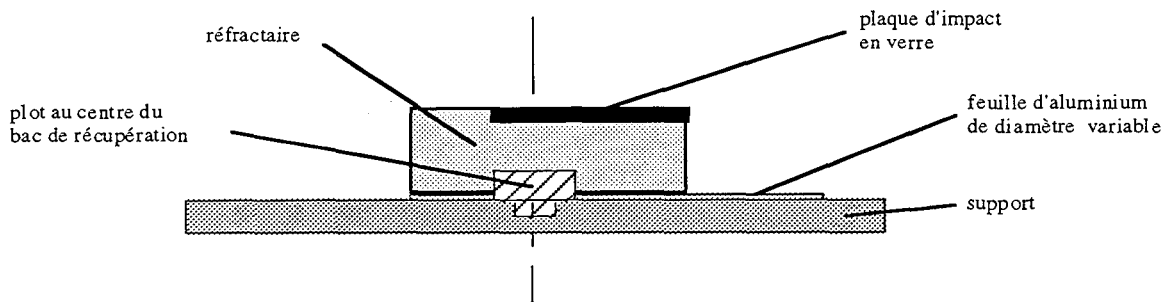


Figure II.4b. Montage expérimental pour l'étude des pertes en maquette tiède (suite).

### II.1.1.3. Procédure expérimentale

La procédure employée pour une expérience est la suivante:

- 1/ on place sur le support en métal une demi-feuille d'aluminium de masse connue ayant approximativement les dimensions du dépôt.
- 2/ on retire du four à moufle la plaque d'impact chaude avec le réfractaire et on les place sur le plot au centre du support en métal.
- 3/ à l'instant où la température de surface de la plaque atteint 773 K (température contrôlée par le pyromètre optique) on projette une masse connue de poudre sur la plaque d'impact.
- 4/ on chauffe de nouveau la plaque de verre (avec les particules déposées lors de la projection)
- 5/ après cinq projections on pèse la poudre récupérée sur la feuille d'aluminium. Dans le cas d'un dépôt sur la plaque on laisse la plaque refroidir et on récupère ensuite les particules à l'aide d'un papier collant de masse connue.
- 6/ un bilan de matière analogue à celui détaillé en maquette froide permet de calculer le taux de pertes:

$$\text{masse initialement projetée } (m_0) = \begin{cases} \text{masse récupérée sur la feuille d' aluminium } (m) \\ + \text{ masse déposée sur la plaque } (m') \\ + \text{ masse perdue } (m'') \end{cases}$$

La masse  $m''$  représente les pertes dues à l'hydrodynamique (calculées en maquette froide) et celles dues à la convection naturelle.

On rappelle que les pertes  $P$  sont définies par:



$$P = 100 \cdot \left( 1 - \frac{m + m'}{m_0} \right)$$

On a vérifié, au préalable, par bilan de matière interposé, qu'un cumul de projections ne modifie pas les résultats obtenus.

## II.1.2. RESULTATS

### II.1.2.1 Influence des paramètres opératoires

L'étude des pertes en maquette tiède a été réalisée sur la base du même plan d'expériences que celui réalisé en maquette froide: les 16 expériences mettant en jeu les 7 facteurs considérés ont été réalisées avec la plaque de verre à 773 K. Les valeurs des facteurs pour les 16 essais considérés sont les mêmes que celles qui sont rassemblées dans le tableau I.10 (chapitre I, p. 63) Seule la valeur maximale du diamètre de plaque d'impact a été modifiée (valeur max. égale à 240 mm).

Les valeurs de l'effet  $E_i$  relatif à chaque facteur réduit  $X_i$  (cf. définitions chapitre I p.56) est présentée dans le tableau II.1.

facteur	$d_{50}$	$\rho_p$	D	H	$\rho_g$	$V_0$	$d_{pl}$
effet	0,48	-19,33	5,61	4,68	0,30	4,01	2,24

Tableau II.1. Valeurs des effets relatifs aux différents facteurs.

D'après les résultats obtenus on constate que:

- (a) la moyenne des pertes est augmentée (de 28,3 % en maquette froide à 57,1 % en maquette chaude).
- (b) comme pour la maquette froide, la densité des particules est le paramètre opératoire le plus influent
- (c) en revanche, l'influence des autres paramètres est plus faible qu'en maquette froide.

La figure II.6 compare les pertes obtenues à 298 K à celles obtenues à 773 K pour chacun des 16 essais réalisés dans le cadre du plan d'expériences.

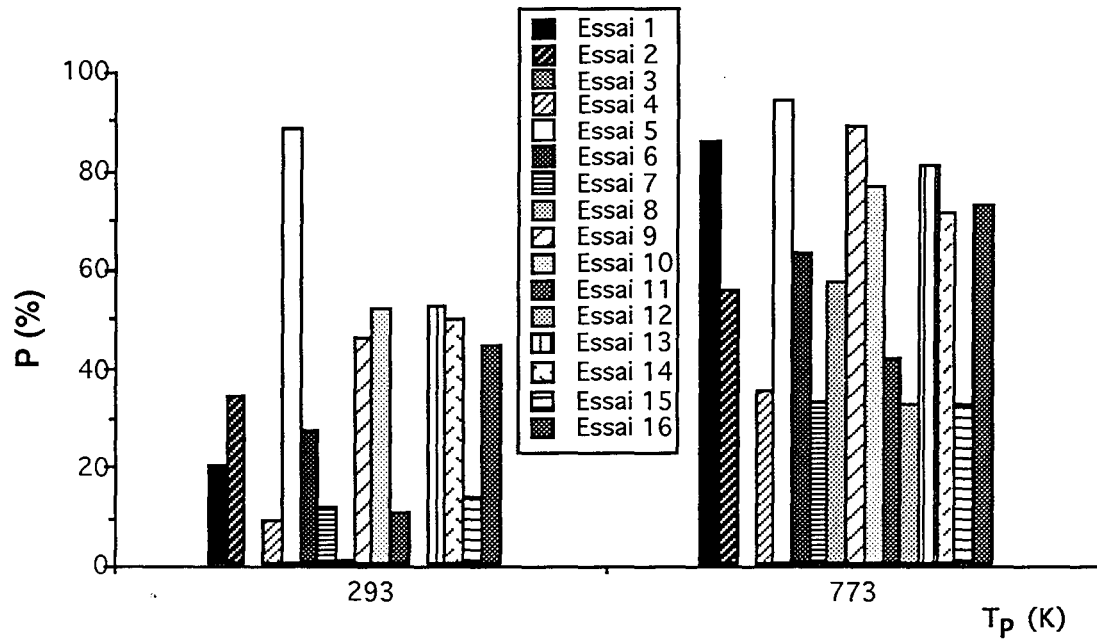


Figure II.6. Comparaison des pertes à 293 K et à 773K pour chacun des essais réalisés. Les essais sont ceux répertoriés dans le tableau I.10 (chapitre I, p.63).

En comparant la valeur des pertes pour chaque essai en fonction de la température on constate que le fait de chauffer la plaque accentue de façon significative les pertes de matière. Cela concerne aussi bien les essais effectués avec des particules légères (silice) que ceux effectués avec des particules plus denses (verre).

### II.1.2.2. Introduction de nombres adimensionnels

Comme pour l'étude en maquette froide on va chercher à corréler les pertes en fonction de nombres adimensionnels afin d'une part de diminuer le nombre de facteurs et d'autre part d'aboutir à une relation simple permettant de prévoir l'évolution des pertes.

L'étude en maquette froide a montré que les nombres de Stokes et de Reynolds jouent un rôle important dans le phénomène de pertes; On va donc essayer d'établir une relation entre les pertes P et ces deux nombres auxquels on ajoute les nombres de Grashof, caractérisant la convection naturelle, et de Prandtl:

$$P = G_2(Re, St_0, Gr, Pr) \tag{II.1}$$

Le tableau II.2 rappelle la définition de ces nombres et leur signification physique.

Nombre adimensionnel	Abréviation	Définition	Signification physique
Prandtl	Pr	$\frac{C_{p_g} \mu_g}{\lambda_g}$	$\frac{\text{diffusivité de quantité de mvt.}}{\text{diffusivité thermique}}$
Grashof	Gr	$\frac{\rho_g g \beta (T_p - T_g) L^3}{\mu_g^2}$	Re. $\frac{\text{force ascensionnelle}}{\text{force visqueuse}}$

**Tableau II.2.** Définition et signification physique des nombres de Prandtl et de Grashof.

\*Toutes les grandeurs relatives au gaz sont calculées à la température de référence 298 K.

\* $\beta$  est pris égal à  $1/T_g$  (loi des gaz parfaits).

\*L, grandeur caractéristique du substrat est assimilée à  $d_{pl}$ , diamètre de la plaque d'impact

\*On considérera par la suite le produit des nombres de Grashof et de Prandtl, égal au nombre de Rayleigh  $Ra = Gr \cdot Pr$ .

On recherche une loi du type:

$$P = \alpha_1 Re^{\alpha_2} St_0^{\alpha_3} Ra^{\alpha_4} \quad (II.2)$$

A partir des valeurs des différents facteurs (tableau I.10, chapitre I, p.63) il a été possible de calculer pour chacune des 16 expériences les valeurs des 3 nombres adimensionnels considérés (Re,  $St_0$ , Ra). Les résultats sont consignés dans le tableau II.3 dans lequel on a aussi fait figurer les pertes mesurées pour chaque expérience.

Essai n°	Pertes P (%)	Re	St <sub>0</sub>	Ra
1	84,6	2150	7,4	1,12 E6
2	55,1	6450	40,3	3,04 E7
3	0	12080	111,1	2,35 E8
4	34,6	36240	1814,8	8,73 E6
5	93,5	108720	8,9	2,35 E8
6	62,8	36240	16,1	8,73 E6
7	32,9	19350	92,6	1,12 E6
8	56,3	6450	168	3,04 E7
9	88,4	36240	26,7	8,73 E6
10	76	12080	40,3	2,35 E8
11	41,2	2150	277,8	3,04 E7
12	32,5	2150	604,9	1,12 E6
13	80,1	6450	2,5	3,04 E7
14	70,6	19350	40,3	1,12 E6
15	32,1	36240	37,0	8,73 E6
16	72,2	108720	604,9	2,35 E8

Tableau II.3. Valeur des nombres adimensionnels pour les 16 expériences en maquette chaude.

Ces seize expériences ne permettent malheureusement pas d'étudier la variation des pertes en fonction d'un seul nombre adimensionnel, les deux autres étant gardés constants. Si on trace les pertes P en fonction du nombre de Stokes pour des nombres de Reynolds fixés (le nombre de Rayleigh n'est pas fixé) on obtient la figure II.7.

On constate que les pertes diminuent lorsque le nombre de Stokes augmente et qu'elles varient avec le nombre de Reynolds suivant une loi mal définie. Le problème est que cette variation peut cacher l'influence due au nombre de Rayleigh.

Par souci de simplification, l'influence du nombre de Reynolds n'étant pas bien définie (figure II.7), on recherche finalement une loi du type:

$$P = \alpha_1' St_0^{\alpha_3} Ra^{\alpha_4} \quad (\text{II.3})$$

dans laquelle le nombre de Rayleigh prend en compte le phénomène de convection naturelle.

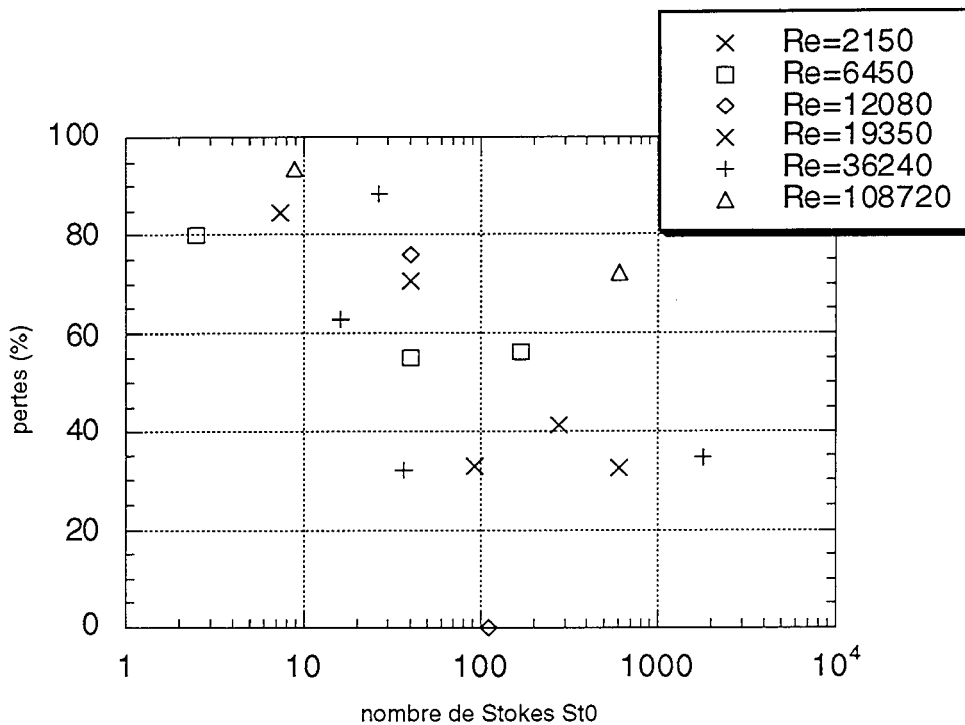


Figure II.7. Pertes en fonction du nombre de Stokes pour différents nombres de Reynolds. Température de plaque = 773 K.

Une régression multilinéaire entre  $\ln P$ ,  $\ln St_0$  et  $\ln Ra$  permet d'aboutir à la relation:

$$P = 33 \left( \frac{Ra}{St_0^2} \right)^{0.07} \quad (II.4)$$

Cette relation traduit bien le fait que les pertes augmentent lorsque la température de plaque augmente ( $Ra$  augmente) et qu'elles diminuent lorsque le nombre de Stokes augmente.

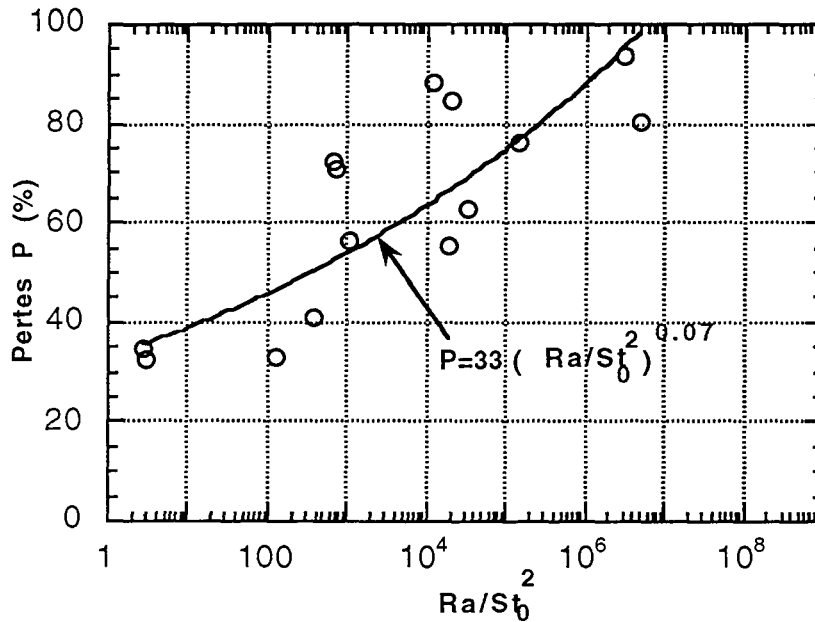
La figure II.8 visualise les pertes issues de la corrélation (II.4) et expérimentales en fonction du nombre adimensionnel  $Ra/St_0^2$ .

Cette corrélation représente assez bien les résultats expérimentaux et rassemble mieux les points que celle établie en maquette froide.

Elle n'a toutefois été établie que pour traduire des tendances d'évolution. Du fait de la dispersion des points par rapport à la corrélation il faut être prudent quant à son côté prédictif. De plus, il aurait fallu évaluer les pertes à d'autres températures de plaque afin de justifier pleinement l'emploi du nombre de Rayleigh dans la corrélation.

On constate que, en valeur absolue, l'exposant associé au nombre de Stokes est deux fois plus grand que l'exposant associé au nombre de Rayleigh. Wang et al. (1993), dans une étude relative au transfert de chaleur dans un jet gazeux impactant, ont introduit le nombre

$G=Gr/Re^2$  permettant d'estimer l'importance relative de la convection naturelle comparée à la convection forcée. Dans le cas présent le nombre caractéristique est  $Ra/St_0^2$ . L'introduction des particules s'est traduit par le remplacement du nombre de Reynolds par le nombre de Stokes.



**Figure II.8.** Pertes expérimentales (ronds) et théoriques (courbe, relation II.4) en fonction de  $Ra/St_0^2$ . Le coefficient de régression de la corrélation (II.4) est  $r=0,81$ .

Le calcul du nombre de Stokes d'une particule fait intervenir le diamètre  $d_p$  de celle-ci. Dans le cas du plan d'expériences les poudres employées ne sont pas monodisperses: elles possèdent en effet une répartition granulométrique propre (cf. annexe 1 chapitre I). Le nombre de Stokes que l'on associe à chacune des poudres est alors calculé sur la base du diamètre moyen ( $d_{50}$ ) de cette dernière. Dans ce qui suit on va vérifier que la caractérisation des poudres par le  $d_{50}$  pour le calcul du nombre de Stokes est licite.

Lorsque l'on projette sur la plaque une masse  $m_0$  d'une poudre de répartition granulométrique donnée on peut supposer que les pertes obtenues sont dues aux particules les plus fines ou autrement dit, correspondent à toutes les particules dont le diamètre est inférieur à un diamètre critique, noté  $d_c$ .

Pour chacun des essais du plan d'expériences, connaissant les pertes  $P$  déterminées expérimentalement, on peut déterminer à partir des courbes granulométriques obtenues

les diamètres critiques  $d_c$  correspondants ainsi que les nombres de Stokes associés. Les résultats sont consignés dans le tableau II.4.

Essai	Pertes (%)	$d_c$ ( $\times 10^6$ m)	$St_{0c}$
1	84,6	45,5	17
2	55,1	63,7	100
4	34,6	62	1423
5	93,5	56	31
6	62,8	71,8	17
7	32,9	26,7	73
8	56,3	78,2	209
9	88,4	49,2	72
10	76	88,5	77
11	41,2	28,9	258
12	32,5	60,3	374
13	80,1	42	5
14	70,6	81,1	54
15	32,1	26,4	29
16	72,2	91,1	1021

Tableau II.4. Diamètre critique  $d_c$  et nombre de Stokes correspondant pour chacun des essais du plan d'expériences.

Le nombre de Stokes ( $St_0$ ) de la corrélation (II.4) est défini par rapport au diamètre moyen de la poudre  $d_{50}$ , le nombre de Stokes ( $St_{0c}$ ) du tableau II.4 est, lui, défini par rapport au diamètre critique  $d_c$ .

Sur la figure II.9 sont tracées les variations de  $St_0$  en fonction de  $St_{0c}$ .

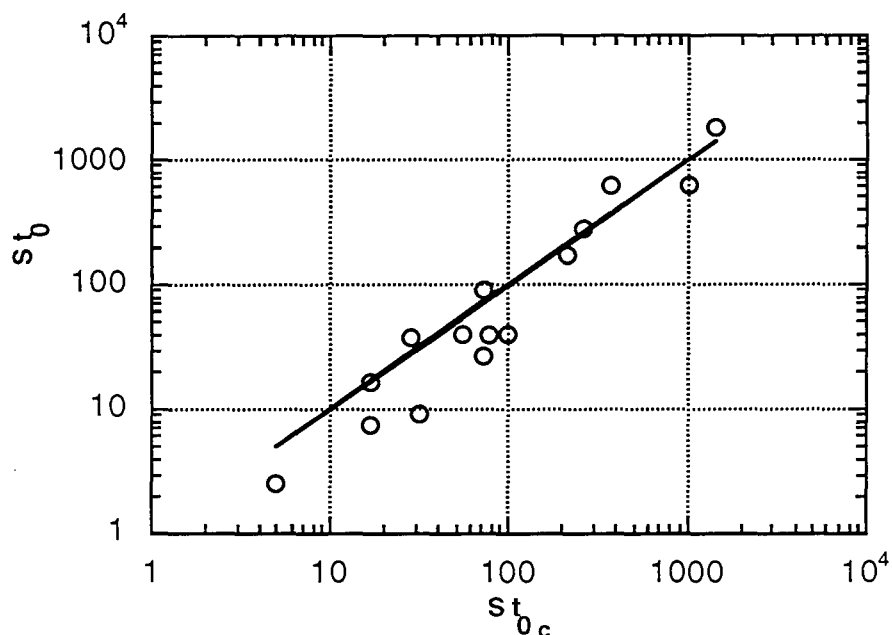


Figure II.9. Variations de  $St_0$  en fonction de  $St_{0c}$ .

Cette figure montre que les deux nombres de Stokes sont liés et qu'en première approximation on a:  $St_0 = St_{0c}$  soit encore  $d_{50} = d_c$ .

Tout se passe comme si on avait une poudre monodisperse de particules de diamètre  $d_{50}$ . Ceci est vraisemblablement dû au fait que les répartitions granulométriques des poudres utilisées sont assez resserrées. La caractérisation de la poudre par un nombre de Stokes basé sur le  $d_{50}$  de cette poudre semble donc être une hypothèse raisonnable.

D'après le tableau I.1, l'influence du diamètre de la plaque d'impact ne semble pas déterminante pour les pertes. Toutefois, F. Hanotel a montré (1994), dans une étude paramétrique, que les pertes en maquette tiède, pour une densité de poudre donnée et pour des conditions opératoires données, augmentent avec la distance  $r$  au point d'arrêt. Il est difficile en maquette tiède de distinguer la part des pertes dues à l'hydrodynamique du jet et celles dues seulement à la convection naturelle. Néanmoins, sachant que les pertes en maquette froide seraient plutôt localisées dans le jet d'impact, l'augmentation des pertes globales avec la distance au point d'arrêt serait due aux pertes par convection naturelle. Ces dernières auraient donc plutôt lieu dans le jet pariétal.



### **II.1.3. CONCLUSION**

Cette étude de pertes de matière en maquette tiède fait suite à l'étude en maquette froide. Le montage expérimental de la maquette froide a été adapté à la mesure des pertes par projection de poudre sur une plaque de verre préalablement chauffée à 773 K.

On remarque que les pertes sont considérablement accentuées par la convection naturelle, les plus faibles mesurées sont de l'ordre de 30%.

Une corrélation reliant les pertes  $P$  au nombre adimensionnel  $Ra/St_0^2$  a été proposée afin de traduire le fait que les pertes augmentent avec une augmentation de température de plaque et qu'elles diminuent lorsque le nombre de Stokes augmente.

Ce phénomène de pertes semble inhérent au procédé lui-même: plaque très chaude et jet froid en contact. On pourrait envisager de préchauffer le jet gazeux afin d'atténuer ce gradient de température entre le jet et la plaque. Il faudra toutefois veiller à ce que la température du jet gazeux ne soit pas supérieure à la température de décomposition des particules afin que la réaction ne se fasse pas dès la sortie de buse.

Les pertes peuvent toutefois être minimisées en prenant des particules suffisamment denses et grosses et en travaillant à la température la plus basse possible. Il y a malheureusement compétition entre ce problème de convection et le problème de la température minimale nécessaire pour que la particule puisse se convertir.

Alors que les pertes en maquette froide ne semblent affecter que le jet d'impact les pertes dues à la convection naturelle semblent avoir lieu plutôt dans le jet pariétal.

Dans cette étude des pertes les particules mises en oeuvre ne réagissaient pas chimiquement. L'étape suivante consiste à étudier l'échauffement et la conversion de particules réactives impactant sur la surface chaude.

## **II.2. INTRODUCTION D'UNE REACTION CHIMIQUE MODELE**

### **II.2.1. GENERALITES**

La logique de la démarche aurait voulu, afin que l'augmentation de la difficulté soit graduelle, que l'on étudie tout d'abord l'échauffement de particules non réactives dans le jet gazeux et ensuite la conversion de particules réactives impactant sur la plaque.

Afin de répondre au premier problème il faudrait pouvoir mesurer la température d'une particule de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre, animée d'une vitesse de l'ordre de quelques m/s dans le jet gazeux.

La plupart des auteurs dans la littérature (Davies,1984) considèrent que les particules de diamètre inférieur à  $20 \cdot 10^{-6}$  m entraînées dans un jet gazeux ont la même température que le gaz. Pour des particules plus grosses différentes méthodes sont utilisées. Les tableaux II.5a et b, réalisés à partir d'une étude bibliographique réalisée par P.Adam (191), regroupent quelques unes de ces méthodes (la liste est non exhaustive). Certaines sont fondées sur une mesure directe de température, les autres font appel à la mesure d'une propriété de la particule qui est fonction de la température atteinte par celle-ci. Les avantages et inconvénients des différentes méthodes y sont discutés. Ces méthodes ne semblent en fait pas adaptées dans le cas présent où les particules ont un faible diamètre, le système est de petite dimension et où le temps de trajectoire des particules est faible.

Une autre possibilité, indirecte, est de mettre en oeuvre une réaction chimique modèle de paramètres cinétiques et thermodynamiques connus.

Mesure de rayonnement		
<b>Thermographie à infrarouge</b> [BALAGEAS et al.] [DEPERROIS] [GAUSSORGUES] [PAJANI] [PEACOCK] [HERVE]	Principe	basé sur la théorie du rayonnement des corps chauds (loi de Planck) qui, en équilibre thermodynamique émettent dans le spectre infrarouge
	Avantages	- relation directe entre position et température de la particule (mesure par caméra rapide, ...) - méthode utilisée à grande échelle sur les objets en mouvement - existence de cellules détectrices (ex.: sélénium de plomb) de constantes de temps de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{s}$
	Inconvénients	- limite en résolution et difficulté de capter le rayonnement émis par une particule de faible diamètre - montage de faibles dimensions géométriques: prise en compte du rayonnement émis par la plaque - prix de revient assez élevé
<b>Fluorescence</b> [FERDINAND] [LEROUX] [THUREAU] [WICKERSHEIM et al., 1979,1988,1990] [SZYMANSKY et WAGNER.]	Principe	basé sur l'émission de photoluminescence de certains revêtements de poudre luminescente soumis à un rayonnement d'excitation Ex.: terres rares soumises à un rayonnement ultra-violet produisent une émission de fluorescence dont l'intensité est une fonction linéaire de la température de la particule
	Avantages	- élimination du rayonnement de la plaque - temps de réponse court
	Inconvénients	- gamme de température (-230,+400°C) -faiblesse relative des signaux obtenus - mise au point de l'appareillage de détection - préparation des particules avec revêtement longue

Tableau II.5a. Méthodes de mesure de la température de particules d'après Adam (1991)

<b>Changement de propriétés des particules</b>		
<b>Analogie avec transfert de matière</b>	Principe	mesure de vitesse de sublimation, d'évaporation ou de réaction catalytique...
	Avantages	- plus facile de mesurer des vitesses de sublimation ... à température de plaque ambiante
	Inconvénients	- difficulté de réaliser l'équivalent de la couche limite thermique en couche limite de transfert de matière - problème d'analyse des produits formés
<b>Fusion</b>	Principe	essais avec particules qui fondent: les grains ne rebondissent plus sur la plaque une fois que la température de fusion est atteinte
	Avantages	- ne nécessite pas de système de récupération de particules - large gamme de températures
	Inconvénients	- la température de fusion peut être atteinte au cours d'un rebond avant que la particule n'ait impacté sur la plaque (source d'erreur)
<b>Peintures thermiques</b>	Principe	substance changeant de couleur quand elle atteint une certaine température avec conservation de cette couleur même après refroidissement
	Avantages	- grand choix de températures de transition disponibles dans une gamme allant jusqu'à plus de 1000°C
	Inconvénients	- temps de réponse pouvant être long (plusieurs minutes) - température de changement susceptible de varier avec le temps d'exposition - peinture devient pâteuse avant d'atteindre sa température de transition (adhérence sur la plaque d'impact)

**Tableau II.5b.** Méthodes de mesure de la température de particules d'après Adam (1991) (suite).

Un bilan de chaleur et de matière sur une particule, couplé aux équations de mouvement, va permettre, par le biais du modèle développé en maquette froide, d'avoir accès au taux de conversion et à la température de cette particule en tout point de la trajectoire. La comparaison théorie/expérience ne pourra se faire que sur la base des taux de conversion sous réserve de trouver une méthode pour les mesurer.

### **II.2.2. RECHERCHE DE LA REACTION MODELE**

Cette réaction doit satisfaire aux critères suivants:

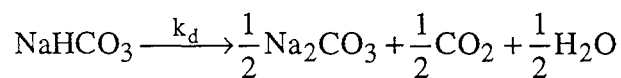
- (a) réaction type décomposition thermique:  
solide A  $\rightarrow$  solide B + gaz
- (b) facteur pré exponentiel  $k_0$  et énergie d'activation  $E_a$  connus
- (c) temps caractéristique de réaction chimique ( $=1/k_d$ ,  $k_d$  étant la constante de réaction)  $< 1$  s
- (d) température de décomposition inférieure à 750 K

(e) séparation facile et analyse quantitative des solides A et B

Il est en plus souhaitable que le gaz produit soit de moindre toxicité, que les solides ne fondent pas et que le solide A soit sous forme de poudre et de forme sphérique.

La recherche d'une réaction remplissant ces critères a donné lieu à une revue bibliographique que l'on peut trouver en annexe 1.

La réaction qui a finalement été retenue est la décomposition du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium dont la mise en œuvre a déjà donné lieu à de nombreux travaux [Hu et al. (1986), Subramanian et al. (1972), Van Dooren et Muller (1983), Guarini et al.(1973), Lédé et al.(1992)]:



et dont les valeurs cinétiques et thermodynamiques correspondantes sont connues avec une assez bonne précision. Les valeurs retenues sont celles de Hu et al. (1986):

$$k_d = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad \begin{cases} k_0 = 1,43 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \\ E_a = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

L'enthalpie de réaction a pour valeur:  $\Delta H (298 \text{ K}) = 1,6 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Cette réaction est du type: solide 1  $\longrightarrow$  solide 2 + gaz et est d'ordre 1 par rapport à  $\text{NaHCO}_3$ .

Le but des expériences du paragraphe suivant est de mesurer le taux de conversion de la réaction modèle en fonction de la distance r au point d'arrêt du jet.

## II.3 MESURE DU TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION MODELE

### II.3.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Cette méthode a été développée par P.Adam (1991).

Son principe en est le suivant: des particules de  $\text{NaHCO}_3$  préalablement tamisées et de répartition granulométrique connue (effectuée par granulométrie laser dans de l'éthanol 96% comme solvant) sont projetées par un jet d'air sur la plaque chaude. A une distance r variable du point d'arrêt du jet est disposé un bac rempli d'eau froide dans lequel les

particules tombent et subissent une trempe. Le bac comporte deux caches centrés sur le point d'arrêt virtuel du jet de telle manière que les particules piégées aient toutes franchi des distances  $r$  comparables. Le contenu du bac est alors analysé par titrimétrie à HCl permettant de calculer le taux de conversion  $X_{exp}$ . Afin d'obtenir la courbe  $X_{exp}$  en fonction de  $r$ , l'opération est répétée pour plusieurs distances buse-bord de plaque. La figure II.10 représente schématiquement le montage expérimental.

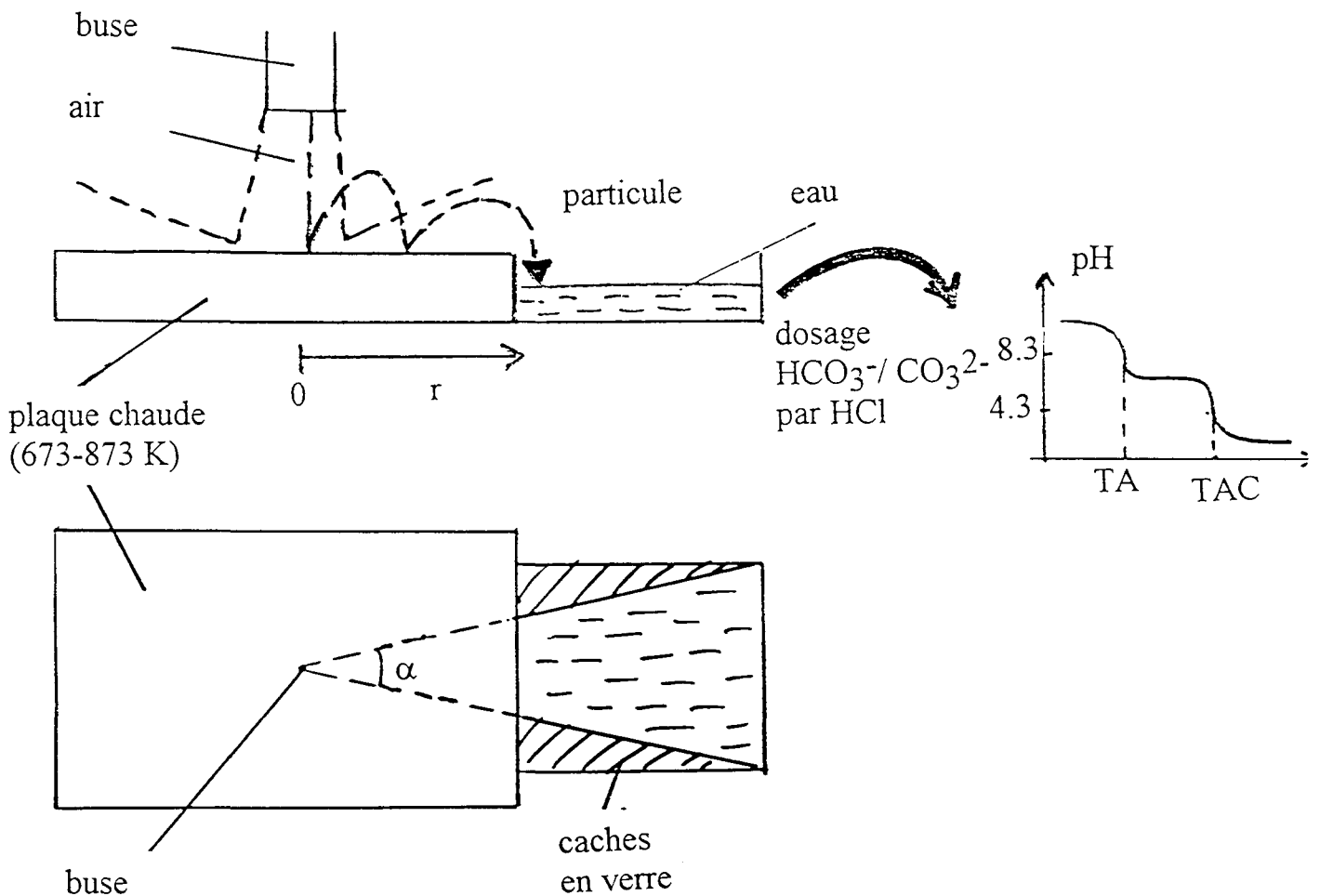


Figure II.10. Représentation schématique du montage expérimental.

### II.3.2.MISE AU POINT DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Cette partie va être consacrée à la description plus détaillée des différents éléments du montage décrit sur la figure II.10 à savoir la plaque chauffante régulée, le bac de récupération et le système automatique de dosage.

#### II.3.2.1. Plaque chauffante

La plaque chaude sur laquelle sont projetées les particules a été construite de façon à ce que:

- (a) la température soit homogène sur toute la surface
- (b) les effets de bord soient négligeables
- (c) la température atteinte soit suffisamment élevée pour assurer une bonne conversion des particules.

Ces contraintes ont conduit à la construction d'une plaque en nickel rectangulaire de 280 x 200 (mm) dans laquelle des éléments chauffants Thermocoax d'une puissance totale de plus de 6000 W ont été insérés. Le nickel a été choisi en raison de sa bonne conductivité thermique, de sa bonne tenue mécanique et de sa bonne résistance à la corrosion à haute température. Deux éléments chauffants de diamètre 2 mm ont été insérés dans des gorges creusées dans la partie supérieure de la plaque. Ils sont couplés à des régulateurs de température (Ero Electronic et Eurotherm) permettant de maintenir la plaque à une température de consigne. Cette température est mesurée par l'intermédiaire de thermocouples situés à un millimètre sous la surface de la plaque et disposés tout le long de la plaque. Un troisième élément chauffant inséré dans la partie inférieure de la plaque permet d'augmenter la puissance totale fournie lorsque l'on monte à de hautes températures (873 K et plus). Cette puissance est aussi réglée par un alternostat.

Les schémas de la plaque et du système d'alimentation électrique sont reproduits en annexe 2.

#### II.3.2.2. Bac de récupération

Le bac de récupération en aluminium (150x150x5 mm), est rempli d'eau distillée: les particules en transit, qui ne se sont donc pas arrêtées entre O et r (distance au point d'arrêt) subissent une trempe. On considère que la réaction est alors stoppée. Le problème de ce montage réside dans la symétrie cylindrique imposée par la buse. La plaque étant rectangulaire on est obligé d'introduire un angle de récupération  $\alpha$ ,

d'assimiler la périphérie du secteur angulaire délimité par cet angle au bord de la plaque et d'introduire des caches en verre permettant de récupérer les particules qui auront franchi des distances  $r$  comparables. Pour chaque valeur de  $r$  l'angle  $\alpha$  a une valeur bien déterminée. Ces valeurs sont regroupées en annexe 3.

Le schéma de la plaque et du bac associé est reproduit sur la figure II.11.

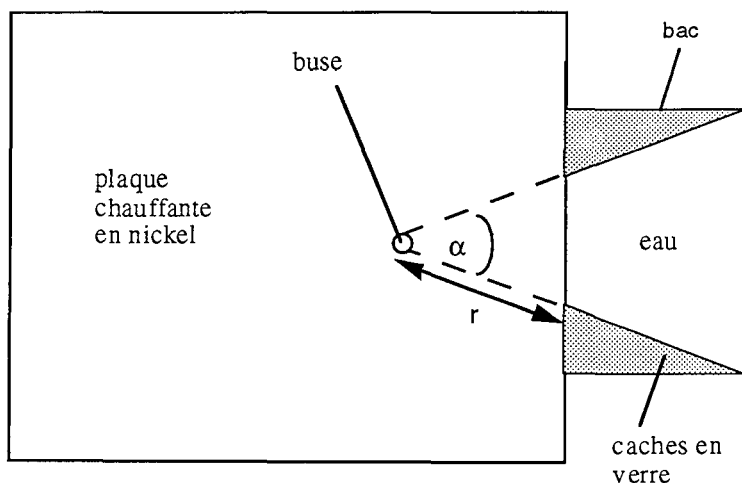
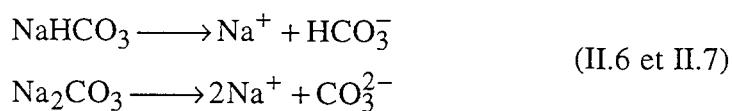


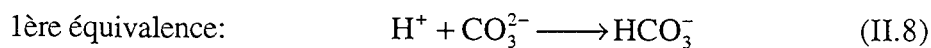
Figure II.11. Schéma du bac et de la plaque chauffante. Vue de dessus.

### II.3.2.3. Dosage

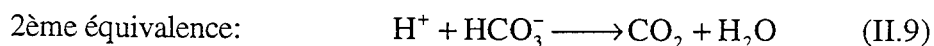
Lorsque les particules converties ou non arrivent dans l'eau du bac, elles se dissolvent suivant:



Il est alors possible de doser quantitativement les deux ions par titrimétrie HCl:



Volume d'acide versé: TA



Volume d'acide versé: TAC

On définit un taux de conversion local  $X_{\text{bac}}$  caractérisant le degré de conversion des particules dans le bac:

$$X_{\text{bac}} = \frac{\text{masse de NaHCO}_3 \text{ convertie en Na}_2\text{CO}_3 \text{ présente dans le bac}}{\text{masse totale de NaHCO}_3 \text{ arrivant dans le bac}}$$

Le fait de doser en premier lieu les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  a pour conséquence, d'après l'équation (II.8), d'introduire dans la solution des ions  $\text{HCO}_3^-$ . Lors du dosage de  $\text{HCO}_3^-$  sont comptabilisés les  $\text{HCO}_3^-$  présents dans la solution provenant de la trempe des particules et ceux apparus lors du dosage. La concentration de  $\text{HCO}_3^-$  dans la solution n'est pas proportionnelle à TAC mais à TAC-2TA. La concentration de  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la solution est, elle, proportionnelle à TA.

La masse totale de  $\text{NaHCO}_3$  arrivant dans le bac est égale à la somme de la masse de  $\text{NaHCO}_3$  non converti ( $=[\text{HCl}] \cdot (\text{TAC} - 2\text{TA}) \cdot M_{\text{NaHCO}_3}$ ) et de la masse de  $\text{NaHCO}_3$  converti en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $=2[\text{HCl}] \cdot \text{TA} \cdot M_{\text{NaHCO}_3}$ ).

On en déduit l'expression de  $X_{\text{bac}}$  en fonction de TA et de TAC:

$$\boxed{X_{\text{bac}} = \frac{2 \text{ TA}}{\text{TAC}}} \quad (\text{II.10})$$

$X_{\text{bac}}$  n'est pas le taux de conversion de la réaction. Il est en effet rapporté à la masse de poudre atteignant le bac de récupération et non pas à la masse de poudre initialement projetée dans le jet gazeux: ce n'est pas une grandeur évolutive de la réaction. Ce taux "local" va néanmoins permettre d'étalonner le dispositif de titration.

Les dosages se font par un titrateur à microprocesseur Tacussel TT-Processus 2 connecté à une burette électronique EBX3. Cette burette est munie d'une seringue en verre de capacité 20 ml permettant de délivrer, par l'intermédiaire d'un moteur pas à pas commandé par le titrateur, les quantités d'acide nécessaires au dosage. Cet ensemble permet de résoudre des problèmes de dosage variés: titrages complexométriques ou redox, titrages acide-base en milieu aqueux ou en présence de solvants organiques fortement résistants, titrages avec électrodes sélectives, titrages selon la méthode de Karl Fischer,...

Le pH est contrôlé au moyen d'une électrode en verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl. Cette électrode fonctionne dans un domaine de pH variant de 2 à 12. L'étalonnage du pH est réalisé à l'aide de solutions tampon Schott-Geräte (pH=4; 7 et 10 à 25°C) prêtes à l'emploi.

L'addition du réactif (ici, HCl) peut se faire soit de façon continue soit de façon incrémentale. La méthode continue nécessite de choisir deux vitesses d'addition de réactif



(vitesse maxi et mini). Le titrateur asservit alors automatiquement la vitesse d'addition du réactif à la pente de la courbe de titrage entre les deux valeurs choisies par l'opérateur. Le mode d'addition incrémentale permet d'adapter la vitesse d'ajout du réactif titrant aux cinétiques de réactions très lentes ou aux réactions en milieu hétérogène par exemple. L'addition de l'incrément se fait après une temporisation minimum de deux secondes si la stabilité du système électrodes/solution satisfait à un critère (en  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ) choisi par l'opérateur. Une temporisation maximum permet de continuer le titrage même si au bout de ce temps le critère de stabilité n'est pas satisfait.

Ces deux modes de titrage ont été comparés sur un exemple consigné en annexe 4. Le choix s'est finalement fixé sur le titrage continu avec une vitesse maximale de 6 (unité arbitraire), les résultats étant suffisamment précis et la titration rapide.

L'étalonnage du titrateur a permis de tester la fiabilité de la méthode de dosage et fait l'objet de l'annexe 5.

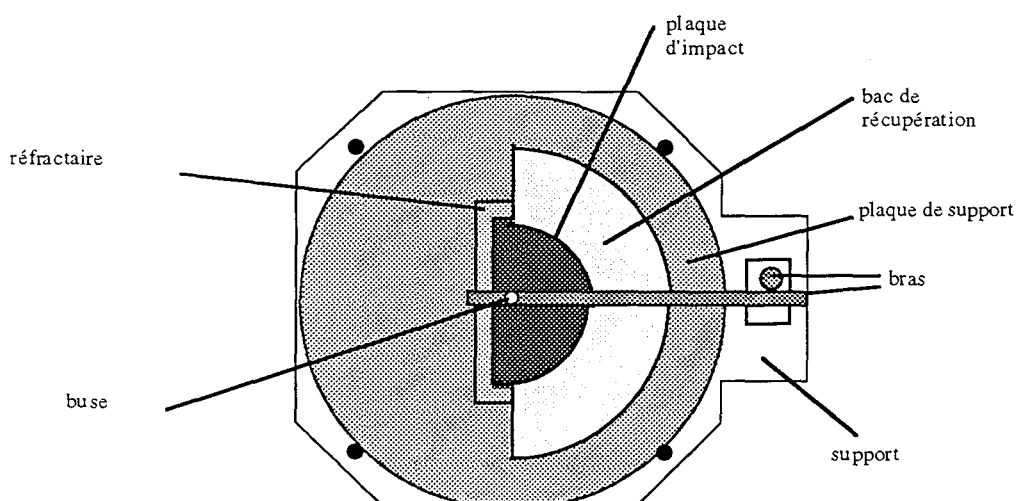
### II.3.3. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La procédure employée est la suivante:

- 1/ les caches sont fixés sur le bac à l'aide de ruban adhésif
- 2/ on remplit le bac d'eau distillée ( $\approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ). On vérifie au préalable que cette eau ne contient ni  $\text{CO}_3^{2-}$  ni  $\text{HCO}_3^-$ .
- 3/ la buse est positionnée à une distance  $r$  du rebord de la plaque chauffante et enveloppée dans du papier d'aluminium pour limiter l'échauffement dû au rayonnement de la plaque.
- 4/ la masse  $m_0$  de poudre est déterminée au moyen d'une balance de précision Sartorius pouvant peser des masses au dixième de milligramme près. Les masses de poudre projetées sont de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ .
- 5/ la température de la plaque est amenée à une température de consigne préalablement fixée, par le biais des résistances chauffantes.
- 6/ Lorsque cette température de consigne est atteinte on établit le jet d'air, on positionne le bac de récupération contre la plaque chaude et simultanément on projette la poudre
- 5/ après la projection le bac est immédiatement éloigné de la plaque chauffante afin que l'eau ne s'échauffe pas et que la réaction de décomposition ne continue pas dans le bac
- 6/ les caches sont enlevés avec précaution, la solution du bac est récupérée dans un bêcher et dosée (détermination de TA et TAC).

Si la masse de poudre récupérée dans le bac s'avère insuffisante il faut alors procéder à plusieurs projections de poudre. K. Künzig (1995) a vérifié que la masse initiale de poudre projetée ainsi que le nombre de projections faites n'a pas d'influence sur le taux de conversion.

Il peut paraître curieux de mettre en œuvre cette réaction modèle sur un montage expérimental différent de celui utilisé pour la détermination des pertes (plaque chauffée dans le four à moufle). Le montage pour les pertes est en fait postérieur au montage plaque régulée et a été conçu dans le cadre de la mise en oeuvre d'un plan d'expériences ne mettant en jeu que les valeurs minimales et maximales du paramètre  $r$ . Il est important de vérifier que les résultats sont bien compatibles entre les deux montages. A cet effet, K. Künzig (1995) a modifié le montage "pertes" (figure II.4) en remplaçant les feuilles d'aluminium qui permettaient de récupérer les particules qui ne s'étaient pas arrêtées sur la plaque d'impact par un bac de récupération rempli d'eau faisant office de trempé pour les particules (figure II.12).



**Figure II.12.** Adaptation du montage servant à mesurer les pertes de matière à la mesure de taux de conversion (bac de récupération).

Deux bacs de récupération en aluminium s'adaptant à deux réfractaires de rayon  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $12 \cdot 10^{-2}$  m ont été construits afin de mesurer le taux de conversion de particules projetées sur la plaque chaude.

Une mesure de  $X_{\text{bac}}$  a été réalisée sur chacun de deux montages dans les mêmes conditions opératoires:  $T_p=873$  K,  $V_0=20$  m/s,  $D=3 \cdot 10^{-3}$  m,  $H=3 \cdot 10^{-2}$  m à des distances du point d'arrêt du jet identiques.

On a obtenu pour le montage avec plaque régulée un  $X_{bac}$  d'environ 0,15 et pour le montage avec four un taux de l'ordre de 0,10.

La différence entre les deux résultats vient vraisemblablement de la différence dans la manière de chauffer la plaque. Dans le cas de la plaque régulée le chauffage lent de la plaque (environ 30 minutes pour passer de 293 à 873 K) a progressivement chauffé l'air environnant. Le jet gazeux est donc introduit sur une plaque chaude et dans un milieu environnant chauffé: il peut donc y avoir incorporation de gaz extérieur plus chaud dans le jet d'impact. Dans le cas de la plaque chauffée par le four, le jet gazeux est envoyé sur une plaque chaude et dans un milieu environnant à température ambiante. L'incorporation de l'air environnant n'a pas d'incidence sur le profil de température dans le gaz. La méthode de chauffage risque donc d'avoir une influence sur les profils thermiques dans le jet gazeux: les particules risquent donc de ne pas s'échauffer de la même façon dans les deux cas.

La différence n'est toutefois pas flagrante entre les deux résultats et en première approximation on admettra que les deux montages donnent des résultats équivalents.

On supposera de plus, même si cela n'a pas été vérifié expérimentalement, que les pertes sont du même ordre de grandeur pour les deux montages.

### II.3.4.TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION

Il s'agit de définir une grandeur traduisant l'évolution de la réaction en fonction de la distance par rapport au point d'arrêt. On introduit  $X_c$  défini par:

$$X_c = \frac{\text{masse NaHCO}_3 \text{ ayant réagi entre } 0 \text{ et } r}{\text{masse NaHCO}_3 \text{ initiale projetée}} \quad (\text{taux de conversion cumulé})$$

D'après le paragraphe II.1 une partie de la masse initiale est perdue par convection et ne participe donc pas à la réaction de pyrolyse. Le modèle ne prenant pas en compte les pertes, le taux de conversion théorique qui sera calculé ultérieurement le sera par rapport à la masse de  $\text{NaHCO}_3$  ayant participé à la réaction. Il faut donc, afin de pouvoir effectuer une comparaison, définir le taux de conversion de la réaction par:

$$X_{cum} = \frac{\text{masse NaHCO}_3 \text{ ayant réagi entre } 0 \text{ et } r}{\text{masse NaHCO}_3 \text{ ayant participé à la réaction}}$$

Il s'agit à présent, à l'aide du montage précédemment décrit, de mesurer  $X_{cum}$ . Cette valeur mesurée sera notée  $X_{exp}$ . Cette définition tient compte de la fraction de particules qui se sont arrêtées sur la plaque entre 0 et r et que l'on suppose totalement converties en  $Na_2CO_3$ . Expérimentalement on n'a pas accès à cette fraction déposée sur la plaque. Un bilan de matière sur le bicarbonate de sodium s'impose (figure II.13).

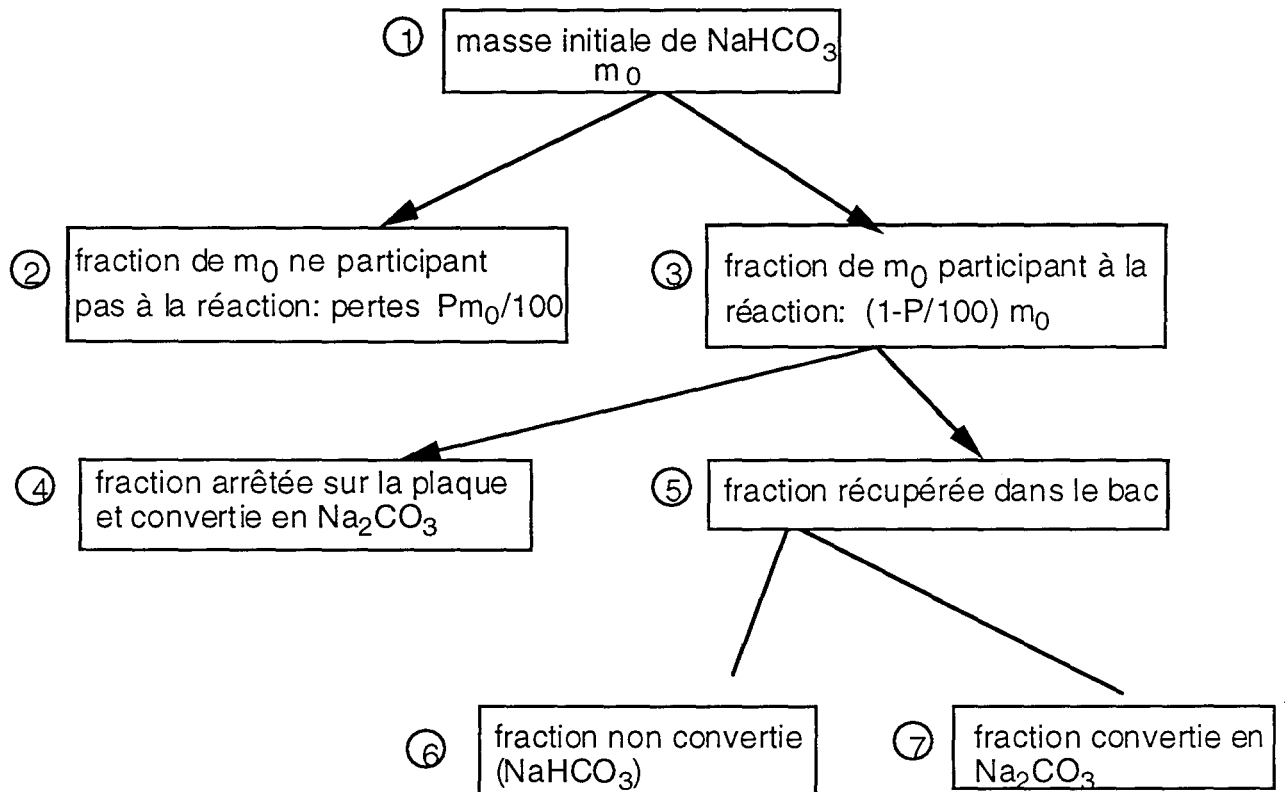


Figure II.13. Devenir du bicarbonate de sodium lors d'une projection de poudre.

Le taux de conversion de la réaction, compte tenu de ce bilan, a pour expression:

$$X_{exp} = \frac{\text{fraction 4} + \text{fraction 7}}{\text{fraction 3}} \quad (\text{II.11})$$

Les numéros des fractions correspondent aux numéros indiqués sur la figure II.13

- calcul de la fraction 7

La masse de  $Na_2CO_3$  récupérée dans le bac est égale à (équation de dosage):

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = [\text{HCl}] \cdot \text{TA} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (\text{II.12})$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, la masse correspondante de  $\text{NaHCO}_3$  ayant réagi (fraction 7) est égale à:

$$m_{\text{NaHCO}_3, \text{ converti, bac}} = 2 [\text{HCl}] \cdot \text{TA} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \quad (\text{II.13})$$

- calcul de la fraction 4

La masse de  $\text{NaHCO}_3$  récupérée dans le bac est égale à (équation de dosage):

$$m_{\text{NaHCO}_3, \text{ non converti, bac}} = [\text{HCl}] \cdot (\text{TAC} - 2\text{TA}) \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \quad (\text{II.14})$$

La masse totale équivalente de  $\text{NaHCO}_3$  récupérée dans le bac est donc:

$$m_{\text{NaHCO}_3, \text{ bac}} = m_{\text{NaHCO}_3, \text{ non converti, bac}} + m_{\text{NaHCO}_3, \text{ converti, bac}} \quad (\text{II.15})$$

$$m_{\text{NaHCO}_3, \text{ bac}} = [\text{HCl}] \cdot \text{TAC} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \quad (\text{II.16})$$

La masse de  $\text{NaHCO}_3$  déposée sur la plaque, compte tenu de la portion de couronne délimitée par l'angle  $\alpha$ , s'exprime par:

$$\text{fraction 4} \equiv \left(1 - \frac{P}{100}\right) m_0 - \frac{2\pi}{\alpha} \cdot [\text{HCl}] \cdot \text{TAC} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \quad (\text{II.17})$$

On obtient:

$$X_{\text{exp}} = \frac{\left(\left(1 - \frac{P}{100}\right) m_0 - \frac{2\pi}{\alpha} [\text{HCl}] \cdot \text{TAC} \cdot M_{\text{NaHCO}_3}\right) + \left(\frac{2\pi}{\alpha} 2[\text{HCl}] \cdot \text{TA} \cdot M_{\text{NaHCO}_3}\right)}{\left(1 - \frac{P}{100}\right) m_0} \quad (\text{II.18})$$

soit finalement:

$$X_{\text{exp}} = 1 - \frac{2\pi}{\alpha \left(1 - \frac{P}{100}\right) m_0} [\text{HCl}] \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \cdot (\text{TAC} - 2\text{TA}) \quad (\text{II.19})$$

Le taux de conversion, tel qu'il a été défini, doit théoriquement être indépendant des pertes puisqu'il est rapporté à la masse de  $\text{NaHCO}_3$  participant effectivement à la réaction.  $P$  figure néanmoins dans l'expression de  $X_{\text{exp}}$ . Ceci implique que les volumes d'équivalence TAC et TA dépendent aussi des pertes  $P$  et de telle façon que le rapport  $(\text{TAC}-2\text{TA})/(1-P/100)m_0$  soit, lui, indépendant des pertes. Cette dépendance de TA et TAC avec  $P$  n'étant pas connue, la détermination du taux de conversion nécessite l'estimation de  $P$ . L'étude des pertes effectuée en début de chapitre mettait en oeuvre des particules inertes. Il s'agit de vérifier à présent si le fait d'avoir des particules réactives est important.

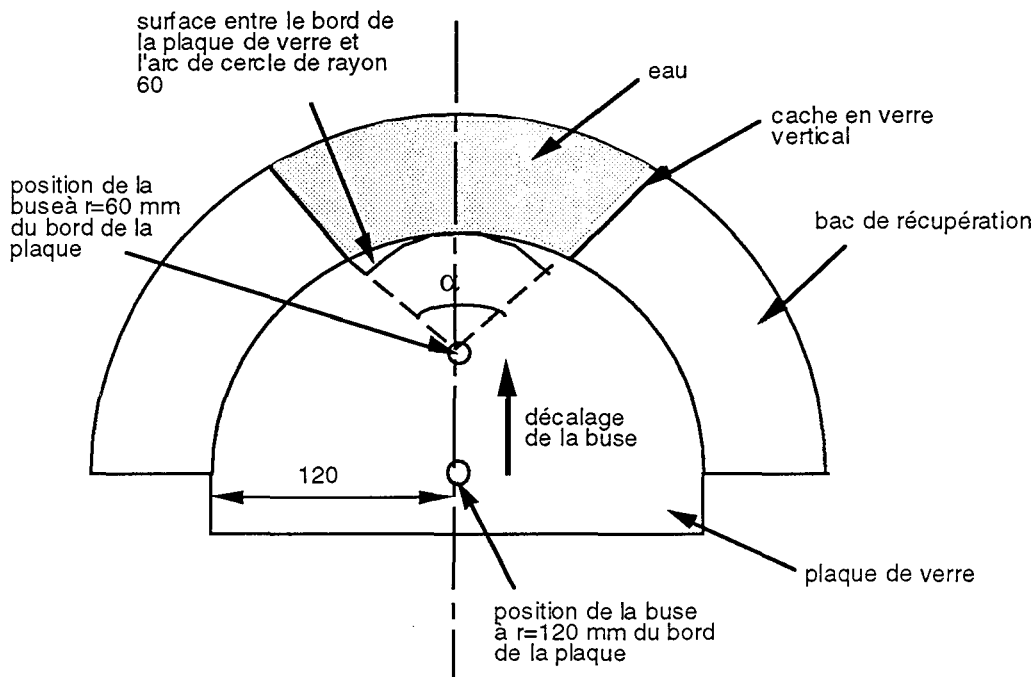
### II.3.5 PERTES AVEC REACTION CHIMIQUE

Les pertes peuvent être déterminées à partir du bilan de matière et de la relation (II.17). La fraction 4 représente la masse de  $\text{NaHCO}_3$  déposée sur la plaque ( $m_{\text{pl}}$ ) et convertie en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Après résolution de l'équation on aboutit à:

$$P = 100 \left\{ 1 - \frac{2\pi}{\alpha m_0} \left( m_{\text{pl}} 2 \frac{M_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} + [\text{HCl}] \text{TAC} M_{\text{NaHCO}_3} \right) \right\} \quad (\text{II.20})$$

Une série d'expériences a été réalisée (Künzig, 1995) à partir du montage de la figure II.12. Elle a consisté, pour différentes conditions opératoires, à déterminer la valeur du TAC et à peser la masse de poudre déposée sur la plaque ( $m_{\text{pl}}$ ). Ces expériences sont assez longues à réaliser: il faut en effet attendre que la plaque soit refroidie pour récupérer les particules déposées à l'aide d'un papier collant et les peser.

Le problème est que l'on ne dispose en fait que de trois plaques de verre circulaires sur réfractaire. On a alors essayé d'effectuer à partir de ces trois plaques des mesures à des rayons  $r$  intermédiaires en décalant la buse le long de l'axe de symétrie de la plaque comme l'indique la figure II.14.



**Figure II.14.** Décalage de la buse et introduction d'un angle de récupération de façon à faire un essai à un rayon de 60 mm à partir de la plaque de rayon 120 mm. Les cotes sur la figure sont en millimètres.

Afin que l'on puisse confondre le bord de la plaque d'impact et le cercle de rayon  $r$  la récupération des particules dans le bac doit alors se faire sous un angle  $\alpha$ .

La surface entre le bord du bac de récupération et l'arc de cercle de rayon  $r$  est alors négligeable par rapport à la surface de la plaque sur laquelle la poudre est projetée. Le calcul de cet écart de surface se trouve en annexe 6.

Deux caches en verres verticaux ont été introduits dans le bac de récupération afin de ne récupérer les particules que sous l'angle  $\alpha$ . Les pertes sont calculées par la relation (II.20). Les expériences effectuées avec les conditions opératoires correspondantes, la valeur des pertes et le nombre adimensionnel  $Ra/St_0^2$  associé sont rapportées dans le tableau II.6.  $H$  a été gardée égale à  $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , les particules de  $\text{NaHCO}_3$  employées ont un diamètre moyen de  $42 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ . La courbe granulométrique de cette poudre se trouve en annexe 7. La température de plaque est égale à 873 K, le gaz employé est l'air.

Conditions expérimentales				
$V_0$ (m/s)	$D$ ( $\times 10^3$ m)	$r$ ( $\times 10^2$ m)	Pertes $P$	$Ra/St_0^2$
24,7	1,5	3	0,22	36
24,7	1,5	4	0,25	86
24,7	1,5	5	0,21	168
24,7	1,5	7	0,28	461
24,7	1,5	8	0,38	688
20,1	3	4	0,27	519
20,1	3	5	0,29	1014
20,1	3	7	0,29	2783
20,1	3	8	0,29	4154
20,1	3	9	0,33	5914
40	3	7	0,29	703
40	3	8	0,30	1049
40	3	9	0,30	1493
20,3	4,5	5	0,25	2237
20,3	4,5	7	0,24	6138
20,3	4,5	8	0,24	9163
20,3	4,5	9	0,24	13046
20,3	4,5	10	0,24	17896

**Tableau II.6** Pertes en présence de réaction chimique pour différentes conditions opératoires. Nombre  $Ra/St_0^2$  correspondants.

La figure II.15 visualise les variations de  $P$  en fonction de  $Ra/St_0^2$  ainsi que les points expérimentaux obtenus lors de l'étude sans réaction chimique (pertes en maquette tiède, § II.1).



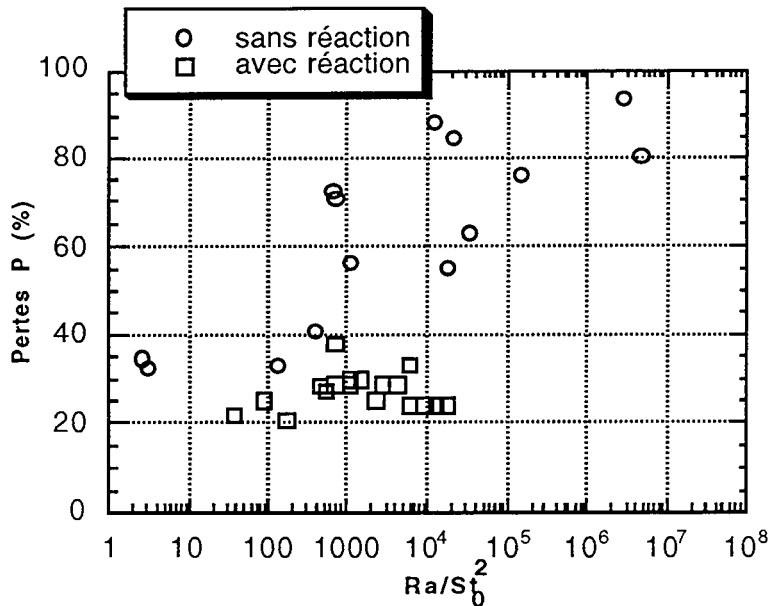


Figure II.15. Pertes en fonction de  $Ra/St_0^2$  avec et sans réaction chimique.

On constate que les pertes avec réaction chimique sont à peu près constantes, de l'ordre de 25%. Les conditions expérimentales sont toutefois telles que le nombre  $Ra/St_0^2$  ne varie pas dans un domaine très large. Pour les valeurs de  $Ra/St_0^2$  inférieures à 1000 les pertes relatives aux expériences avec réaction chimique sont du même ordre de grandeur que les pertes associées aux expériences sans réaction ce qui incite à penser que la réaction chimique n'a guère d'influence sur les pertes. Ceci peut s'expliquer par le fait que la décomposition du bicarbonate de sodium se fait à diamètre constant: le nombre  $Ra/St_0^2$  n'est donc pas modifié par la réaction. En revanche pour des valeurs de  $Ra/St_0^2$  supérieures à 1000 les pertes avec réaction chimique sont nettement inférieures à celles sans réaction chimique. Aucune explication pour ce phénomène n'a pour l'instant été trouvée.

Dans le cas d'une réaction se faisant à volume de particule variable les pertes risquent d'être plus importantes. En effet du fait de leur diminution de volume certaines particules risquent de se retrouver dans la catégorie des fines particules participant aux pertes.

Ces résultats confirment le fait qu'il est encore difficile de prédire quantitativement les pertes. Utiliser dans l'expression de  $X_{exp}$  des pertes  $P$  calculées à partir de la corrélation (II.4) pourrait conduire à de fortes incertitudes sur le bilan de matière relatif au

bicarbonate de sodium. C'est pourquoi on se contentera pour l'estimation des pertes des résultats expérimentaux dont on dispose.

Les mesures réalisées avec  $\text{NaHCO}_3$  ont montré qu'à 293 K les pertes étaient de l'ordre de 10% (Unterberger,1995), à 873 K de l'ordre de 25% (Künzig,1995) et qu'elles dépendaient peu du rayon r. On supposera, par interpolation linéaire, P égal à 20% à 673 K, 22% à 773 K et 25% à 873 K.

L'estimation des pertes P ayant été faite pour différentes températures de plaque il s'agit maintenant de déterminer au moyen de campagnes d'expériences les taux de conversion expérimentaux  $X_{\text{exp}}$  à partir de la relation (II.19).

### II.3.6 EXPERIENCES ET RESULTATS

Des campagnes de mesures ont été effectuées pour avoir  $X_{\text{exp}}$  en fonction de la distance au point d'arrêt r pour trois températures de plaque différentes: 673, 773 et 873 K.

Le gaz utilisé pour le jet est l'air. Les paramètres opératoires ont été pris égaux à leur valeur standard c'est-à-dire:  $V_0=20$  m/s  $D=3.10^{-3}$  m et  $H=3.10^{-2}$  m.

La répartition granulométrique des particules de  $\text{NaHCO}_3$ , déterminée par granulométrie laser, se trouve en annexe 7.

D'après la relation (II.19) pour avoir accès à  $X_{\text{exp}}$  il suffit de connaître:

- l'angle de récupération  $\alpha$
- la masse de  $\text{NaHCO}_3$  projetée  $m_0$
- la concentration de HCl
- les volumes à l'équivalence TA et TAC
- les pertes P

Le tableau II.7 reproduit les résultats obtenus à 773 K. Les résultats relatifs aux températures de 673 et 873 K se trouvent en annexe 8.

La figure II.16 représente les  $X_{\text{exp}}$  obtenus en fonction de la distance au point d'arrêt du jet r pour les trois températures de plaque étudiées: 673, 773 et 873K.

On peut remarquer que:

- (a) le taux de conversion  $X_{\text{exp}}$  augmente lorsque r croît
- (b) il augmente aussi lorsque la température de plaque augmente
- (b) le taux maximal que l'on peut mesurer est de l'ordre de 70%
- (c) au rayon  $r=2.10^{-2}$  m  $X_{\text{exp}}$  est négatif pour toutes les températures

r (x10 <sup>2</sup> m)	m0 (x10 <sup>3</sup> kg)	TA (x10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	TAC (x10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	X <sub>bac</sub>	[HCl] (mol/l)	a (rad)	X <sub>exp</sub>
2	0,1194	0,280	10,485	0,053	0,0268	1,17	-0,288
	0,1113	0,199	9,508	0,042	0,0268		-0,269
	0,1010	0,207	8,514	0,049	0,0268		-0,243
3	0,1110	0,209	7,861	0,053	0,0268	1,21	-0,005
	0,1104	0,240	9,151	0,052	0,0268		-0,177
	0,1168	0,250	9,238	0,054	0,0268		-0,121
4	0,1219	0,289	7,418	0,078	0,0261	0,93	-0,066
	0,1133	0,243	6,459	0,075	0,0261		-0,001
	0,1145	0,208	6,421	0,065	0,0261		0,004
5	0,1159	0,347	6,559	0,106	0,0261	1,00	0,106
	0,1276	0,399	7,306	0,109	0,0261		0,100
	0,1282	0,369	7,330	0,101	0,0261		0,092
6	0,1129	0,267	5,170	0,113	0,0268	0,82	0,092
	0,1212	0,389	5,619	0,138	0,0268		0,117
7	0,1207	0,254	3,108	0,163	0,0261	0,55	0,308
	0,1210	0,201	2,707	0,149	0,0261		0,388
8	0,1237	0,296	3,301	0,179	0,0268	0,69	0,424
	0,1210	0,246	3,175	0,155	0,0268		0,417
	0,1222	0,244	3,034	0,161	0,0268		0,452
9	0,3905	0,261	3,926	0,133	0,0261	0,61	0,748
	0,3770	0,328	3,956	0,166	0,0261		0,747

Tableau II.7 Détermination du taux de conversion X<sub>exp</sub> en fonction du rayon r à une température de plaque égale à 773K.

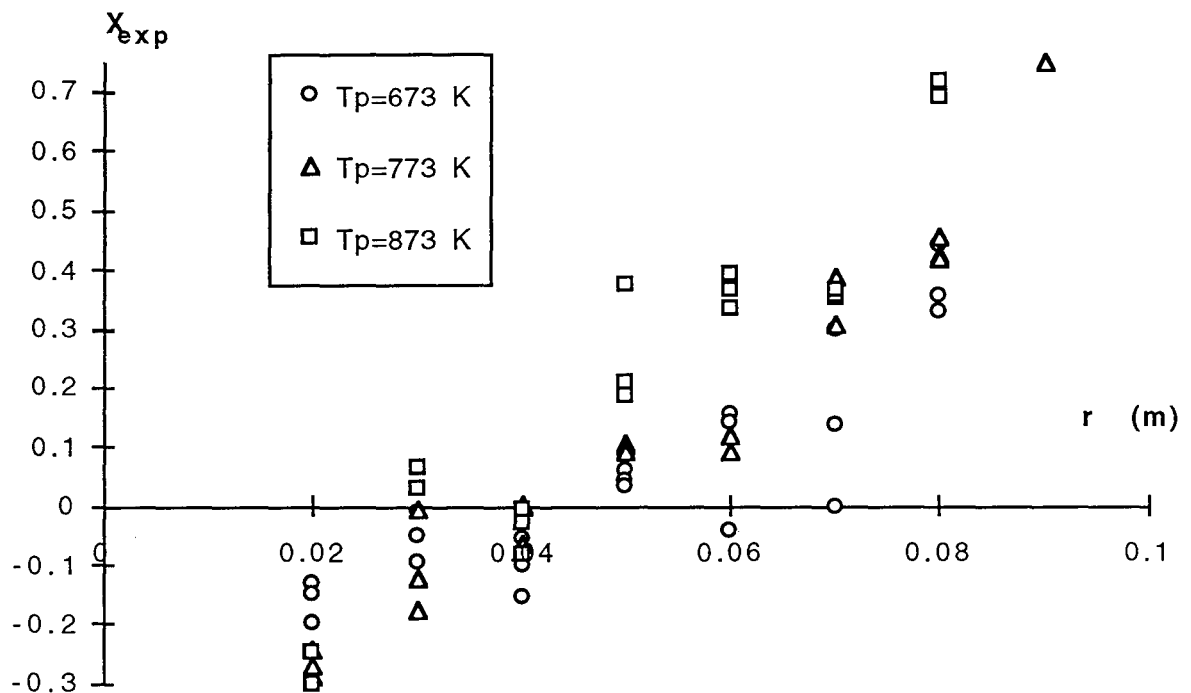


Figure II.16.  $X_{exp}$  en fonction de  $r$  pour  $T_p=673, 773$  et  $873$ K. Chaque signe représente une expérience

Ces variations de  $X_{exp}$  en fonction de  $r$  et de  $T_p$  prouvent la faisabilité expérimentale de la méthode. Toutefois, pour des rayons  $r$  supérieurs à  $8 \cdot 10^{-2}$  m la masse de poudre récupérée dans le bac devient faible, voire négligeable par rapport à la masse de poudre déposée sur la plaque et convertie (le rapport des deux masses peut dépasser 100).

Des mesures de dimensions des couronnes de dépôt ont montré (Adam, 1991) que dans les conditions opératoires standard, à  $r=2 \cdot 10^{-2}$  m, les particules ne sont pas encore arrêtées sur la plaque. Le bilan de matière se réduit alors dans ce cas aux pertes et aux particules qui subissent une trempe dans le bac. Si on suppose qu'à ce rayon les particules tombant dans le bac ne sont pas encore converties on devrait aboutir à  $X_{exp}=0$ . Ce n'est pas le cas puisqu'à ce rayon toutes les valeurs de  $X_{exp}$  sont négatives. L'écart pourrait être dû à l'estimation des pertes  $P$ . Aucune mesure de pertes n'a été faite à ce rayon et il est de plus tout à fait possible que les courants de convection naturelle soient fortement perturbés par le jet d'impact s'écoulant en sens contraire. Plus  $r$  est grand plus l'influence d'une mauvaise estimation des pertes est faible sur  $X_{exp}$ : la masse de poudre déposée sur la plaque et supposée totalement convertie est en effet de plus en plus grande et représente un poids de plus en plus grand dans l'expression de  $X_{exp}$ .

Le calcul des incertitudes expérimentales  $\Delta X_{\text{exp}}$  est détaillé dans l'annexe 8. Y figurent aussi les tableaux donnant les valeurs de  $\Delta X_{\text{exp}}$  pour les expériences effectuées à 673, 773 et 873 K.

Les figures II.17, II.18 et II.19 représentent les  $X_{\text{exp}}$  moyens associés à chaque rayon  $r$  ainsi que les incertitudes  $\Delta X_{\text{exp}}$  pour les températures de 673, 773 et 873 K respectivement. Ces incertitudes sont visualisées sous forme de segments verticaux. Le haut de ces segments correspond à la valeur maximale de  $X_{\text{exp}} + \Delta X_{\text{exp}}$  pour  $r$  donné, le bas correspond à la valeur minimale de  $X_{\text{exp}} - \Delta X_{\text{exp}}$ .

Ces figures confirment, par le biais des  $X_{\text{exp}}$  moyens, que le taux de conversion de la réaction augmente bien en fonction du rayon. Les incertitudes, relativement élevées, proviennent du fait que  $X_{\text{exp}}$  est déterminé à partir de la mesure de cinq paramètres expérimentaux ( $[\text{HCl}]$ ,  $\alpha$ ,  $m_0$ , TA et TAC) et de l'estimation des pertes P et que l'incertitude  $\Delta X_{\text{exp}}$  a été définie comme la somme des incertitudes liées à ces paramètres expérimentaux (incertitude maximale). On constate de plus que la plus grande incertitude est celle relative au point  $r=2 \cdot 10^{-2}\text{m}$  ce qui confirme que les mesures s'avèrent difficiles.

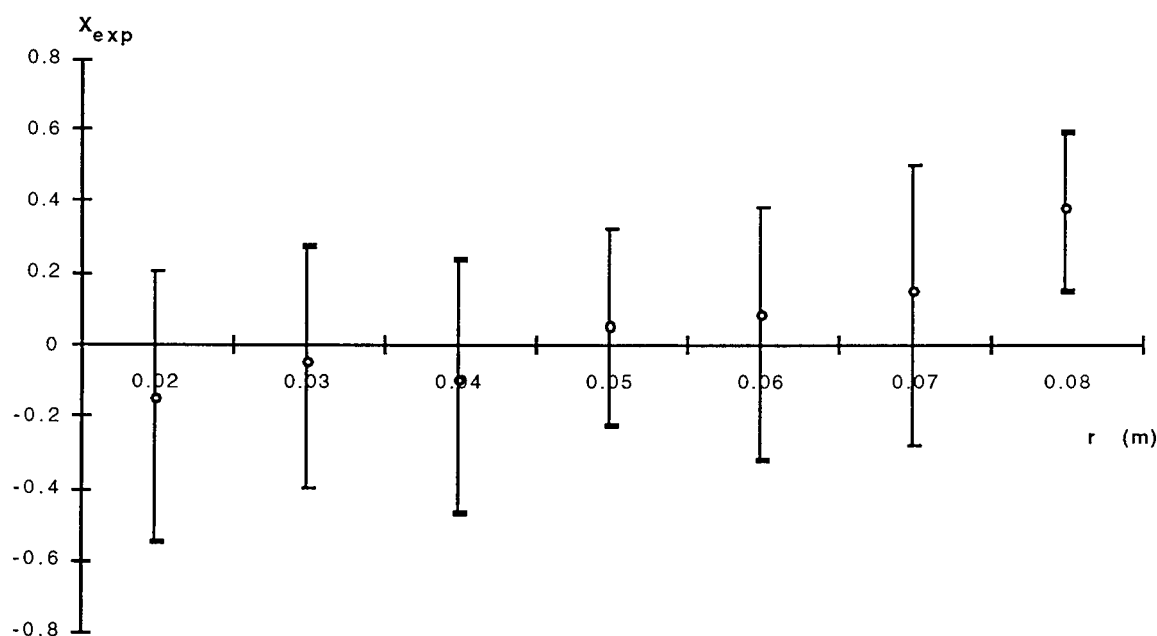


Figure II.17.  $X_{\text{exp}}$  moyen (ronds), valeur maximale de  $X_{\text{exp}} + \Delta X_{\text{exp}}$  (taquet supérieur) et valeur minimale de  $X_{\text{exp}} - \Delta X_{\text{exp}}$  (taquet inférieur) à  $r$  donné.  $T_p=673\text{K}$ .

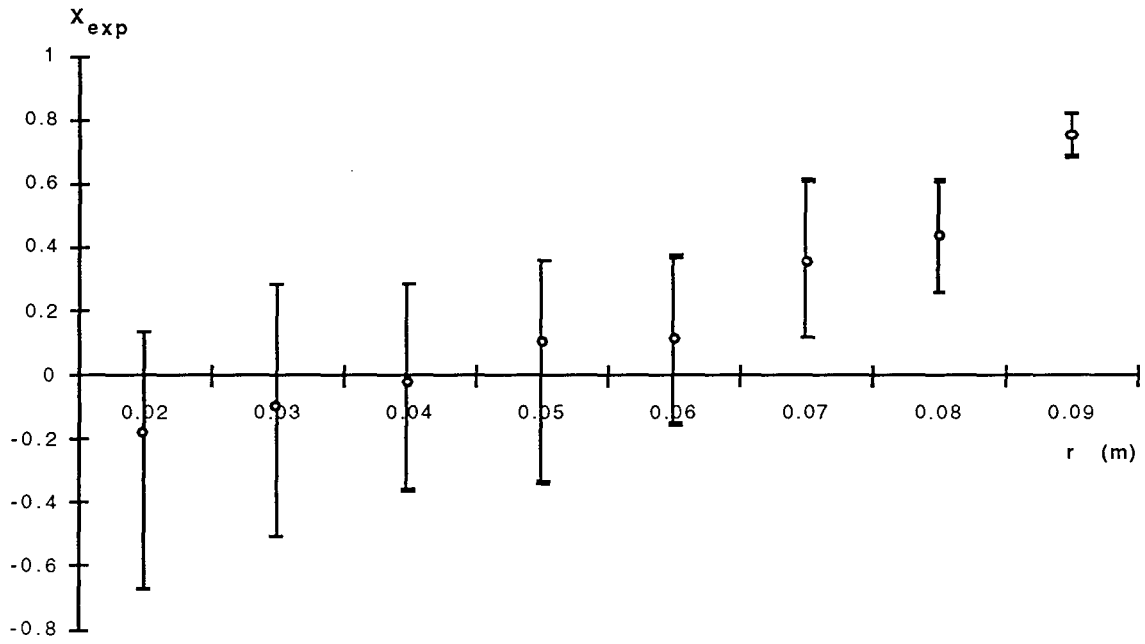


Figure II.18.  $X_{exp}$  moyen (ronds), valeur maximale de  $X_{exp} + \Delta X_{exp}$  (taquet supérieur) et valeur minimale de  $X_{exp} - \Delta X_{exp}$  (taquet inférieur) à  $r$  donné.  $T_p = 773K$ .

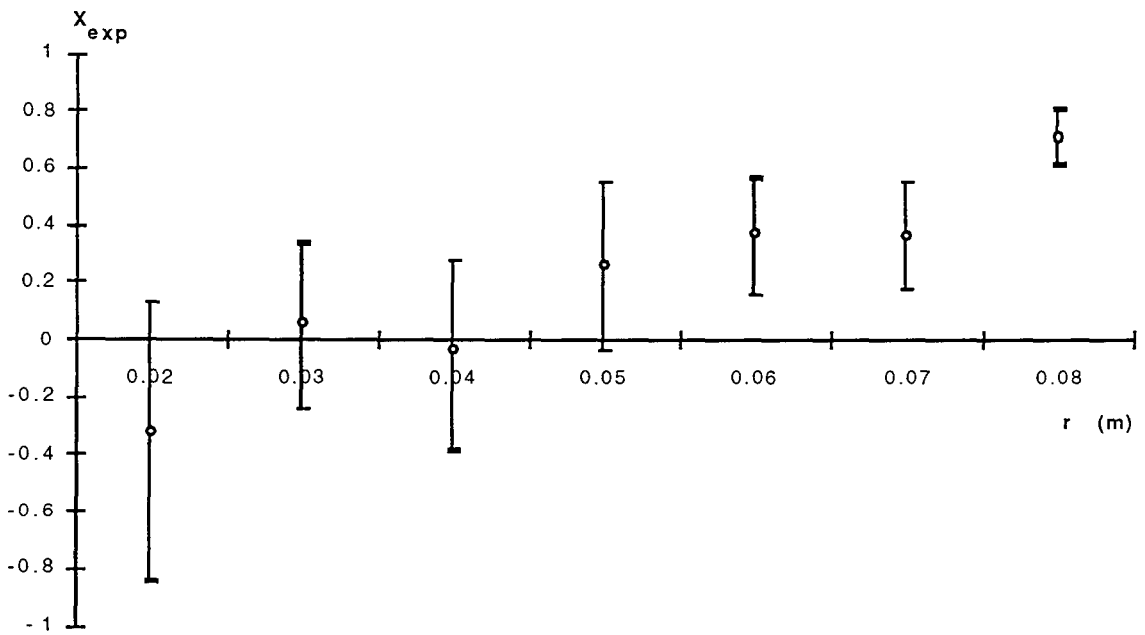


Figure II.19.  $X_{exp}$  moyen (ronds), valeur maximale de  $X_{exp} + \Delta X_{exp}$  (taquet supérieur) et valeur minimale de  $X_{exp} - \Delta X_{exp}$  (taquet inférieur) à  $r$  donné.  $T_p = 873K$ .

Ces campagnes d'expériences ont permis de mesurer le taux de conversion de la réaction modèle. Ce taux de conversion servira de base à la comparaison avec le modèle élaboré en maquette froide et que l'on complétera par des bilans de matière et de chaleur (§ II.4). Dans ces expériences seule l'influence de la température de la plaque a été considérée. On peut toutefois se demander si les conditions opératoires qui ont été choisies ( $V_0=20$  m/s,  $D=3 \cdot 10^{-3}$  m,  $H/D=10, \dots$ ) sont les plus favorables pour la mesure des taux de conversion. K. Künzig (1995) a étudié l'influence d'autres paramètres que la température de plaque sur le taux de conversion.

### II.3.7. LIMITES DU DOMAINE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE $X_{exp}$

#### II.3.7.1 Démarche et résultats

On a cherché à mesurer des taux de conversion  $X_{exp}$  dans une large gamme de conditions opératoires. Dans toutes les expériences le gaz est de l'air comprimé, les particules de  $NaHCO_3$  sont issues du même lot granulométrique. Les paramètres que l'on peut faire varier sont alors les suivants: la vitesse en sortie de buse  $V_0$ , le diamètre  $D$  de la buse, la distance buse-plaque  $H$ , la température de plaque  $T_p$  et la distance au point d'arrêt du jet  $r$ .

Le domaine de variation des différents paramètres, a priori défini, est le suivant (tableau II.8):

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale
$V_0$ (m/s)	20	60
$D$ ( $\times 10^{-3}$ m)	1,5	4,5
$H$ ( $\times 10^{-2}$ m)	1,8	6,0
$T_p$ (K)	673	873
$r$ ( $\times 10^{-2}$ m)	3	12

Tableau II.8. Domaine expérimental pour la mesure de  $X_{exp}$

Ces conditions limites ont été imposées par les dimensions du montage, par la condition de jet turbulent en sortie de buse ( $Re$  voisin de 5000), par la cinétique de la réaction et par le fait que le verre se déforme à haute température ( $T_p > 973$  K).

Les expériences ont été réalisées sur le montage du paragraphe II.3.5 (chauffage de la plaque de verre par le four à moufle, trempe des particules dans le bac de récupération).

La procédure expérimentale est identique à celle décrite au paragraphe II.3.3. Les taux de conversion risquent donc d'être un peu plus faibles que ceux mesurés sur la plaque régulée, la méthode de chauffage étant différente, mais les tendances sont supposées être les mêmes.

L'idée était de réaliser de nouveau un plan d'expériences pour déterminer l'influence relative des différents paramètres. La réalisation expérimentale de ce plan consistait à effectuer un nombre minimal d'expériences correspondant aux valeurs des paramètres situées aux extrémités du domaine. Avec deux niveaux par paramètre (valeurs minimale et maximale) et cinq paramètres cela nécessitait  $2^5=32$  expériences.

Parmi ces 32 expériences seules quatre ont donné un taux de conversion  $X_{bac}$  non nul (mais néanmoins très faible).

On en a conclu que le domaine expérimental était trop large et que la détermination de  $X_{exp}$  ne pouvait se faire que dans des conditions opératoires très spécifiques. Cela tient en partie aux dimensions du montage. Pour certaines combinaisons de paramètres (par exemple  $V_0=60$  m/s et  $D=4,5 \cdot 10^{-3}$  m) la limite inférieure du dépôt était plus grande que le diamètre de la plus grande plaque d'impact ( $r=12 \cdot 10^{-2}$  m) et certaines particules pouvaient être entraînées au-delà du bac de récupération. Le taux de conversion n'est en fait mesurable qu'à un rayon situé entre la limite inférieure ( $D_2/2$ ) et la limite supérieure ( $D_3/2$ ) de la couronne de dépôt des particules décrite dans le chapitre I.

Il a fallu alors déterminer les combinaisons de paramètres compatibles avec un dépôt de particules entre les diamètres minimal et maximal des plaques d'impact respectivement égaux à  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $12 \cdot 10^{-2}$  m. Afin de limiter les possibilités la hauteur buse-plaque  $H$  est gardée égale à  $3 \cdot 10^{-2}$  m et la température de plaque à 873K.

Les paramètres que l'on cherche à faire varier sont donc la vitesse de gaz  $V_0$ , le diamètre de buse  $D$  et le rayon  $r$ .

Pour chacune des combinaisons de paramètres on a calculé les limites de la couronne de dépôt à partir de la relation (I.1) établie au chapitre I, donnant la distance d'arrêt de la particule en fonction de son nombre de Stokes. Le diamètre inférieur de la couronne  $D_2$  a été associé au  $d_5$  de la poudre (égal à  $15,6 \cdot 10^{-6}$  m) et le diamètre supérieur  $D_3$  au  $d_{95}$  (égal à  $75,8 \cdot 10^{-6}$  m). La courbe granulométrique de la poudre utilisée est reportée en annexe 7. Cette démarche n'a bien sûr qu'une valeur qualitative la relation (I.1) n'étant valable qu'en maquette froide.

Le tableau II.9 donne pour chacune des combinaisons de paramètres envisagées le  $D_2/2$  et le  $D_3/2$  théoriques de la couronne de dépôt et les rayons auxquels on pourra a priori effectuer une mesure. Ces rayons  $r$  doivent à la fois vérifier:

$$3 \cdot 10^{-2} < r \text{ (m)} < 12 \cdot 10^{-2} \text{ (contraintes dues au montage)} \text{ et } D_2/2 < r \text{ (m)} < D_3/2$$



D ( $\times 10^3$ m)	$V_0$ (m/s)	$D_2/2$ ( $\times 10^2$ m)	$D_3/2$ ( $\times 10^2$ m)	r où la mesure est a priori possible ( $\times 10^2$ m)
1,5	16,2	2,2	8,3	3-4-5-6-7
1,5	20,1	2,4	9,05	3-4-5-6-7-8
1,5	24,0	2,6	9,75	3-4-5-6-7-8
1,5	28,6	2,8	10,5	4-5-6-7-8-9
1,5	32,5	2,95	11,1	4-5-6-7-8-9
1,5	36,4	3,1	11,65	4-5-6-7-8-9-10
1,5	41,9	3,25	12,35	5-6-7-8-9-10-11
1,5	48,1	3,45	13,1	5-6-7-8-9-10-11
3	15,9	3,25	12,3	4-5-6-7-8-9-10-11
3	20,1	3,55	13,55	4-5-6-7-8-9-10-11
3	24,3	3,9	14,7	5-6-7-8-9-10-11
3	28,5	4,15	15,7	5-6-7-8-9-10-11
3	32,7	4,4	16,65	5-6-7-8-9-10-11
3	36,8	4,65	17,5	6-7-8-9-10-11
3	45,2	5,05	19,05	6-7-8-9-10-11
4,5	16,3	4,15	15,7	5-6-7-8-9-10-11
4,5	20,3	4,55	17,25	5-6-7-8-9-10-11
4,5	26,4	5,1	19,25	6-7-8-9-10-11
4,5	32,9	5,6	21,1	6-7-8-9-10-11
4,5	37,0	5,9	22,2	6-7-8-9-10-11

**Tableau II.9.** Rayons r où l'on peut a priori effectuer une mesure de taux de conversion suivant les valeurs du diamètre de buse D et de la vitesse de gaz  $V_0$

Les rayons r du tableau II.9 constituent une condition nécessaire mais non suffisante pour l'obtention de taux de conversion mesurables. Il se peut en effet que parmi toutes ces possibilités seules quelques unes donnent un taux de conversion détectable. C'est pourquoi une étude préliminaire a été entreprise, basée sur la mesure de  $X_{bac}$ . Ce taux local est un moyen pratique de détecter l'influence d'un paramètre donné sans avoir à effectuer un bilan de matière complet sur le montage (sans avoir donc à déterminer à chaque fois  $X_{exp}$ )

Cette étude a consisté à mesurer pour chacun des trois diamètres de buse (1,5; 3 et  $4,5 \cdot 10^{-3}$  m)  $X_{bac}$  en fonction de  $V_0$  à r fixé compris entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $12 \cdot 10^{-2}$  m. Ce r a été pris égal à  $5 \cdot 10^{-2}$  m pour la buse de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m et à  $8 \cdot 10^{-2}$  m pour les deux autres diamètres de buse.

Les étalonnages du rotamètre Brooks R615B permettant d'avoir accès à  $V_0$  pour de l'air et pour chaque diamètre de buse se trouvent en annexe 9.

Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau II.10.

La figure II.20 visualise l'évolution de  $X_{bac}$  en fonction de  $V_0$  pour les trois diamètres de buse et les  $r$  associés.

D ( $\times 10^3$ m)									
1,5	$V_0$ (m/s)	16,2	20,1	24,0	28,6	32,5	36,4	41,9	48,1
	$X_{bac}$	0,169	0,146	0,202	0,152	0,134	0,129	0,136	0,123
3	$V_0$ (m/s)	15,9	20,1	24,3	28,5	32,7	36,8	45,2	
	$X_{bac}$	0,136	0,093	0,124	0,118	0,095	0,088	0,054	
4,5	$V_0$ (m/s)	16,3	20,3	26,4	32,9	37,0			
	$X_{bac}$	0,142	0,106	0,084	0,064	0,052			

Tableau II.10.  $X_{bac}$  en fonction de  $V_0$  pour différentes valeurs du diamètre de buse D. Les mesures ont été faites à  $r=8.10^{-2}$  m pour  $D=3.10^{-3}$  et  $4,5.10^{-3}$  m et à  $r=5.10^{-2}$  m pour  $D=1,5.10^{-3}$  m.

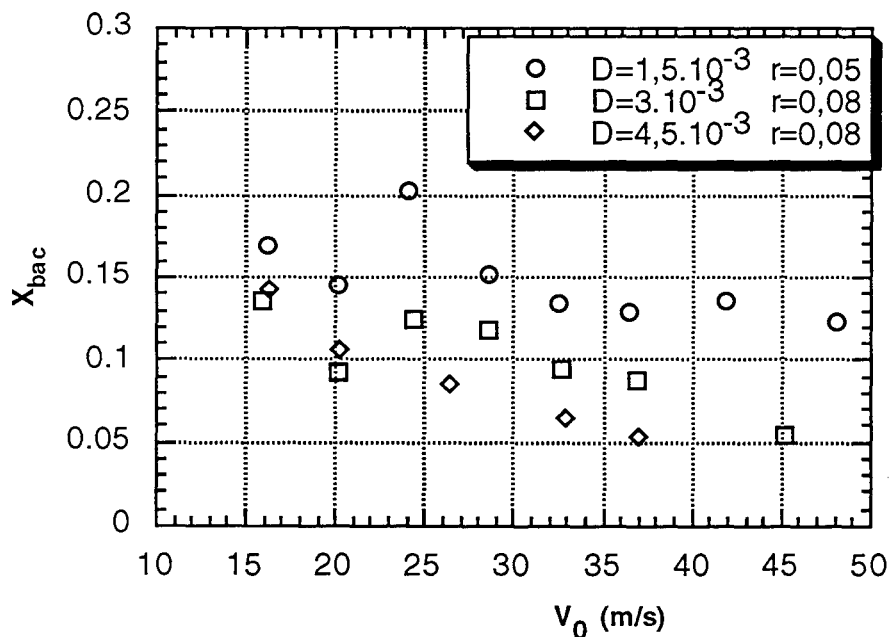


Figure II.20. Evolution de  $X_{bac}$  en fonction de  $V_0$  pour différents diamètres de buse D (en m) et à des rayons  $r$  fixés (en m).

Globalement  $X_{bac}$  diminue lorsque  $V_0$  et D augmentent. D'après les valeurs de  $X_{bac}$  obtenues on a tout intérêt à se placer à  $V_0$  le plus petit possible, en vérifiant que dans ces conditions le jet est toujours turbulent. Ces mesures de  $X_{bac}$  ont permis de déterminer les valeurs de D,  $V_0$  et  $r$  pour lesquelles  $X_{exp}$  pourra être mesuré:

I	$D=1,5 \cdot 10^{-3}$ m	$V_0=24,7$ m/s	$3 \leq r$ ( $\times 10^2$ m) $\leq 8$
II	$D=3,0 \cdot 10^{-3}$ m	$V_0=20,1$ m/s	$4 \leq r$ ( $\times 10^2$ m) $\leq 9$
III	$D=3,0 \cdot 10^{-3}$ m	$V_0=40,0$ m/s	$7 \leq r$ ( $\times 10^2$ m) $\leq 10$
IV	$D=4,5 \cdot 10^{-3}$ m	$V_0=20,3$ m/s	$5 \leq r$ ( $\times 10^2$ m) $\leq 10$

La variation du rayon  $r$  de mesure se fait par déplacement de la buse le long de l'axe de symétrie de la plaque d'impact comme cela a été décrit dans le paragraphe II.5.

Pour chaque expérience la masse de poudre déposée sur la plaque a été déterminée permettant d'avoir ainsi accès aux pertes  $P$  par le biais de la relation (II.20).

$X_{exp}$  est toujours calculé à partir de la relation (II.19). Les résultats bruts expérimentaux (TA, TAC,  $m_0$ ,  $m_{pl}...$ ) sont regroupés en annexe 10. Le tableau II.11 donne les valeurs de  $X_{exp}$  et de  $\Delta X_{exp}$  en fonction de  $r$  et des conditions opératoires.  $\Delta X_{exp}$  est calculé de la même façon que dans le paragraphe II.3.6., le terme  $\Delta P/(1-P)$  étant évalué à partir de la relation (II.20).

La température de plaque est 873 K.

$V_0$ (m/s)- $D$ ( $\times 10^{-3}$ m)	$r$ ( $\times 10^2$ m)	$X_{exp}$	$\Delta X_{exp}$
24,7-1,5	3	0,167	0,190
	4	0,307	0,243
	4	0,343	0,227
	5	0,449	0,117
	7	0,834	0,056
	8	0,929	0,025
20,1-3,0	4	0,074	0,316
	5	0,117	0,246
	7	0,273	0,300
	7	0,310	0,259
	8	0,460	0,202
	8	0,549	0,167
	8	0,604	0,146
	9	0,435	0,191
40,0-3,0	9	0,568	0,142
	7	0,113	0,357
	8	0,253	0,281
	9	0,229	0,257
	9	0,296	0,236
20,3-4,5	5	0,094	0,201
	7	0,158	0,340
	7	0,271	0,271
	8	0,275	0,291
	8	0,383	0,232
	9	0,487	0,182
	10	0,716	0,101

Tableau II.11. Valeurs de  $X_{exp}$  et de  $\Delta X_{exp}$  en fonction de  $r$  pour différentes valeurs du couple ( $V_0, D$ )

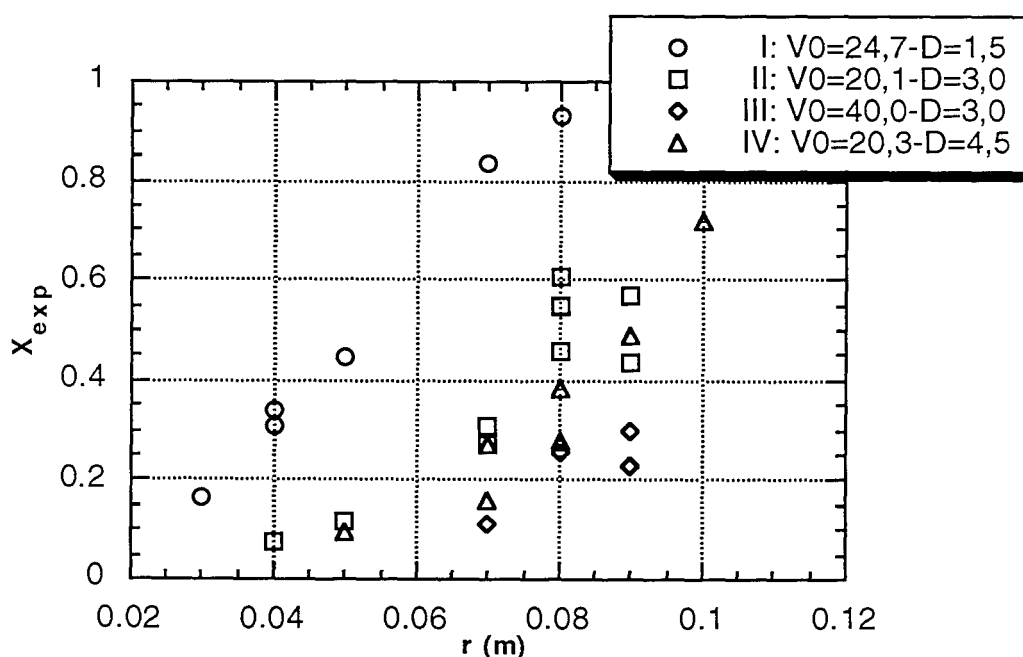
La figure II.21 représente les variations de  $X_{exp}$  en fonction de  $r$  pour les valeurs de  $V_0$  et de  $D$  des séries d'expériences I, II, III et IV.

Les figures représentant les rectangles d'incertitude relatifs aux valeurs de  $X_{exp}$  pour chacune de ces séries d'expériences se trouvent en annexe 8.

En comparant les séries I, II et IV, pour lesquelles la vitesse  $V_0$  est quasiment la même, on remarque que  $X_{exp}$  diminue quand  $D$  augmente. La diminution est plus nette quand  $D$  passe de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  m que lorsqu'il passe de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $4,5 \cdot 10^{-3}$  m.

La comparaison des séries II et III, même diamètre de buse, permet de dire que  $X_{exp}$  diminue lorsque  $V_0$  augmente.

Il serait intéressant d'essayer de regrouper ces différents résultats en faisant de nouveau appel à des nombres adimensionnels.



**Figure II.21.** Variations de  $X_{exp}$  en fonction du rayon  $r$  pour différentes valeurs du couple  $(V_0, D)$ , les valeurs de  $V_0$  sont exprimées en m/s, celles de  $D$  en mm. Chaque symbole représente un point expérimental.

**II.3.7.2. Recherche de nombres adimensionnels**

Les seuls paramètres que l'on a fait varier ont été  $V_0$ ,  $D$  et  $r$ .

Les expériences ont montré que la vitesse de gaz et le diamètre de la buse ont tous deux pour effet de diminuer le taux de conversion d'où l'idée d'introduire le nombre de Reynolds.

L'adimensionnalisation de  $r$  peut être effectuée en divisant simplement cette variable par la hauteur buse-plaque  $H$ . Cette hauteur reste constante dans toutes les expériences.

Outre les expériences du tableau II.11 on a cherché à tenir compte des expériences réalisées dans le paragraphe II.3.6 pour différentes températures de plaque. C'est pourquoi on a considéré le nombre adimensionnel  $K'$  (Lédé et al., 1993) défini comme le rapport de deux constantes de temps:  $t_p$  constante de temps chimique calculée à  $T_p$  ( $t_p = 1/k_0 \exp(-\frac{E}{R_g T_p})$ ) et  $t_e$  constante de temps d'échange thermique des particules avec

le milieu extérieur telle que  $t_e = \frac{\rho_{NaHCO_3} C_{p,NaHCO_3} L}{h_c}$ .

$L$  est la grandeur caractéristique de la particule valant pour une sphère  $d_p/6$ .

Le coefficient de transfert de chaleur par convection  $h_c$  s'exprime en fonction du nombre

de Nusselt par la relation:  $h_c = \frac{Nu \lambda_g}{d_p}$

$$\text{d'où l'expression de } K': K' = \frac{6 Nu \lambda_g}{\rho C_p d_p^2 k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T_p}\right)} \quad (\text{II.21})$$

La corrélation a été recherchée sous la forme:

$$X_{\text{exp}} = f(\text{Re}, K', \frac{r}{H}) \quad (\text{II.22})$$

Les valeurs de  $X_{\text{exp}}$ ,  $\text{Re}$ ,  $K'$  et  $r/H$  pour chacune des expériences prises en compte dans la corrélation sont rassemblées en annexe 10.

Une régression multilinéaire entre  $\ln X_{\text{exp}}$ ,  $\ln \text{Re}$ ,  $\ln r/H$  et  $\ln K'$  permet d'aboutir à:

$$X_{\text{exp}} = 6,06.10^6 \frac{\left(\frac{r}{H}\right)^{2,63}}{\text{Re}^{1,7} K'^{0,22}} \quad (\text{II.23})$$

Le coefficient de régression  $r$  vaut 0,9.

Cette relation traduit bien le fait que  $X_{exp}$  augmente quand le rayon  $r$  augmente, diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente et augmente lorsque la température de plaque augmente.

La figure II.22 représente  $X_{exp}$  mesuré en fonction de  $X_{exp}$  calculé à partir de la relation (II.23). Dans ce genre de représentation, plus les points sont rassemblés autour de la bissectrice meilleure est la corrélation.

Cette étude montre que la modification de l'hydrodynamique du jet se répercute de façon sensible sur la conversion des particules. A une distance  $r$  donnée et à une température donnée une augmentation du nombre de Reynolds peut faire diminuer de façon importante le taux de conversion des particules. Si le nombre de Reynolds est multiplié par un facteur  $x$  il faut, d'après la relation (II.23), se placer à un rayon  $x^{2/3}$  fois plus grand environ pour retrouver le même taux de conversion. Il ne s'agit donc pas d'une simple translation des phénomènes: une modification de l'hydrodynamique doit entraîner une modification des zones dans lesquelles les particules passent. Cette étude montre que l'on a intérêt à travailler, pour un rayon  $r$  donné, à un nombre de Reynolds aussi petit que possible.

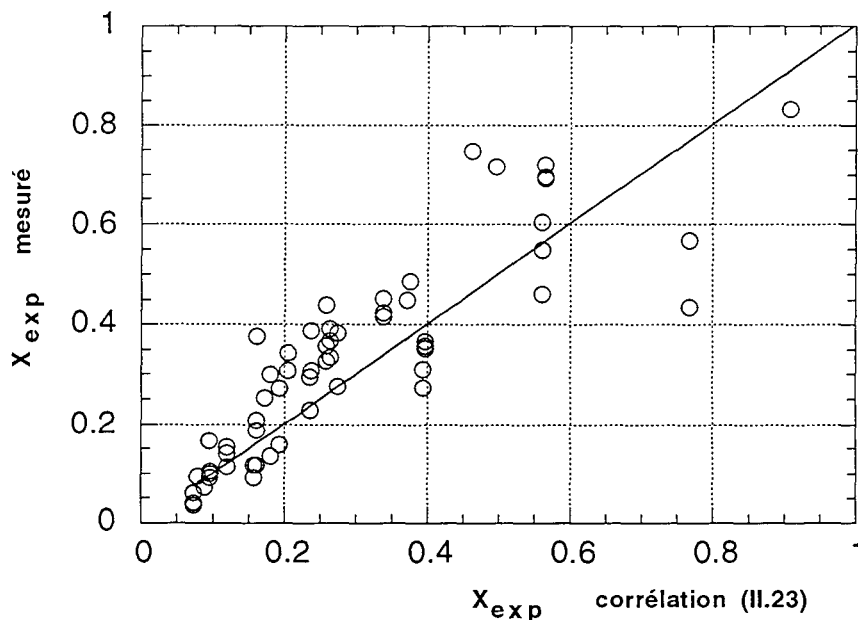


Figure II.22. Variations de  $X_{exp}$  mesuré en fonction de  $X_{exp}$  issu de la corrélation (II.23).

Cette étude a permis de se rendre compte du fait que la mesure des taux de conversion n'est possible que dans un petit domaine de variation des paramètres opératoires autour de leur valeur standard. La corrélation établie n'est donc applicable que dans une faible gamme de variation de ces paramètres. Il faudrait alors repenser les dimensions du montage et refaire des campagnes systématiques d'expériences. Cette étude permet de justifier a posteriori les conditions standard choisies pour mener les campagnes expérimentales.

La suite de ce chapitre va être consacrée à l'aspect théorique des phénomènes mis en jeu dans la maquette tiède: il va s'agir de retrouver, en complétant le modèle élaboré en maquette froide, les résultats expérimentaux qui ont fait l'objet de ce début de chapitre.

### **II.4 ASPECT THEORIQUE: CALCUL DU TAUX DE CONVERSION DE LA REACTION MODELE**

Cette partie va consister dans un premier temps à établir un bilan de chaleur pour une particule de diamètre donné en supposant que le volume de cette particule reste constant au cours de la réaction et à calculer le taux de conversion du grain en chaque point de sa trajectoire. Dans un deuxième temps on supposera que le volume de la particule diminue au cours du temps et on étudiera l'influence de cette hypothèse sur la conversion. Afin de comparer la théorie à l'expérience il faudra ensuite extrapoler les résultats théoriques obtenus au niveau de la particule à une poudre dont la répartition granulométrique est connue.

#### **II.4.1. BILAN DE CHALEUR SUR UNE PARTICULE**

Le bilan de chaleur effectué sur une particule doit comprendre a priori:

- un terme de convection forcée traduisant le transfert de chaleur entre le gaz et la particule
- un terme de conduction entre la plaque chaude et la particule lors des chocs
- un terme de conduction lors de collisions particules/particules
- un terme de rayonnement dû à la présence de la plaque chaude
- un terme traduisant la réaction chimique de décomposition du bicarbonate de sodium (enthalpie de réaction).

II.4.1.1. Les différents modes de transfert de chaleur

II.4.1.1.1. Conduction par collisions entre particules

La suspension étant supposée diluée, les chocs entre les particules ne sont pas pris en compte et par conséquent la conduction particule/particule non plus.

II.4.1.1.2. Convection forcée

Le transfert de chaleur entre le gaz et une particule est souvent traité dans la littérature sous la forme de corrélations reliant le nombre de Nusselt Nu au nombre de Reynolds de translation  $Re_r$  (défini par la relation I.5) et au nombre de Prandtl Pr.

Le nombre de Nusselt est défini par:  $Nu = \frac{h_c d_p}{\lambda_g}$ ,  $h_c$  désignant le coefficient de transfert

de chaleur par convection.

Un certain nombre de corrélations pour calculer le coefficient de transfert de chaleur par convection dans le cas d'une sphère unique dans un gaz peuvent être trouvées dans la littérature.

La relation couramment utilisée pour calculer ce coefficient de transfert de chaleur celle de Ranz-Marshall (Levenspiel et Kunii, 1991) :

$$Nu = 2 + 0,6 Re_r^{1/2} Pr^{1/3} \quad (II.24)$$

Levenspiel (Levenspiel, 1984) propose pour un gaz passant autour d'une sphère:

$$\begin{cases} Nu = 2 + 0.6 Re_r^{1/2} Pr^{1/3} & \text{pour } Re_r < 325 \\ Nu = 0.4 Re_r^{0.6} Pr^{1/3} & \text{pour } 325 < Re_r < 70000 \end{cases} \quad (II.25 \text{ et } II.26)$$

Le nombre de Reynolds étant dans le cas présent en général inférieur à 25, cette corrélation n'apporte pas de modification par rapport à celle de Ranz.

On peut aussi citer la relation de McAdams (1954):

$$Nu = 0.37 Re_r^{0.6} \quad \text{pour } 17 < Re_r < 70000 \quad (II.27)$$



Cette relation n'est valable que pour des  $Re_r$  supérieurs à 17 ce qui fait qu'elle n'est en général pas applicable dans le cadre de cette étude. Kreith et Bohn (1986) ont complété cette relation pour des  $Re_r$  compris entre 1 et 25 en proposant:

$$h_c = C_{p_g} U_r \rho_g \left( \frac{2.2}{Re_r} + \frac{0.48}{Re_r^{0.5}} \right) \quad (II.28)$$

Ghrist et Oliver (1990) préconisent pour une sphère solide:

$$\begin{aligned} Nu &= 0.624 (Re_r Pr)^{1/3} \quad \text{pour } Re_r Pr \gg 1 \\ Nu &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (1 + 2 Re_r Pr)^{1/3} \quad \text{cas général} \end{aligned} \quad (II.28 \text{ et } II.30)$$

Les domaines d'application de ces relations ne sont pas toujours bien définis. La figure II.23 compare succinctement les différentes relations citées pour des nombres de Reynolds  $Re_r$  compris entre 1 et 1000 et pour un nombre de Prandtl constant égal à 0,7.

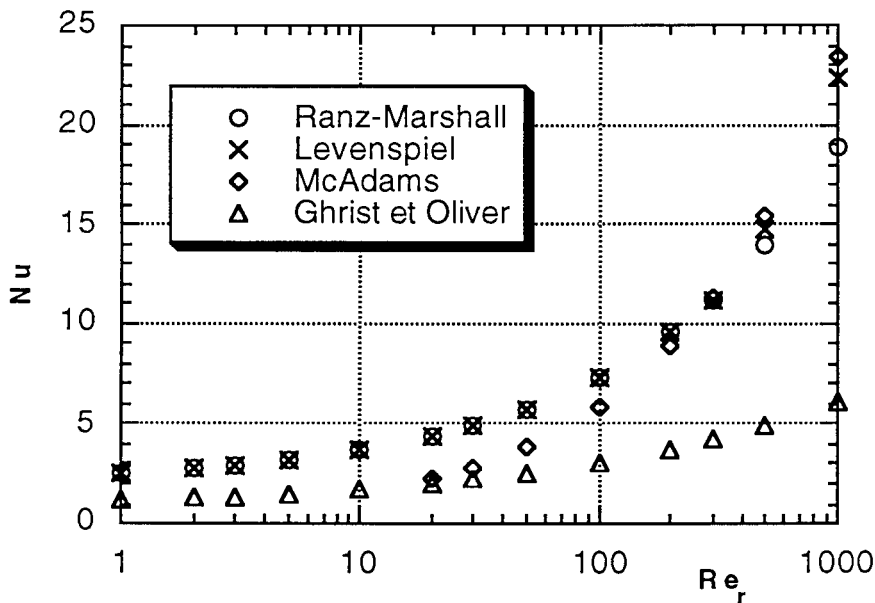


Figure II.23. Comparaison des différentes corrélations donnant le nombre de Nusselt d'une sphère seule dans un gaz.

Dans le domaine qui nous intéresse ( $1 < Re_r < 30$ ) ces corrélations donnent des Nu du même ordre de grandeur.

Ces relations s'appliquent normalement à une particule sphérique dans un gaz ne présentant ni gradient thermique ni gradient de vitesse. Dans le cas présent des calculs ont montré que dans la couche limite le gradient thermique dans le jet gazeux est tel que la partie supérieure de la particule pouvait ne pas être à la même température que la partie inférieure.

Faute de mieux, on applique en général la relation de Ranz-Marshall (Benabdallah,1995), même si dans la couche limite les gradients de température sont importants.

#### II.4.1.1.3. Conduction plaque-particule

Le problème de la conduction particule/plaque lors d'un choc est tout autre. Depew et Kramer, cités dans Lédé et al.(1992) considèrent que la contribution de ce mode de transfert est faible car ils supposent que l'aire de contact particule/plaque est très petite et que la durée de contact est très courte.

Des relations pour le calcul des coefficients de transfert de chaleur d'une sphère en contact avec une plaque chaude montrent cependant que ceux-ci augmentent quand le temps de contact diminue et tendent vers une valeur limite pour des temps de contact très courts ( $< 0,01s$ ) (Schlünder,1980). Un calcul pour estimer le flux de conduction est détaillé en annexe 11. Il en résulte que la quantité de chaleur échangée par conduction lors du choc est donc négligeable par rapport à la quantité de chaleur échangée par convection. Elle ne sera donc pas considérée dans le bilan de matière.

#### II.4.1.2.Expression des différents flux de chaleur

Le bilan de chaleur sur une particule va finalement comporter trois termes: convection forcée, rayonnement et chimie. P.Adam (1991) a montré que le gradient de température dans le grain est toujours très faible ce qui permet de supposer une température uniforme dans le grain à tout instant. Ceci équivaut à dire que le nombre de Biot de la particule défini par:  $Bi = \frac{h_c d_p}{6 \lambda_p}$  est petit ( $Bi < 0,1$ ): toute la résistance au transfert de chaleur est

située dans un film gazeux entourant la particule.

Les différents flux de chaleur ont alors pour expression

(a) Flux de convection:

$$\Phi_{\text{conv.}} = h_c \cdot \pi \cdot d_p^2 (T_g - T) \quad (\text{II.31})$$

T est la température de la particule.  $T_g$  est la température du gaz au point de coordonnées correspondant au centre de la particule.

(b) Flux de rayonnement:

$$\Phi_r = \frac{\pi d_p^2}{2} \cdot \sigma \cdot \epsilon \cdot (T_p^4 - T^4) \quad (\text{II.32})$$

$\sigma$  étant la constante de Stefan-Boltzmann valant  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ,  $T_p$  la température de plaque. Le facteur 1/2 est un facteur de forme traduisant le fait que l'énergie émise par la plaque n'est interceptée que par la moitié de la surface de la particule.  $\epsilon$  est l'émissivité de la plaque.

(c) Flux d'énergie dû à l'endothermicité de la réaction:

$$\Phi_{\text{chim.}} = \frac{\rho_{\text{NaHCO}_3, \text{pur}}}{6} \pi d_p^3 k_d (1 - X) \Delta H \quad (\text{II.33})$$

$k_d$  désigne la constante cinétique de la réaction de décomposition du bicarbonate de sodium à la température effective de la particule,  $\Delta H$  l'enthalpie de cette même réaction. La réaction se fait à volume de particule constant. Ceci a été vérifié expérimentalement par Li (1991)

Le bilan de chaleur s'écrit donc:

$$\underbrace{\frac{\rho_p C_p \pi d_p^3}{6} \frac{dT}{dt}}_{\text{échauffement de la particule}} = \underbrace{h_c \pi d_p^2 (T_g - T)}_{\text{convection}} + \underbrace{\frac{\pi d_p^2}{2} \sigma \epsilon (T_p^4 - T^4)}_{\text{rayonnement}} - \underbrace{\frac{\rho_{\text{NaHCO}_3}}{6} \pi d_p^3 k_d (1 - X) \Delta H}_{\text{réaction chimique}} \quad (\text{II.34})$$

$\rho_p$  et  $C_p$  désignent respectivement la masse volumique et capacité calorifique de la particule au taux de conversion  $X$ .  $\rho_p$  n'est pas égale à  $\rho_{\text{NaHCO}_3}$ , la particule étant partiellement convertie en carbonate de sodium.

Lédé et al. (1993) ont montré que:

$$\rho_p C_p = \rho_{\text{NaHCO}_3} C_{p,\text{NaHCO}_3} + \rho_{\text{NaHCO}_3} X \left( 0.63 C_{p,\text{Na}_2\text{CO}_3} - C_{p,\text{NaHCO}_3} \right) \quad (\text{II.35})$$

Ce bilan de chaleur est couplé à un bilan de matière sur la particule s'exprimant sous la forme:

$$\frac{dX}{dt} = k_d(1 - X) \quad (\text{II.36})$$

et traduisant la consommation du bicarbonate de sodium par une cinétique du premier ordre par rapport au réactif.

Le fait que la masse volumique de la particule dépende du taux de conversion de celle-ci a pour conséquence de coupler ces deux bilans avec les 9 équations du mouvement de la particule. On obtient finalement, avec ces dernières, un système de 11 équations à 11 inconnues que l'on résout par le logiciel LSODA.

L'intégration de ces équations nécessite la connaissance:

- des profils de température dans le jet gazeux (c'est-à-dire la valeur de  $T_g$  en tout point du domaine)
- du coefficient de restitution du bicarbonate de sodium lors des chocs sur la plaque

Ces deux points vont faire l'objet des paragraphes II.4.2 et II.4.3 respectivement.

Le bilan de chaleur seul n'est pas suffisant pour caractériser le système plaque-jet-particules lorsque le substrat est chauffé: il faut connaître les profils de température du gaz entre la buse et la plaque chaude. La méthode "classique" consisterait à résoudre le bilan énergétique que l'on associe aux équations de Navier-Stokes pour la phase gazeuse. On a en fait cherché à garder l'approche du chapitre I, à savoir: découpage du jet gazeux en zones et utilisation de relations empiriques pour les profils de vitesses.

Les relations utilisées dans le chapitre I ont été établies pour des jets gazeux froids turbulents. Il n'y a a priori aucune raison pour qu'elles soient encore valables dans le cas d'une plaque chaude. Mais à défaut d'avoir trouvé des relations empiriques adaptées au

cas d'une plaque chaude on supposera que le système jet gazeux-plaque chaude peut être représenté par les équations empiriques de vitesse du chapitre I (donc relatives à un gaz soumis à aucun gradient thermique) auxquelles on superpose les profils de température que l'on va déterminer expérimentalement. Cette approche revient en fait à découpler l'hydrodynamique et la chaleur dans le jet gazeux. La présence de la plaque chaude se résumera donc, du point de vue du gaz, à un changement de sa température, sa vitesse en tout point restant la même qu'à froid.

Il est clair que cette approche est fondée sur une approximation assez sévère et qu'elle a été adoptée faute de mieux.

L'estimation du profil de température du gaz fait l'objet du paragraphe suivant.

#### II.4.2. PROFILS DE TEMPERATURE DANS LE JET GAZEUX

Le principe de la méthode est le suivant: la température du gaz est mesurée à l'aide d'un thermocouple Ni-Cr de diamètre  $0,2 \cdot 10^{-3}$  m à différentes distances par rapport au point d'impact  $r$  et à différentes hauteurs  $z$  par rapport à la plaque d'impact.

Le principe est représenté schématiquement sur la figure II.24.

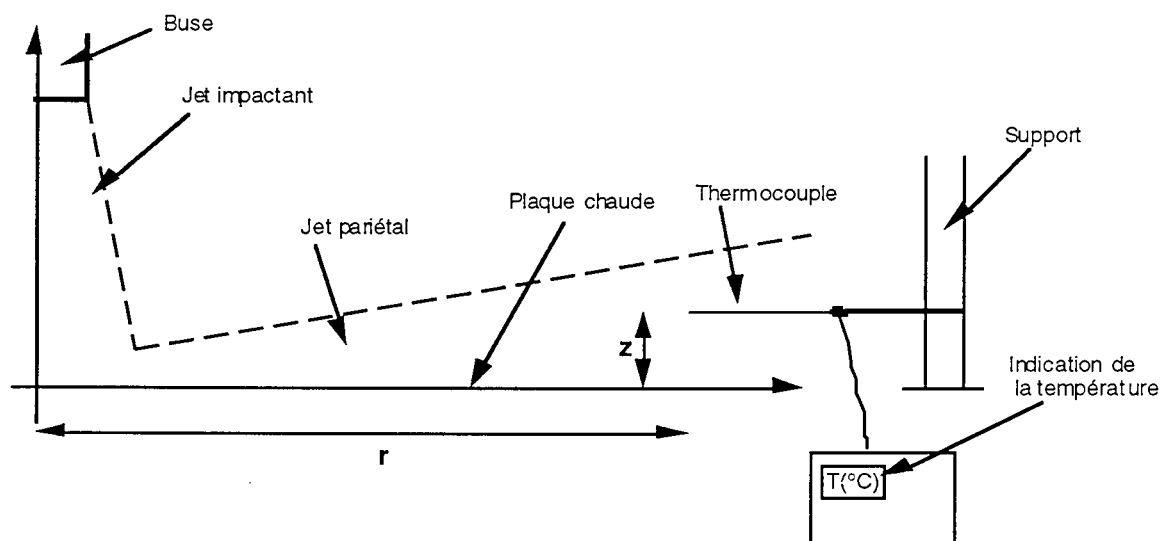


Figure II.24. Schéma de principe de mesure des températures du gaz.

Le diamètre du thermocouple a été choisi suffisamment petit afin de ne pas perturber l'hydrodynamique du gaz mais suffisamment gros pour que les vibrations de l'extrémité du thermocouple engendrées par le courant gazeux soient les plus faibles possibles.

La position du thermocouple ( $r$ ,  $z$ ) est déterminée à  $\pm 10^{-3}$  m.

Chaque expérience consiste à:

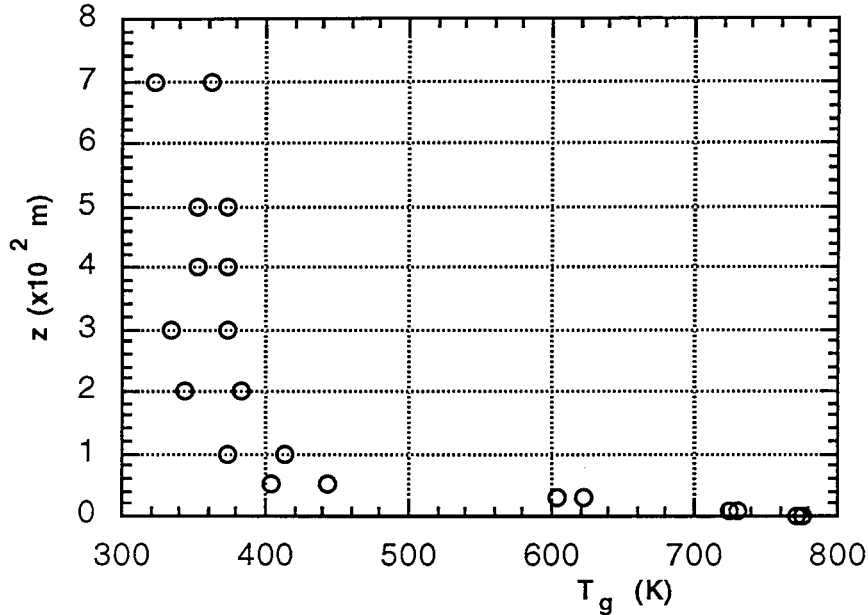
- 1/ chauffer la plaque à la température voulue
- 2/ positionner le thermocouples à l'abscisse et à la cote voulues
- 3/ introduire le jet gazeux
- 4/ relever la température en régime établi sur un régulateur de température ERO-THERM jouant ici le rôle d'indicateur de température.

Le régime est supposé établi lorsque la température ne varie plus au cours du temps. Ce régime est presque instantanément obtenu après introduction du jet d'air.

Il a donc été possible par cette méthode de tracer des courbes  $T_g=f(z)$  pour un rayon  $r$  donné et une température de plaque  $T_p$  fixée.

Un exemple de profil est représenté sur la figure II.25. Ce profil correspond à un rayon de  $2 \cdot 10^{-2}$  m (zone de jet pariétal) et à une température de plaque de 773 K. L'ensemble des profils obtenus en faisant varier  $r$  entre 0 et  $7 \cdot 10^{-2}$  m et  $T_p$  entre 673 et 873 K sont reportés en annexe 12. La vitesse de gaz en sortie de buse est égale à 20 m/s, le diamètre de la buse vaut  $3 \cdot 10^{-3}$ m, le rapport H/D est égal à 10.

Sur le graphe, pour chaque cote  $z$  figurent deux températures: il s'agit des températures minimales et maximales indiquées par le détecteur. Il n'est pas rare d'avoir des fluctuations de température de l'ordre de 50°C. Ceci est vraisemblablement une conséquence du faible diamètre du thermocouple qui le rend sensible aux fluctuations des vitesses de gaz. Un calcul, détaillé en annexe 12, a permis d'estimer la part du rayonnement à 10°C maximum ce qui compte tenu des fluctuations de la température enregistrées est négligeable.



**Figure II.25.** Evolution de la température du gaz  $T_g$  en fonction de la cote  $z$ . Pour un  $z$  donné les deux symboles délimitent le domaine de fluctuations de la température.

On constate que:

- (a) même à  $7 \cdot 10^{-2}$  m au dessus de la plaque la température mesurée est supérieure à 320 K (de l'ordre de 373 K pour la plaque à 873 K)
- (b) pour  $z$  inférieur à  $5 \cdot 10^{-3}$  m la température augmente assez brusquement pour tendre vers une valeur proche de la température de plaque. Cette valeur de  $5 \cdot 10^{-3}$  m semble correspondre à peu près à la hauteur du jet pariétal (égale à  $0,193r$  en maquette froide).

L'ensemble des courbes obtenues montre clairement que la température hors et dans le jet gazeux n'est pas égale à 293K: ceci est peut-être dû à des effets de réincorporation d'air chauffé au préalable par la plaque dans le jet gazeux.

Cette étude a permis de tracer la cartographie approximative des températures dans l'espace délimité par la plaque chauffante et la buse. Ces cartes thermiques sont reproduites en annexe 12.

Le profil des températures de gaz que l'on introduit dans le modèle est schématisé sur la figure II.26: la température en dehors du jet pariétal est constante et égale à 373K; elle augmente dans le jet pariétal selon une loi linéaire jusqu'à  $T_p$  à  $z=0$ .

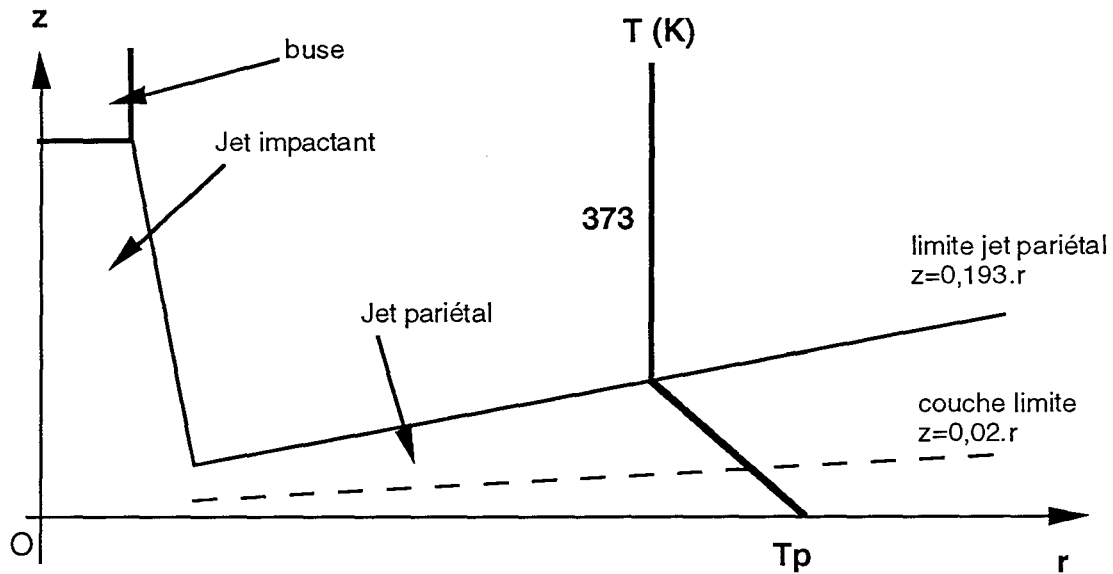


Figure II.26. Profil des températures de gaz déduit des mesures et introduit dans le modèle.

Ces mesures n'ont été effectuées que dans le but d'estimer les températures gazeuses et d'établir un profil de température utilisable dans le modèle. Si on avait voulu étudier de façon plus précise la thermique du gaz il aurait fallu envisager des systèmes de détection plus sophistiqués.

Le dernier point à préciser avant de valider le modèle est le coefficient de restitution du bicarbonate de sodium sur la plaque. Ce coefficient avait fait l'objet d'une optimisation dans le cas de la maquette froide avec les billes de verre. L'estimation du coefficient pour  $\text{NaHCO}_3$  va être faite par le biais de mesures de dimensions de couronnes de dépôt.

#### II.4.3. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE RESTITUTION

P.Adam (1991) a mesuré pour deux granulométries de bicarbonate de sodium les rayons intérieur et extérieur de la couronne de dépôt pour différentes températures de plaque. La méthode consiste à associer au rayon inférieur de la couronne le  $d_5$  de la poudre considérée et au rayon supérieur de cette couronne le  $d_{95}$  de la même poudre,  $d_x$  étant le diamètre moyen défini de telle sorte que  $x\%$  de la masse totale des particules pour un lot donné a un diamètre inférieur ou égal à cette valeur.

Le tableau II 162 donne le  $d_5$  et le  $d_{95}$  des lots considérés, déterminés par granulométrie laser (Adam,1991), les limites granulométriques (50-56 et 63-80) étant celles données par la tamiseuse électrique.



poudre ( $\times 10^6\text{m}$ )	$d_5$ ( $\times 10^6\text{m}$ )	$d_{95}$ ( $\times 10^6\text{m}$ )
50-56	35	120
63-80	57	180

Tableau II.12. Caractéristiques granulométriques des poudres de bicarbonate de sodium employées.

Les rayons d'arrêt de particules de diamètres 35, 57, 120 et  $180 \cdot 10^{-6}$  m ont été calculés par le modèle à différentes températures de plaque et pour différents coefficients de restitution  $e$ . Tous les autres paramètres opératoires sont pris égaux à leur valeur standard (cf.p38, chapitre I). Les résultats sont regroupés en annexe 13. Ils sont visualisés sur les figures I.27 (pour les particules de 35 et de  $120 \cdot 10^{-6}$  m) et II.28 (particules de 57 et de  $120 \cdot 10^{-6}$  m) et comparés aux résultats expérimentaux.

On remarque sur ces figures que:

- (a) pour les petits diamètres le coefficient de restitution a peu d'influence sur le rayon d'arrêt. Ceci vient peut-être du fait que le nombre de chocs pour une particule de faible diamètre est en général plus faible que pour une particule plus grosse.
- (b) au contraire le rayon d'arrêt diminue fortement lorsque le coefficient de restitution  $e$  diminue pour des grosses particules.
- (c) pour  $e=0,70$  les rayons théoriques sont en très bon accord avec les rayons expérimentaux pour les diamètres 120 et 180  $\mu\text{m}$  et en bon accord pour le diamètre de 57  $\mu\text{m}$ .

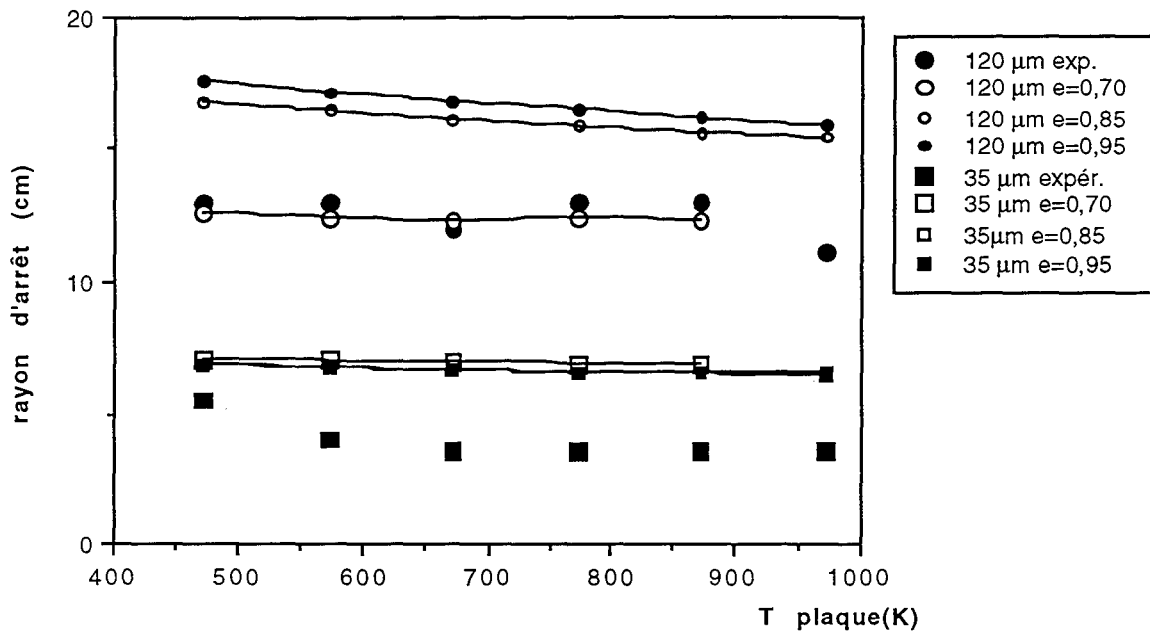


Figure II.27. Comparaison des rayons d'arrêt expérimentaux et théoriques calculés à partir de coefficients de restitution  $e$  égaux à 0,7, 0,85 et 0,95. Diamètres de particules: 35 et  $120 \cdot 10^{-6}$  m.

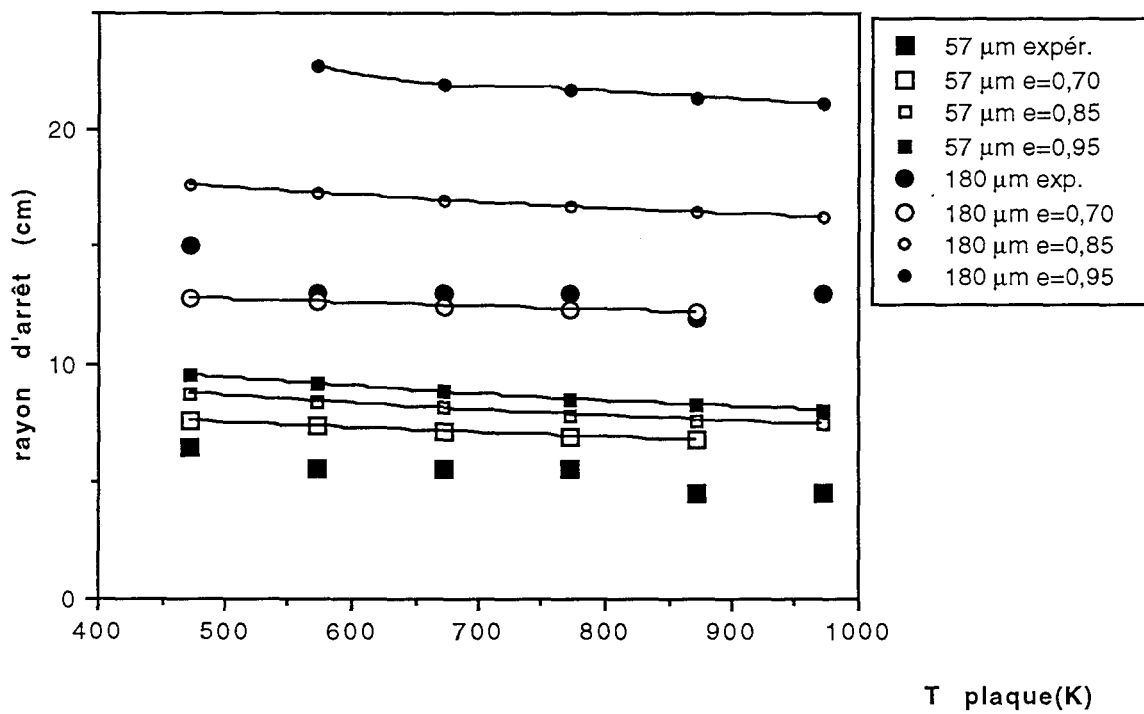


Figure II.28. Comparaison des rayons d'arrêt expérimentaux et théoriques calculés à partir de coefficients de restitution  $e$  égaux à 0,7, 0,85 et 0,95. Diamètres de particules: 57 et  $180 \cdot 10^{-6}$  m.

En conclusion, la comparaison rayons d'arrêt théoriques et expérimentaux ont conduit à prendre pour le bicarbonate de sodium:  $e = 0,70$

#### **II.4.4. TAUX DE CONVERSION THEORIQUE**

A ce stade le modèle permet de calculer en tout point de la trajectoire le taux de conversion d'une particule de diamètre donné. La difficulté du calcul de ces taux de conversion théoriques réside dans le fait que:

- (a) le modèle permet d'effectuer une simulation pour un diamètre donné de particule et ne tient pas compte a priori de la répartition granulométrique. Or le taux de conversion varie avec le diamètre de la particule
- (b) le modèle permet d'effectuer une simulation pour une position initiale de la particule dans la buse fixée or expérimentalement il est impossible d'isoler une particule et de faire en sorte que sa position initiale corresponde avec  $r_i$ . L'étude en maquette froide a de plus montré que la position initiale de la particule avait une influence sur sa distance d'arrêt.

##### **II.4.4.1. Schémas de calcul**

Il va donc falloir faire, pour un diamètre de particule donné, une moyenne des résultats obtenus pour différents  $r_i$  puis une pondération à l'aide des pourcentages massiques de chaque classe granulométrique donnés par le granulomètre laser pour tenir compte de la répartition granulométrique. Le but est d'arriver à une grandeur globale ne dépendant plus de l'individualité des particules.

Le nombre et la valeur des diamètres des particules  $d_p$  pour les simulations sont imposés par l'analyse granulométrique laser. Dans la gamme des diamètres  $12-137.10^{-6}$  m elle répartit les particules en treize classes granulométriques. Chaque classe granulométrique est caractérisée par un diamètre inférieur ( $d_{inf}$ ) et un diamètre supérieur ( $d_{sup}$ ). Pour chaque classe on définit:  $d_p = \frac{d_{inf} + d_{sup}}{2}$ .

En maquette froide, afin de tenir compte des possibilités qu'a la particule de partir à tel ou tel  $r_i$ , la section de la buse avait été découpée en  $k$  couronnes jointives contenant chacune  $100/n$  % des particules (Marcant,1991) (cf. chapitre 1). Pour les simulations  $k$  avait été pris égal à 10.

Pour prendre en compte les  $r_i$  on a procédé, dans ce paragraphe, à un autre découpage de la section de buse, et ce pour deux raisons.

La première était de réduire le nombre de couronnes afin de diminuer le temps de calcul. La seconde vient du fait que la dernière couronne est délimitée, dans le cas d'une buse de  $3 \cdot 10^{-3}$  m de diamètre, par  $r_{inf}=1,42 \cdot 10^{-3}$  m et  $r_{sup}= 1,5 \cdot 10^{-3}$  m. Sa largeur est donc égale à  $80 \cdot 10^{-6}$  m et est donc inférieure au diamètre de la particule la plus grosse ( $137 \cdot 10^{-6}$  m).

La section de la buse est découpée en sept couronnes. La figure II.29 schématise le découpage effectué. Seul le quart de la surface de la buse est représenté.

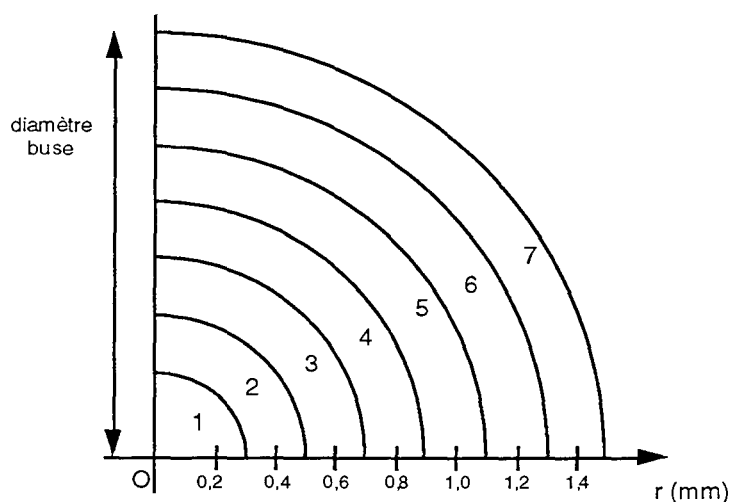


Figure II.29. Découpage de la section de la buse en sept couronnes.

Chaque couronne représente un pourcentage de la masse totale des particules réparties sur la section. On suppose que dans chaque couronne la répartition granulométrique des particules est la même que celle du lot initial. La fraction massique de chaque couronne est donnée dans le tableau II.13.

couronne	1	2	3	4	5	6	7	total
% masse totale	4,0	7,11	10,67	14,22	17,78	21,33	24,89	100

Tableau II.13. Répartition de la masse dans chaque couronne.

À chaque couronne on associe un  $r_i$ :

$$\text{couronne } i \rightarrow r_i = 0,2 \cdot i \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Ce découpage ne présente pas que des avantages: on remarque en effet que les deux dernières couronnes ont un poids important.

Une simulation comprend trois étapes:

Etape 1

$$\left. \begin{array}{l} \text{Tp fixée} \\ \text{ri fixé (7 valeurs possibles)} \\ \text{d}_p \text{ fixé (13 valeurs possibles)} \end{array} \right\} \Rightarrow X_i = f(r, d_p, ri) \quad [91 \text{ courbes}]$$

Etape 2

Moyenne pondérée sur  $d_p$ :

$$\bar{X}_i(r, ri) = \frac{\sum_{\text{classes}} X_i(dp, r, ri) \cdot \%_{\text{massique de la classe correspondant à } d_p}}{\sum_{\text{classes}} \%_{\text{massique des différentes classes}}} \quad (\text{II.37})$$

Dans ce calcul il faut tenir compte du fait que toutes les classes de particules ne s'arrêtent pas au même r. Lorsqu'une classe s'arrête son taux de conversion est pris égal à 1 (les particules se convertissent totalement au contact de la plaque). Au fur et à mesure que les r deviennent grands le nombre de classes arrêtées dont le taux de conversion vaut 1 augmente. On est ainsi en accord avec la définition prise pour le taux de conversion expérimental, dans lequel on suppose que les particules arrêtées sur la plaque entre 0 et r ont un taux de conversion égal à 1

$$\Rightarrow \bar{X}_i = f(r, ri) \quad [7 \text{ courbes}]$$

Etape 3

Moyenne pondérée sur les ri:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{\text{couronnes}} \bar{X}_i(r, ri) \%_{\text{massique associé à la couronne } i}}{100} \quad (\text{II.38})$$

$$\Rightarrow \bar{\bar{X}} = f(r) \quad [1 \text{ courbe}]$$

Dans toute la suite  $\bar{\bar{X}}$  sera noté  $X_{\text{calc}}$

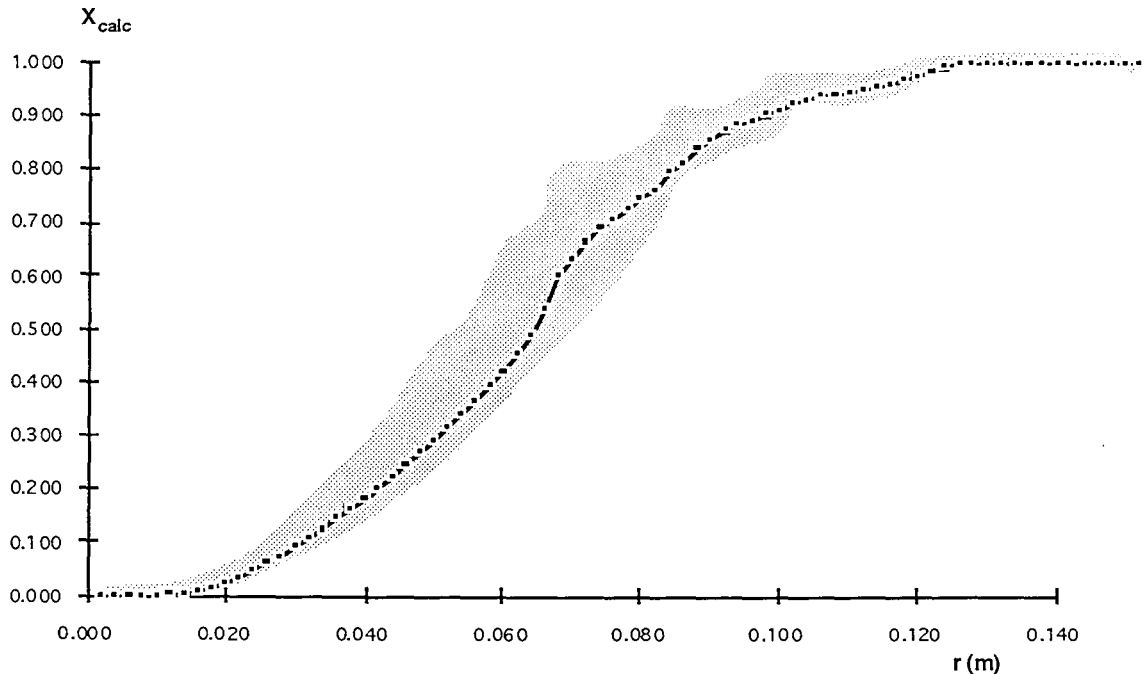
### II.4.4.2. Résultats

Des simulations ont été réalisées avec la répartition granulométrique de la poudre qui a été utilisée dans les campagnes d'expériences décrites au paragraphe II.3.5. Les tableaux de l'annexe 14 regroupent d'une part les résultats des simulations donnant  $X_i(d_p, r_i, r)$  pour  $r_i=1,0 \cdot 10^{-3}$  m et chaque  $d_p$  ainsi que la moyenne sur la granulométrie  $\bar{X}_i(r_i, r)$  et la moyenne  $X_{\text{calc}}(r)$  sur les  $r_i$ .

La figure II.30 représente à titre d'exemple le résultat des simulations pour  $T_p=873$  K.  $X_{\text{calc}}$  est représenté par la courbe continue sur laquelle figurent tous les points de calcul ( $X_{\text{calc}}$  est déterminé tous les 2 mm). La limite supérieure de la zone en pointillés correspond à la valeur maximale de  $\bar{X}_i(r_i, r)$  pour chaque  $r$ , la limite inférieure à la valeur minimale de  $\bar{X}_i(r_i, r)$ . Cette zone traduit en fait les fluctuations de  $\bar{X}_i(r_i, r)$  par rapport à la valeur moyenne  $X_{\text{calc}}$  ou en d'autres termes l'influence de  $r_i$  sur le taux de conversion de la réaction.

Les courbes relatives aux températures de plaque 673 et 773 K sont reproduites en annexe 14.

Une comparaison rapide avec la figure II.19 permet de constater que les fluctuations dues aux  $r_i$  sont inférieures aux incertitudes expérimentales mais ne sont toutefois pas négligeables.



**Figure II.30.**  $X_{\text{calc}}$  en fonction de  $r$  pour  $T_p=873$  K (courbe continue avec points de calcul correspondants). La zone en pointillés correspond à la dispersion des  $\bar{X}_i(r_i, r)$  autour de  $X_{\text{calc}}$

On peut se demander si d'une part le découpage de la buse et d'autre part le nombre de classes granulométriques prises en compte peuvent avoir une influence sur  $X_{\text{calc}}$ .

L'influence du découpage de la buse n'a pas été vérifié explicitement en comparant les taux de conversion obtenus.

En ce qui concerne le nombre de classes granulométriques des simulations ont été faites en considérant 55 classes au lieu de 13. Les résultats se trouvent en annexe 15. On retiendra que les courbes obtenues dans les deux approches ne sont globalement pas différentes, les différences observées sont au plus du même ordre de grandeur que les fluctuations dues aux  $r_i$ . Ces simulations à 55 classes requièrent un investissement en temps assez important pour un résultat qui n'est somme toute guère différent de celui obtenu avec 13 classes granulométriques. On gardera donc par la suite l'approche avec les 13 classes.

Il reste à présent à vérifier le bien-fondé de ce modèle en comparant le taux de conversion théorique  $X_{\text{calc}}$  et le taux de conversion expérimental  $X_{\text{exp}}$ .

## II.5. COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE

Afin de pouvoir comparer les taux de conversion théorique et expérimental il faut s'assurer que les deux grandeurs sont bien définies de la même façon. Dans  $X_{\text{exp}}$  les pertes  $P$  sont prises en compte: on a en effet rapporté la masse de  $\text{NaHCO}_3$  ayant réagi entre 0 et  $r$  à la masse de  $\text{NaHCO}_3$  ayant participé à la réaction (soit  $(1-P)m_0$ ). Lorsque l'on calcule  $X_{\text{calc}}$  il faut donc tenir compte du fait qu'une partie seulement de la poudre participe à la réaction. On va supposer, comme cela a déjà été fait pour les pertes en maquette tiède, que les pertes sont dues aux fines particules. Lors de la pondération sur les  $d_p$  (étape 2 dans le schéma de calcul de  $X_{\text{calc}}$ ) on ne prendra en compte que les  $d_p$  supérieurs à  $d_c$ , diamètre critique défini comme étant le diamètre de particule tel que  $P\%$  de la masse des particules ait un diamètre inférieur à cette valeur.

On rappelle qu'à 673 K les pertes ont été estimées à 20%, à 773 K à 22% et à 873 K à 25%. Les diamètres critiques  $d_c$  de la poudre utilisée dans les expériences sont alors respectivement égaux à: 38,1; 39,4 et  $41,3 \cdot 10^{-6}$  m.

Compte tenu des classes granulométriques on ne considérera dans la pondération sur  $d_p$ , pour  $T_p=673$  K, que les particules de diamètre supérieur ou égal à celui de la classe  $42 \cdot 10^{-6}$  m.

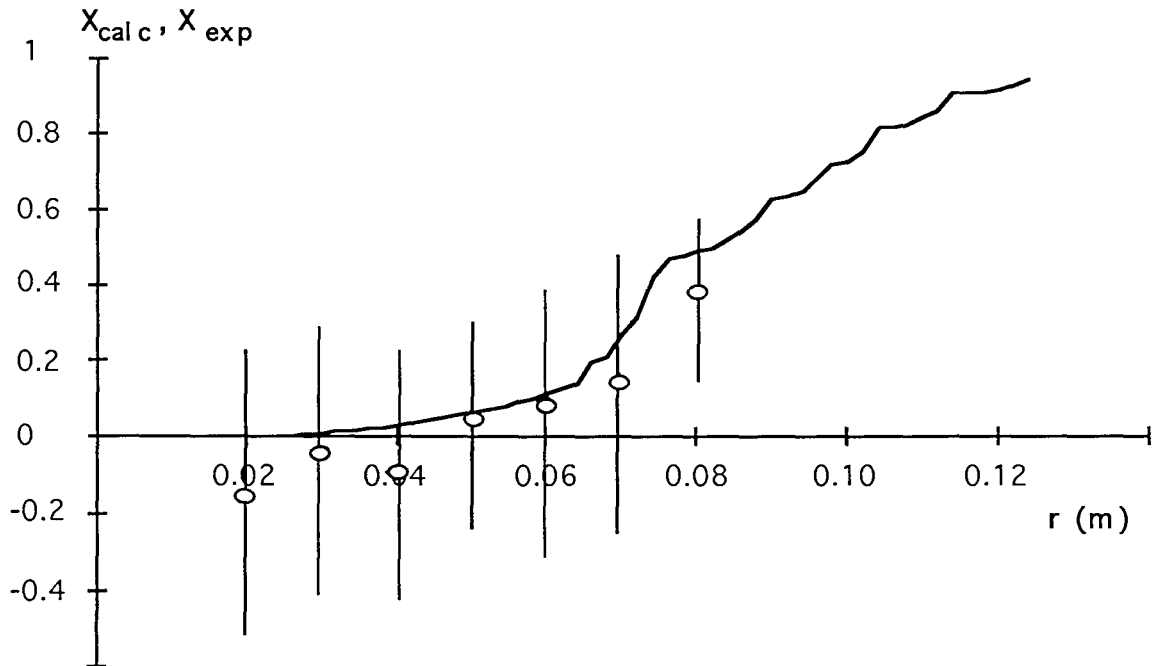
$\bar{X}_i(r, r_i)$  (étape 2 du schéma de calcul) aura alors pour expression:

$$\bar{X}_i(r, r_i) = \frac{\sum_{\text{classes } d_p \geq 42 \mu\text{m}} X_i(d_p, r, r_i) \%_{\text{massique de la classe correspondant à } d_p}}{\sum_{\text{classes } d_p \geq 42 \mu\text{m}} \%_{\text{massique des différentes classes}}} \quad (\text{II.39})$$

Pour  $T_p=773\text{K}$  et  $873\text{K}$  on éliminera en plus la classe correspondant à  $d_p=42.10^{-6}\text{m}$ .  
D'où:

$$\bar{X}_i(r, r_i) = \frac{\sum_{\text{classes } d_p \geq 51 \mu\text{m}} X_i(d_p, r, r_i) \%_{\text{massique de la classe correspondant à } d_p}}{\sum_{\text{classes } d_p \geq 51 \mu\text{m}} \%_{\text{massique des différentes classes}}} \quad (\text{II.40})$$

Les figures II.31, II.32 et II.33 superposent les valeurs de  $X_{\text{exp}}$  des figures II.17, II.18 et II.19 avec les rectangles d'incertitude et les valeurs de  $X_{\text{calc}}$  obtenues pour des températures de plaque égales à 673, 773 et 873 K respectivement.



**Figure II.31.** Comparaison  $X_{\text{calc}}$  (courbe continue) avec  $X_{\text{exp}}$  moyen (symboles) pour une température de plaque de 673 K. Les barres verticales correspondent aux incertitudes expérimentales.



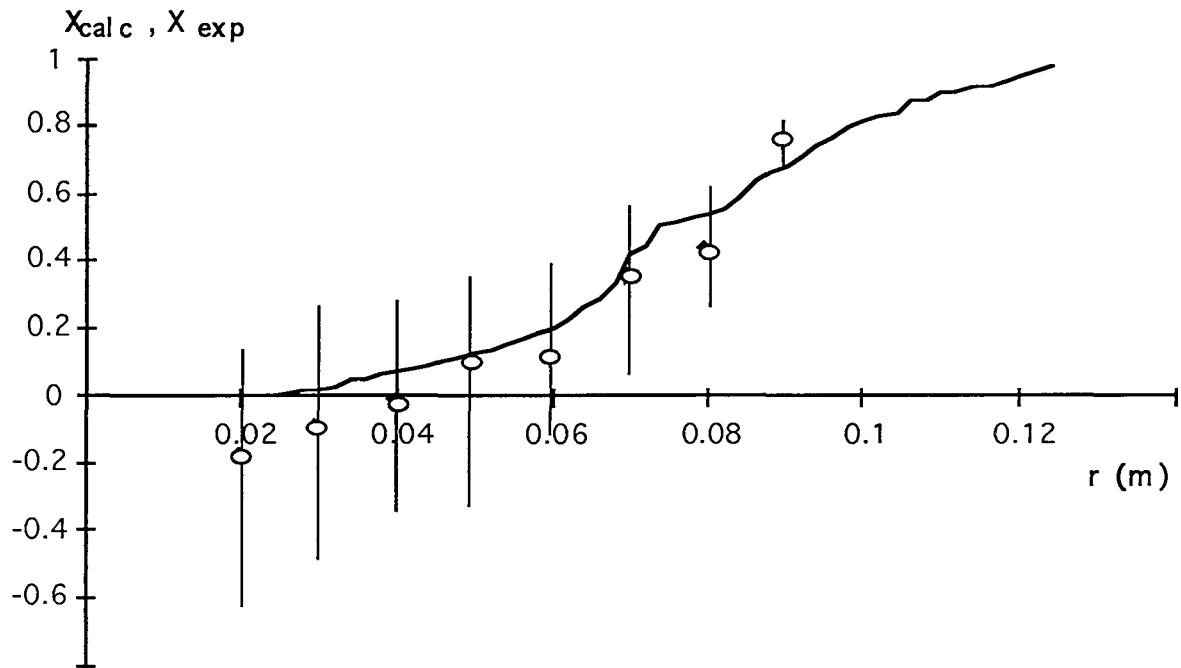


Figure II.32. Comparaison  $X_{calc}$  (courbe continue) avec  $X_{exp}$  moyen (symboles) pour une température de plaque de 773 K. Les barres verticales correspondent aux incertitudes expérimentales.

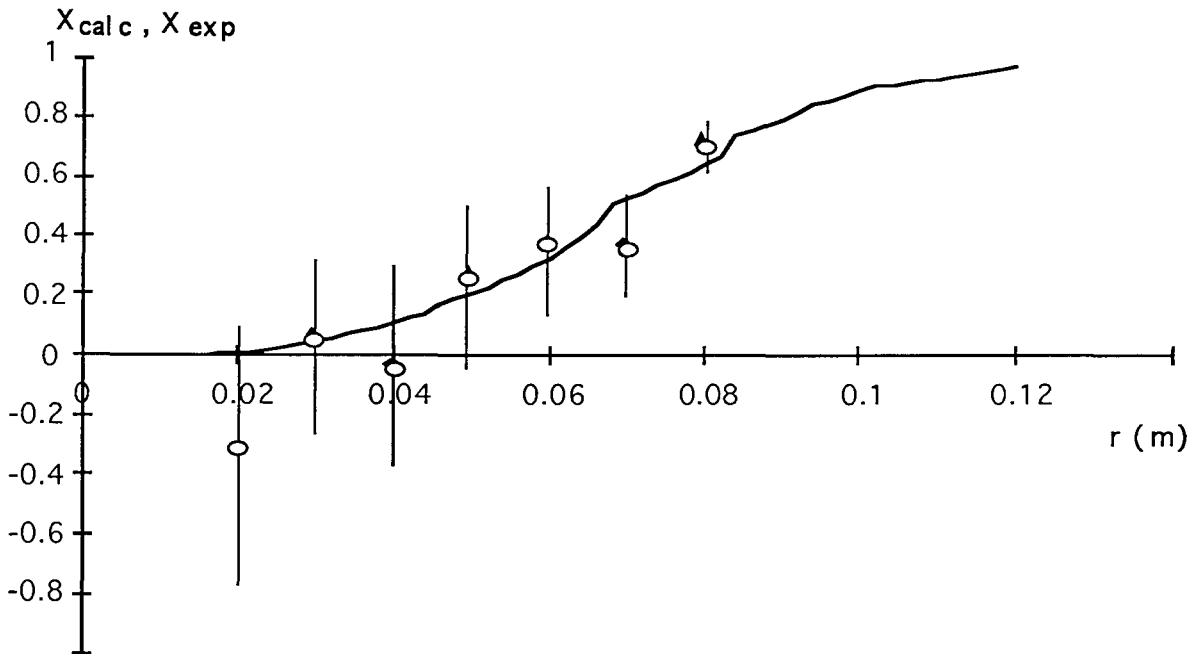


Figure II.33. Comparaison  $X_{calc}$  (courbe continue) avec  $X_{exp}$  moyen (symboles) pour une température de plaque de 873 K. Les barres verticales correspondent aux incertitudes expérimentales.

On constate qu'excepté le point à  $r=2.10^{-2}$  m, pour lequel les incertitudes expérimentales sont extrêmement grandes, l'accord entre la théorie et l'expérience, pour les trois températures de plaque, est satisfaisant. Le modèle, moyennant des étapes de calcul qui

peuvent s'avérer longues et malgré toutes les hypothèses qui ont été faites, est tout à fait capable de rendre compte des observations expérimentales.

Afin de pouvoir conclure de façon plus définitive sur la validité du modèle il aurait fallu aussi comparer  $X_{\text{calc}}$  et  $X_{\text{exp}}$  dans les conditions expérimentales du paragraphe II.3.7. correspondant à des vitesses  $V_0$  et des diamètres de buse  $D$  différents.

Cela aurait d'une part nécessité un nombre de simulations important (cf. schéma de calcul). Il aurait fallu d'autre part pour chaque condition expérimentale mesurer les profils de température du jet gazeux et les introduire dans le modèle. Le fait de modifier l'hydrodynamique du gaz (par le biais de  $V_0$  et de  $D$ ) modifie en même temps les profils de température.

Ce modèle va à présent pouvoir être utilisé à deux fins.

1) Extrapolation des résultats

Toutes les simulations et expériences effectuées jusqu'à présent sont relatives à la décomposition du bicarbonate de sodium. Le but du procédé est de mettre en oeuvre la pyrolyse d'un composé susceptible de former sur le substrat chaud une couche de faible épaisseur. Le mécanisme de formation, les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction ne sont pas connus. L'idée va être de généraliser les résultats obtenus pour la réaction modèle et de les appliquer à cette réaction inconnue.

Cette extrapolation fait l'objet du paragraphe II.7. L'application des résultats généralisés se fera dans le chapitre III relatif à la maquette chaude.

2) Histoire thermique des particules

L'introduction de la réaction chimique, au moyen de bilans de matière et de chaleur sur la particule, dans le modèle élaboré en maquette froide permet de calculer en tout point de la trajectoire la température et la conversion d'une particule de diamètre donné. Il est donc possible de déterminer l'histoire thermique des particules (évolution de la température du grain, possibilité d'échauffement...).

Cette étude fait l'objet du paragraphe II.6.

## **II.6 HISTOIRE THERMIQUE DES PARTICULES**

Avant toute chose il est important de noter que le modèle a été validé sur la base d'une grandeur macroscopique, le taux de conversion de la réaction que l'on obtient après un schéma de calcul comportant deux moyennes. Même si cette grandeur reflète bien la réalité rien ne prouve que chacune des simulations ayant servi à la calculer représente,

elle, bien la réalité. Autrement dit, les conclusions sur le comportement individuel des particules devront être considérées avec la circonspection qui se doit.

L'étude de l'évolution de la température et de la conversion d'une particule de diamètre  $d_p$  donné en fonction de  $r$  nécessite de prendre en compte la position initiale de la particule dans la buse  $r_i$ . La figure II.34 visualise l'évolution de la température d'une particule de  $60 \cdot 10^{-6}$  m en fonction de la distance  $r$  pour différentes valeurs de  $r_i$ .

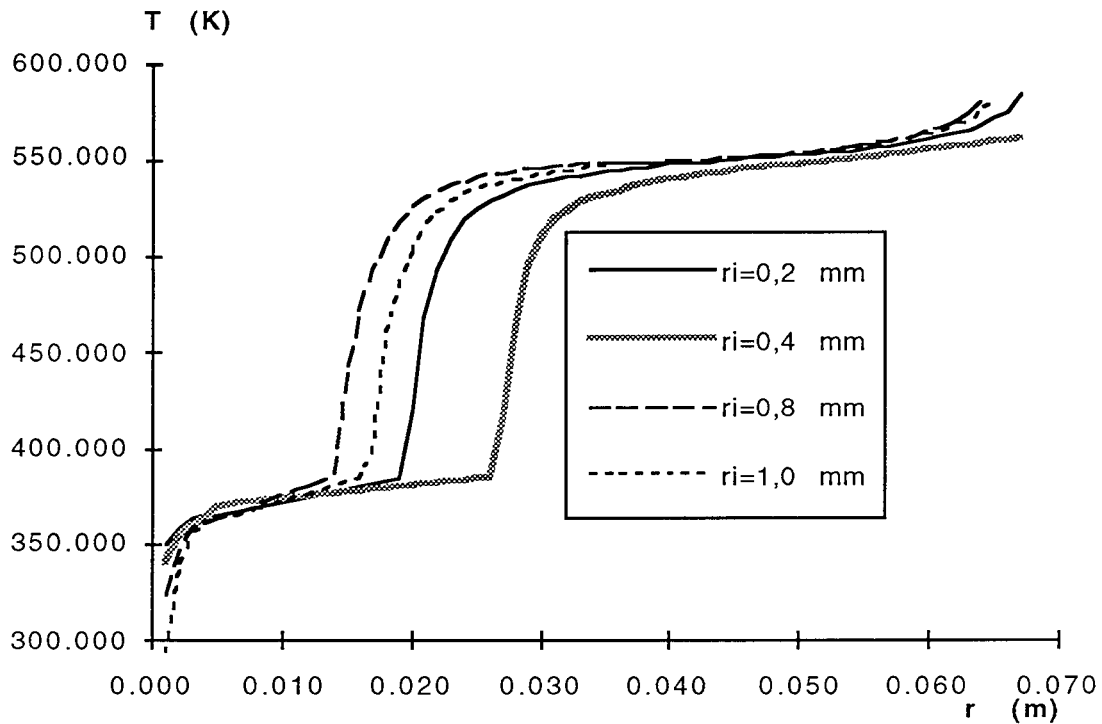


Figure II.34. Evolution de la température d'une particule de  $60 \cdot 10^{-6}$  m en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de  $r_i$ .

On constate que:

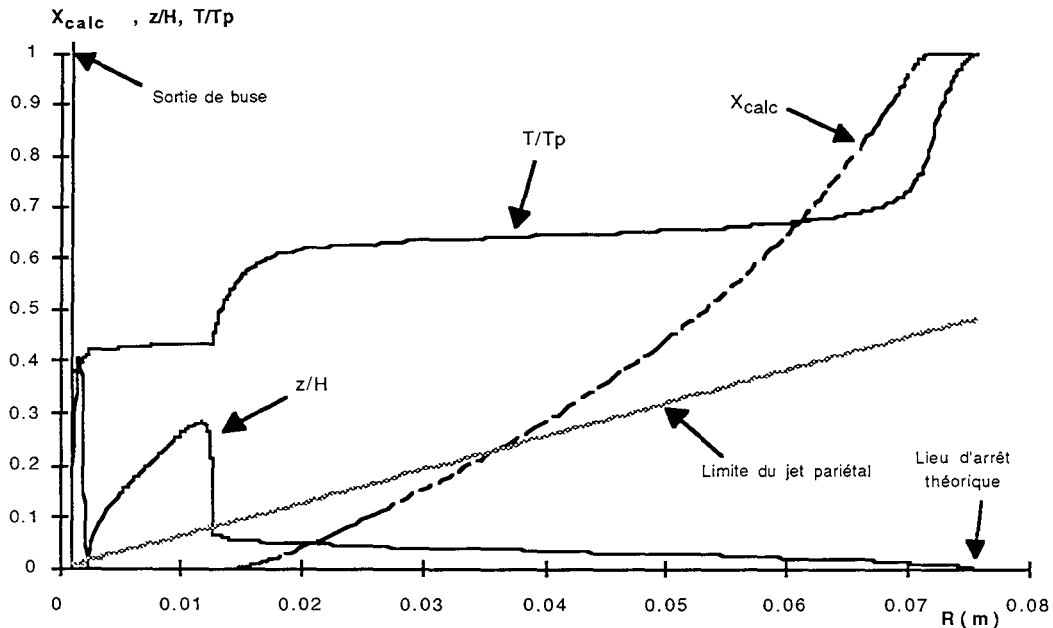
- (a) les histoires thermiques présentent les mêmes phases (ces phases seront explicitées au § II.6.1)
- (b) les courbes sont décalées spatialement: les différentes phases n'ont pas lieu au même endroit

On retrouve ici indirectement l'influence de  $r_i$  sur la trajectoire des particules: ces dernières ne passent pas dans les mêmes zones hydrodynamiques du jet et par là même ne sont pas soumises aux mêmes profils de température du gaz.

### II.6.1. EXEMPLE D'ECHAUFFEMENT DE PARTICULE

L'exemple d'une particule de bicarbonate de sodium de  $40 \cdot 10^{-6}$  m a été pris. Pour un  $r_i$  égal à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  m la trajectoire (variable adimensionnelle  $z/H$ ), le taux de conversion  $X_{calc}$  et la température réduite ( $T/T_p$ ) ont été portés sur le même graphe (figure II.35).

Les graphes correspondants à des  $r_i$  de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2 et  $1,4 \cdot 10^{-3}$  m sont reproduits en annexe 16



**Figure II.35.** Position (variable  $z/H$ ), température (variable  $T/T_p$ ) et conversion (variable  $X_{calc}$ ) d'une particule de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre en fonction de  $r$ . Les paramètres opératoires sont pris égaux à leur valeur standard.  $r_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m.  $T_p = 873$  K.

Ces figures montrent que même si la trajectoire dépend assez sensiblement de  $r_i$  (hauteur des rebonds, longueur des rebonds, lieu des rebonds, rayon d'arrêt...différents) l'histoire thermique de la particule se déroule de la même façon dans tous les cas:

- la particule commence à s'échauffer dans le jet d'impact
- elle subit en général un rebond hors du jet pendant lequel sa température atteint la température du gaz extérieur (soit 373 K)
- sa température augmente brusquement lorsqu'elle est réincorporée dans le jet pariétal et ce jusqu'à environ 540 K, température à partir de laquelle la décomposition commence
- tant que la particule n'est pas entièrement convertie la température reste à peu près constante

(e) lorsque la particule est totalement convertie la température accuse un deuxième saut et tend vers une température proche de celle de la plaque: la particule est en effet voisine de la paroi et est donc soumise à une température de gaz proche de celle de la paroi (cf. profil de température de gaz adopté)

Il se peut, suivant la valeur de  $r_i$  que la particule n'effectue pas de rebond hors du jet. Dans ce cas le profil de température ne présentera pas de palier de température à 373 K dans les premiers centimètres.

On notera que l'entrée de la particule dans le jet pariétal s'étale sur environ  $1,5 \cdot 10^{-2}$  m dans toute la gamme des  $r_i$  ce qui implique une connaissance du lieu de début de réaction au mieux à  $1,5 \cdot 10^{-2}$  m près.

Les simulations précédentes ont montré que lorsque la particule a atteint une température seuil, que l'on notera  $T_R$  par la suite, la réaction débute et se poursuit à température pratiquement constante. Cette valeur de  $T_R$  ne dépend que très peu de  $r_i$ .

### II.6.2. TEMPERATURE DE REACTION

On se place à  $r_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m, dans les conditions opératoires standard et à une température de plaque de 873 K.

A partir du profil de température d'une particule de diamètre donné il est possible de déterminer graphiquement la température seuil  $T_R$  à partir de laquelle la particule commence à réagir. La figure II.36 visualise les profils de température de particules de diamètre 50, 70, 90 et  $130 \cdot 10^{-6}$  m et explique schématiquement la méthode de détermination de  $T_R$  pour la particule de  $130 \cdot 10^{-6}$  m.  $T_R$  est en fait l'intersection des tangentes à la portion de courbe correspondant d'une part à la première phase de chauffage de la particule et à la portion de courbe représentant le palier de température.

On obtient les résultats suivants (tableau II.14):

<b><math>d_p</math></b> ( $\times 10^6$ m)	50	60	70	80	90	120	130
<b><math>T_R</math></b> (K)	535	535	535	525	515	500	505

**Tableau II.14.** Température de début de décomposition de  $\text{NaHCO}_3$   $T_R$  en fonction du diamètre de particule  $d_p$ . Conditions opératoires standard,  $r_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m,  $T_p = 873$  K.

Les profils de température relatifs aux particules de diamètre 60, 80 et  $120 \cdot 10^{-6}$  m se trouvent en annexe 17.

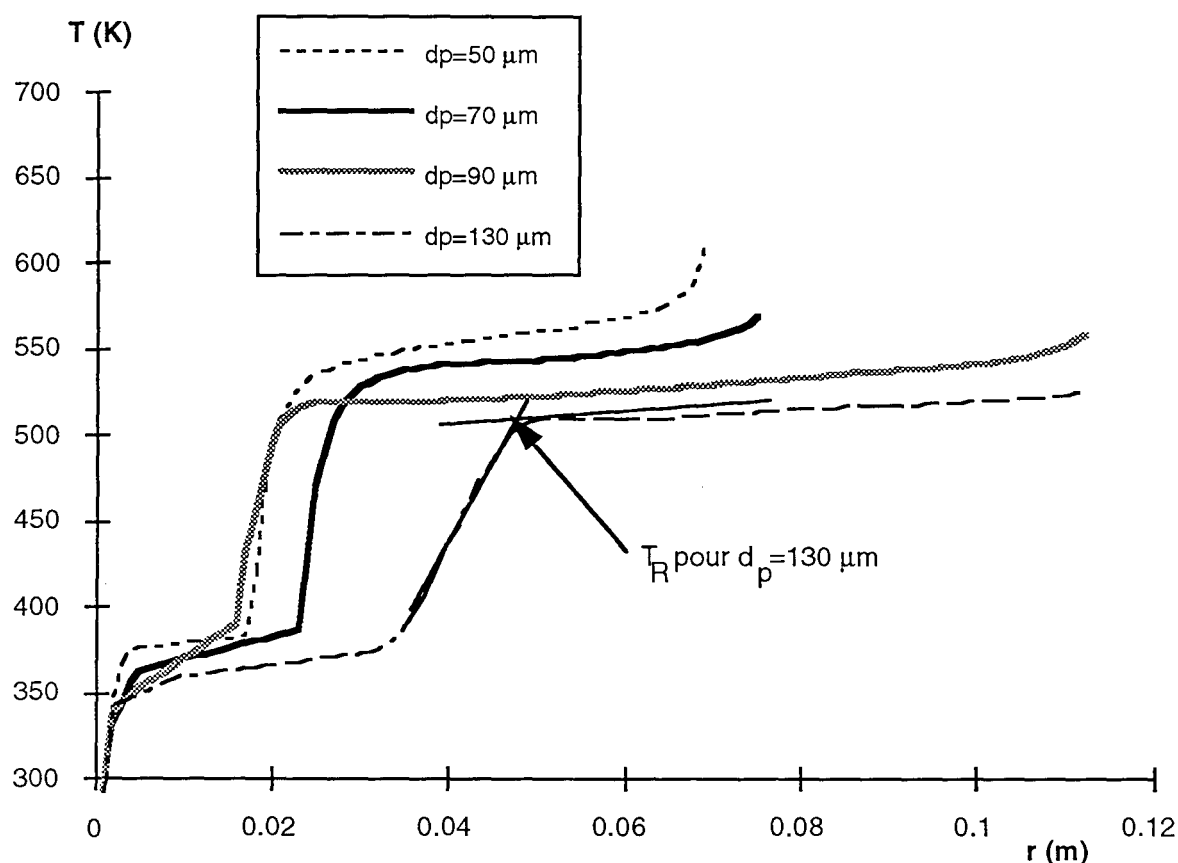


Figure II.36. Evolution de la température de particules de diamètres 50, 70, 90 et 130.10<sup>-6</sup> m en fonction de r. Détermination de T<sub>R</sub> pour la particule de diamètre 130.10<sup>-6</sup> m.

Lédé et al. (1993) ont proposé une relation donnant T<sub>R</sub> en fonction de différents paramètres:

$$\frac{1}{T_R} = \frac{R_g \left\{ \ln \left( \frac{k_0 \Delta H d_p^2 \rho_{\text{NaHCO}_3} F}{6 T_p \text{Nu} \lambda_g} \right) \right\}}{E_a} \quad (\text{II.41})$$

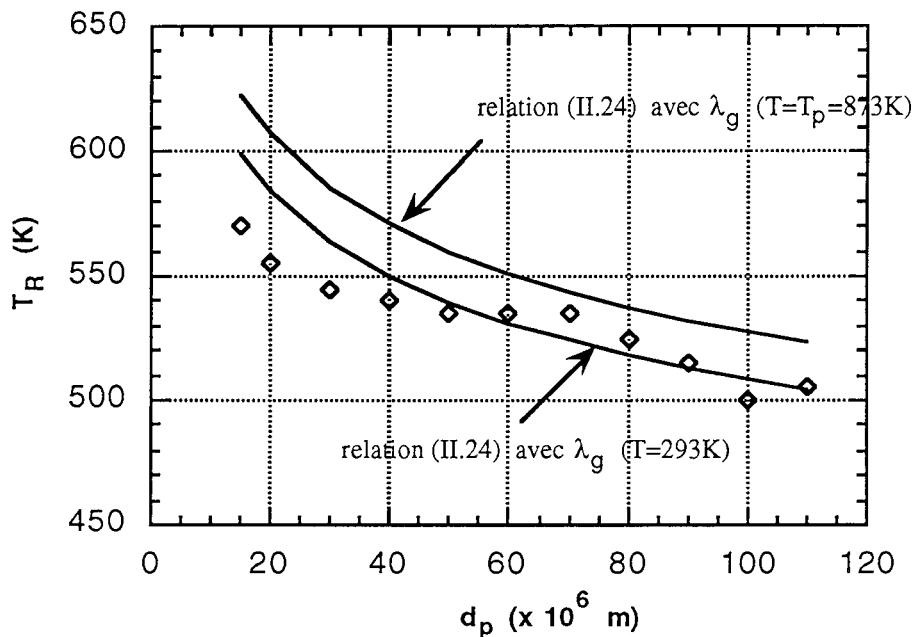
$$\text{avec } F = \frac{\ln \left( \frac{k_0 \Delta H d_p^2 \rho_{\text{NaHCO}_3}}{6 T_p \text{Nu} \lambda_g} \right)}{-\frac{E_a}{R_g T_p} + \ln \left( \frac{k_0 \Delta H d_p^2 \rho_{\text{NaHCO}_3}}{6 T_p \text{Nu} \lambda_g} \right)}$$

Le problème majeur pour l'application numérique de cette formule réside dans le choix de Nu et de λ<sub>g</sub>. Ce sont en effet des paramètres qui varient au cours de la trajectoire par température de gaz et vitesse relative gaz-particule interposées.

Le nombre de Nu est pris égal à 2,5. Cette hypothèse sera justifiée dans le paragraphe suivant.

$\lambda_g$  est pris égal à  $\lambda_g(T_p)$

La figure II.37 compare les températures  $T_R$  obtenues par le modèle (valeurs du tableau II.14) et celles issues de la relation (II.41) pour  $\lambda_g$  ( $T=293$  K) et  $\lambda_g$  ( $T=T_p=873$  K) en fonction du diamètre  $d_p$  de la particule.



**Figure II.37.** Température  $T_R$  de début de décomposition de  $\text{NaHCO}_3$  en fonction du diamètre de particule. Les symboles représentent les valeurs de  $T_R$  issues des simulations (tableau II.20), les deux courbes représentent les valeurs de  $T_R$  issues de la relation (II.42) pour  $\lambda_g$  pris à  $T=293$ K et à  $T=T_p=873$ K.

Quelle que soit la température de référence pour  $l_g$ , les températures  $T_R$  obtenues par les simulations et par la relation (II.41) sont voisines. Elles diminuent quand le diamètre de la particule augmente. Cette température de réaction se situe entre 500 et 550K.

La figure II.35 a mis en évidence plusieurs étapes dans l'histoire thermique de la particule. Le bilan de chaleur relatif à cette particule comporte trois termes: un terme de convection, un de rayonnement et un du à la réaction chimique. On peut se demander quel mode de transfert de chaleur est prépondérant dans chacune de ces étapes.

### II.6.3. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS MODES DE TRANSFERT DE CHALEUR AU NIVEAU D'UNE PARTICULE

#### II.6.3.1. Convection forcée

La convection forcée a été estimée dans le bilan de chaleur sur la particule par la relation de Ranz-Marshall, prenant en compte le nombre de Reynolds  $Re_r$  et le nombre de Prandtl  $Pr$ . Des simulations ont été réalisées, dans les conditions opératoires standard, à  $T_p=773$  K et pour différents diamètres de particules. Les nombres de Nusselt des particules ont donc pu être déterminés en tout point de la trajectoire.

La figure II.38 représente le nombre de Nusselt issu de la relation de Ranz-Marshall en fonction de  $r$  et pour différents diamètres de particules. Le tableau de résultats relatifs à cette figure se trouve en annexe 18.

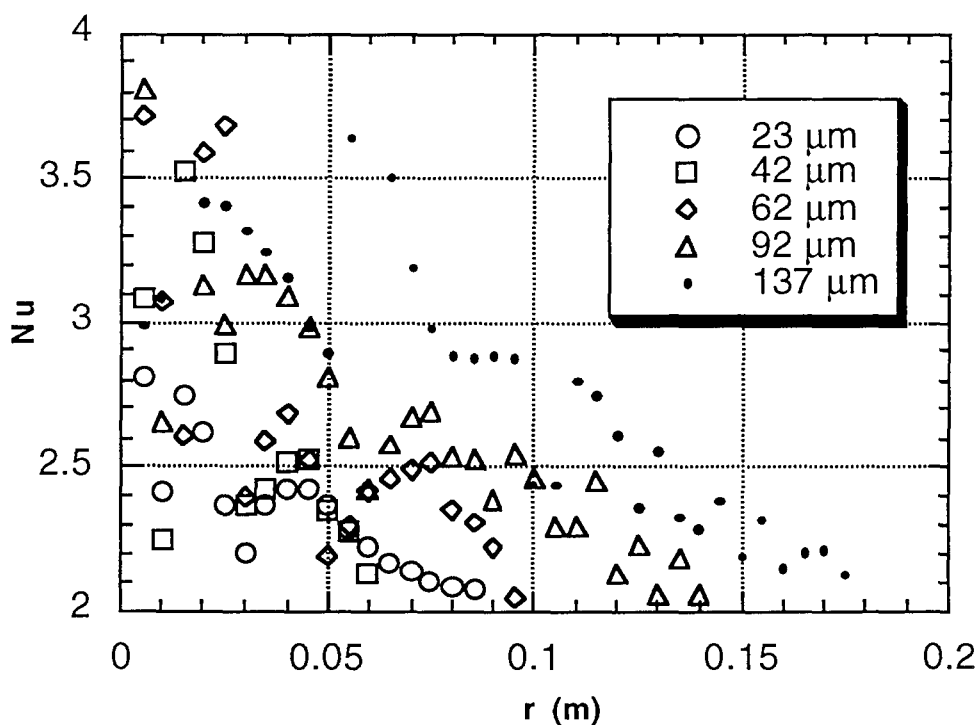


Figure II.38. Nombres de Nusselt issus de la relation de Ranz-Marshall en fonction de  $r$  pour différents diamètres de particules.



On constate que:

- (a) pour toutes les particules le nombre de Nusselt diminue lorsque la distance  $r$  augmente et pour  $r$  fixé il est d'autant plus grand que le diamètre de particule est grand
- (b) pour  $r \geq 0,04$  m il est toujours compris entre 2 et 3

Le fait que le nombre de Nusselt soit toujours proche de 2 s'explique certainement par une faible vitesse relative gaz-particules. Comme on l'a montré dans le chapitre I les fines particules sont assimilables à des traceurs du gaz: la vitesse relative gaz-particules est donc proche de zéro et le nombre de Nusselt est voisin de 2. Pour  $r \geq 0,04$  m la vitesse de gaz devient plus faible (jet pariétal), la vitesse relative diminue et le nombre de Nusselt tend vers 2.

Cette figure justifie a posteriori que l'on ait pris le nombre de Nusselt égal à 2,5 pour estimer les températures  $T_R$  dans la relation (II.41).

De façon générale, pour des raisons simplificatrices, le nombre de Nusselt a été pris égal à 2,5 dans toutes les simulations servant de comparaison avec l'expérience et chaque fois qu'il intervient dans une expression adimensionnelle.

### II.6.3.2. Comparaison des différents modes de transferts de chaleur

Lors de l'écriture du bilan de chaleur sur la particule trois modes de transferts de chaleur ont été pris en compte: la convection (transfert gaz-particule), le rayonnement (transfert plaque-particule) et la réaction chimique. Les flux de chaleur correspondant à chacun des trois modes cités ont été déterminés tout au long de la trajectoire de particules de 60 et 80.10<sup>-6</sup> m. La température de plaque vaut 873 K, les conditions opératoires sont les conditions standard. La position initiale de la particule dans la buse  $r_i$  est égale à 1,0.10<sup>-3</sup> m.

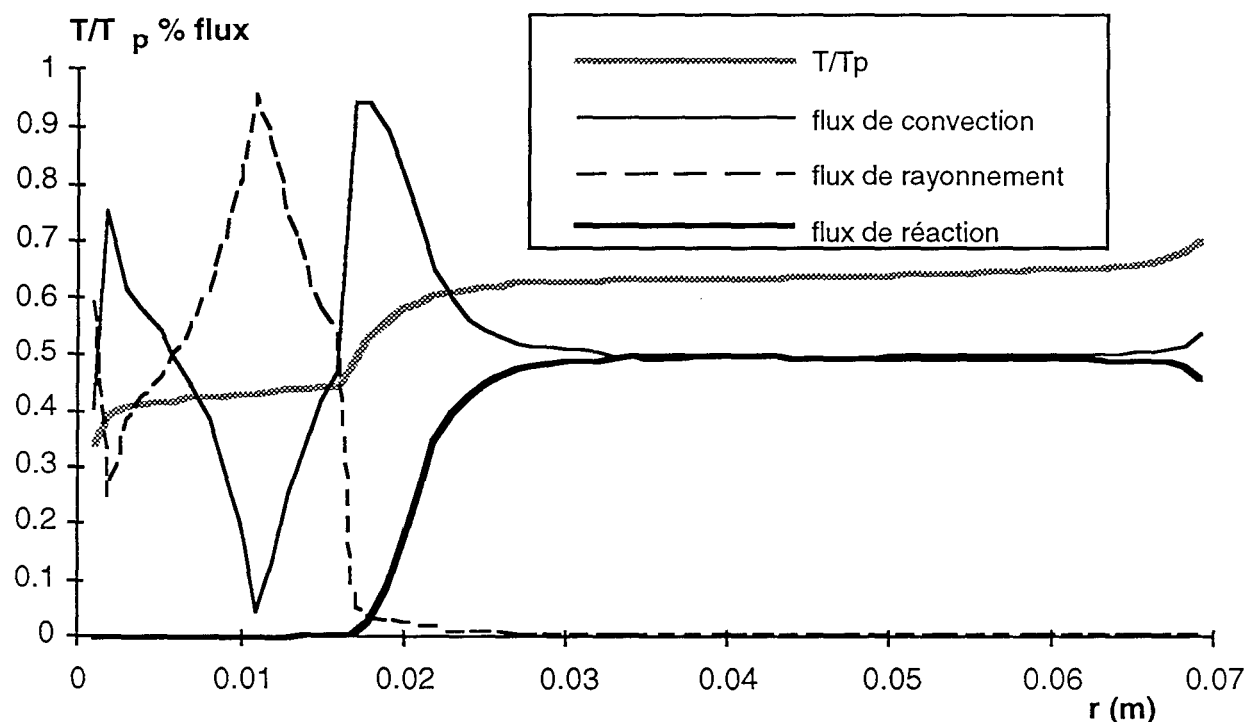
Afin de comparer l'importance relative des trois flux on a calculé le pourcentage représenté par chacun des flux de chaleur. Par exemple le flux relatif de convection forcée a pour expression:

$$\% \text{ flux convection} = \frac{\text{flux convection}}{\text{flux convection} + \text{flux rayonnement} + \text{flux réaction}}$$

La figure II.39 représente les pourcentages des flux de convection, de rayonnement et de réaction en fonction de  $r$  pour une particule de 60.10<sup>-6</sup> m. Le profil adimensionnel de

température  $T/T_p$  a aussi été porté afin de repérer les différentes étapes de chauffage de la particule.

Les résultats relatifs à la particule de  $80 \cdot 10^{-6}$  m figurent en annexe 19.



**Figure II.39.** Importance relative des flux de chaleur par convection, par rayonnement et par réaction transférés à une particule de  $60 \cdot 10^{-6}$  m de diamètre en fonction de  $r$ . Conditions opératoires standard,  $T_p=873$  K et  $r_i=1,0 \cdot 10^{-3}$  m. Figure aussi la température adimensionnelle  $T/T_p$ .

A partir de cette figure il est possible pour chaque étape dans le chauffage de la particule de déterminer quel mode de transfert de chaleur est responsable de l'élévation de température observée. L'inconvénient d'avoir exprimé les flux de chaleur en relatif est que l'on n'a pas la valeur exacte de ces flux: il se peut qu'en certaines régions le flux de chaleur total transféré à la particule soit très faible.

Etape 1/ Les études de trajectoires du chapitre I montrent que lors des premiers rebonds la particule sort du jet et se retrouve dans le gaz extérieur. Le chauffage de la particule de 293 à 373 K se fait par convection. Lorsque la température de la particule est proche de celle du gaz (373 K) le flux de convection devient quasiment nul et la légère augmentation de température observée provient d'un transfert par rayonnement. La température n'augmentant que très peu la quantité de chaleur mise en jeu doit être faible.

Etape 2/ Après les premiers rebonds hors du jet la particule est réincorporée dans le jet pariétal. Sa température augmente alors assez brutalement jusqu'à  $T_R$  (température de réaction) par convection.

Cette brusque montée en température de la particule prouve que cette dernière répond rapidement à une variation de température dans le gaz.

Etape 3/ La conversion de la particule se traduit par une stabilisation de la température vraisemblablement due à l'endothermicité de la réaction.

Etape 4/ L'arrêt hydrodynamique a lieu avant la fin de la réaction: la conversion de la particule n'est donc pas totale. Dans le cas d'une conversion totale avant son arrêt hydrodynamique la particule aurait subi une nouvelle phase de chauffage qui aurait amené sa température à une valeur voisine de celle de la plaque.

Considérons de nouveau le nombre adimensionnel  $K'$  défini p.42, égal au rapport de deux constantes de temps:  $t_p$  constante de temps chimique calculée à  $T_p$  ( $t_p = 1/k_0 \exp(-\frac{E}{R_g T_p})$ ) et  $t_e$  constante de temps d'échange thermique des particules avec

le milieu extérieur telle que  $t_e = \frac{\rho_{\text{NaHCO}_3} C_{p,\text{NaHCO}_3} L}{h}$ ,

$K'$ , pour une particule de  $\text{NaHCO}_3$  de diamètre  $60.10^{-6}$  m, est de l'ordre de  $10^{-3}$ . ( $\rho = 2159 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $\text{Nu} = 2,5$ ;  $C_p = 1043 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;  $T_p = 873 \text{ K}$ ;  $\lambda_g(873\text{K}) = 5,7.10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Cela signifie que la constante de temps chimique est beaucoup plus petite que la constante de temps d'échange thermique de la particule avec l'extérieur: le transfert de chaleur est donc limité par le transfert externe.

### II.6.4. CONCLUSION

L'introduction de la réaction chimique dans le modèle élaboré en maquette froide permet de calculer en tout point de la trajectoire la température et la conversion d'une particule de diamètre donné. A cause des pertes par convection seules les particules de diamètre supérieur à  $40.10^{-6}$  m ont été considérées. Des simulations ont montré que l'histoire thermique des particules présente des phases communes: la particule commence à s'échauffer dans le jet d'impact, elle subit en général un rebond hors du jet pendant lequel sa température atteint la température du gaz extérieur. Sa température augmente brusquement lorsqu'elle est réincorporée dans le jet pariétal et ce jusqu'à 500-550 K,

température à partir de laquelle la décomposition commence. Tant que la particule n'est pas entièrement convertie la température reste à peu près constante. On retiendra que l'échauffement de la particule a lieu principalement dans le jet pariétal par convection et que le transfert de chaleur externe est limitant. Pour les particules considérées (de diamètre supérieur à  $40 \cdot 10^{-6}$  m) l'arrêt hydrodynamique a lieu alors même que la conversion n'est pas totale.

Cette étude en maquette tiède et le modèle qui en résulte ont pour objectif premier d'apporter des éléments en vue de l'extrapolation à une réaction de décomposition d'un précurseur dont on ne connaît ni le mécanisme ni les constantes cinétiques et thermodynamiques. Le point de départ de la démarche adoptée est une étude de sensibilité du modèle aux paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction sur la base du taux de conversion théorique  $X_{\text{calc}}$ . Le rassemblement des résultats sous forme d'une loi adimensionnelle permettra de traiter le problème de la décomposition thermique d'un composé solide.

## II.7. EXTRAPOLATION DES RESULTATS

La décomposition du bicarbonate de sodium se fait à volume de particule constant: le carbonate de sodium remplace progressivement le bicarbonate au cours de la réaction. La probabilité pour que la décomposition des précurseurs que l'on étudiera au chapitre III se fasse à volume de particule constant est faible.

Dans le paragraphe qui suit il va s'agir de comparer les trajectoires et la conversion dans le cas d'une particule dont le volume reste constant et dans le cas d'une particule dont le volume varie au cours de la réaction.

Cela revient à étudier dans le premier cas une réaction du type solide1 ---> solide 2 et dans le deuxième cas une réaction du type solide 1 ---> gaz.

### II.7.1. CAS DE PARTICULES A VOLUME VARIABLE

La comparaison n'a d'intérêt que si le solide de départ est le même dans les deux cas. Il est clair que physiquement cette condition n'est pas réalisable. L'un des deux cas sera donc fictif.

On suppose que le solide 1 est du bicarbonate de sodium: le cas volume variable sera donc fictif. On va donc étudier le cas d'une particule ayant les caractéristiques physico-chimiques du bicarbonate de sodium et se décomposant avec variation de volume.

### II.7.1.1. Hypothèses et équations

On admet dans cette approche les hypothèses simplificatrices suivantes (Villermaux et Antoine, 1986)

- (a) le solide est de composition homogène et uniforme, de masse volumique constante et indépendante de la température;
- (b) les échanges thermiques entre le solide et sa surface extérieure se font par conduction en phase solide (conductivité thermique  $\lambda$ , capacité calorifique massique supposée constante  $C_p$ );
- (c) le solide se volatilise thermiquement avec une vitesse  $R$ . Cette vitesse représente la masse du solide volatilisé par unité de temps et par unité de volume de solide initial.  $R$  croît en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius.
- (d) les produits gazeux de la réaction s'échappent librement vers la surface du solide sans freinage diffusionnel.
- (e) on suppose que le solide restant se rétracte de manière à conserver en tout point une densité constante. Il en résulte que, vu du centre du grain, tous les points du solide semblent se rapprocher et ce, d'autant plus vite qu'ils sont proches de la surface si la vitesse de la réaction croît du centre vers la surface.
- (f) on suppose que l'on est en régime chimique: la réaction a lieu dans tout le grain et la température est uniforme dans le grain.

Les bilans de chaleur et de matière sur la particule, détaillés en annexe 20, ont pour expression:

$$\frac{dX}{dt} = k_d (1 - X) \quad (\text{II.42})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6 h_c (T_g - T)}{\rho_p C_p d_p} + \frac{3 \sigma \varepsilon (T_p^4 - T^4)}{\rho_p C_p d_p} - \frac{\Delta H k_d}{C_{p, \text{NaHCO}_3}} \quad (\text{II.43})$$

Ces équations différentielles ont été introduites dans le modèle afin de visualiser les trajectoires lorsque la particule diminue de volume au cours du transit.

### II.7.1.2. Influence sur les trajectoires

Des calculs de trajectoires ont été faites pour des particules de diamètre compris entre 40 et  $70 \cdot 10^{-6}$  m. Les particules de diamètres inférieurs ne sont pas considérées puisqu'elles sont supposées faire partie des pertes.

On constate de façon générale que la trajectoire par rapport à une particule de diamètre constant est très légèrement différente dans les tous derniers rebonds. Le rayon d'arrêt est inchangé. Un exemple de comparaison de trajectoires est donné par la figure II.40. Il s'agit du grossissement des tous derniers rebonds des trajectoires, partie où les trajectoires ne sont plus rigoureusement superposables.

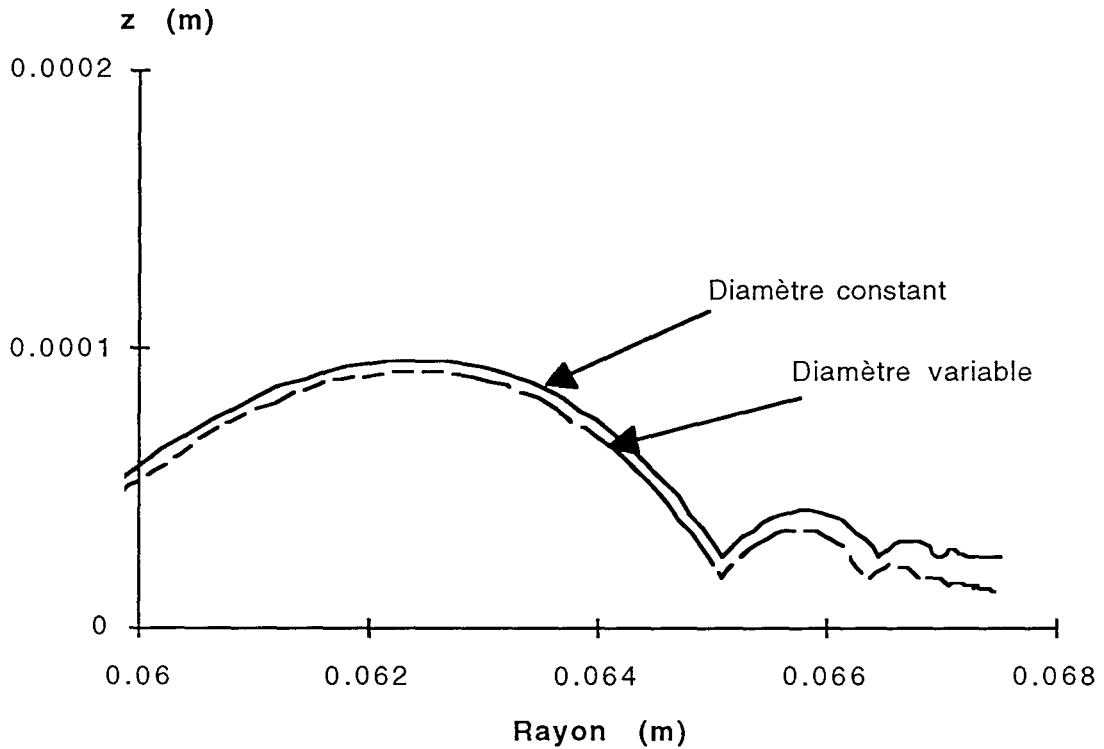
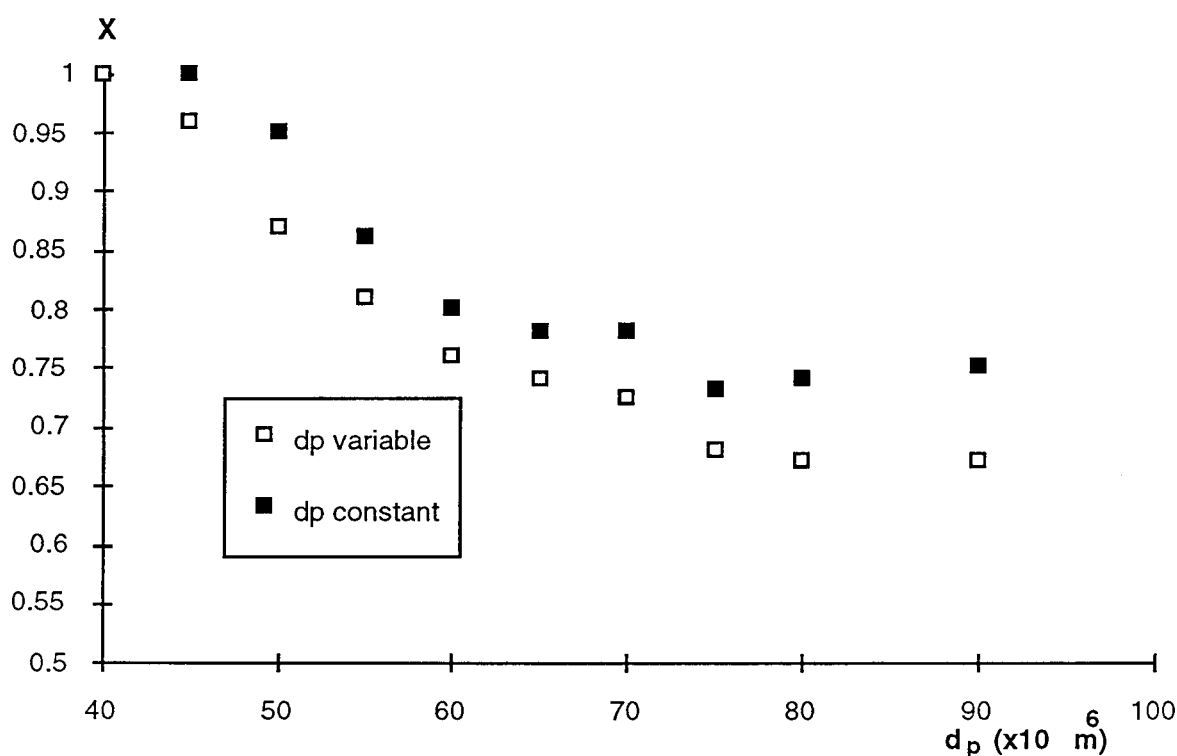


Figure II.40. Superposition des trajectoires de particules de  $\text{NaHCO}_3$  de diamètre  $51.10^{-6}$  m dans le cas d'un diamètre variable (trait pointillé) et dans le cas d'un diamètre constant (trait plein). Conditions standard. Grossissement sur les derniers rebonds

### II.7.1.3. Influence sur le taux de conversion.

Des simulations ont été réalisées (Hanotel,1994) afin de comparer le taux de conversion de la particule au moment où elle s'arrête sur la plaque dans le cas d'un diamètre constant et dans le cas d'un diamètre variable. La figure II.41 permet de visualiser les résultats obtenus.



**Figure II.41.** Taux de conversion  $X$  à l'arrêt hydrodynamique des particules dans le cas d'un diamètre constant et dans le cas d'un diamètre variable.

Les simulations montrent que :

- la conversion d'une particule à diamètre variable est plus faible que celle d'une particule gardant un volume constant.
- la différence entre les taux de conversion en fin de trajectoire reste toutefois faible

On peut en conclure que la diminution de volume de la particule a très peu d'influence sur les rayons d'arrêt, sur la trajectoire et sur le taux de conversion.

Ceci vient certainement en grande partie du fait que le taux de conversion  $X$  de la particule

est relié à son diamètre par la relation:  $X = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$

$d_{p0}$  étant le diamètre initial de la particule (avant réaction).

Une particule de  $50 \cdot 10^{-6}$  m convertie à 85% a encore un diamètre final de  $27 \cdot 10^{-6}$  m.

La conversion ayant lieu en général pour les grosses particules dans les derniers rebonds cela explique que les trajectoires s'en trouvent peu modifiées.

On en conclut que l'hypothèse volume de particule variable au cours de la réaction n'apporte pas de modifications essentielles sur les conclusions déjà obtenues dans le cas

volume de particule constant. Le modèle pourra donc être appliqué à une réaction du type solide ---> gaz à la condition que la cinétique de décomposition et les caractéristiques physico-chimiques du solide ne diffèrent pas trop de celles relatives au bicarbonate de sodium. Il se pourrait en effet qu'en prenant une réaction très rapide et/ou peu limitée par le transfert externe la conversion des particules se fasse avant les derniers rebonds: les conclusions en seraient certainement modifiées.

Afin d'extrapoler les résultats obtenus pour le bicarbonate de sodium à d'autres réactions de décomposition une étude de sensibilité du modèle a été entreprise.

### II.7.2. ETUDE DE SENSIBILITE

La température de plaque est un paramètre intéressant du modèle parce qu'il est possible de la mesurer et donc d'établir un lien entre l'expérience et la théorie (vérification). C'est pourquoi l'accent a été mis dessus dans la partie II.5.

Le modèle compte d'autres paramètres qu'il convient de faire varier afin de voir quelle est leur influence. Le problème est qu'à chaque fois que l'on change un paramètre il faut, pour calculer le  $X_{\text{calc}}$  associé, reprendre les trois étapes du schéma de calcul. La mise en oeuvre de cette méthode est assez coûteuse en temps.

C'est pourquoi seuls quelques paramètres ont été étudiés.

Au niveau hydrodynamique, on a pris en compte le coefficient de restitution  $e$ , au niveau cinétique la constante de vitesse  $k_d$  et au niveau thermodynamique l'enthalpie de réaction  $\Delta H$ .

Lorsque l'on fait varier un paramètre les autres sont pris égaux à leur valeur "standard".

Pour  $e$  cette valeur est  $e=0,7$ ,

pour  $k_0$ :  $k_0=1,43 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,

pour  $E_a$ :  $E_a=1,02 \cdot 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

pour  $\Delta H$ :  $\Delta H=1,6 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Tous les autres paramètres ( $V_0$ ,  $H$ ,  $D$ ...) sont pris égaux à leur valeur standard.

#### (a) sensibilité sur $e$

On suppose que  $e$  est indépendant de la température de plaque.

La figure II.42 superpose 3 courbes  $X_{\text{calc}}=f(r)$  calculées pour des valeurs de  $e$  égales à 1,0; 0,85 et 0,7.

Des valeurs de  $e$  plus faibles (inférieures à 0,5) auraient pu être prises. En fait, des dépôts sur plaque froide du précurseur (que l'on étudiera dans le chapitre III) ont montré que les



rayons d'arrêt de ce solide sont du même ordre de grandeur que ceux des particules inertes étudiées au chapitre I: cela sous-entend que les coefficients de restitution doivent être comparables.

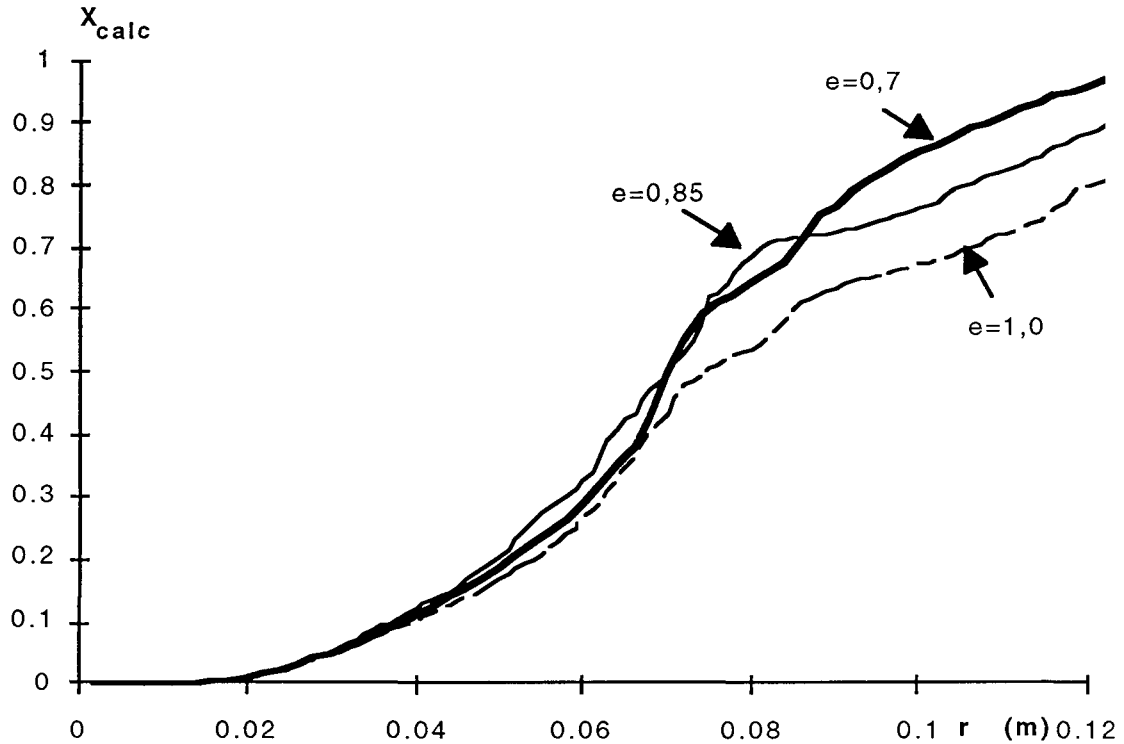


Figure II.42.  $X_{calc}$  en fonction de  $r$  pour  $e=0,7$ ;  $0,85$  et  $e=1$ .  $T_p=773$  K et  $P=0$ . Conditions standard.

On remarque que pour  $r$  inférieur à  $7 \cdot 10^{-2}$  m l'influence du coefficient de restitution est faible: les courbes sont à peu près superposables. En revanche au-delà de  $7 \cdot 10^{-2}$  m l'écart entre les trois courbes augmente. Les figures II.27 et II.28 du paragraphe II.4.3. peuvent fournir un élément d'explication: elles ont effectivement mis en évidence le fait que le coefficient de restitution est un paramètre sensible pour la distance d'arrêt des grosses particules.

Les résultats relatifs aux paramètres cinétiques et thermodynamiques vont être par la suite exploités de façon quantitative. On va donc par la suite tenir compte des pertes. La température de plaque standard étant égale à 773 K on prendra dans tous les cas, conformément au paragraphe II.5.,  $P=22\%$  ce qui revient dans le schéma de calcul de  $X_{calc}$  à ne prendre en compte que les particules de plus de  $42 \cdot 10^{-6}$  m.

(b) sensibilité sur  $k_d$

Cette étude de sensibilité a été découpée en une étude de sensibilité sur le facteur préexponentiel  $k_0$  et une autre sur l'énergie d'activation  $E_a$ .

L'influence de  $k_0$  a été testée dans un vaste domaine ne correspondant plus au domaine de valeurs de la littérature relatives à la réaction étudiée. Trois valeurs de  $k_0$  ont été considérées:  $1,0 \cdot 10^9$ ;  $1,43 \cdot 10^{11}$  et  $1,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

La figure II.43 superpose les trois courbes  $X_{\text{calc}}=f(r)$  calculées.

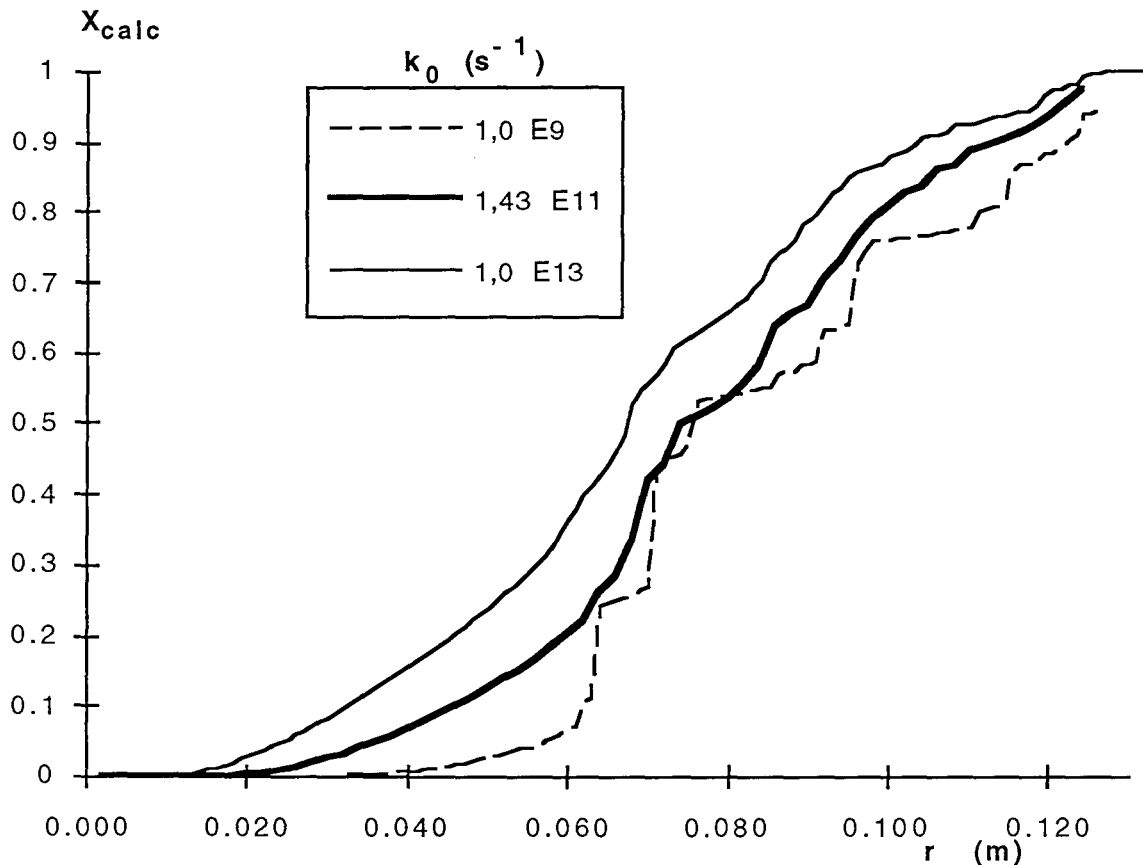
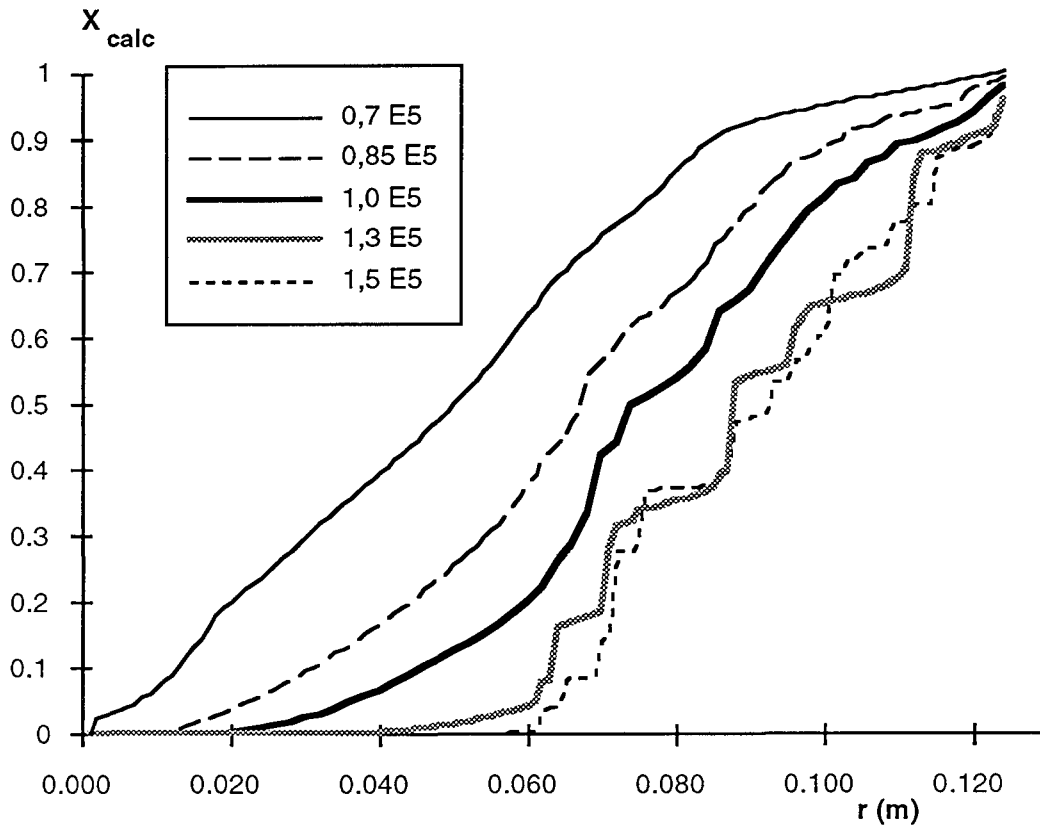


Figure II.43. Influence de  $k_0$  sur  $X_{\text{calc}}$ . Pertes=22%. Valeurs standard pour les autres paramètres.

Une augmentation de deux puissances de 10 ( $10^{11} \rightarrow 10^{13}$ ) du facteur préexponentiel permet d'obtenir des taux de conversion environ deux fois plus élevés. En revanche la diminution de  $k_0$  de deux puissances de 10 ( $10^{11} \rightarrow 10^9$ ) n'entraîne pas une diminution du taux de conversion aussi sensible.

La figure II.44 superpose 5 courbes  $X=f(r)$  calculées pour des valeurs de  $E_a$  égales à  $0,7 \cdot 10^5$ ;  $0,85 \cdot 10^5$ ;  $1,0 \cdot 10^5$ ;  $1,2 \cdot 10^5$  et  $1,5 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On constate sur cette figure que lorsque  $E_a$  augmente, tous les autres paramètres restant constants, le taux de conversion diminue. Les courbes sont assez fortement déformées (courbes en "escalier" lorsque  $E_a$  est élevée).



Figure

II.44. Influence de  $E_a$  sur  $X_{calc}$ .  $P=22\%$ . Valeurs standard pour les autres paramètres.

Le passage de  $E_a=1,0 \cdot 10^5$  à  $E=0,7 \cdot 10^5$   $J \cdot mol^{-1}$  permet d'augmenter le taux de conversion de façon notable. Cette opération revient à multiplier la constante cinétique par 100. Comparée à  $k_0$  l'augmentation relative à  $E_a$  est plus conséquente. On peut en déduire que le taux de conversion  $X_{calc}$  est plus sensible à  $E_a$  qu'à  $k_0$ .

Les valeurs de  $k_0$  et  $E_a$  considérées ci-dessus correspondent à la gamme de  $k_d$  suivante ( $T_p=773$  K):

$$10,4 \leq k_d \text{ (s}^{-1}\text{)} \leq 2,7 \cdot 10^6$$

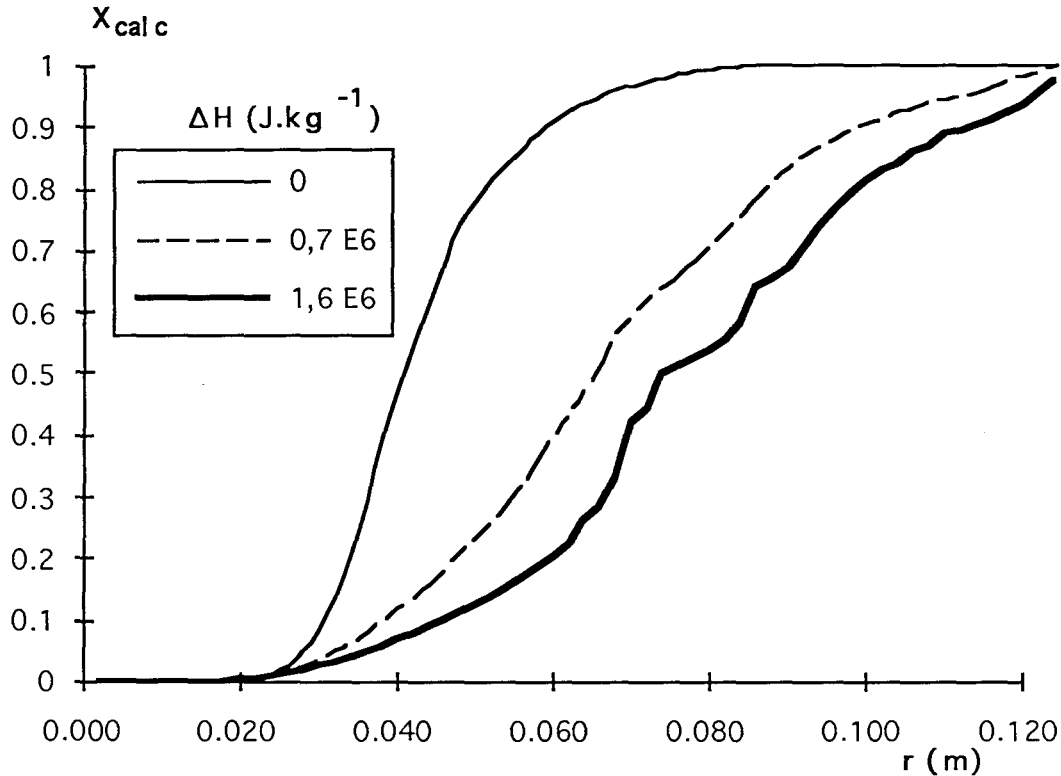
La gamme de  $k_d$  s'étale donc sur 5 puissances de 10.

d) sensibilité sur  $\Delta H$

On a traité le cas fictif où la réaction de décomposition du bicarbonate de sodium est adiabatique au lieu d'être endothermique ce qui équivaut à considérer le cas  $\Delta H=0$ .

Le résultat est porté sur la figure II.45.

On note que l'augmentation du taux de conversion est beaucoup plus rapide si  $\Delta H=0$ .



**Figure II.45.** Influence de l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  sur l'allure de la courbe  $X_{calc}=f(r)$ .  $P=22\%$ . Valeurs standard pour les autres paramètres.

On remarque aussi sur cette figure que l'augmentation du taux de conversion est plus importante quand  $\Delta H$  passe de  $0,7 \cdot 10^6$  à  $0 \text{ J.mol}^{-1}$  que lorsque  $\Delta H$  passe de  $1,6 \cdot 10^6$  à  $0,7 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$ .

L'étude de sensibilité de quelques paramètres du modèle a montré que les taux de conversion théorique dépendraient assez peu du coefficient de restitution  $e$  (pour  $e \geq 0,70$ ). L'énergie d'activation  $E_a$  et dans une moindre mesure le facteur préexponentiel et l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  sont des paramètres assez sensibles du modèle.

Cette étude de sensibilité est toutefois incomplète. Elle demanderait à être étendue à d'autres paramètres du modèle ( $Nu$ ,  $r$ ,...).

On va à présent s'efforcer de trouver une expression mathématique simple (lissage) des courbes  $X_{calc}=f(r)$  que l'on vient d'obtenir pour les différentes valeurs des paramètres.

### II.7.3. LISSAGE DES TAUX DE CONVERSION

Ces courbes  $X_{\text{calc}} = f(r)$  peuvent être lissées par une équation de Roslin-Rammler du type:

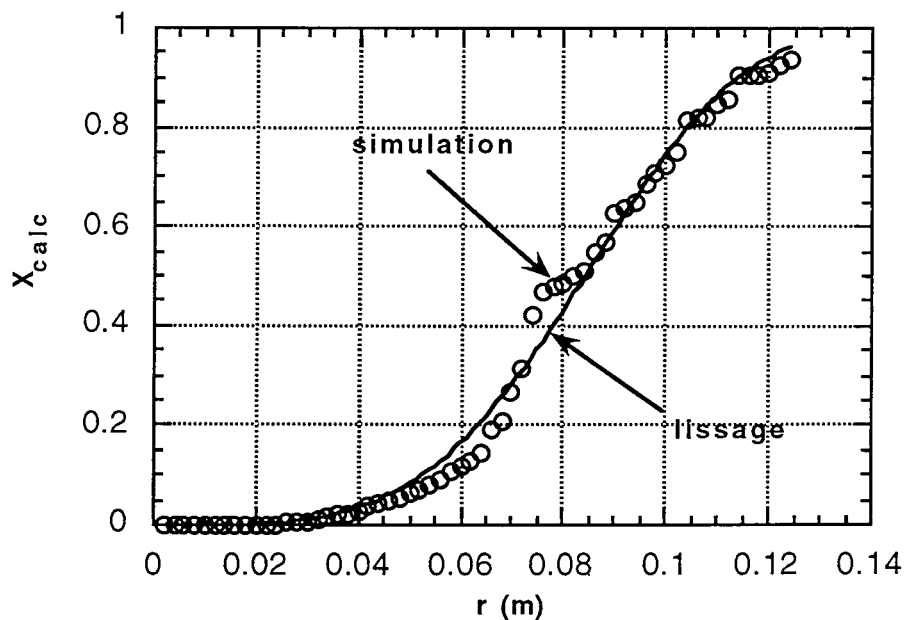
$$X_{\text{calc}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] \quad (\text{II.44})$$

où  $R$  et  $M$  sont deux paramètres à ajuster.

Un exemple de lissage est donné pour les valeurs standard des paramètres. Seule la température de plaque n'est pas à sa valeur standard: elle est prise égale à 673 K. Les pertes sont prises pour ce calcul égales à 0. On obtient:

$$\begin{cases} R = 0,092 \text{ m} \\ M = 3,98 \end{cases}$$

La figure II.46 superpose le  $X_{\text{calc}}$  de la figure II.30 issu de la simulation et le  $X_{\text{calc}}$  lissé par l'équation (II.44) en fonction de  $r$ .



**Figure II.46.** Comparaison entre  $X_{\text{calc}}$  issu des simulations et  $X_{\text{calc}}$  après lissage par la relation (II.44). Conditions standard,  $T_p=673\text{K}$ . Courbe lissée:  $M=3,98$  et  $R=0,092$  m.

L'équation (II.44) n'est peut-être pas la meilleure pour lisser les points obtenus par simulation mais elle permet néanmoins d'obtenir un lissage correct pour les trois températures de plaque.

A partir de chaque courbe de taux de conversion de  $\text{NaHCO}_3$  issue de l'étude de sensibilité il est possible, par lissage, de déterminer les valeurs des paramètres M et R. Le but du paragraphe suivant est d'établir une relation adimensionnelle entre ces paramètres et les paramètres cinétiques, thermodynamiques et physico-chimiques de la réaction et du solide mis en jeu.

#### II.7.4. INTRODUCTION DE NOMBRES ADIMENSIONNELS

Les résultats des lissages sont consignés dans le tableau II.15.

std désigne les conditions standard pour lesquelles le modèle a été validé c'est-à-dire 773K pour  $T_p$ ,  $1,43 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  pour  $k_0$ ,  $1,02 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  pour  $E_a$  et  $1,6 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour  $\Delta H$ .

Une simulation supplémentaire a consisté à faire varier les quatre paramètres  $T_p$ ,  $k_0$ , E et  $\Delta H$  à la fois.

simulation	$T_{\text{plaque}}$ (K)	$k_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J.kg}^{-1}$ )	M	R
1	673	std	std	std	3,82	0,0892
2	std	std	std	std	3,175	0,0809
3	873	std	std	std	2,81	0,0718
4	std	$1,0 \cdot 10^9$	std	std	4,265	0,0916
5	std	$1,0 \cdot 10^{13}$	std	std	2,51	0,0705
6	std	std	$0,7 \cdot 10^5$	std	1,60	0,0506
7	std	std	$1,3 \cdot 10^5$	std	2,90	0,0816
8	std	std	$1,5 \cdot 10^5$	std	4,66	0,0961
9	std	std	$0,85 \cdot 10^5$	std	2,44	0,0694
10	std	std	std	0	3,76	0,0432
11	std	std	std	$0,7 \cdot 10^6$	2,88	0,0689
12	703,15	$1,0 \cdot 10^{10}$	$0,9 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$	3,38	0,0839

Tableau II.195. Etude de sensibilité: valeurs de M et de R en fonction de certains paramètres.

On introduit les deux nombres adimensionnels H' et K' définis par Lédé et Villermaux (1993):

$$H' = \frac{\Delta H}{C_{p,NaHCO_3} \cdot T_p}$$

$$K' = \frac{h_c}{L \rho_{NaHCO_3} C_{p,NaHCO_3} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T_p}\right)} \quad (\text{II.45 et II.46})$$

H' est un critère de thermicité calculé à T<sub>p</sub>.

K' a déjà été défini précédemment.

Afin de caractériser la poudre considérée on prend L=d<sub>50</sub>/6

On considère le nombre μ défini comme le rapport H'/K'. En exprimant le coefficient de transfert de chaleur h<sub>c</sub> en fonction du nombre de Nu

$$\mu = \frac{6\Delta H L^2 \rho_{NaHCO_3} k_0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T_p}\right)}{Nu T_p \lambda_g} \quad (\text{II.47})$$

Pour chacune des simulations du tableau II.15 on calcule μ et ln μ.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.16.

Pour le calcul de L on a pris d<sub>50</sub>=55.10<sup>-6</sup> m. La capacité calorifique massique de NaHCO<sub>3</sub> vaut 1042 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Nu est pris égal à 2,5.

simulation	H'	K'	μ	ln μ	M	R
1	2,28	0,066	34,59	3,54	3,98	0,092
2	1,99	6,86.10 <sup>-3</sup>	290,24	5,67	3,50	0,087
3	1,76	1,21.10 <sup>-3</sup>	1454,37	7,28	3,20	0,079
4	1,99	0,98	2,03	0,71	3,71	0,092
5	1,99	9,80.10 <sup>-5</sup>	20296,3	9,92	2,85	0,077
6	1,99	4,72.10 <sup>-5</sup>	42147,9	10,65	1,75	0,057
7	1,99	0,53	3,72	1,31	4,20	0,099
8	1,99	11,99	0,166	-1,79	4,68	0,100
9	1,99	4,87.10 <sup>-4</sup>	4086,3	8,32	2,75	0,076
10	0	-	0	-	4,43	0,045
11	0,87	6,85.10 <sup>-3</sup>	127,0	4,84	3,15	0,075
12	1,64	0,058	28,35	3,34	3,58	0,090

Tableau II.16. Calcul de H, K, μ et ln μ.

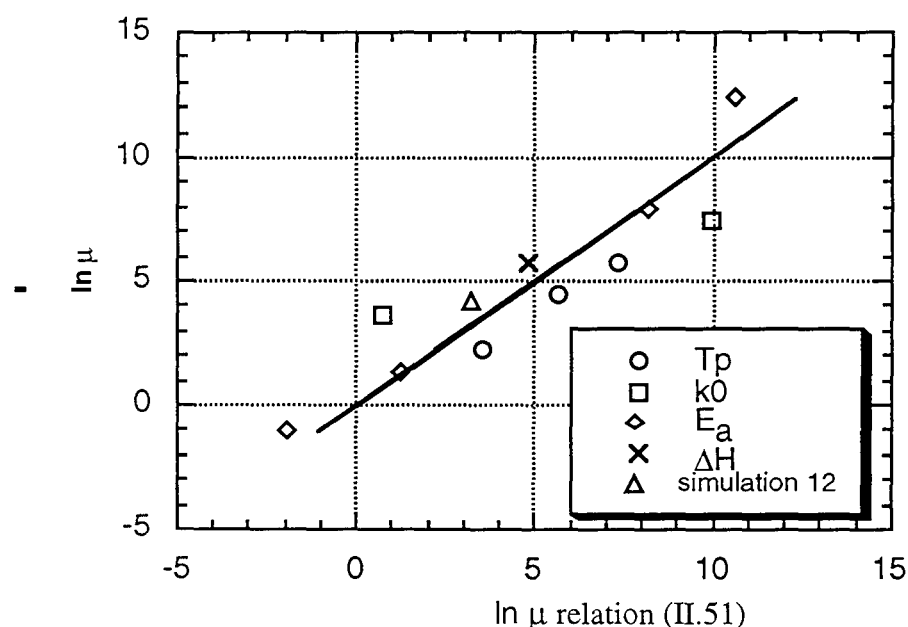
Une régression multilinéaire entre  $\ln \mu$ ,  $M$  et  $R$  permet d'obtenir la relation suivante:

$$\ln \mu = 19,06 - 5,17 M + 40,4 R \quad (\text{II.47})$$

Le coefficient de régression de cette corrélation  $r^2$  vaut 0,83.

La figure II.48 visualise la relation (II.47). Elle représente les valeurs de  $\ln \mu$  du tableau II.20 en fonction de  $\ln \mu$  issu de la relation (II.47). Plus les points sont rassemblés autour de la bissectrice meilleure est la corrélation.

Dans chaque simulation du tableau II.16 un seul paramètre ( $E_a$ ,  $k_0$ ,  $\Delta H$ ,  $T_p$ ) a été modifié autour de sa valeur standard. Sur la figure II.48 on a différencié les points relatifs à un seul paramètre. Par exemple les points relatifs à  $T_p$  sur la figure correspondent aux simulations 1, 2 et 3 du tableau II.16.



**Figure II.48.** Valeurs de  $\ln \mu$  du tableau II.20 en fonction de  $\ln \mu$  issu de la relation (II.51). Différenciation des points suivant le paramètre qui leur est associé ( $E_a$ ,  $k_0$ ,  $\Delta H$  ou  $T_p$ ).

La relation (II.47) permet de corréler de façon satisfaisante  $\mu$ ,  $M$  et  $R$ .

$\mu$  étant un nombre adimensionnel tenant compte de la cinétique, de la thermodynamique de la réaction ainsi que des caractéristiques du produit utilisé ( $r$ ,  $d_p$ ...) on suppose que les coefficients de la régression linéaire sont, eux, indépendants de la cinétique, de la thermodynamique... Ils dépendent en revanche certainement des conditions opératoires dans lesquelles la réaction est menée ( $V_0$ ,  $H$ ,  $D$ ...).



Dans ce cas la relation (II.47) pourra être appliquée à une autre réaction de décomposition thermique du type solide  $\rightarrow$  solide à condition que les valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques de cette réaction soient dans la gamme des valeurs qui ont servi de base à l'établissement de la relation. Elle n'est applicable que pour  $V_0=20 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $H=3.10^{-2} \text{ m}$  et  $D=3.10^{-3} \text{ m}$ .

D'après l'étude menée avec des particules de diamètre variable cette relation pourra enfin être appliquée à une réaction du type solide  $\rightarrow$  gaz à condition que, comme dans le cas du bicarbonate de sodium, les particules ne soient pas entièrement converties lors de leur arrêt hydrodynamique.

### II.8 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les conséquences du chauffage du substrat sur l'échauffement et la conversion des particules dans le jet gazeux.

La première partie de ce chapitre a consisté à étudier les pertes de matière avec une plaque d'impact à 773 K, moyennant quelques modifications du montage ayant servi dans l'étude en maquette froide. On remarque que les pertes sont considérablement accentuées par la convection naturelle, les plus faibles mesurées sont de l'ordre de 30%.

Les expériences réalisées ont montré que les pertes augmentent avec une augmentation de température de plaque et diminuent lorsque le nombre de Stokes augmente.

Ce phénomène de pertes semble inhérent au procédé lui-même: plaque très chaude et jet froid en contact et difficile à empêcher. Ce phénomène de pertes risque d'être accentué dans le cas d'une réaction de décomposition s'effectuant à volume de particule variable: le diamètre des particules diminuant au cours du temps, il se peut qu'elles atteignent, au cours de la réaction, une taille suffisamment petite pour faire partie des pertes. Les pertes peuvent toutefois être minimisées en prenant des particules suffisamment denses et grosses et en travaillant à la température la plus basse possible. Une température trop basse risque toutefois de ralentir la cinétique de réaction. Il y aurait peut-être un optimum de température à trouver pour lequel la réaction se ferait suffisamment rapidement sans que les pertes soient trop importantes.

On pourrait aussi envisager de préchauffer le jet gazeux dans la buse (à une température inférieure à la température de réaction).

La partie suivante a consisté à étudier l'échauffement et la conversion de particules réactives impactant sur la surface chaude. Dans cette optique une réaction modèle a été mise en oeuvre. Le bicarbonate de sodium se décompose entre 500 et 550 K selon une

réaction du type solide donne solide + gaz, du premier ordre par rapport au réactif. La réaction se fait à volume de particule constant.

L'élaboration d'un montage expérimental original consistant en une trempe et un dosage des particules a permis de mesurer le taux de conversion de la poudre projetée en fonction de la distance au point d'arrêt du jet. L'introduction dans le modèle d'un bilan de matière et de chaleur sur une particule a permis de calculer le taux de conversion théorique de la réaction et de le comparer à l'expérience. Ce calcul a nécessité la prise en compte de la granulométrie de la poudre et des conditions initiales des particules dans la buse.

La comparaison s'est avérée satisfaisante pour trois campagnes d'expériences menées à trois températures de plaque différentes (673, 773 et 873 K) et dans des conditions opératoires standard ( $V_0=20$  m/s,  $H/D=10$ ,  $D=3.10^{-3}$  m).

Des expériences effectuées dans d'autres conditions opératoires ont montré que la modification de l'hydrodynamique du jet se répercute de façon sensible sur la conversion des particules. A une distance  $r$  donnée une augmentation du nombre de Reynolds peut faire diminuer de façon importante le taux de conversion des particules. Une modification de l'hydrodynamique doit entraîner une modification des zones dans lesquelles les particules passent. Cette étude montre que l'on a intérêt à travailler, pour un rayon  $r$  donné, à un nombre de Reynolds aussi petit que possible. Une corrélation représentant  $X_{exp}$  en fonction de trois nombres adimensionnels  $Re$ ,  $r/H$  et  $K'$  permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux. Il semble difficile de généraliser cette corrélation car la mesure des taux de conversion s'avère délicate à mettre en oeuvre voire impossible pour certaines combinaisons des facteurs. Il faudrait alors repenser les dimensions du montage et refaire des campagnes systématiques d'expériences.

Le modèle a été utilisé à deux fins.

L'un des objectifs était de pouvoir étudier les comportements hydrodynamique et thermique des particules. L'introduction de la réaction chimique dans le modèle élaboré en maquette froide permet de calculer en tout point de la trajectoire la température et la conversion d'une particule de diamètre donné. Des simulations réalisées sur des particules de diamètre donné ont montré que l'histoire thermique des particules présente des phases communes: la particule commence à s'échauffer dans le jet d'impact, elle subit en général un rebond hors du jet pendant lequel sa température atteint la température du gaz extérieur. Sa température augmente brusquement lorsqu'elle est réincorporée dans le jet pariétal et ce jusqu'à 500-550 K, température à partir de laquelle la décomposition commence. Tant que la particule n'est pas entièrement convertie la température reste à peu près constante. On retiendra que l'échauffement de la particule a lieu principalement dans le jet pariétal par convection et que le transfert de chaleur externe est limitant. Pour les

particules considérées (de diamètre supérieur à  $40 \cdot 10^{-6}$  m) l'arrêt hydrodynamique a lieu alors même que la conversion n'est pas totale.

Toutes les simulations et expériences effectuées sont relatives à la décomposition du bicarbonate de sodium. Le but du procédé est de mettre en oeuvre la pyrolyse d'un composé A susceptible de former sur le substrat chaud une couche de faible épaisseur. Le mécanisme de formation, les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction ne sont pas connus.

Le deuxième axe d'utilisation du modèle a été la généralisation des résultats obtenus pour la réaction modèle afin de les appliquer à cette réaction inconnue. Pour cela les courbes de taux de conversion ont été lissées par une équation de type Rosin-Rammler à deux paramètres M et R. Une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres du modèle a permis de relier ces deux paramètres de lissage aux paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction par le biais d'une relation adimensionnelle faisant intervenir le nombre  $\mu$ . La mesure pour une autre réaction de décomposition du type solide ---> solide du taux de conversion en fonction de la distance r au point d'arrêt du jet devrait donc permettre, après détermination des paramètres M et R, via la loi adimensionnelle, d'avoir accès aux caractéristiques cinétiques de la réaction.

Le cas d'une réaction à diamètre de particule variable a été abordé. Le modèle semble pouvoir être appliqué à une réaction de décomposition solide ---> gaz dans le cas où la constante de vitesse est du même ordre de grandeur, à une température donnée, que celle relative à la décomposition du bicarbonate de sodium.

L'intérêt de ce chapitre est double: il a tout d'abord permis d'accéder à l'histoire thermique des particules et à leur mode d'échauffement. La comparaison entre la théorie et l'expérience a été ensuite l'occasion, par le biais de moyennes, de passer d'un modèle lagrangien, dans lequel chaque particule est une entité individuelle, à un modèle plus global, relatif à une poudre donnée (lissage des courbes et introduction des paramètres M et R). Il va maintenant s'agir d'appliquer ce modèle à une réaction mettant en jeu un précurseur organométallique susceptible de former une couche mince sur la plaque. C'est l'objet du chapitre III relatif à la maquette chaude.

## Nomenclature du chapitre 2

a	coefficient de régression multilinéaire
b	coefficient de régression multilinéaire
c	coefficient de régression multilinéaire
$C_p$	capacité calorifique massique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
D	diamètre de buse (m)
$D_2, D_3$	limites inférieure et supérieure de la couronne de dépôt (m)
$d_c$	diamètre critique de particule (m)
$d_{inf}, d_{sup}$	diamètres inférieur et supérieur d'une classe granulométrique issue du granulomètre laser (m)
$d_p$	diamètre de particule (m)
$d_{pl}$	diamètre de la plaque d'impact (m)
$d_x$	diamètre de particule tel que x% de la masse des particules ait un diamètre inférieur à cette valeur (m)
$d_{50}$	diamètre moyen de la poudre (m)
e	coefficient de restitution
$E_a$	énergie d'activation de décomposition du bicarbonate de sodium ( $J.mol^{-1}$ )
F	facteur dans la relation (II.41)
$h_c$	coefficient de transfert de chaleur par convection ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
H	hauteur buse-paroi (m)
[HCl]	concentration de l'acide chlorhydrique ( $mol.l^{-1}$ )
k	constante
$k_d$	constante cinétique de décomposition du bicarbonate de sodium ( $s^{-1}$ )
$k_0$	facteur préexponentiel dans la réaction de décomposition du bicarbonate de sodium ( $s^{-1}$ )
L	dimension caractéristique (m)
m	masse de poudre récupérée sur la feuille d'aluminium (kg)
M	paramètre de lissage
$m'$	masse de poudre déposée sur la plaque d'impact (kg)
$m''$	masse de poudre perdue (kg)
$M_p$	masse molaire du produit P ( $g.mol^{-1}$ )
$m_0$	masse initiale de poudre avant projection (kg)
$m_{pl}$	masse de poudre déposée sur la plaque (kg)

$m_{\text{prod.P}}$	masse de produit P (kg)
$n$	nombre de couronnes
$P$	pertes (%)
$r$	rayon (repère) (m)
$R$	paramètre de lissage
$\mathcal{R}$	vitesse de volatilisation ( $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
$R_g$	constante des gaz parfaits
$r_i$	position initiale de la particule dans la buse (m)
$r_{\text{inf}}, r_{\text{sup}}$	limites de couronnes dans une section de buse (m)
$R_0$	rayon initial de particule (m)
$R_p$	rayon d'une particule (m)
$S$	surface ( $\text{m}^2$ )
$t$	temps (s)
$T$	température d'une particule (K)
$TA$	volume expérimental de dosage des ions carbonates ( $\text{m}^3$ )
$TA_{\text{calc}}$	volume théorique de dosage des ions carbonates ( $\text{m}^3$ )
$TAC$	volume expérimental de dosage des ions bicarbonate ( $\text{m}^3$ )
$TAC_{\text{calc}}$	volume théorique de dosage des ions bicarbonate ( $\text{m}^3$ )
$t_e$	constante d'échange thermique avec l'extérieur (s)
$T_g$	température du gaz (K)
$T_{\text{moy}}$	température d'une particule (K)
$t_p$	constante de temps de réaction chimique (s)
$T_p$	température de plaque (K)
$T_R$	température de réaction (K)
$V_0$	vitesse du gaz en sortie de buse ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$V_p$	volume d'une particule ( $\text{m}^3$ )
$(x, y, z)$	coordonnées dans le repère fixe lié à la plaque
$X$	taux de conversion d'une particule
$X_{\text{bac}}$	taux de conversion des particules arrivant dans le bac de récupération
$X_{\text{bac,calc}}$	valeur théorique de $X_{\text{bac}}$
$X_{\text{bac,mes}}$	valeur expérimentale de $X_{\text{bac}}$
$X_{\text{calc}}$	taux de conversion théorique de la réaction modèle
$X_{\text{cum}}$	taux de conversion cumulé de la réaction modèle
$X_{\text{exp}}$	taux de conversion expérimental de la réaction modèle
$X_{\text{exp moyen}}$	taux de conversion expérimental moyenné de la réaction modèle
$X_i$	taux de conversion d'une particule de diamètre et de $r_i$ donnés
$\bar{X}_i$	taux de conversion calculé à $r_i$ donné et moyenné sur la granulométrie

$\bar{X}$	= $X_{\text{calc}}$
$\chi$	coefficient stœchiométrique
$z$	cote (m)

**symboles grecs**

$\alpha$	angle de récupération (rad)
$\alpha_i$	coefficients dans les relations adimensionnelles
$\beta$	coefficient de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ )
$\delta$	épaisseur de la couche limite turbulente (m)
$\Delta H$	enthalpie de réaction ( $\text{J.kg}^{-1}$ )
$\varepsilon$	émissivité
$\lambda$	conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\mu_g$	viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
$\rho_p$	masse volumique de particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_g$	masse volumique de gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\sigma$	épaisseur du film de gaz résiduel entre paroi et sphère (m)
$\sigma$ (§II.4.1.2)	constante de Stefan-Boltzmann ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ )
$\Phi_{\text{conv, chim, r}}$	flux de chaleur de convection, de réaction chimique et de rayonnement (W)

**nombres adimensionnels**

A	$\frac{E}{R_g T_g}$
Biot (Bi)	$\frac{h_c \frac{R_p}{3}}{\lambda_p}$
G	= $Gr/Re^2$
Grashof (Gr)	$\frac{\rho_g g \beta (T_p - T_g) L^3}{\mu_g^2}$
H'	$\frac{\Delta H}{C_{p, \text{NaHCO}_3} \cdot T_p}$

$$K' = \frac{h_c}{L \rho_{\text{NaHCO}_3} C_{p,\text{NaHCO}_3} k_0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T_p}\right)}$$

$$\mu = \frac{6 \Delta H L^2 \rho_{\text{NaHCO}_3} k_0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T_p}\right)}{\text{Nu } T_p \lambda_g}$$

$$\text{Nusselt (Nu)} = \frac{h_c d_p}{\lambda_g}$$

$$\text{Prandtl (Pr)} = \frac{C_{p_g} \mu_g}{\lambda_g}$$

$$\text{Rayleigh (Ra)} = \text{Gr} \cdot \text{Pr}$$

$$\text{Reynolds (Re)} = \frac{\rho_g V_0 D}{\mu_g}$$

$$\text{Stokes (St}_0) = \frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18 \mu_g D}$$

$$\text{Stokes critique (St}_{0c}) = \frac{\rho_p d_c^2 V_0}{18 \mu_g D}$$

## Bibliographie du chapitre 2

ADAM P.

Etude de l'échauffement de particules projetées par un jet gazeux sur une plaque chaude.  
DEA INPL, LSGC, Nancy, France, 1991

ANTAL M.J., HOFMANN L., MOREINA J.R., BROWN C.T., STEENBLIK R.  
design and operation of solar fired biomass flash pyrolysis reactor  
Solar Energy, vol.30, n°4, pp.299-312, 1983

BALAGEAS D., BOSCHER D., DEOM A., FOURNIER J., HENRY R.  
La thermographie infrarouge: un outil quantitatif à la disposition du thermicien  
Revue Générale de Thermique, n°322, pp.501-510, 1988

BAMFORD C.H., TIPPER C.H.F.  
Comprehensive Chemical Kinetics  
Vol.22, Reactions in the solid state, Chapter 4  
Elsevier, Netherlands, 1980.

DAVIES T.W.

Equipment for the study of the flash heating of particle suspensions  
High Temperature Technology, vol.2, n°3, pp. 141-147, 1984

DEPERROIS J.M.

La thermographie infrarouge: principe, applications  
L'Industrie Céramique, n°831, pp.702-703, 1988

DOLLIMORE D., EVANS T.A., LEE Y.F., PEE G.P. WILBURN F.W.

The significance of the onset and final temperatures in the kinetic analysis of TG curves  
Thermochemical Acta, 196, pp.255-265, 1992

DOLLIMORE D., GRIFFITHS D.L.

Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen  
Journal of Thermal Analysis, 2, pp.229-250, 1970.

FERDINAND P.

Capteurs de température à fibres optiques  
Techniques de l'Ingénieur, Mesures et Contrôle, R 2800

GAUSSORGUES G.

La thermographie à infrarouge  
Technique et documentation, Paris, 1981

GHRIST R.W., OLIVER D.L.R.

Nusselt number of a sphere in creeping flow  
Int. Comm. Heat Mass Transfer, vol.17, n°5, 1990

GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

8. Auflage, Vol. 21, 1967, Vol.28, 1961  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany

GUARINI G.G.T., SPINICCI R., CARLINI F.M., DONATI D.



Some experimental aspects of DSC determination of kinetic parameters in thermal decompositions of solids

J. Thermal Anal., n°5, pp.307-314, 1973

HANOTEL F.

Comportement hydrodynamique, thermique et chimique de particules projetées par un jet gazeux sur une surface chaude. Application à la cellulose.

DEA INPL, Nancy, France, 1994

HERVE P.

Mesure par rayonnement des basses températures

Revue Générale de Thermique, n°325, pp.19-23, 1989

HU W., SMITH J.M., DOGU T., DOGU G.

Kinetics of sodium bicarbonate decomposition

AIChE Journal, vol.32, n°9, pp.1483-1490, 1986

KREITH F., BOHN M.S.

Principles of heat transfer

4th edition, Harper International Edition, 1986

KÜNZIG K.

Influence des conditions opératoires sur la décomposition thermique de particules projetées par un jet gazeux sur une plaque chaude. Application à la décarbonatation du bicarbonate de sodium.

Studienarbeit, Nancy, France, 1995

LEDE J., VILLERMAUX J.

Chimie et énergie solaire

La Recherche, vol.14, n°149, 1983

LEDE J., LI H.Z., VILLERMAUX J., MARTIN H.

Fusion-like behaviour of wood pyrolysis

J. Ana. Appl. Pyrolysis, vol.10, pp.291-308, 1987

LEDE J., HUCHET G., MARCANT S., MFAYOKURERA A., VILLERMAUX J.

Dépôt de particules projetées par un jet gazeux sur une surface plane

Powder Technology, 73, p.247, 1992

LEDE J., ADAM P., MARCANT S., VILLERMAUX J.

A new method for studying reaction of solid particles sprayed by a gas jet onto a hot surface

TransIChemE, vol.71, part A, p.153, March 1993

LEDE J., VILLERMAUX J.

Comportement thermique et chimique de particules solides subissant une réaction de décomposition endothermique sous l'action d'un flux de chaleur externe

The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.71, pp.209-217, 1993

LEROUX J.P.

Mesure de température par revêtements photoluminescents

Techniques de l'ingénieur, Mesures et Contrôle, R 2790

LEVENSPIEL O., KUNII D.

Fluidization Engineering

second Edition. Butterworth-Heinemann, 1991.

LEVENSPIEL O.

Engineering flow and heat transfer  
Plenum Press, New York, 1984

LI H.Z.

Le réacteur cyclone  
Thèse INPL, Nancy, France, 1991

McADAMS W.H.

Heat transmission  
McGraw-Hill series in chemical engineering, 3th edition, 1954

MARCANT S.

Mécanismes d'interaction entre un jet gazeux chargé de particules et une surface solide,  
en vue du dépôt de couches minces sur verre chaud.  
Thèse INPL, Nancy, France, 1991

PAJANI D.

Thermographie infrarouge  
Techniques de l'Ingénieur, Mesures et Contrôle, R 2740

PEACOCK G.R.

Radiation thermometry  
ASTM Standardization News, pp.33-35, May 1988

ROSNER D.E.

Transport processes in chemically reacting flow systems  
Butterworths, 1986

SCHLÜNDER E.U.

Heat transfer to moving spherical packings at short contact times  
International Chemical Engineering, vol.20, n°4, pp.550-554, 1980

SUBRAMANIAN K.S., RADHAKRISHNAN T.P., SUNDARAM A.K.

Thermal decomposition kinetics of sodium bicarbonate by differential thermal analysis  
J. Thermal Anal., n°4, pp.89-93, 1972

SZYMANSKY W.W., WAGNER P.E.

Absolute measurement of high particle number concentrations by simultaneous  
observation of extinction and scattered laser light  
Environment and Pollution Measurement Sensors and Systems, vol. 1269, pp.56-67,  
1990

THUREAU P.

Etude d'une méthode de mesure des températures utilisant la sensibilité thermique des  
couleurs de fluorescence. Application à l'étude de phénomènes thermiques relevant de la  
mécanique des fluides.  
Thèse de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, France, 1955

TSUKADA A., SCHAEREN R.

Reduction of NO and SO<sub>2</sub> in a two-stage fluidized shallow bed coal combustor  
International Workshop on High Temperature Solar Chemistry, August 17, 1995., p.66.  
Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland

UNTERBERGER S.

Influence des conditions opératoires sur les pertes de matière dans un jet diphasique en impact sur une plaque.

Diplomarbeit, INPL, Nancy, France. 1995

VAN DOOREN A.A., MULLER B.W.

Effects of experimental variables on the determination of kinetics parameters with differential scanning calorimetry. Calculation procedures of Osawa and Kissinger  
Thermochemical Acta, n°65, pp.257-267, 1983

VILLERMAUX J., ANTOINE B., LEDE J., SOULIGNAC F.

A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis  
Chemical Engineering Science, vol.41, n°1, pp.151-157, Great-Britain, 1986

WANG Y.B., CHAUSSAVOINE C., TEYSSANDIER F.

Two-dimensional modelling of a non-confined circular impinging jet reactor- fluid dynamics and heat transfer

Int. J. Heat Mass Transfer; Vol.36, n°4, pp.857-873, 1993.

WICKERSHEIM K.A.

New thermometry technique measures component temperature  
Electronic Packaging and Production, pp.121-126, 1981

WICKERSHEIM K.A., ALVES R.B.

Recent advances in optical temperature measurement: Fiber optics combined with sensors such as phosphors, open new areas to precise temperature measurement  
Industrial Research and Development, pp.82-89, 1979

WICKERSHEIM K.A., SUN M.H.

La thermométrie à fibres optiques

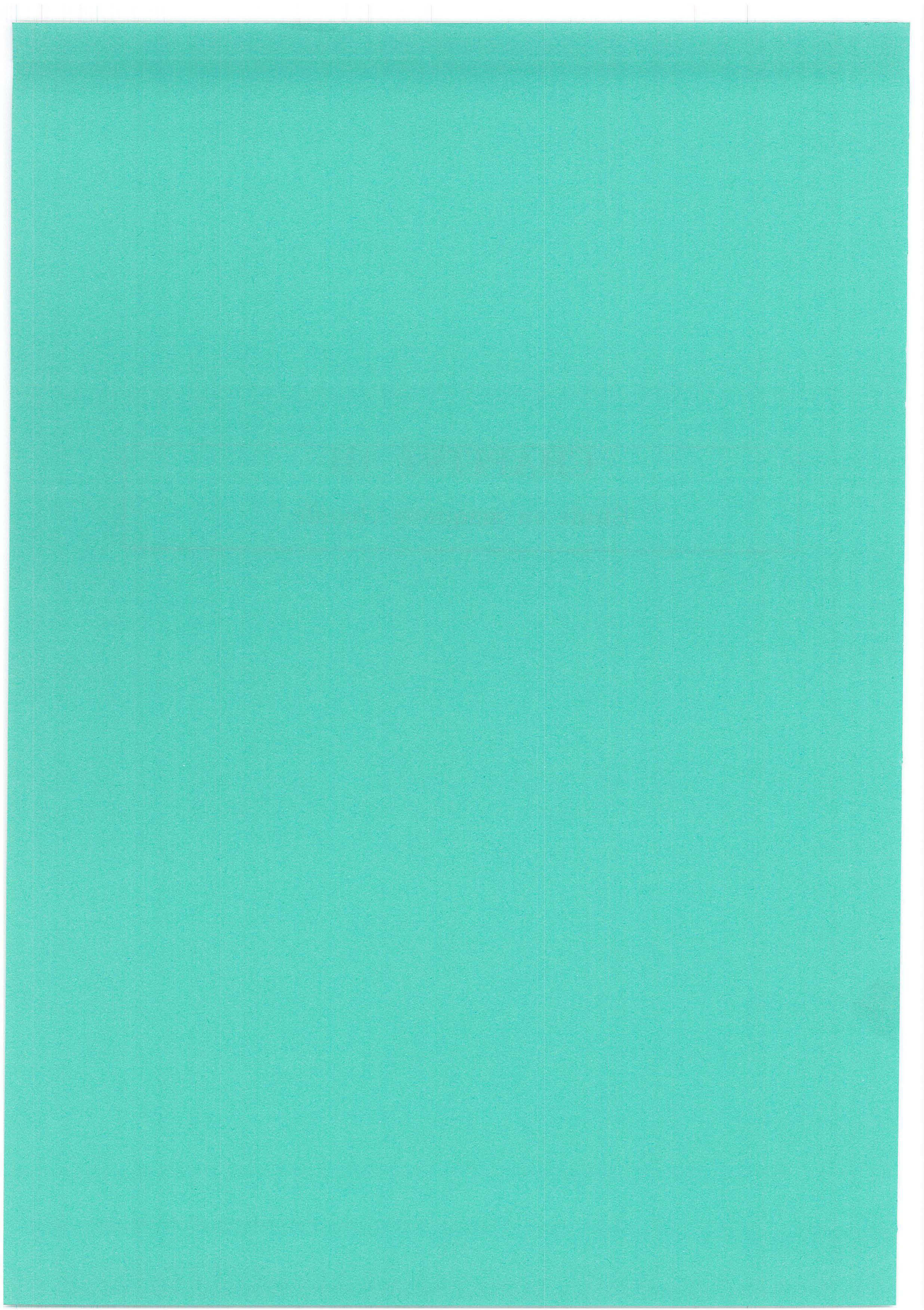
Revue Pratique de Contrôle Industriel, vol.152, pp.82-85, 1988



## **CHAPITRE III**

**Etude en maquette chaude**







## Sommaire du chapitre III

### INTRODUCTION

III.1. GENERALITES .....	180
III.2. REACTIONS DE DECOMPOSITION DE PRECURSEURS .....	180
III.2.1. DECOMPOSITION DU PRODUIT A.....	180
III.2.2. DECOMPOSITION DU PRODUIT C.....	182
III.2.3. CONCLUSION POUR LES PRECURSEURS ETUDIES .....	183
III.3. PROFILS D'EPAISSEUR THEORIQUES .....	184
III.3.1. MECANISME DE DEPÔT.....	184
III.3.2. EQUATION DE DEPÔT .....	185
III.4 PROFILS D'EPAISSEUR EXPERIMENTAUX. ....	188
III.4.1. ESSAIS PRELIMINAIRES.....	190
III.4.2. PRECURSEUR A.....	192
III.4.2.1 Influence de la masse de poudre projetée $m_0$ .....	194
III.4.2.2. Influence d'un additif .....	195
III.4.2.3. Influence de la température de plaque.....	198
III.4.2.4. Paramètres cinétiques et thermodynamiques .....	203
III.4.3. PRECURSEUR B.....	205
III.4.3.1. Influence de la température de plaque.....	206
III.4.3.2. Paramètres cinétiques et thermodynamiques .....	208
III.5. CONCLUSION.....	210

## INTRODUCTION

La dernière étape de l'étude en impulsionnel met en jeu simultanément l'hydrodynamique des particules et du gaz, les transferts de chaleur entre la plaque, le gaz et les particules ainsi que des particules réactives pouvant former des couches minces sur la surface du substrat. Le mécanisme global de décomposition des précurseurs ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques ne sont pas connus. Il va s'agir dans cette partie d'appliquer les résultats du paragraphe II.7 (extrapolation des résultats obtenus pour le bicarbonate de sodium) afin de pouvoir caractériser les dépôts et d'en déduire l'influence des conditions opératoires sur les dépôts obtenus.

Les précurseurs que l'on cherche à décomposer sont des produits que l'on appellera A et B par la suite.

Ce chapitre comprend trois parties.

La première va consister à proposer un modèle global de décomposition pour les précurseurs étudiés. La deuxième partie sera consacrée à l'élaboration d'un modèle de dépôt. Les équations ainsi obtenues permettront dans une troisième partie de caractériser les dépôts réalisés à partir des deux précurseurs A et B et d'en déduire l'influence de certains paramètres opératoires.

Il est important de voir que le but de cette partie n'est pas de déterminer de façon précise le mécanisme de décomposition du produit mais de voir comment on peut appliquer la méthodologie développée dans les chapitres précédents à une réaction "inconnue".

### III.1. GENERALITES

La diversité des matériaux pouvant être déposés par des réactions en phase vapeur est relativement grande. Il peut s'agir par exemple (Wagendristel,1995) de:

- métaux (Al, Ge, Si, C, Ti, Pb, Mo, Fe, Ni...)
- polymères (méthacrylate de méthyle, styrène, butadiène, acroléine, résines époxy..)
- oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ...)
- composés à base d'azote ( $Si_3N_4$ , TiN, TaN...)

Les composés considérés dans cette étude, composés que l'on appellera A, B et C par la suite, sont des organométalliques susceptibles de former sur le substrat, suivant la température de ce dernier, une couche d'oxyde de faible épaisseur (de l'ordre de quelques centaines de nm).

Les dépôts ont pu être regroupés en deux grands types: ceux du type quasi-uniforme et ceux du type cellulaire (couche parsemée d'éléments formant des inclusions).

Les produits de la même famille chimique que le produit A sont stables en phase vapeur ou possèdent un produit intermédiaire de décomposition stable en phase vapeur alors que les produits du type produit C ne le sont pas: il existerait une relation entre la stabilité d'un précurseur organométallique en phase vapeur et l'aspect de la couche d'oxyde qu'il engendre sur le verre.

Ces différents types de dépôts laissent présager de l'existence de plusieurs mécanismes réactionnels dépendant du composé considéré. Dans ce qui suit il va s'agir de caractériser ces réactions de décomposition en essayant de dégager des mécanismes réactionnels globaux simples.

### III.2. REACTIONS DE DECOMPOSITION DE PRECURSEURS

Des essais de décomposition des produits A et C ont été réalisés en 1991 au L.S.G.C.

Le but de ce paragraphe est de voir si à partir des observations expérimentales il est possible de proposer un mécanisme global de décomposition valable pour les deux précurseurs étudiés.

#### III.2.1. DECOMPOSITION DU PRODUIT A

Les expériences réalisées ont mis en évidence l'existence de deux réactions différentes et compétitives:



La première ( $\mathcal{R}_{A1}$ ) conduit à la formation de grains de couleur rouille ainsi qu'à un produit blanc dont la formation préférentielle semble favorisée aux hautes températures. Ces produits ne sont pas adhérents sur le verre et peuvent s'éliminer facilement.

La seconde ( $\mathcal{R}_{A2}$ ) observée pour une température de plaque de 690 à 790 K produit des couches d'oxyde métallique.

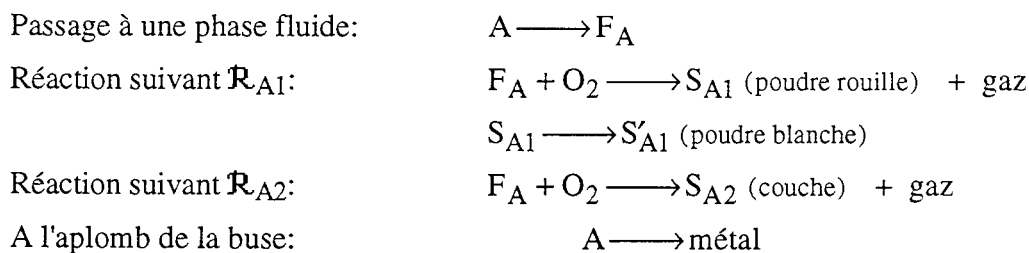
En comparant les dépôts obtenus selon  $\mathcal{R}_{A1}$  à ceux obtenus pour des particules inertes on constate que les produits de la réaction sont entraînés à des distances supérieures à celles correspondant aux lieux d'arrêt hydrodynamiques des particules inertes. On peut alors émettre l'hypothèse que la réaction passe par un intermédiaire fluide. Cette hypothèse est plausible du fait que le produit A est sublimable.

Les dimensions de la zone de couches sont en général inférieures à celles relatives à des particules inertes. Cette différence tend à prouver que les grains réagissent pendant leur transit. Les observations des dépôts au microscope permettent de penser que la réaction  $\mathcal{R}_{A2}$  passe par un intermédiaire fluide (vapeur instable par exemple).

On observe enfin dans la zone centrale un dépôt métallique dans le cas de particules de faible granulométrie et pour des températures de substrat élevées. Ce dépôt pourrait provenir de fines particules piégées par des forces de type Van der Waals lors de leur premier impact sur la surface du substrat. Chauffées brusquement dans une région pauvre en oxygène elles seraient alors amenées à former un dépôt métallique.

Des expériences utilisant de l'azote au lieu d'air laissent supposer qu'en l'absence d'oxygène gazeux il n'est pas possible de former des couches par pyrolyse.

A partir des observations qui précèdent on peut envisager le mécanisme global suivant:



Il faudrait analyser les produits obtenus afin de confirmer ou d'infirmier cette proposition de mécanisme. En effet, jusqu'à présent, rien ne permet d'affirmer que le produit blanc provient du produit rouille (variété allotropique?).

### III.2.2. DECOMPOSITION DU PRODUIT C

Comme pour le produit A des expériences ont mis en évidence l'existence de deux réactions chimiques de cinétiques différentes.

La première,  $\mathcal{R}_{C1}$ , est observée pour une température de plaque comprise entre 590 et 690 K. Elle se traduit par la transformation du produit C en grains jaunes non adhérents d'oxyde métallique. Cette réaction semble favorisée par l'emploi de particules de faible granulométrie ( $d_p < 10 \cdot 10^{-6}$  m).

La seconde,  $\mathcal{R}_{C2}$ , observée au-delà de 650K donne des couches d'oxyde métallique sur le substrat. Cette réaction semble prédominante pour des particules initialement plus grosses ( $d_p \geq 15 \cdot 10^{-6}$  m).

La présence dans certains cas de grains d'oxyde déposés sur les couches de pyrolyse laisse supposer que les deux réactions détectées ne sont pas consécutives et qu'elles mettent en jeu des processus différents de décomposition. Il n'est pas possible d'obtenir de couches pyrolysées à partir de ces grains par simple élévation de température.

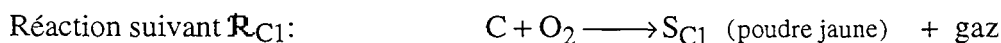
La similitude des diamètres d'arrêt des grains d'oxyde dans la réaction  $\mathcal{R}_{C1}$  avec ceux de particules identiques mais inertes laisse supposer que  $\mathcal{R}_{C1}$  se fait sans passage par un fluide intermédiaire. Elle ne permet pas de conclure sur le lieu de formation de ces grains. Il est en effet possible que les grains n'aient réagi qu'une fois arrêtés.

La réaction  $\mathcal{R}_{C1}$  ne nécessite qu'une température voisine de 590K. Elle peut donc se produire au cours du transit des particules dans le gaz.

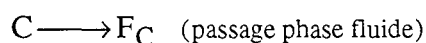
La réaction  $\mathcal{R}_{C2}$  n'est quant à elle observée que lorsqu'il existe une certaine proximité entre la particule et le verre sinon la particule se transforme selon  $\mathcal{R}_{C1}$  et est définitivement perdue pour la création de couches minces. L'examen au microscope montre la présence de "cellules", rondes et à noyaux, parfois précédées de traînées. Ces observations laissent penser que la réaction  $\mathcal{R}_{C2}$  passe par un intermédiaire fluide composé d'une vapeur instable.

Comme pour le composé A l'oxygène semble nécessaire pour l'obtention de couche.

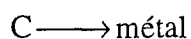
Le mécanisme global que l'on peut proposer est le suivant:



Réaction suivant  $\mathcal{R}_{C2}$ :



Aplomb de la buse:

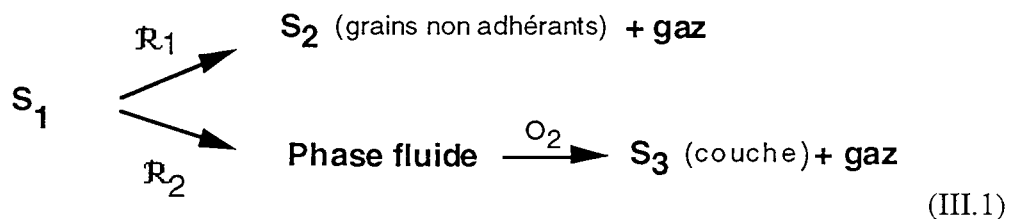


### III.2.3. CONCLUSION POUR LES PRECURSEURS ETUDIES

Pour les deux précurseurs étudiés les mécanismes de formation des couches proposés, bien que différents, présentent des points communs. En effet dans tous les cas, il semble y avoir deux réactions compétitives, l'une produisant un solide non adhérent au substrat, l'autre produisant une couche mince. La formation de la couche nécessite la présence de l'oxygène et passe vraisemblablement, dans tous les cas, par un intermédiaire fluide.

Il apparaît difficile d'aller plus loin dans la détermination des étapes du mécanisme de formation de couche: on se heurte en effet à des problèmes de prises d'échantillon et d'analyse des produits formés (instabilité, durée de vie courte...).

Par souci de simplification on adoptera pour les précurseurs étudiés le mécanisme réactionnel suivant, prenant en compte les deux réactions citées plus haut,  $S_1$  représentant soit A soit C:



Ce schéma est bien sûr très simplificateur et global. Il ne prend pas en compte la formation d'éventuels composés intermédiaires ni une possible limitation des phénomènes par le transfert de matière.

Le précurseur B n'a pas été étudié. Sa formule chimique étant très proche de celle de A on suppose que les mécanismes de décomposition sont similaires.

Le précurseur C ne servira plus par la suite mais l'étude de sa décomposition a permis de montrer que même si les structures des dépôts de A et C sont différentes (quasi-continue ou cellulaire) il est toutefois possible de trouver des points communs dans leur mécanisme de décomposition. Le schéma (III.1) peut ainsi s'appliquer aux trois précurseurs A, B et C.

Dans toute la suite on ne s'intéressera qu'à la réaction de formation de couche  $\mathcal{R}_2$ . Cette réaction est du type solide 1 ( $S_1$ ) ---> fluide. En supposant la réaction du premier ordre par rapport à  $S_1$  les résultats établis au chapitre II (§II.7), d'abord dans le cas d'une réaction solide 1 ---> solide 2 puis extrapolés au cas solide 1 ---> fluide, vont pouvoir être appliqués. Notamment la conversion de A ou B en fonction de la distance au point d'arrêt va pouvoir s'exprimer par:

$$X_{\text{calc}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] \quad (\text{III.2})$$

avec M et R paramètres de lissage. La connaissance de M et de R permettra à partir de la loi adimensionnelle (II.47) d'estimer les paramètres cinétiques de la réaction. Le problème est la détermination du taux de conversion. Dans le cas du bicarbonate de sodium la mesure se fait de façon simple par titrimétrie HCl. Dans le cas présent la mesure d'un taux de conversion est une opération difficile qui nécessiterait le dosage du réactif A restant et du produit fluide formé.

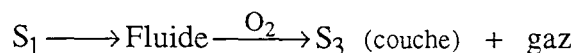
La particularité de cette réaction de décomposition est l'obtention sur la plaque de verre d'une couche d'oxyde métallique. D'où l'idée de chercher à caractériser la réaction par l'épaisseur de la couche obtenue.

### III.3. PROFILS D'ÉPAISSEUR THÉORIQUES

Dans ce qui suit  $S_1$  représente indifféremment le précurseur A ou B.

#### III.3.1. MÉCANISME DE DÉPÔT

Le schéma de formation de la couche est d'après (III.1):



Lorsque le réactif  $S_1$  a atteint la température de réaction il y a apparition du fluide  $F_1$ . On va supposer que  $F_1$  réagit avec  $O_2$  pour former sur la plaque l'oxyde métallique  $S_3$  et que  $S_3$  se forme à l'aplomb de l'endroit où  $F_1$  a été formé. Cette hypothèse de dépôt à l'aplomb suppose que la phase fluide est suffisamment dense pour ne pas être entraînée, une fois formée, par le jet gazeux pariétal.

Tout se passe comme si le réactif  $S_1$  se décomposait en formant le solide  $S_3$  selon la réaction:



$\chi$  est le coefficient stœchiométrique associé au produit  $S_3$ , le coefficient du réactif  $S_1$  étant égal à 1.

### III.3.2. EQUATION DE DEPÖT

Par définition, la masse  $m_{S_1}$  de solide  $S_1$  ayant réagi entre 0 et  $r$  a pour expression:

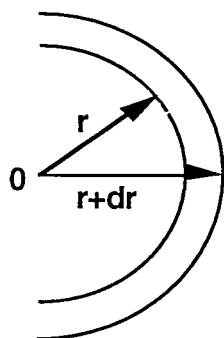
$$m_{S_1} = m_0 \cdot R_c X_{\text{calc}} \quad (\text{III.3})$$

$m_0$  est la masse initiale de réactif  $S_1$  projetée,  $X_{\text{calc}}$  est le taux de conversion de la réaction,  $R_c$  est un paramètre qui tient compte du fait qu'une partie de la masse initiale  $m_0$  ne participe pas à la réaction de formation de couches minces. Cette fraction de masse ne participant pas à la réaction a pour origine, d'une part, les pertes hydrodynamiques et par convection naturelle, d'autre part, la réaction concurrente de formation de solide non adhérent sur la plaque (cf. schéma de décomposition III.1). La signification physique de  $R_c$  sera explicitée un peu plus loin.

Des équations (III.2) et (III.3) on déduit l'expression théorique de la masse de réactif  $S_1$  qui s'est décomposée entre 0 et  $r$  en fonction de  $r$ :

$$m_{S_1} = m_0 R_c \left( 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] \right) \quad (\text{III.4})$$

Considérons sur la plaque une couronne élémentaire de largeur  $dr$ .



La masse  $dm_{S_1}$  de solide  $S_1$  qui s'est décomposée "au-dessus" de l'élément de couronne de largeur  $dr$  vaut:

$$dm_{S_1} = m_0 \cdot R_c \frac{M}{R} \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^{M-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr \quad (\text{III.5})$$

La masse  $dm_{S_3}$  de solide  $S_3$  formé provenant de la décomposition de la masse  $dm_{S_1}$  de réactif  $S_1$  a pour expression (bilan stoéchiométrique):

$$dm_{S_3} = \chi \cdot \frac{M_{\text{solide } S_3}}{M_{\text{solide } S_1}} \cdot dm_{S_1} \quad (\text{III.6})$$

$M_x$  désigne la masse molaire de l'espèce  $x$  considérée.

La couche étant supposée se former à l'aplomb de l'endroit où le réactif  $S_1$  s'est décomposé, la masse  $dm_{S_3}$  déposée dans la couronne de largeur  $dr$  s'exprime par:

$$dm_{S_3} = \chi m_0 \cdot R_c \frac{M_{\text{solide } S_3}}{M_{\text{solide } S_1}} \frac{M}{R} \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^{M-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr \quad (\text{III.7})$$

On suppose que le solide  $S_3$  déposé forme une couche homogène, de densité  $\rho$  égale à la densité de  $S_3$  et d'épaisseur  $E$ .

L'épaisseur  $E$  de la couche dans l'élément de couronne a pour expression:

$$E = \frac{dm_{S_3}}{\rho dS} \quad (\text{III.8})$$

avec  $dm_{S_3}$  donnée par (III.7) et  $dS=2\pi r dr$ .

On obtient finalement:

$$E = \chi R_c \frac{M_{\text{solide } S_3} \cdot m_0 \cdot M}{2 \cdot M_{\text{solide } S_1} \cdot \rho \cdot \pi \cdot R^M} r^{M-2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] \quad (\text{III.9})$$

L'expression (III.9) permet de calculer le rayon correspondant au maximum de l'épaisseur.

$$\frac{dE}{dr} = 0 \quad \text{conduit à} \quad r_{E_{\max}} = R \left(1 - \frac{2}{M}\right)^{\frac{1}{M}} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{et à l'épaisseur : } E_{\max} = \chi R_c \frac{M_{\text{solide } S_3} \cdot m_0 \cdot M}{2 \cdot M_{\text{solide } S_1} \cdot \pi \rho \cdot R^2} \cdot \left(1 - \frac{2}{M}\right)^{1 - \frac{2}{M}} \cdot \exp\left(\frac{2}{M} - 1\right) \quad (\text{III.11})$$

Ce modèle part de l'hypothèse simple du dépôt à l'aplomb. Une autre approche aurait pu consister à supposer que la masse de produit  $S_3$  formée ne se dépose plus à l'aplomb mais qu'elle est entraînée par le jet pariétal. Il aurait alors fallu introduire une vitesse d'entraînement de la phase fluide fonction de la vitesse gazeuse locale.

L'expression (III.9) de l'épaisseur de la couche comporte un terme,  $R_c$ , traduisant le fait qu'une partie de la masse de réactif projetée ne participe pas à la réaction.  $R_c$  a en fait une signification physique bien précise.

A partir du profil d'épaisseur il est possible de déterminer la masse d'oxyde  $S_3$  présent sur la plaque.

Cette masse a pour expression:

$$m_{S_3} = \int_0^{\infty} 2\pi r E(r) dr \quad (\text{III.12})$$

soit encore en supposant  $R_c$  indépendant de  $r$ :

$$m_{S_3} = R_c \chi \frac{M_{\text{solide } S_3} m_0}{M_{\text{solide } S_1}} \frac{M}{R^M} \int_0^{\infty} r^{M-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr \quad (\text{III.13})$$

L'intégration donne:

$$m_{S_3} = R_c \chi \frac{M_{\text{solide } S_3} m_0}{M_{\text{solide } S_1}} \quad (\text{III.14})$$

D'après l'équation stoechiométrique de formation de l'oxyde, la masse maximale d'oxyde que l'on peut former à partir de  $m_0$  g de réactif  $S_1$  s'exprime par:

$$m_{S_3, \text{max}} = \chi \frac{m_0 \cdot M_{\text{solide } S_3}}{M_{\text{solide } S_1}} \quad (\text{III.15})$$

Il apparaît que:  $R_c = \frac{\text{masse d'oxyde formée}}{\text{masse d'oxyde max. (eq. stoéch.)}} \quad (\text{III.16})$

$R_c$  est donc défini comme un rendement en couche. Ce paramètre est rapporté à la masse initiale de poudre  $m_0$ . Il faudra vérifier dans toute la suite que  $R_c \leq 1$ .

Ce rendement de couche n'est pas uniquement du à la présence de la réaction concurrente de formation de grains non adhérents. Il prend en effet en compte les pertes hydrodynamiques et celles dues à la convection naturelle.

En résumé, la première étape du mécanisme de formation de couche proposé au paragraphe II.2 étant une réaction du type solide  $\rightarrow$  fluide on a supposé que le taux de conversion de la réaction pouvait s'exprimer, comme dans le cas de la réaction modèle,

en fonction de la distance au point d'arrêt du jet, par une loi type Rosin-Rammler à deux paramètres M et R.

Dans le cas de ces réactions de décomposition le taux de conversion n'est pas une grandeur expérimentale facilement accessible. En revanche la "trace" de la réaction est le dépôt d'oxyde métallique qui en résulte.

Un modèle simple de dépôt de l'oxyde métallique à l'aplomb de l'endroit où le réactif se décompose a permis de définir théoriquement un profil d'épaisseur de dépôt en fonction de la distance au point d'arrêt du jet. Ce profil dépend des paramètres M et R ainsi que d'un paramètre  $R_c$  égal au rapport de la masse d'oxyde déposé sur la plaque sur la masse d'oxyde que l'on obtiendrait si la réaction était complète.  $R_c$  est en fait le rendement en couche.

Dans ce qui suit il va s'agir de vérifier que les dépôts réalisés en impulsionnel sur des plaques de verre ont bien la forme prévue par le modèle. On disposera alors d'un outil mathématique pour comparer les différents profils entre eux et en déduire l'influence des paramètres opératoires sur les dépôts.

### III.4 PROFILS D'ÉPAISSEUR EXPERIMENTAUX. COMPARAISON AVEC LA THEORIE

Le montage expérimental est identique à celui des figures II.4a et b relatif à la détermination des pertes. La procédure expérimentale est la suivante:

- 1/ la plaque de verre, ayant la forme schématisée sur la figure III.3, est placée sur le réfractaire et l'ensemble est chauffé dans le four à moufle.
- 2/ l'ensemble plaque+réfractaire est ensuite placée sous la buse, la température de surface est contrôlée au centre de la plaque par pyrométrie
- 3/ lorsque que la plaque est à la température souhaitée l'air et une masse définie de précurseur sont projetés simultanément.

On observe sur la plaque de verre une demi-couronne colorée. On cherche alors à mesurer l'épaisseur de la couche obtenue tous les demi-centimètres le long de deux demi-diamètres, notés profil 1 et profil 2 sur la figure III.1



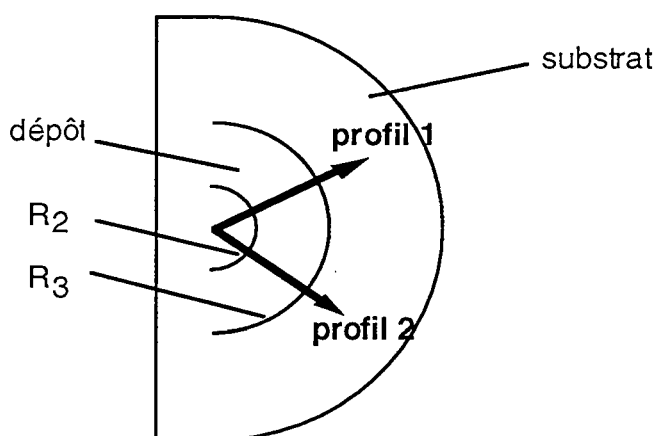


Figure III.1. Aspect du dépôt de couches sur le substrat.

Vitesse de gaz	$V_0=27$ m/s
Hauteur buse-paroi	$H=3.10^{-2}$ m
Diamètre de buse	$D=3.10^{-3}$ m

La mesure des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres est une opération difficile nécessitant des moyens d'analyses adaptés et souvent onéreux. Les mesures n'ont pas été effectuées au laboratoire. C'est pourquoi la technique de mesure ne sera pas expliquée en détail.

Les plaques ont été analysées par ellipsométrie. Il s'agit d'une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. C'est une technique non destructive qui offre une large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres) et la possibilité de contrôle in situ (mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel) (Bernoux et al)

La couche est non seulement caractérisée par son épaisseur mais aussi par son indice de réfraction  $n$ . Ce dernier est une indication de la qualité de la couche. Un indice trop faible traduit le fait que la couche n'est pas homogène (impuretés, autres types d'oxydes,...).

Les déterminations de l'épaisseur et de l'indice ne sont en fait pas dissociées. Une mesure par ellipsométrie donne accès à la paire épaisseur/indice. Si l'indice est faible l'épaisseur mesurée sera alors sujette à caution. C'est pourquoi il sera important par la suite de vérifier lors de la détermination des profils d'épaisseur que l'indice associé est acceptable. On aura alors la garantie d'une couche de bonne qualité et d'une mesure d'épaisseur fiable. Pour le produit A l'indice de réfraction doit être compris entre 1,8 et 2.

**III.4.1. ESSAIS PRELIMINAIRES**

Les premières plaques réalisées ont eu pour but, d'une part, de voir si le profil d'épaisseur le long d'un demi-diamètre est bien identique sur toute la couronne, ou autrement dit de voir si le profil d'épaisseur dépend du demi-diamètre le long duquel la mesure est faite. Pour cela deux profils ont été réalisés (profil 1 et profil 2 de la figure III.3) pour chaque plaque et ont été comparés.

Le but était de voir s'il est possible de caractériser un dépôt par un seul profil d'épaisseur. La détermination d'un profil d'épaisseur le long d'un demi-diamètre est en effet une opération assez coûteuse en temps. C'est pourquoi on a cherché à minimiser le nombre de mesures par plaque réalisée.

Le deuxième but était de vérifier que le modèle de dépôt du §III.3 permettait bien de représenter les profils d'épaisseur expérimentaux. On a donc cherché à lisser les points expérimentaux par l'équation (III.9).

La procédure est la suivante:

- 1/ réalisation de la plaque (projection du précurseur, formation de la couche,...)
- 2/ mesure du profil d'épaisseur par ellipsométrie
- 3/ lissage des points expérimentaux par l'équation (III.9): obtention de la courbe  $E=f(r, M, R)$
- 4/ calcul de  $E_{max}$  par la relation (III.11)
- 5/ représentation de  $E_{ad} = \frac{E}{E_{max}}$  en fonction de  $r$ .

Les épaisseurs mesurées par ellipsométrie ont aussi été divisées par  $E_{max}$  afin de les rendre sans dimension.  $E_{max}$  est toutefois une épaisseur maximale théorique (issue du lissage) pouvant être quelque peu différente de l'épaisseur maximale expérimentale. Cette dernière n'est malheureusement pas connue avec précision, les points de mesure étant pris tous les  $5.10^{-3}$  m; d'où le choix de  $E_{max}$  même pour la référence des points expérimentaux. Ceci explique le fait que  $E_{ad}$  peut être légèrement supérieure à 1.

Les trois plaques relatives aux essais préliminaires ont les caractéristiques suivantes (tableau III.1):

série / plaque	produit	Tsubstrat (K)	masse projetée (g)
1 / 2	A	823	0,01
1 / 3	A	823	0,02
1 / 4	A	873	0,02

**Tableau III.1.** Caractéristiques des plaques ayant servi aux essais préliminaires.

Chaque plaque est repérée par le numéro de la série à laquelle elle appartient et par son propre numéro. Pour chaque plaque et chaque profil (1 et 2, cf. figure III.1) les paramètres M et R sont calculés par lissage (logiciel Kaléidograph). Les résultats sont consignés dans le tableau III.2.

série / plaque		M	R
1 / 2	profil 1	3,5	0,048
	profil 2	4,8	0,035
1 / 3	profil 1	3,5	0,053
	profil 2	indéterminé	indéterminé
1 / 4	profil 1	2,7	0,051
	profil 2	2,4	0,056

Tableau III.2. Calcul de M et R pour les plaques ayant servi aux essais préliminaires.

La figure III.2 représentent les profils d'épaisseur (profil 1 et 2 respectivement) de la plaque 1 / 2 en notation adimensionnelle  $E_{ad}$ . Les profils des plaques 1 / 3 et 1 / 4 sont regroupés en annexe 1.

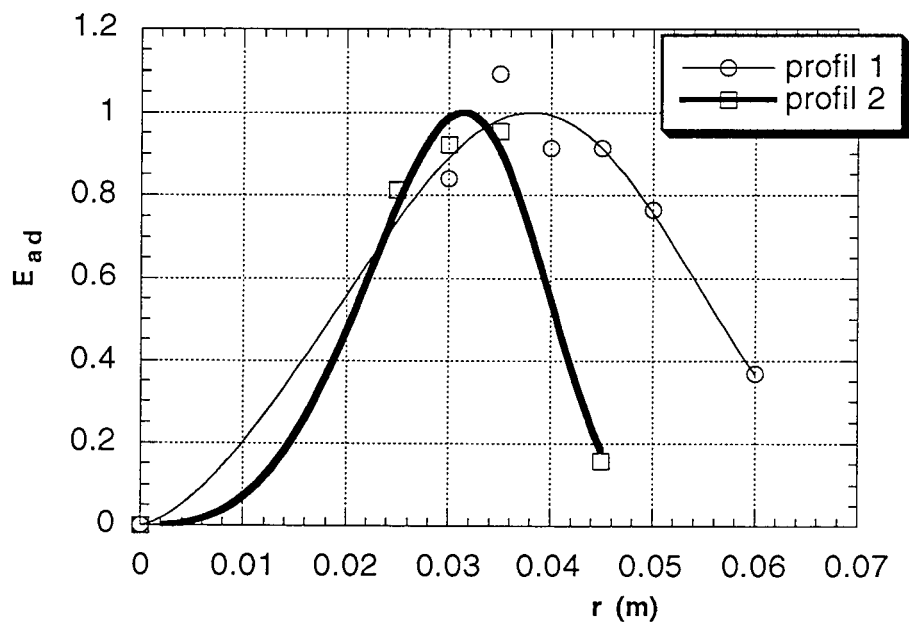


Figure III.2. Dépôt réalisé sur la plaque 1 / 2 par projection du produit A. Superposition des profils d'épaisseur 1 et 2 (cf. figure III.1)

On constate que:

- (a) les deux profils ne sont pas superposables, l'un étant plus étalé que l'autre.

(b) il est possible de lisser les points expérimentaux par l'équation (III.9) et de déterminer pour chaque profil les paramètres M et R.

La non-reproductibilité des profils le long de la couronne provient vraisemblablement de simples perturbations du milieu environnant (courant d'air par exemple). Il suffit en général d'observer les dépôts à l'oeil nu pour se rendre compte que le dépôt n'est pas régulier (couronne déformée). Le fait de travailler à pression atmosphérique est ici un désavantage. Pour les essais suivants les ouvertures de la hotte de travail ont été soigneusement calfeutrées et on vérifiera qualitativement pour chaque plaque que le dépôt ne présente pas d'irrégularité (couronne non déformée). On se contentera alors de déterminer un seul profil d'épaisseur pour chaque plaque.

Les paramètres opératoires que l'on peut faire varier sont relativement nombreux: il peut s'agir de paramètres géométriques (diamètre de buse D, hauteur buse/plaque H...), de paramètres hydrodynamiques (vitesse de gaz  $V_0$ , nature du gaz...) de paramètres thermiques (température du substrat...) ou de paramètres cinétiques (nature du produit, cinétique de décomposition différente...). Une variation de chacun de ses paramètres aurait nécessité un nombre d'essais important et un temps d'analyse d'autant plus long. L'étude avec la réaction modèle a montré que les conditions opératoires ( $V_0$ , H, D..) dans lesquelles des mesures fiables de taux de conversion pouvaient être faites sont assez restreintes. Le fait d'augmenter  $V_0$  et/ou D ne produit qu'une dilatation spatiale des phénomènes. Pour toutes ces raisons on ne s'est en fait intéressé qu'à la température du substrat, à la nature du précurseur et à la masse de produit projetée, le gaz employé étant dans tous les cas l'air.

### III.4.2. PRECURSEUR A

Une campagne de 16 plaques a été réalisée afin d'étudier:

- 1/ l'influence de la masse de précurseur projetée  $m_0$
- 2/ l'influence d'un additif dans la poudre initiale
- 3/ l'influence de la température

sur les dépôts obtenus. L'additif est en fait une silice de granulométrie très fine (voisine du  $\mu\text{m}$ ) qui permet d'éliminer en grande partie les forces électrostatiques au sein de la poudre et de diminuer le nombre des agglomérats.

Les expériences réalisées sont les suivantes (tableau III.3):

série / plaque	Température de plaque (K)			Additif (silice)		Masse de poudre m <sub>0</sub> (g)	
	823	873	913	sans	avec	0,02	0,04
2 / 1	x			x		x	
2 / 2	x			x		x	
2 / 3	x			x		x	
4 / 18	x				x		x
4 / 19	x				x		x
4 / 20	x				x		x
2 / 5		x		x		x	
2 / 6		x		x			x
2 / 7		x		x			x
3 / 10		x			x		x
3 / 16		x			x		x
4 / 21		x			x		x
4 / 22		x			x		x
4 / 23		x			x		x
3 / 17			x		x		x
4 / 24			x		x		x

**Tableau III.3.** Récapitulatif des essais réalisés avec le précurseur A.

Pour des raisons de confidentialité les valeurs brutes des mesures par ellipsométrie (épaisseurs et indices), à partir desquelles les paramètres M, R et R<sub>c</sub> sont déterminés, ne figurent pas en annexe.

Les résultats sont représentés en notation adimensionnelle sur les figures. On pourrait adopter la représentation E/E<sub>max</sub> en fonction de r/r<sub>E<sub>max</sub></sub>. Cette représentation implique que le maximum de chaque courbe se situe à la même abscisse et ne permet donc pas de mettre en évidence d'éventuels décalages des maximums de l'épaisseur vers les petits ou les grands rayons. Afin d'éviter ce coté réducteur de l'information on adimensionnalise les résultats par rapport à un essai de référence.

La plaque servant de **référence**, choisie arbitrairement, est la plaque **3 / 10**.

Tous les profils d'épaisseur qui seront visualisés par la suite le seront sous la forme:

épaisseur adimensionnelle  $\frac{E}{E_{\max_{\text{plaque } 3/10}}}$  en fonction de  $\frac{r}{r_{E_{\max_{\text{plaque } 3/10}}}}$

Par souci de simplification E<sub>max<sub>plaque 3/10</sub></sub> sera noté E<sub>ref</sub> et r<sub>E<sub>max<sub>plaque 3/10</sub></sub> sera noté r<sub>ref</sub> sur les graphes.</sub>

Pour chaque plaque on définit un indice de réfraction moyen égal à la moyenne arithmétique des indices de réfraction de chaque point du profil. On rappelle que la qualité de la couche est satisfaisante si son indice est compris entre 1,8 et 2.

**III.4.2.1 Influence de la masse de poudre projetée  $m_0$**

On compare pour cela la plaque 2 / 5 pour laquelle  $m_0=0,02$  g aux plaques 2 / 6 et 2 / 7 pour lesquelles  $m_0=0,04$  g.

La température de la plaque est égale à 873 K, la poudre est projetée sans additif.

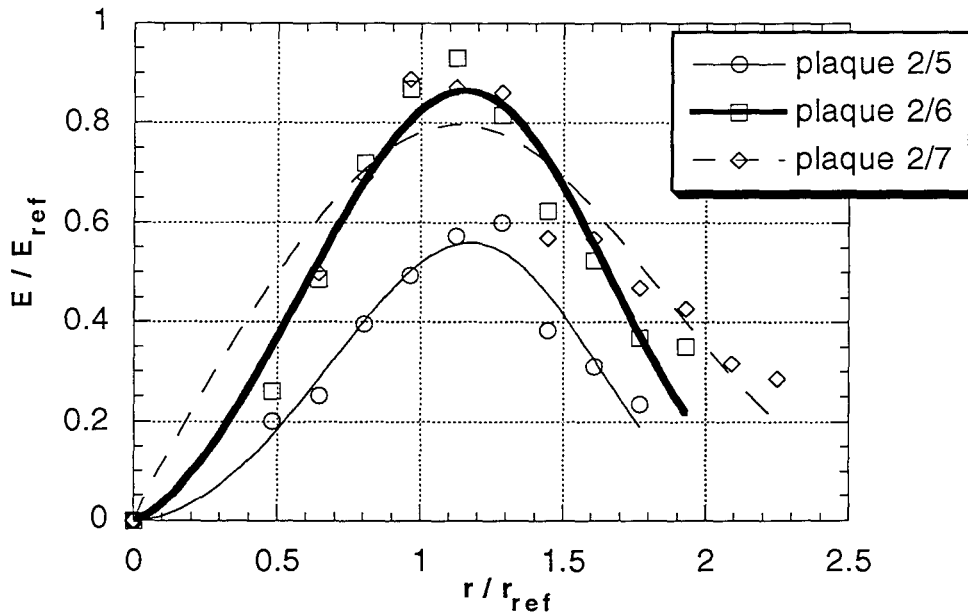
Le lissage des points expérimentaux a permis d'obtenir les valeurs de M et de R suivantes (tableau III.4):

Y figurent aussi les indices de réfraction moyens  $n_{\text{moy}}$  calculés pour chaque plaque.

série / plaque	M	R	$R_c$	$n_{\text{moy}}$
2 / 5	3,8	0,044	0,20	1,85
2 / 6	3,5	0,045	0,17	1,91
2 / 7	2,9	0,052	0,22	1,87

**Tableau III.4.** Paramètres M et R pour la décomposition du précurseur A. Influence de la masse  $m_0$ .

La figure III.3 représente l'épaisseur adimensionnelle  $\frac{E}{E_{\text{ref}}}$  en fonction de  $\frac{r}{r_{\text{ref}}}$  pour les quatre plaques étudiées 2 / 5 ( $m_0=0,02$  g), 2 / 6 et 2 / 7 ( $m_0=0,04$  g).



**Figure III.3.** Influence de la masse de poudre projetée  $m_0$  sur le profil d'épaisseur.  $E/E_{\text{ref}}$  est représentée en fonction de  $r/r_{\text{ref}}$ . La plaque 2/5 correspond à  $m_0=0,02$  g, les plaques 2/6 et 2/7 à  $m_0=0,04$  g.

On constate qu'aux erreurs expérimentales près:

- les profils pour une masse de 0,04 g sont assez bien reproductibles.
- les maximums pour  $m_0=0,04$  et 0,02 g ont la même abscisse et leur valeur, rapportée à  $E_{ref}$  sont à peu près dans un rapport 2.

On notera de plus (tableau III.4) que les rendements en couche sont du même ordre de grandeur. Cela revient à dire que l'épaisseur dimensionnelle obtenue pour  $m_0=0,04$  g est équivalente à la superposition de deux épaisseurs obtenues avec  $m_0=0,02$  g.

La masse de poudre projetée n'améliore pas le rendement.

L'indice de réfraction moyen pour les plaques à 0,04 g semble un peu plus élevé. On aurait donc tendance à améliorer la qualité (ou l'homogénéité) de la couche en travaillant à masse de poudre plus élevée. Une masse trop importante (en général supérieure à 0,06 g) semble favoriser la formation de grains non adhérents. La masse de ces grains formés n'a malheureusement pas pu être déterminée de façon précise.

Pour les essais suivants la masse de poudre projetée sera prise égale à 0,04 kg.

### **III.4.2.2. Influence d'un additif**

Le risque dans une mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche en un nombre limité de points est, au sens propre du terme, de passer à côté d'irrégularités locales au niveau de la couche ou au contraire d'effectuer la mesure juste sur une irrégularité. Lorsque l'on projette le précurseur sur la plaque chaude il n'est pas rare d'observer une couche colorée en forme d'étoile, comme si la poudre avait suivi des directions privilégiées, à partir du point d'impact, lors de la projection. Il suffit, lors de l'exploration de l'épaisseur, de croiser une de ces directions pour obtenir un profil difficile à lisser. C'est le cas de la plaque 1 / 3 dont le profil d'épaisseur est donné en annexe 1. Pour expliquer ce problème de non-homogénéité on a soupçonné la formation d'agglomérats dans la poudre que l'on projette. Le précurseur A est en effet un composé pulvérulent présentant une nette tendance à s'agglomérer et à se compacter. D'où l'idée d'ajouter une faible quantité (inférieure à 2% en volume) de silice de granulométrie voisine du  $\mu\text{m}$  pour éliminer les forces électrostatiques entre les molécules.

L'influence n'a été étudiée qu'à 873 K. A 823 K il existe bien une série de plaques sans additif (2 / 1, 2 / 2 et 2 / 3) et une avec additif (4 / 18, 4 / 19, 4 / 20) mais dans la première série la masse projetée est de 0,02 g alors que dans la deuxième cette masse est de 0,04 g. Cela revient à faire varier deux paramètres en même temps (masse et additif) et on risque d'introduire une incertitude supplémentaire.

Les plaques que l'on considère sont les suivantes ( $T_p=873K$ ,  $m_0=0,04$  g): 2 / 6 et 2 / 7 pour celles sans additif et 3 / 10, 3 / 16, 4 / 21, 4 / 22 et 4 / 23 pour celles avec additif.

Le lissage des points expérimentaux a permis d'obtenir les valeurs de M et de R suivantes (tableau III.5):

Y figurent aussi les indices de réfraction moyens  $n_{moy}$  calculés pour chaque plaque ainsi que le rendement en couche  $R_c$ .

série / plaque	M	R	$R_c$	$n_{moy}$
2 / 6	3,50	0,046	0,17	1,91
2 / 7	2,92	0,052	0,22	1,87
3 / 10	3,35	0,041	0,16	1,88
3 / 16	3,56	0,040	0,14	1,91
4 / 21	3,38	0,038	0,13	1,89
4 / 22	3,09	0,040	0,17	1,92
4 / 23	3,36	0,040	0,16	1,92

**Tableau III.5.** Résultats des lissages des profils d'épaisseurs: paramètres M, R,  $R_c$  et  $n_{moy}$ .  $T_p=873K$ .

Influence de l'additif (2 premières plaques: sans; 5 dernières: ajout de silice)

Les profils relatifs à chacune des 7 plaques sont rassemblés en annexe 1.

Sur la figure III.4 par souci de clarté les profils relatifs à chaque plaque n'ont pas été superposés. On a en fait représenté par le même symbole tous les points se rapportant aux plaques avec additif et on a cherché les paramètres M et R relatifs à ce groupe de points. La même procédure a été employée pour les points correspondant aux plaques sans additif.



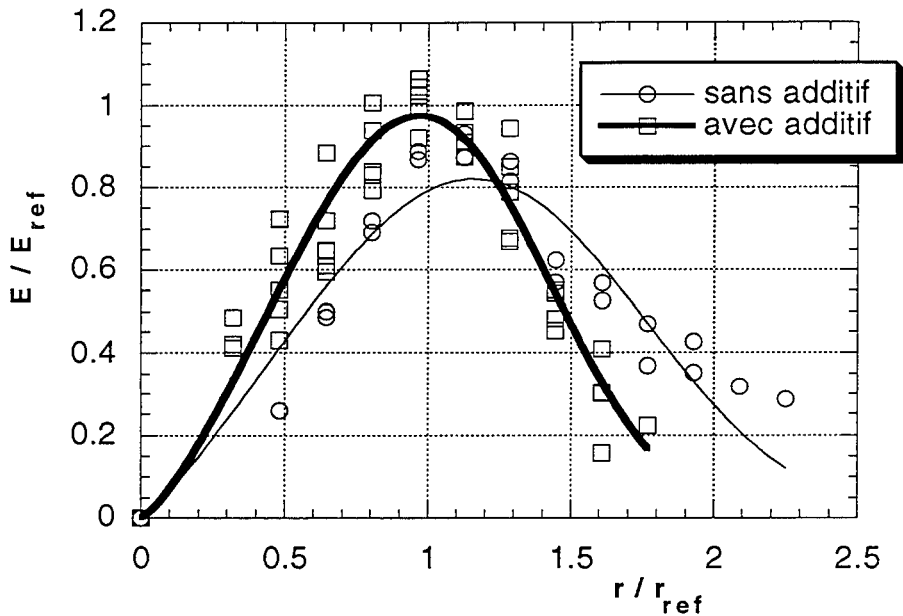


Figure III.4. Influence de l'ajout de silice sur le profil d'épaisseur du dépôt.

A partir du lissage de chaque groupe de points (avec ou sans additif) on a accès aux paramètres M et R ainsi qu'à  $\frac{\bar{r}}{r_{ref}}$  et à la variance  $\sigma$  de la courbe.

Le calcul de  $\frac{\bar{r}}{r_{ref}}$  et de  $\sigma$  à partir des moments d'ordre 1 et d'ordre 2 du profil d'épaisseur est détaillé en annexe 2.

Les résultats sont les suivants (tableau III.6):

Dépôt	M	R (m)	$\frac{\bar{r}}{r_{ref}}$	$\sigma$
sans additif	3,18	0,0491	1,19	0,52
avec additif	3,33	0,0397	0,98	0,41

Tableau III.6. Caractérisation des courbes de lissage des dépôts avec ou sans additif.

D'après la figure III.4 et le tableau ci-dessus l'addition de silice très fine semble avoir tendance à produire un dépôt décalé vers les petits rayons et moins dispersé ( $\sigma$  plus petit). On peut supposer que les agrégats, s'ils sont suffisamment "soudés", se comportent comme des particules de gros diamètre, réagissant ou s'arrêtant à des rayons plus grands. En diminuant les agrégats tout se passe comme si on resserrait la granulométrie de la poudre et par là même la dispersion des lieux d'arrêt.

Il faut toutefois noter que la dispersion des points expérimentaux autour des courbes lissées est relativement grande. Il est donc possible que les incertitudes expérimentales puissent mettre en doute le côté significatif d'une telle tendance.

L'observation des plaques à l'oeil nu montre toutefois que l'on ne retrouve plus la structure étoilée des plaques sans additif.

L'indice de réfraction et le rendement en couche ne sont pas modifiés de façon significative.

En conclusion, l'addition de silice a permis d'éliminer les structures non homogènes des couches (directions privilégiées de la poudre lors de la projection sur la plaque: formation de dépôts étoilés) tout en conservant le rendement de couche, l'indice de réfraction et globalement la forme du dépôt.

L'influence de la température de plaque sur les profils d'épaisseur sera testée à partir de projections de précurseur A de  $m_0=0,04$  g avec silice.

### III.4.2.3. Influence de la température de plaque

Les plaques considérées sont les suivantes:

- $T_p=823$  K: 4 / 18, 4 / 19 et 4 / 20
- $T_p=873$  K: 3 / 10, 3 / 16, 4 / 21, 4 / 22 et 4 / 23
- $T_p=913$  K: 3 / 17 et 4 / 24

Pour toutes ces plaques le produit utilisé est A, à  $m_0=0,04$  g et avec addition de silice.

Le lissage des points expérimentaux a permis d'obtenir les valeurs de M et de R suivantes (tableau III.7):

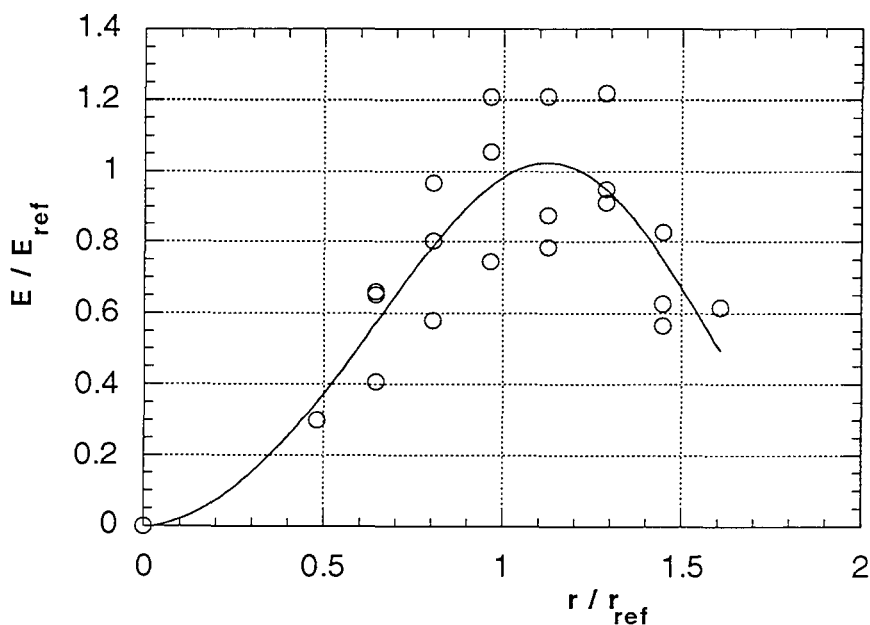
Y figurent aussi les indices de réfraction moyens  $n_{moy}$  calculés pour chaque plaque ainsi que le rendement en couche  $R_c$ .

série / plaque	M	R	$R_c$	$n_{moy}$
4 / 18	3,75	0,039	0,15	1,91
4 / 19	3,53	0,043	0,15	1,91
4 / 20	4,37	0,040	0,16	1,91
3 / 10	3,36	0,041	0,16	1,88
3 / 16	3,56	0,040	0,14	1,91
4 / 21	3,38	0,038	0,13	1,89
4 / 22	3,09	0,040	0,17	1,92
4 / 23	3,36	0,040	0,16	1,92
3 / 17	3,36	0,037	0,13	1,91
4 / 24	2,92	0,038	0,16	1,92

**Tableau III.7.** Résultats des lissages des profils: paramètres M, R,  $R_c$  et  $n_{moy}$ . Influence de  $T_p$

Les profils d'épaisseur relatifs à chacune des plaques du tableau III.7. sont rassemblés en annexe 1.

La figure III.5 superpose, sans les différencier, les profils d'épaisseur (rapportés à  $E_{ref}$ ) mesurés pour les plaques 4 / 18, 4 / 19 et 4 / 20. Ces trois plaques ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales à une température de plaque de 823 K. Un lissage sur l'ensemble des points a été effectué afin de déterminer, comme dans le § III.4.2.2., les paramètres  $M$ ,  $r$ ,  $\frac{r}{r_{ref}}$  et  $\sigma$ . Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau III.8.



**Figure III.5.** Lissage des épaisseurs adimensionnelles  $E/E_{ref}$  issues des plaques 4 / 18, 4 / 19 et 4 / 20 réalisées à une température de plaque de 823 K.

Le coefficient de régression du lissage est égal à 0,91. Il traduit le fait que les profils ne sont pas superposables: le maximum d'épaisseur est à peu près situé à la même abscisse pour les trois plaques, en revanche sa valeur varie d'une plaque à l'autre.

Par contre, les indices de réfraction et les rendements en couche sont identiques pour les trois plaques (tableau III.7).

De façon analogue à la figure III.5, les figures III.6 et III.7 représentent les résultats obtenus à partir des plaques 3 / 10, 3 / 16, 4 / 21, 4 / 22 et 4 / 23 à 873 K, 3 / 17 et 4 / 24 à 913 K respectivement.

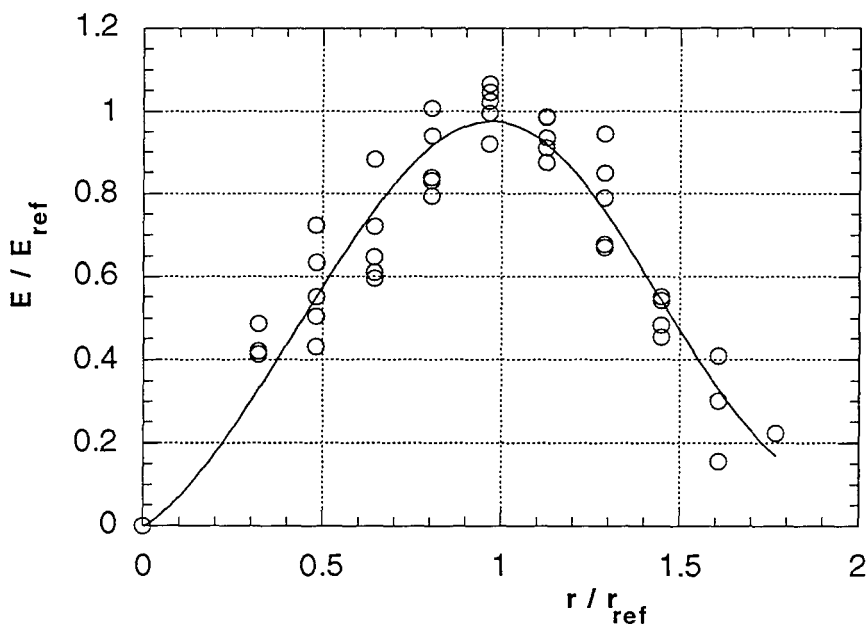


Figure III.6. Lissage des épaisseurs adimensionnelles  $E/E_{ref}$  issues des plaques 3 / 10, 3 / 16, 4 / 21, 4 / 22 et 4 / 23 réalisées à une température de plaque de 873 K

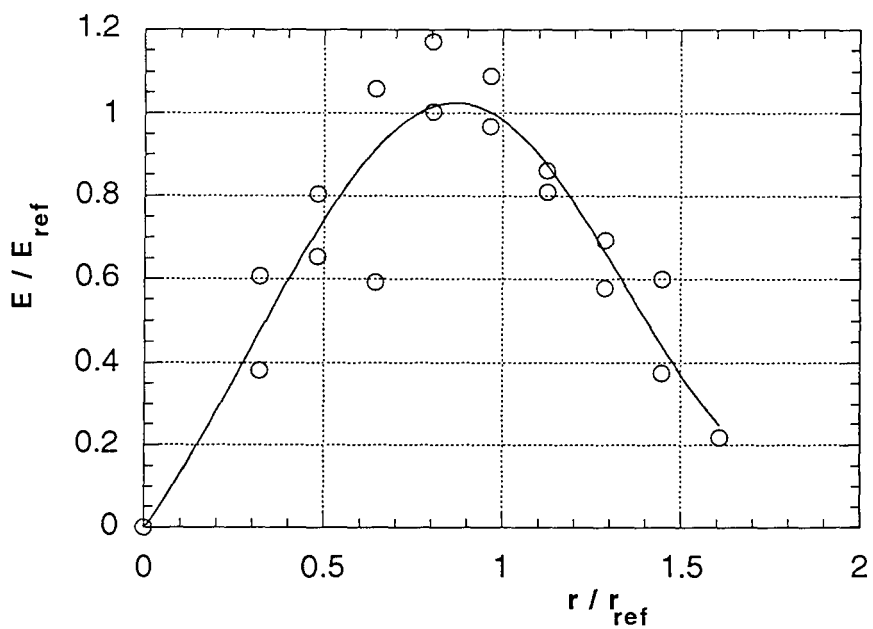


Figure III.7. Lissage des épaisseurs adimensionnelles  $E/E_{ref}$  issues des plaques 3 / 17 et 4 / 24 réalisées à une température de plaque de 913 K

Les coefficients de régression pour les lissages à 873 K et 913 K valent respectivement 0,96 et 0,94. Ils traduisent le fait qu'à ces températures les dépôts sont plus reproductibles qu'à 823 K.

La comparaison des profils d'épaisseur obtenus à ces trois températures peut être effectuée sur la base des trois courbes lissées issues des figures III.5 ( $T_p=823$  K), III.6 ( $T_p=873$  K) et III.7 ( $T_p=913$  K) et superposées sur la figure III.8.

Les paramètres caractéristiques de ces courbes,  $M$ ,  $r$ ,  $\frac{r}{r_{ref}}$  et  $\sigma$  sont rassemblés dans le tableau III.8.

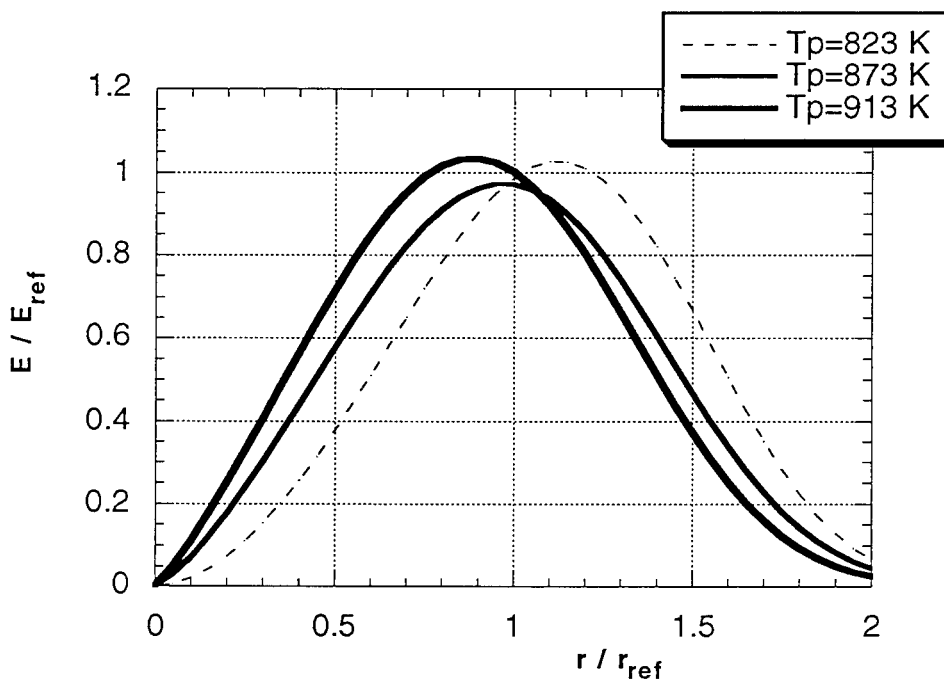


Figure III.8. Profils d'épaisseur adimensionnelle  $E/E_{ref}$  lissés à partir des points expérimentaux. Variation en fonction de la température de plaque.

$T_p$ (K)	$M$	$R$ (m)	$\frac{r}{r_{ref}}$	$\sigma$
823	3,80	0,042	1,10	0,38
873	3,33	0,040	0,98	0,41
913	3,20	0,037	0,91	0,39

Tableau III.8. Caractérisation des courbes de lissage des dépôts en fonction de la température de plaque  $T_p$ .

D'après la figure III.8 l'augmentation de la température de la plaque entraîne une translation du dépôt vers les petits rayons. L'étalement de la courbe, donné par  $\sigma$ , est le même pour les trois températures. L'augmentation de température semble donc avoir affecté le lieu du dépôt mais pas sa formation même.

La translation du lieu du dépôt peut s'expliquer par le fait que les particules se sont chauffées plus rapidement et que la réaction a donc débuté plus "tôt" spatialement. En revanche on aurait pu s'attendre à une dispersion plus faible: la température du gaz étant plus élevée, le transfert de chaleur par convection s'en trouve amélioré, les particules sont en majorité converties sur une distance plus faible de transit. Deux explications ont été envisagées:

1/ les dépôts ne sont pas toujours très reproductibles pour une température donnée ce qui fait que la dispersion de la courbe lissée, donnée par  $\sigma$ , tient compte des incertitudes expérimentales. A l'étalement du dépôt dû au transfert de chaleur et à la chimie s'ajoute donc un étalement dû aux incertitudes expérimentales .

2/ si la tendance est bien réelle et non occasionnée par le manque de reproductibilité des profils d'épaisseur, le fait que le dépôt ait toujours la même forme indique que l'étape limitante dans sa formation n'est pas le transfert de chaleur par convection. Il pourrait s'agir d'une limitation par transfert de matière liée par exemple au besoin en oxygène de la réaction. Aucune confirmation ne peut malheureusement être apportée, cet aspect du problème n'ayant pas été pris en compte.

L'augmentation de température n'a pas d'influence sur le rendement en couche comme le montre la figure III.9.

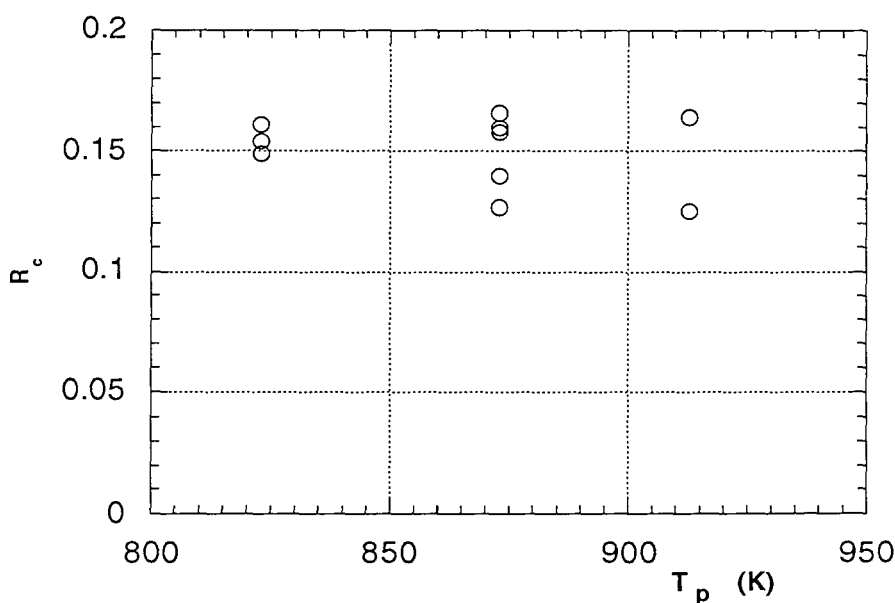


Figure III.9. Influence de la température de plaque  $T_p$  sur le rendement en couche  $R_c$ .

Ces valeurs des paramètres M et R pour les trois températures de plaque vont permettre d'estimer les paramètres cinétiques de la réaction de décomposition du produit A.

#### **III.4.2.4. Paramètres cinétiques et thermodynamiques**

Dans la partie III.2 un mécanisme réactionnel très simple a été suggéré dans lequel la première étape de la formation de la couche apparaît comme une étape du type solide ---> fluide. On suppose de plus une cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif A afin de pouvoir appliquer, au cas présent, la loi établie au chapitre II (II.47) reliant M et R au nombre adimensionnel  $\mu$ .

On rappelle que  $\mu$  a pour expression:

$$\mu = \frac{6\Delta H L^2 \rho_{\text{solide B}} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T_p}\right)}{\text{Nu } T_p \lambda_g} \quad (\text{III.16})$$

et que  $\mu$  est relié à M et R par:  $\ln \mu = 19,06 - 5,17 M + 40,4 R$  (III.17)

On prend  $\rho_{\text{solide A}} = 1580 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $L = d_{50}/6 = 7.10^{-6} \text{ m}$  et  $\text{Nu} = 2,5$ .

On aboutit à la relation:

$$34,56 - 5,17M + 40,4R + \ln(T_p \lambda_g) = \ln(k_0 \Delta H) - \frac{E_a}{R_g T_p} \quad (\text{III.18})$$

Cette relation doit être vérifiée pour les trois températures de mesure (823, 873 et 913K). La figure III.10 visualise  $U(T_p) = 34,56 - 5,17M + 40,4R + \ln(T_p \lambda_g)$  en fonction de  $1/T_p$  pour chacune des plaques du tableau III.7. Une régression linéaire a été effectuée sur l'ensemble de ces points.

La droite de régression a pour pente:  $\frac{E_a}{R_g}$  et pour ordonnée à l'origine  $\ln(k_0 \Delta H)$  ce qui conduit à:

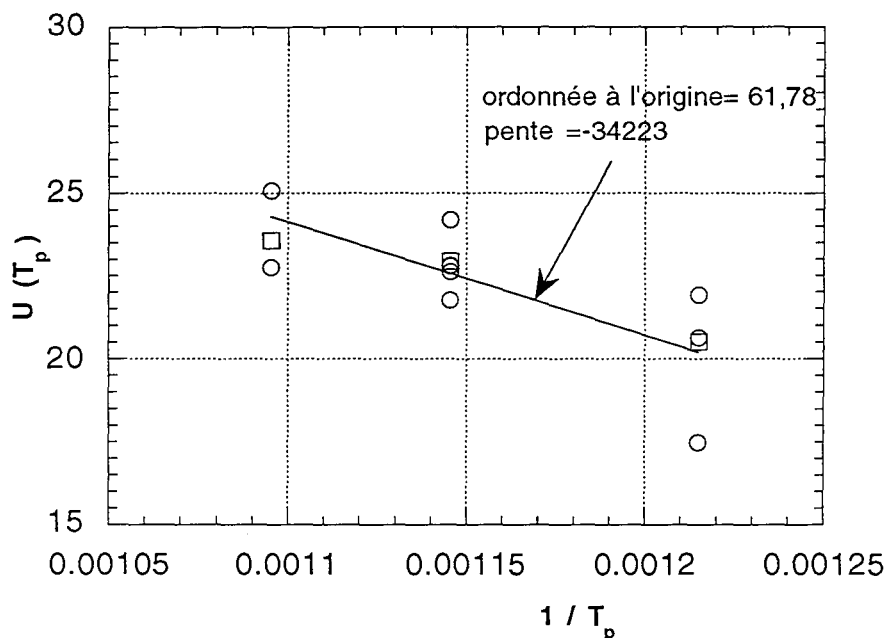
$$E_a = 2,8.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$k_0 \Delta H \cong 6,7.10^{26} \text{ J.kg}^{-1} . \text{s}^{-1}$$

La régression linéaire donne un écart-type de 15790 pour la pente et de 18,5 sur l'ordonnée à l'origine ce qui conduit à des intervalles de valeurs:

$$1,5 \cdot 10^5 \leq E_a \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} \leq 4,1 \cdot 10^5$$

$$6 \cdot 10^{18} \leq k_0 \Delta H \text{ (J.kg}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \leq 7 \cdot 10^{34}$$



**Figure III.10.**  $U(T_p)$  en fonction de  $1/T_p$ . Régression linéaire à partir des données relatives aux plaques à 823, 873 et 913K (symboles ronds). Les symboles carrés représentent pour chaque température la valeur de  $U$  calculée à partir des valeurs de  $M$  et de  $R$  issues du tableau III.8.

Les incertitudes sur  $E_a$  et sur  $k_0 \Delta H$  sont grandes du fait des incertitudes sur  $M$  et  $R$ , particulièrement importantes à 823 K (reproductibilité des résultats). Si on traduit ces incertitudes en terme de domaine de variation de  $k_d \Delta H$  on obtient des limites telles que la réaction pourrait aussi bien être considérée comme très lente ou comme instantanée.

On voit bien ici l'intérêt de ne pas se contenter d'une seule plaque par température afin d'éviter le risque d'avoir des résultats peu significatifs. La droite de régression est en effet proche des points correspondant aux  $M$  et  $R$  de lissage déterminés à partir de tous les profils d'épaisseur pour une température de plaque donnée (tableau III.8).

En prenant arbitrairement  $\Delta H$  égal à  $10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  (comme dans le cas de la décomposition du bicarbonate de sodium) on obtient comme expression de la constante cinétique de décomposition du précurseur A:  $k_d = 6,7 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{2,8 \cdot 10^5}{8,314 T_p}\right)$ .



A  $T_p=773\text{ K}$   $k_d$  vaut  $80\text{ s}^{-1}$ . Cette valeur se situe bien dans le domaine de variation de  $k_d$  dans lequel la relation adimensionnelle (III.18) a été déterminée à savoir (§ II.7.2.(b)):  
 $10,4 \leq k_d\text{ (s}^{-1}\text{)} \leq 2,7 \cdot 10^6$

On définit la constante de temps de réaction  $t_R$  à  $T_p$  comme l'inverse de  $k_d$  calculée à  $T_p$ . Pour  $T_p=823\text{ K}$   $t_R$  est de l'ordre de la milliseconde: cette valeur est nettement inférieure au temps total de trajectoire de la particule (une demi-seconde environ). Les valeurs cinétiques trouvées ne sont donc pas incompatibles avec le temps de transit de la particule: la forte valeur de  $E_a$  est en partie compensée par  $k_0$ .

Il ne faudrait pas conclure de ces calculs que la réaction de décomposition est quasi-instantanée. En effet, la constante de temps est dans la réalité plus grande que  $t_R$  du fait que la température de la particule est, pendant le transit, inférieure à  $T_p$  (la réaction se fait à  $T_R < T_p$ ).

Les mesures de profils d'épaisseur de dépôt obtenus par décomposition du réactif A ont permis d'une part de vérifier que l'équation théorique du profil issue du modèle de dépôt à l'aplomb du § III.3. représente bien les profils expérimentaux. Elles ont montré, d'autre part, que la température de la plaque n'est pas un paramètre critique, le rendement en couche ne dépendant pas de ce paramètre. Enfin, à partir de l'extrapolation des résultats de la maquette tiède (chapitre II) il a été possible d'estimer les paramètres cinétiques et thermodynamiques moyennant les hypothèses d'une réaction solide  $\rightarrow$  fluide et d'un dépôt à l'aplomb.

Le paragraphe suivant s'attache à la décomposition du produit B.

### **III.4.3. PRECURSEUR B**

Les plaques réalisées à partir de ce produit sont au nombre de 5. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.9.

série / plaque	Température de plaque (K)		Additif (silice)		Masse de poudre $m_0$ (g)	
	823	873	sans	avec	0,02	0,03
3 / 14		x		x		x
4 / 25	x			x		x
4 / 26	x			x		x
4 / 27		x		x		x
4 / 28		x		x		x

**Tableau III.9.** Récapitulatif des essais réalisés avec le précurseur B.

Pour toutes les plaques la masse de poudre projetée est de 0,03 g avec additif: ces plaques n'ont comme objectif que de déterminer l'influence de la température de plaque sur le profil d'épaisseur du dépôt.

**III.4.3.1. Influence de la température de plaque**

Le lissage des points expérimentaux a permis d'obtenir les valeurs de M et de R pour chaque plaque (tableau III.10).

Dans ce tableau figurent aussi les indices de réfraction moyens  $n_{\text{moy}}$  calculés pour chaque plaque ainsi que le rendement en couche  $R_c$ .

série / plaque	M	R (m)	$R_c$	$n_{\text{moy}}$
4 / 25	3,20	0,037	0,14	1,85
4 / 26	3,10	0,039	0,14	1,83
3 / 14	2,62	0,046	0,22	1,89
4 / 27	2,36	0,047	0,24	1,87
4 / 28	2,70	0,045	0,23	1,87

**Tableau III.10.** Résultats des lissages des profils d'épaisseurs: paramètres M, R,  $R_c$  et  $n_{\text{moy}}$ . Influence de la température de plaque (2 premières plaques: 823K, 3 dernières: 873 K). Produit B.

Les profils relatifs à chacune des 5 plaques sont rassemblés en annexe 1.

La plaque de **référence** pour le produit B est la plaque **4 / 27**.

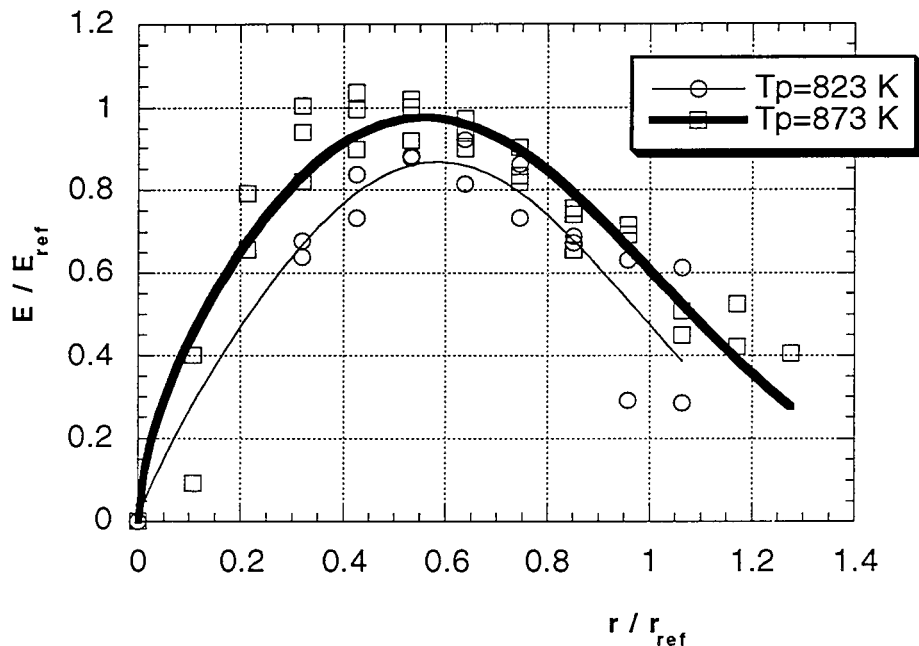
La figure III.11 superpose, sans les différencier, les profils d'épaisseur (rapportés à  $E_{\text{ref}}$ ) mesurés pour les plaques 4 / 25 et 4 / 26 en fonction de  $r/r_{\text{ref}}$ . Ces deux plaques ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales à une température de plaque de 823 K. Un lissage sur l'ensemble des points a été effectué afin de déterminer, comme dans le § III.4.2.2., les paramètres M,  $r$ ,  $\frac{r}{r_{\text{ref}}}$  et  $\sigma$ . Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau

III.11.

Température de plaque (K)	M	R (m)	$\frac{r}{r_{\text{ref}}}$	$\sigma$
823	2,83	0,042	0,64	0,32
873	2,60	0,046	0,67	0,37

**Tableau III.11.** Caractérisation des courbes de lissage des dépôts en fonction de la température de plaque. Produit B

Les coefficients de régression pour les lissages à  $T_p=823$  et  $873$  K sont respectivement égaux à 0,94 et 0,95. Ils traduisent une assez faible dispersion des points expérimentaux autour des courbes de lissage, soit en d'autres termes, une assez bonne reproductibilité des dépôts.



**Figure III.11.** Influence de la température de plaque sur le profil d'épaisseur du dépôt avec lissage des points expérimentaux en vue de la détermination des paramètres M et R. Produit B.

Contrairement au produit A le maximum de l'épaisseur se situe à la même abscisse: le dépôt ne se décale pas vers les petits rayons lorsque la température du substrat augmente. Ceci signifie peut-être que le décalage observé pour le produit A est dû aux erreurs expérimentales ou à la non-reproductibilité de certains dépôts.

L'abscisse du maximum est plus petite que dans le cas du produit A (cf. profils en annexe 1 pour lesquels l'abscisse a été gardée dimensionnelle): la cinétique de réaction est vraisemblablement plus rapide.

$\frac{r}{r_{ref}}$  diffère sensiblement du lieu du maximum: les profils relatifs au réactif B sont moins symétriques que ceux relatifs au réactif A. Ils ont tendance à présenter une traînée à droite du maximum. Celle-ci est peut-être due à la conversion plus tardive des grosses particules, les fines se convertissant très rapidement.

Les profils à 823 et 873 K sont à peu près homothétiques: la dispersion  $\sigma$  est à peu près la même dans les deux cas, en revanche l'épaisseur du dépôt est plus grande à 873 K. Cela signifie que le rendement en couche est plus élevé à 873 K: 23% contre 14% à 823 K. Il est difficile à partir de ces résultats de conclure de façon définitive sur l'influence de la température de plaque sur le rendement en couche: il aurait fallu le confirmer en réalisant des dépôts à des températures plus élevées.

### III.4.3.2. Paramètres cinétiques et thermodynamiques

Comme pour le produit A il est possible d'estimer l'énergie d'activation  $E_a$  et le produit  $k_0\Delta H$  de la réaction de décomposition du produit B en supposant un mécanisme réactionnel très simple dans lequel la décomposition et la formation de la couche apparaît comme une étape du type solide  $\rightarrow$  fluide et du premier ordre par rapport au précurseur. En supposant  $\rho_B = \rho_A$  et le même  $d_{50}$  pour les deux poudres  $\mu$ , M et R doivent vérifier:

$$34,56 - 5,17M + 40,4R + \ln(T_p \lambda_g) = \ln(k_0 \Delta H) - \frac{E_a}{R_g T_p} \quad (\text{III.19})$$

Cette relation doit être vérifiée pour les deux températures de mesure (823 et 873K). Une régression linéaire a été effectuée sur les valeurs de  $U(T_p)$  relatives aux cinq plaques dont on dispose.

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression conduisent à:

$$E_a = 4,1.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$
$$k_0 \Delta H \cong 2,8.10^{36} \text{ J.kg}^{-1} . \text{s}^{-1}$$

La régression linéaire donne un écart-type de 10640 pour la pente et de 12,5 sur l'ordonnée à l'origine ce qui conduit aux intervalles de valeurs:

$$3,2.10^5 \leq E_a \text{ (J.mol}^{-1}) \leq 5.10^5$$
$$1.10^{31} \leq k_0 \Delta H \text{ (J.kg}^{-1} . \text{s}^{-1}) \leq 7,6.10^{41}$$

Comme pour le produit A les incertitudes sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques sont très grandes.

Les valeurs élevées de  $E_a$  et  $k_0\Delta H$  ne sont pas forcément aberrantes, la valeur pertinente pour la cinétique étant  $k_d$  et non  $E_a$  et  $k_0$  séparés. En prenant arbitrairement  $\Delta H$  égal à  $10^6$

J.kg<sup>-1</sup> (comme dans le cas de la décomposition du bicarbonate de sodium) on obtient comme expression de la constante cinétique de décomposition du précurseur B:

$$k_d = 2,8.10^{30} \exp\left(-\frac{4,1.10^5}{8,314 T_p}\right).$$

A  $T_p=773$  K  $k_d$  vaut  $550$  s<sup>-1</sup>. Cette valeur se situe bien dans le domaine de variation de  $k_d$  dans lequel la relation adimensionnelle (III.18) a été déterminée, à savoir (§ II.7.2.(b)):  
 $10,4 \leq k_d$  (s<sup>-1</sup>)  $\leq 2,7.10^6$

Le rapport des constantes de temps de réactions pour le précurseur A et le précurseur B, à une température de plaque  $T_p$ , a pour expression:

$$\frac{t_{R_A}}{t_{R_B}} = \frac{k_{d_B}}{k_{d_A}} = 2,4.10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{1,3.10^5}{R_g T_p}\right)$$

Pour  $T_p=823$  K ce rapport vaut 0,043. En d'autres termes la constante de temps de réaction  $t_R$  à 823 K du produit B est environ 20 fois plus petite que celle du produit A. Cela confirme le fait que la cinétique de réaction du produit B est plus rapide que celle du produit A.

Dans le mécanisme de décomposition des produits A et B la réaction de formation de couche entre en compétition avec une réaction produisant un oxyde non adhérent au substrat. Lors des expériences effectuées la présence de voile n'a été décelée que lorsque la masse projetée était de 0,04g et la quantité apparue ne semblait pas à elle seule pouvoir expliquer les 75% manquants.

Si on se réfère aux conclusions du chapitre II sur les pertes de matière, ces dernières sont importantes à 773 et 873K du fait de la convection naturelle et de l'hydrodynamique du jet. Le nombre de Stokes pour le produit B utilisé est de l'ordre de 40 ce qui entraîne des pertes pouvant aller jusqu'à 50%. Il se peut de plus que la réaction de décomposition se fasse à volume de particule variable: si le diamètre de particule diminue, le nombre de Stokes diminue par la même occasion et les pertes augmentent. Expérimentalement, lors d'une projection, on observe le dégagement d'une fumée légèrement colorée. La récupération de cette dernière sur une lamelle porte-objet et son observation au microscope montrent qu'il s'agit de particules dont la taille n'excède pas  $5.10^{-6}$  m. Ces particules n'ont pas été analysées mais on peut supposer qu'il s'agit soit de produit B ayant commencé à réagir et emporté par convection du fait d'une diminution de volume soit de fines particules d'oxyde.

Ce phénomène de convection naturelle pourrait bien être le facteur limitant du procédé, les pertes étant telles que le rendement ne pourrait pas dépasser une certaine valeur. Dans le cas du produit A une température de plaque plus élevée ne permet pas d'augmenter le rendement de façon notable: l'accélération de la cinétique est certainement compensée par l'accentuation de la convection naturelle. Dans le cas du produit B, du fait de la cinétique rapide de la réaction, une augmentation de la température du substrat se traduit par une forte accélération de la cinétique qui pourrait primer sur l'augmentation de la convection d'où une légère augmentation du rendement.

Une étude plus systématique de l'influence des autres paramètres serait toutefois à faire (vitesse de gaz, diamètre de buse...).

### III.5. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude succincte du mécanisme de décomposition de quelques précurseurs. Faute de moyens d'analyse pointus et du fait de la rapidité des phénomènes mis en jeu seules des observations visuelles ont été réalisées. Elles ont mis en évidence dans tous les cas la présence de deux réactions compétitives, l'une produisant un solide non adhérent au substrat l'autre produisant une couche mince d'oxyde. La première étape de la décomposition du précurseur a été assimilée à une réaction solide  $\rightarrow$  fluide. L'étape suivante mène à la formation de l'oxyde métallique sur la plaque.

A partir de ce mécanisme un modèle simple de dépôt de l'oxyde métallique à l'aplomb de l'endroit où le réactif se décompose a permis de définir théoriquement un profil d'épaisseur de dépôt en fonction de la distance au point d'arrêt du jet. Ce profil dépend des paramètres M et R ainsi que d'un paramètre  $R_c$  égal au rapport de la masse d'oxyde déposé sur la plaque sur la masse d'oxyde que l'on obtiendrait si la réaction était complète.  $R_c$  est en fait le rendement en couche.

A partir du montage ayant servi à mesurer les pertes avec plaque chaude quelques séries de plaques sur lesquelles on a projeté un précurseur ont été réalisées dans le but de vérifier la reproductibilité des dépôts, de tester la qualité des couches et de déterminer l'influence de la température de surface du substrat et de la nature du produit projeté. Les profils d'épaisseur des différentes plaques ont été mesurés par ellipsométrie. Le modèle de dépôt a été appliqué à deux précurseurs A et B. Les paramètres M et R ont permis de comparer les courbes entre elles et de discuter de l'influence des paramètres.

Ce modèle permet de rendre compte de façon très satisfaisante du profil d'épaisseur de la couche obtenu expérimentalement.

Il en est sorti les constatations suivantes:

- l'ajout de silice dans la poudre avant projection a permis d'améliorer l'homogénéité des dépôts en diminuant le nombre des agrégats au sein de la poudre.
- pour le produit A, l'augmentation de la température de surface ne modifie pas la forme du dépôt, même celui-ci semble se translater vers les petits rayons. Le rendement de couche stagne à 15% et ne semble pas influencé par cette augmentation de température de plaque
- pour le produit B, le rendement semble augmenter quand la température de plaque augmente. Il faudrait confirmer cette tendance en effectuant des expériences à une température de plaque plus élevée..

Il ne s'agit en fait que de tendances: la reproductibilité n'est pas toujours très satisfaisante et tempère les conclusions que l'on peut tirer quant à l'influence du paramètre température de plaque. Celui-ci ne semble cependant pas être un paramètre crucial pour l'amélioration du rendement en couche.

Toujours dans l'hypothèse d'une réaction solide---> fluide du premier ordre, l'application de la loi adimensionnelle, élaborée au chapitre II, reliant les paramètres M et R au nombre  $\mu$  (nombre prenant en compte les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction considérée) a permis d'estimer l'énergie d'activation  $E_a$  ainsi que le produit  $k_0\Delta H$  de la réaction de formation de couche pour chacun des précurseurs A et B. La réaction de décomposition du produit B est plus rapide que celle du produit A.

Les incertitudes sur les valeurs cinétiques et thermodynamiques obtenues sont malheureusement grandes à cause de la reproductibilité des dépôts qui n'est pas toujours satisfaisante.

On constate enfin que globalement les rendements obtenus pour les plaques analysées ne dépassent guère 25%. L'augmentation de la température de surface du substrat ne semble pas avoir une influence notable sur le rendement. Lors des expériences effectuées la présence de voile n'a été décelée que lorsque la masse projetée était de 0,04g et la quantité apparue ne semblait pas à elle seule pouvoir expliquer les 75% manquants. D'après les conclusions du chapitre II la convection naturelle provoque des pertes de matière importantes. Le nombre de Stokes pour les précurseurs est de l'ordre de 40 ce qui entraîne des pertes pouvant aller jusqu'à 50%. Il se peut de plus que la réaction de décomposition se fasse à volume de particule variable: si le diamètre de particule diminue, le nombre de Stokes diminue par la même occasion et les pertes augmentent.

Ce phénomène de convection naturelle pourrait bien être le facteur limitant du procédé, les pertes étant telles que le rendement ne pourrait pas dépasser une certaine valeur. Dans le cas du produit B une température de plaque plus élevée ne permet pas d'augmenter le rendement de façon notable: l'accélération de la cinétique est certainement compensée par l'accentuation de la convection naturelle. Dans le cas du produit D, du fait de la cinétique

rapide de la réaction, une augmentation de la température du substrat se traduit par une forte accélération de la cinétique qui pourrait primer sur l'augmentation de la convection d'où une légère augmentation du rendement. Une étude plus systématique de l'influence des autres paramètres serait à faire (vitesse de gaz, diamètre de buse...).

L'amélioration du rendement semble donc être liée à la possibilité de limiter la convection naturelle. Le problème n'est pas simple car cette convection est inhérente au procédé: il faudrait pouvoir limiter le gradient thermique entre le gaz et le substrat...D'où l'idée préchauffer le gaz dans la buse (à une température inférieure à la température de réaction du précurseur) ou de confiner le jet gazeux afin de limiter l'incorporation de l'air provenant du milieu extérieur. La première solution n'est pas simple à mettre en oeuvre: la température du gaz doit être homogène dans une section quelconque de la buse d'où des problèmes d'efficacité de chauffage. Le milieu confiné risque quant à lui de perturber considérablement l'hydrodynamique du jet gazeux (recirculations,...).



### Nomenclature du chapitre 3

$d_p$	diamètre de particule
$D$	diamètre de buse (m)
$d_{50}$	diamètre moyen de la poudre (m)
$E$	épaisseur de dépôt (m)
$E_a$	énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )
$E_{ad}$	épaisseur adimensionnelle
$E_{max}$	épaisseur maximale de dépôt (m)
$E_{ref}$	épaisseur de référence (plaque 3/10) (m)
$F$	phase fluide
$h$	coefficient de transfert de chaleur entre gaz et particules ( $W.m^2.K^{-1}$ )
$H$	distance buse-plaque (m)
$k_1, k_2$	constantes cinétiques de la réaction de décomposition des organométalliques
$k_d$	constante cinétique ( $s^{-1}$ )
$k_0$	facteur préexponentiel ( $s^{-1}$ )
$L$	dimension caractéristique (m)
$M$	paramètre du modèle d'épaisseur
$m_0$	masse initiale de poudre avant projection (kg)
$m_{oxyde}$	masse d'oxyde déposée sur le substrat (kg)
$m_x$	masse de produit X (kg)
$m_{x,max}$	masse maximale de produit X que l'on peut obtenir à partir de la stœchiométrie (kg)
$M_X$	masse molaire du produit X ( $kg.mol^{-1}$ )
$n$	indice de réfraction de couche
$P$	pertes (%)
$r$	distance à l'axe de symétrie du jet (m)
$r_{Emax}$	position de l'épaisseur maximale du dépôt
$R$	paramètre du modèle d'épaisseur (m)
$\mathcal{R}_{X1}$	réaction de formation de solide non adhérent à partir du précurseur X
$\mathcal{R}_{X2}$	réaction de formation de couche à partir du précurseur X
$R_c$	rendement en couche
$R_g$	constante des gaz parfaits
$\underline{r_{ref}}$	abscisse de référence (plaque 3/10) (m)
$\frac{r}{r_{ref}}$	moment d'ordre 1 du profil d'épaisseur
$S, S'$	phases solides

$T_p$  température de plaque (K)  
 $t_R$  constante de temps chimique calculée à  $T_p$  (s)  
 $U$  fonction faisant intervenir  $M$  et  $R$   
 $V_0$  vitesse du gaz en sortie de buse (m/s)  
 $X_{calc}$  taux de conversion de la réaction

**symboles grecs**

$\Delta H$  enthalpie de réaction ( $J.kg^{-1}$ )  
 $\lambda_g$  conductivité thermique du gaz ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )  
 $\rho$  masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )  
 $\sigma$  écart-type des profils d'épaisseur  
 $\chi$  coefficient stœchiométrique dans les réactions de décomposition

**nombres adimensionnels**

$$\mu = \frac{6\Delta H L^2 \rho_{NaHCO_3} k_0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T_p}\right)}{Nu T_p \lambda_g}$$
$$Nu \text{ (Nusselt)} = \frac{h d_p}{\lambda_g}$$

**Bibliographie du chapitre 3**

BERNOUX F., PIEL J.-P., LECAT J.-H., STEHLE J.-L.  
Ellipsométrie  
Techniques de l'ingénieur, traité Mesures et Contrôle, R 6490

VILLERMAUX J.  
Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs.  
Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1993.

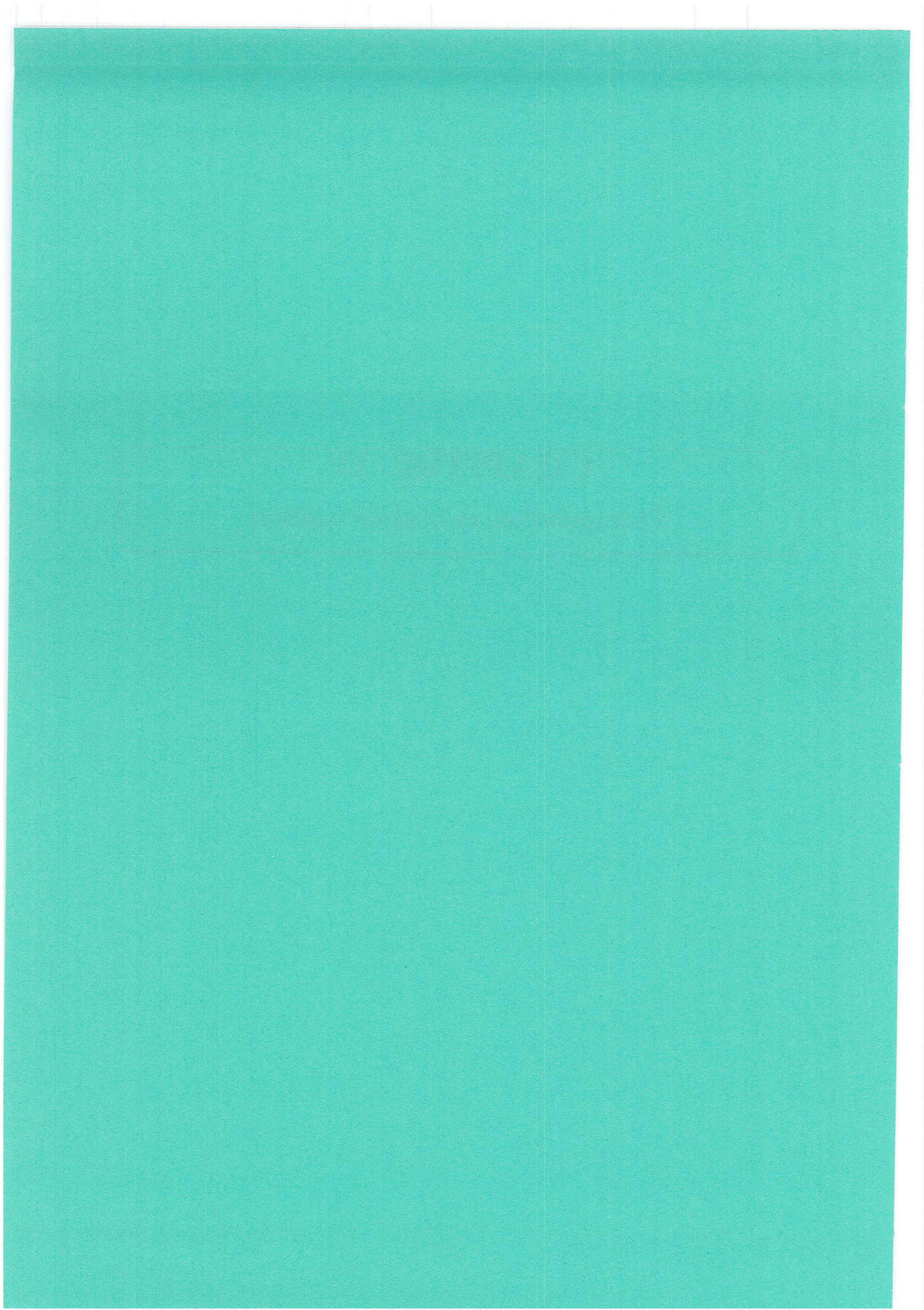
WAGENDRISTEL A., WANG Y.  
An introduction to physics and technology of thin films.  
World Scientific, 1994.



## **CHAPITRE IV**

### **Extrapolation au régime continu**







## Sommaire du chapitre IV

### INTRODUCTION

IV.1. PROBLEMES LIES A L'EXTRAPOLATION EN CONTINU .....	219
IV.1.1. CONSIDERATIONS EN MAQUETTE FROIDE.....	219
IV.1.2. CONSIDERATIONS EN MAQUETTES TIEDE ET CHAUDE .....	222
IV.1.2.1. Mesure du gradient de température à la surface d'une plaque fixe.....	222
IV.1.2.1.1. Montage expérimental.....	222
IV.1.2.1.2. Procédure expérimentale.....	223
IV.1.2.1.3. Résultats .....	224
IV.1.2.2. Mesures de taux de conversion.....	227
IV.1.2.2.1. Montage et méthode .....	227
IV.1.2.2.2. Résultats .....	228
IV.1.3. CONCLUSION-DISCUSSION.....	228
IV.2. EPAISSEUR DE COUCHE THEORIQUE.....	230
IV.2.1. EXPRESSION GENERALE .....	230
IV.2.2. CONDITION D'EPAISSEUR MAXIMALE .....	234
IV.2.3. CONCLUSION.....	237
IV.2.4. CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES.....	238
IV.3 VERIFICATION EXPERIMENTALE.....	240
IV.3.1. DEPLACEMENT DE LA BUSE .....	240
IV.3.2. ALIMENTATION CONTINUE EN SOLIDE .....	243
IV.3.3. CONDUITE D'UNE EXPERIENCE.....	246
IV.3.4 RESULTATS .....	246
IV.4 CONCLUSION.....	251

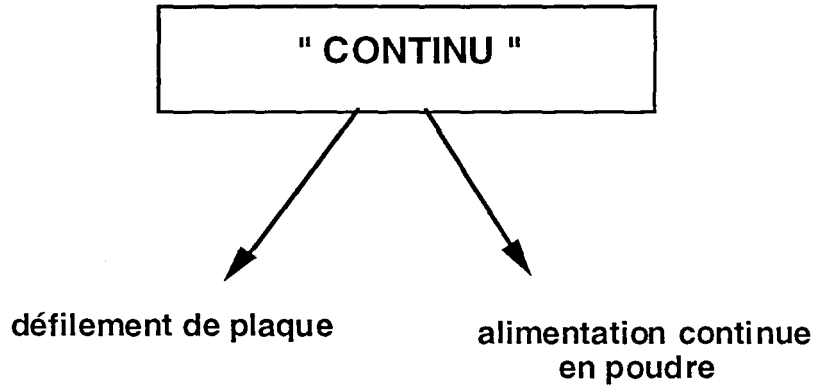
## **INTRODUCTION**

Les chapitres précédents ont été consacrés à l'étude du procédé en impulsionnel c'est-à-dire avec plaque fixe, buse fixe et projection impulsionnelle de poudre. L'étape ultime de cette étude va être d'introduire deux modes opératoires plus proches de la réalité industrielle: défilement de la plaque, animée d'un mouvement de translation uniforme, et alimentation continue en poudre. Ces deux paramètres vont introduire des problèmes aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

La première partie de ce chapitre va s'attacher au recensement de ces problèmes. La deuxième va consister en l'extrapolation des résultats théoriques obtenus en impulsionnel et en particulier du modèle d'épaisseur de couche moyennant certaines hypothèses simplificatrices. La mise au point d'un dispositif expérimental permettant la validation de ce modèle fera l'objet de la troisième partie.

**IV.1. PROBLEMES LIES A L'EXTRAPOLATION EN CONTINU**

On entend tout d'abord par passage au continu l'introduction des deux nouvelles notions:



Le terme "continu" a en fait été choisi par opposition à "impulsionnel" et ne doit pas être confondu avec "régime permanent". Ces notions seront précisées ultérieurement.

Dans cette partie il va s'agir de reconsidérer brièvement les différentes maquettes, de voir quels sont les problèmes que le passage au continu apporte aussi bien du point de vue expérimental que théorique et d'essayer de définir des orientations.

**IV.1.1. CONSIDERATIONS EN MAQUETTE FROIDE**

1/ Le défilement de la plaque risque de modifier l'hydrodynamique du jet gazeux dans la couche limite: du fait du principe d'adhérence, le gaz à la surface du substrat aura la même vitesse que ce dernier. Il va en résulter des distorsions dans les profils de vitesse dans cette zone, distorsions qui ne seront pas symétriques par rapport à l'axe du jet selon que le vecteur vitesse du gaz aura ou non le même sens que le vecteur défilement de la plaque.

Un exemple de distorsion des profils de vitesse du gaz est donné par la figure IV.1 extraite de Zumbrunnen (1993).

Afin de quantifier l'influence du déplacement du substrat sur les profils de vitesse dans la couche limite Polat et al. (1991) ont défini le critère  $M_{vs}$  défini par:

$$M_{vs} = \frac{\rho_{g,p} V}{\rho_{g,0} V_0} \quad (IV.1)$$



où  $\rho_{g,p}$  est la masse volumique de l'air à la température de la plaque,  $\rho_{g,0}$  la masse volumique de l'air en sortie de buse,  $V$  la vitesse de défilement de la plaque et  $V_0$  la vitesse du gaz en sortie de buse.

Pour  $M_{vs} < 0,05$  on peut considérer que l'influence du mouvement de la plaque est négligeable. Pour être dans ces conditions, si la vitesse de gaz en sortie de buse est de 20 m/s la vitesse de défilement maximale de la plaque devra, à 773K, être inférieure à 0,1 m/s .

Les vitesses de déplacement qui seront mises en oeuvre dans la partie expérimentale seront de l'ordre du centimètre par seconde: les déformations du profil de vitesses dans la couche limite pourront être négligées.

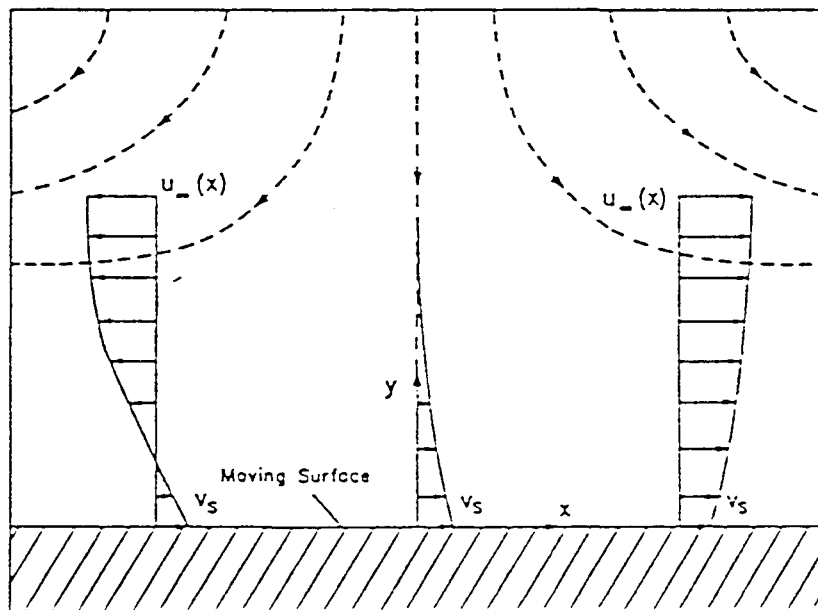


Figure IV.1. Distorsion des profils de vitesses dans la couche limite due au défilement de la plaque.(Zumbrunnen,1993)

2/ Plaçons-nous dans le cas d'un défilement de la plaque mais d'une alimentation impulsienne de poudre. Si l'on admet que les chocs des particules sur la plaque sont ponctuels et que les profils de vitesses de gaz ne sont pas modifiés par le défilement de la plaque les trajectoires des particules ne seront pas non plus modifiées. C'est-à-dire que dans un repère fixe lié à la buse les trajectoires des particules seront identiques.

La durée de la trajectoire n'est pas la même pour toutes les particules. Les premières particules à s'arrêter (trajectoire la plus courte) se déposent sur la plaque et se déplacent à la même vitesse que cette dernière: contrairement à l'impulsionnel les particules arrêtées sur la plaque ne sont pas immobiles dans un repère lié à la buse. La vitesse relative entre les particules arrêtées sur la plaque et les particules encore en transit n'est plus la même. On risque donc, dans le cas d'une vitesse de déplacement importante, d'avoir une déformation du dépôt, un étirement du dépôt dans le sens du défilement.

3/ Une alimentation continue en particules inertes va provoquer la formation de multicouches: il se forme alors un dépôt en épaisseur. Aucune méthode expérimentale n'a été trouvée pour l'instant pour avoir la répartition granulométrique du dépôt sur la surface de la plaque (coordonnée  $x$  ou  $r$ ) et dans l'épaisseur de la couche (coordonnée  $z$ ). L'analyse d'image risque en effet d'être inadaptée à cause de la superposition des particules.

4/ La forme de la buse est aussi un facteur important: la déformation et la superposition des dépôts serait plus facile à étudier avec une buse linéaire (plan de symétrie perpendiculaire au plan de la plaque) dans la mesure où tous les plans de trajectoire sont parallèles au plan de translation ce qui n'est pas le cas pour une buse cylindrique (existence d'un angle entre le plan de la trajectoire et le plan contenant le vecteur vitesse de translation de la plaque). Au niveau théorique, le modèle n'est pas adapté à l'étude des dépôts réalisés à partir d'une buse linéaire: les équations hydrodynamiques sont celles d'un jet cylindrique axisymétrique. Il faudrait donc modifier toutes les équations.

5/ L'approche lagrangienne du modèle est un gros handicap à l'introduction de l'alimentation continue. Il va falloir considérer le facteur temps ce qui reviendra, en suivant l'évolution du système pas à pas (tous les  $dt$ ), à suivre à chaque instant le devenir d'une masse  $dm$  de poudre, projetée de la buse à l'instant  $t_0$ , en tenant compte de la position initiale des particules dans la buse tout en suivant le devenir d'une masse  $dm'$  de poudre, projetée, elle, de la buse à l'instant  $t_0-dt$  ...et ainsi de suite. On comprendra que la mise en oeuvre de ce modèle va s'avérer très lourde.

On en conclut que l'étude du continu en maquette froide n'offre pas grand intérêt: l'extrapolation des résultats théoriques de l'impulsionnel s'avère difficile, les grandeurs expérimentales pertinentes à mesurer difficiles à trouver.

**IV.1.2. CONSIDERATIONS EN MAQUETTES TIEDE ET CHAUDE**

On introduit là une difficulté supplémentaire liée aux transferts de chaleur.

Huang et al. (1984) ont modélisé le transfert de chaleur relatif à un jet turbulent issu d'une buse linéaire impactant une surface chaude mobile. Les résultats numériques ont montré que le lieu du maximum du nombre de Nusselt n'était pas modifié, qu'il se situait à l'aplomb de la buse, mais que la valeur de Nu avait tendance à diminuer aux grandes valeurs de la vitesse de déplacement de la plaque.

Jusqu'à présent (en impulsionnel) on a considéré que la plaque était isotherme et que la projection de la poudre se faisait en même temps que l'introduction du jet gazeux: la portion de la plaque placée sous le jet n'avait pas le temps de se refroidir (d'où une température de surface constante)

La plaque se déplace à présent à une certaine vitesse et est soumise pendant un intervalle de temps  $\Delta T$  au jet gazeux. L'hypothèse de la surface de plaque isotherme n'est plus valable. En effet, le fait que la plaque soit soumise d'abord au jet pariétal et ensuite à l'aplomb du jet entraîne la formation d'un gradient de température à la surface du verre. Une fois l'influence du jet gazeux issu de la buse devenue négligeable la plaque se réchauffe par conduction par le biais de la plaque chauffante sur laquelle elle est posée. Cette phase de réchauffage est en général plus lente que le refroidissement par le jet gazeux. Il va donc y avoir apparition d'un *gradient thermique dissymétrique* par rapport à l'axe de la buse à la surface de la plaque.

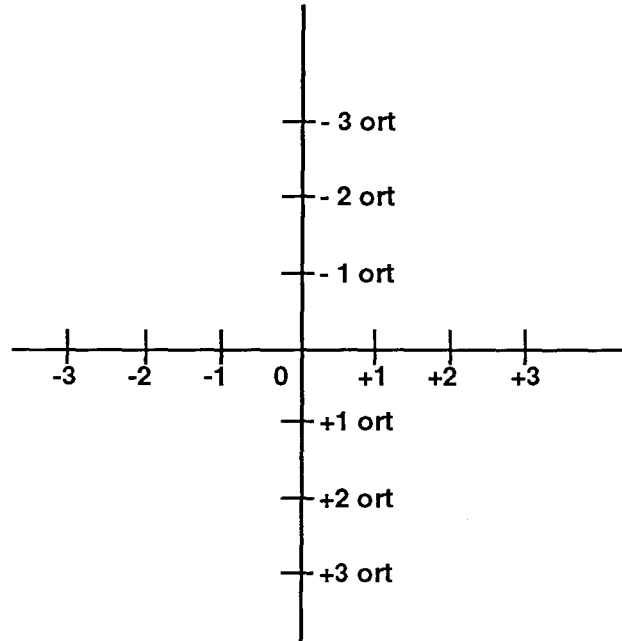
Afin d'apporter quelques éléments de réponse sur l'influence de ce gradient thermique une série d'expériences a été menée. Elles ont consisté dans un premier temps à mesurer le gradient de température à la surface de la plaque *fixe* (le profil doit dans ce cas être symétrique) et dans un deuxième temps à étudier l'influence de ce gradient sur le taux de conversion de la réaction modèle du chapitre II (décomposition du bicarbonate de sodium).

**IV.1.2.1. Mesure du gradient de température à la surface d'une plaque fixe**

**IV.1.2.1.1. Montage expérimental**

On place sur la plaque régulée en nickel une plaque de verre de dimensions 150x150x4 mm.

Sur cette plaque a été tracé un repère gradué permettant de repérer la distance au point d'arrêt du jet (repéré par l'abscisse 0). La graduation de la plaque de verre est représentée sur la figure IV.2.



**Figure IV.2.** Graduation de la plaque de verre vue de dessus. L'aplomb de la buse se situe en O. Les cotes sont exprimées en centimètres. ort est l'abréviation de orthogonal servant à différencier les deux axes.

La plaque régulée est ensuite montée en température jusqu'à la température de consigne  $T_p$  (égale à la température de la plaque chauffante) prise égale, dans toutes les expériences, à 773K.

Pour mesurer la température de surface du verre, notée  $T_v$ , on utilise le pyromètre optique IRCON Modline 7000 décrit au chapitre II. Avec la lentille employée (type T2) et en plaçant le pyromètre à une distance effective de 0,40 m de la plaque on obtient un diamètre de visée de  $4 \cdot 10^{-3}$  m. L'émissivité du verre est prise égale à 0,96. L'angle entre l'axe du pyromètre et la perpendiculaire à la plaque doit être inférieur à  $40^\circ$  sinon l'émissivité doit être corrigée.

#### IV.1.2.1.2. Procédure expérimentale

On se place à une distance  $r$  de l'aplomb du jet sur l'axe gradué.

On vise le point où l'on veut connaître la température. On vise en fait un disque de diamètre  $4 \cdot 10^{-3}$  m dont le centre correspond au point où l'on veut connaître la température.

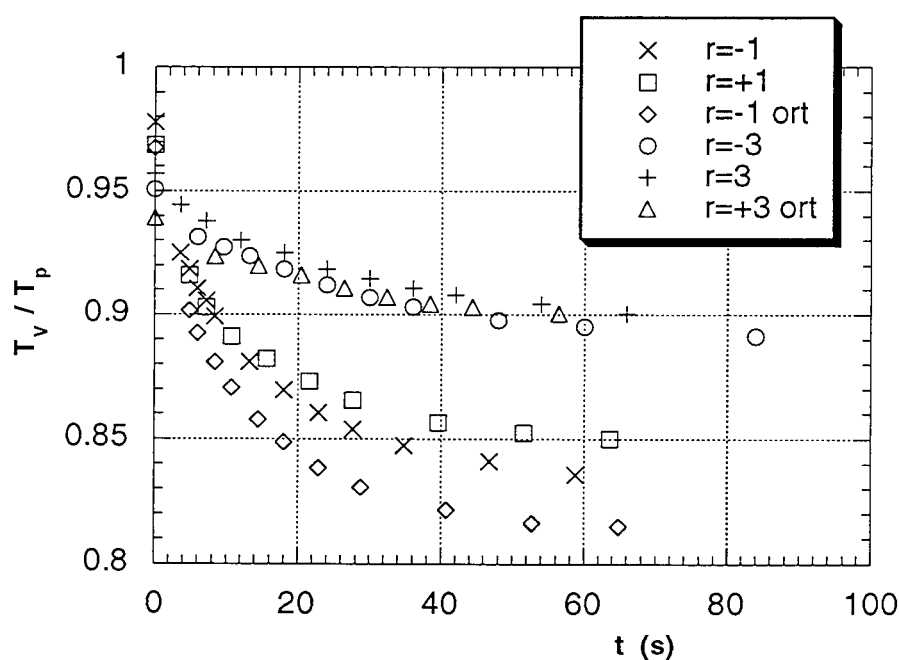
La température est enregistrée à l'aide d'un enregistreur 1 voie type Sefram dont le temps de réponse est estimé à la seconde.

A  $t=0$  le jet gazeux est introduit (à l'aplomb du point d'abscisse 0;  $V_0=20$  m/s; hauteur buse-paroi= $3 \cdot 10^{-2}$  m) et on enregistre l'évolution de la température (c'est-à-dire le refroidissement) en fonction du temps  $t$ , la régulation étant maintenue à  $T_p=773$  K.

Au bout d'un certain intervalle de temps la température de surface de la plaque de verre devient constante: il y a équilibre à la surface de la plaque entre le flux de convection du au jet et le flux de conduction du à la plaque régulée.

IV.1.2.1.3. Résultats

Les premières expériences ont servi à vérifier la symétrie des profils de température  $T_v$ . La figure IV.3 représente la température du verre adimensionnelle  $T_v/T_p$  en fonction du temps pour des points situés sur le cercle de centre O et de rayon  $1 \cdot 10^{-2}$  m, repérés par les positions -1, +1 et -1 ort sur la figure IV.2 et pour des points situés sur le cercle de rayon  $3 \cdot 10^{-2}$  m, repérés par les positions -3, +3 et +3 ort sur la figure IV.2.



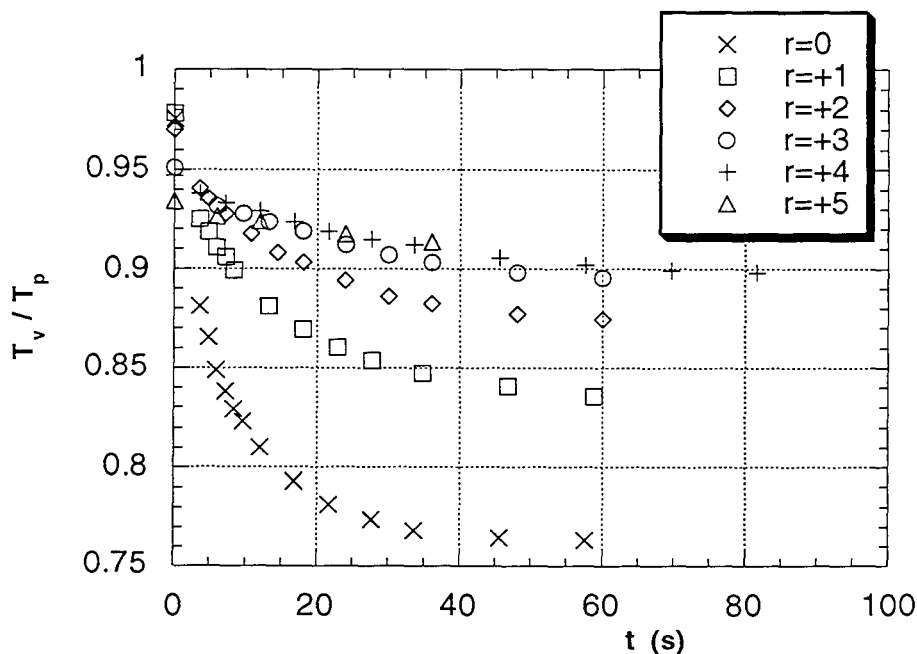
**Figure IV.3.** Températures de surface du verre adimensionnelles  $T_v/T_p$  en fonction du temps pour des points situés sur le cercle de centre O et de rayon  $1 \cdot 10^{-2}$  m ( $r=-1$ ,  $r=+1$  et  $r=-1$  ort) et pour des points situés sur le cercle de centre O et de rayon  $3 \cdot 10^{-2}$  m ( $r=-3$ ,  $r=+3$  et  $r=+3$  ort).  $T_p=773$  K.

On remarque que:

- (a) les profils de température en fonction du temps pour les points du cercle de rayon  $3 \cdot 10^{-2}$  m sont semblables
- (b) les points du cercle de rayon  $1 \cdot 10^{-2}$  m offrent des profils de même allure mais non superposés.
- (c) la température initiale (à  $t=0$ ) n'est pas identique pour tous les points

La symétrie des profils de température est donc vérifiée pour des points situés à  $3 \cdot 10^{-2}$  m de l'axe. En revanche dans le cas des points situés à  $1 \cdot 10^{-2}$  m, des écarts de  $30^\circ$  peuvent être relevés. Aucune explication satisfaisante n'a été trouvée. Cette dissymétrie à  $1 \cdot 10^{-2}$  m est peut être due à un problème de contact entre la plaque régulée et la plaque de verre. Il suffit que l'une ou l'autre ne soit pas rigoureusement plane pour que les transferts de chaleur s'en trouvent modifiés (air entre les deux plaques). Ceci pourrait aussi expliquer le fait qu'à  $t=0$  les températures des différents points ne sont pas égales

La figure IV.4 représente la température de surface du verre  $T_v$  rapportée à la température de la plaque régulée  $T_p$  en fonction du temps pour différentes distances du point d'arrêt du jet sur l'axe gradué.



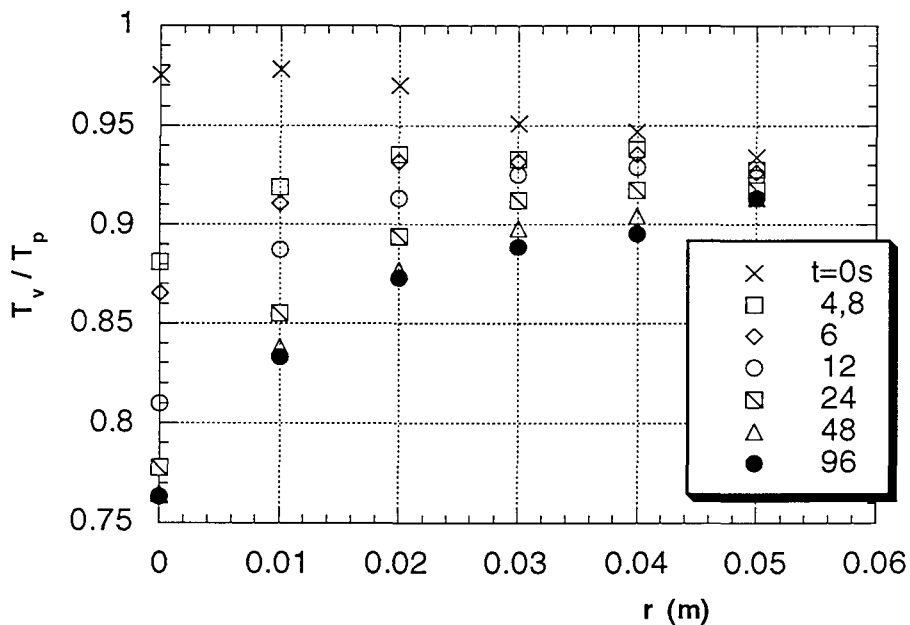
**Figure IV.4.** Température de surface du verre adimensionnelle  $T_v/T_p$  en fonction du temps pour différentes distances du point d'arrêt du jet:  $r=0$ ;  $+1$ ;  $+2$ ;  $+3$ ;  $+4$  et  $+5$  pour des points situés à 0, 1, 2, 3, 4 et  $5 \cdot 10^{-2}$  m du point d'arrêt O.  $T_p=773$  K.

On constate sur cette figure que:

- (a) le gradient de température de surface est important à l'aplomb du jet: la température baisse en effet de  $150^\circ$  en 20 s. Cette diminution est moins sensible lorsque l'on s'éloigne ne serait-ce que d'un centimètre du point d'arrêt du jet.
- (b) à  $r=3.10^{-2}$  m le jet gazeux n'a pratiquement plus aucune influence sur la température de surface.
- (c) la température de surface atteint une valeur limite correspondant à un équilibre entre le refroidissement par le jet et le réchauffement par la plaque en nickel toujours régulée.

Comme sur la figure IV.3, à  $t=0$ , la température de surface n'est pas la même en tous les points: la régulation de la plaque en nickel n'est peut être pas optimale ou le contact entre les deux plaques n'est peut-être pas parfait (l'une des plaques n'est peut-être pas rigoureusement plane).

Une autre façon de représenter les mesures effectuées est celle de la figure IV.5 visualisant la variation de la température de surface du verre adimensionnelle  $T_v/T_p$  le long de l'axe gradué en fonction de la distance  $r$  au point d'arrêt à différents instants  $t$ .



**Figure IV.5.** Cartographie des températures de surface du verre: variations de  $T_v/T_p$  en fonction de la distance  $r$  au point d'arrêt du jet avec évolution au cours du temps.

Cette figure montre clairement que le profil de température est très creusé localement, sous la buse, mais qu'au-delà de  $3 \cdot 10^{-2}$  m du point d'arrêt le jet gazeux n'a plus guère d'influence sur ce profil.

Le gradient de température apparaît très rapidement. Au bout de 50 s on peut considérer que le régime transitoire est terminé et que l'équilibre des températures est atteint.

Même si le creux thermique de la figure IV.5 ne correspond pas forcément au creux occasionné par le déplacement de la plaque on va, dans la suite, chercher à savoir s'il peut une importance au niveau de la conversion du bicarbonate de sodium. On a en effet montré que les particules s'échauffaient mais ne réagissaient pas dans les premiers centimètres: pour une particule de taille moyenne ( $50 \cdot 10^{-6}$  m) la température de début de réaction n'est atteinte qu'au bout de 0,03 ou 0,04 m.

### IV.1.2.2. Mesures de taux de conversion

#### IV.1.2.2.1. Montage et méthode

Le montage est le même que celui utilisé dans le chapitre II lors des campagnes de mesure du taux de conversion en fonction de la température de plaque (§ II.3.5.). Le principe est le même, basé sur la trempe et le dosage des particules. On rappelle que  $X_{\text{bac}}$  désigne le taux de conversion dans le bac c'est-à-dire le rapport  $2TA/TAC$ . Il ne s'agit pas du taux de conversion cumulé  $X_{\text{exp}}$  de la réaction mais du taux de conversion local (dans le bac) au rayon  $r$ . Ce taux local est un moyen pratique de détecter l'influence d'un paramètre donné sans avoir à effectuer un bilan de matière complet sur le montage (sans avoir donc à déterminer à chaque fois  $X_{\text{exp}}$ )

Les expériences se déroulent de la façon suivante:

On projette la poudre sur une plaque de verre posée sur la plaque en nickel réglée

Pour chaque projection on considère deux cas:

- dans le premier la poudre et le jet gazeux sont introduits simultanément (de façon à considérer la plaque comme isotherme)
- dans le deuxième la poudre est projetée 60 s après l'introduction du jet.

Dans tous les cas les taux de conversion sont mesurés à des distances de  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $6 \cdot 10^{-2}$  m du point d'arrêt du jet.



**IV.1.2.2.2. Résultats**

Les expériences sur plaque de verre sont assez difficiles à mettre en oeuvre car les plaques supportent assez mal les montées et les descentes successives en température ainsi que la présence du bac de récupération rempli d'eau froide (courants de convection). Le temps d'exposition de 60 s est, d'après ce qui précède, suffisant pour engendrer un profil de température de surface établi sous la buse.

Le tableau IV.1 reproduit les valeurs du taux de conversion obtenues suivant les deux temps d'exposition au jet ( $t=0s$  et  $t=60s$ ) et suivant la distance au point d'arrêt pour une plaque de verre de  $2.10^{-3}$  m d'épaisseur. La plaque de verre est initialement à 743 K, la température de régulation étant égale à 773 K.

rayon $r$ (m)	temps d'exposition (s)	TA ( $\times 10^6$ m <sup>3</sup> )	TAC (ml) ( $\times 10^6$ m <sup>3</sup> )	$X_{bac} = 2TA/TAC$
0,05	0	0,33	7,19	0,09
	60	0,36	8,28	0,09
	60	0,24	4,79	0,10
0,06	0	0,30	4,50	0,13
	60	0,32	5,01	0,13
	60	0,33	5,07	0,13

**Tableau IV.1.** Taux de conversion  $X_{bac}$  en fonction de  $r$  et du temps d'exposition. Plaque de verre de  $2.10^{-3}$  m d'épaisseur

On note que la reproductibilité de  $X_{bac}$  est satisfaisante. Aux incertitudes expérimentales près, le tableau IV.1 montre que dans nos conditions expérimentales (vitesse de gaz en sortie de buse de 20 m/s; hauteur buse-paroi= $3.10^{-2}$  m) le gradient de température de surface n'a pas d'influence sur la taux de conversion.

La diversité des valeurs de TA et de TAC provient du fait que la masse de poudre projetée dans chaque expérience n'est pas exactement la même.

Cela confirme les suppositions faites plus haut comme quoi le creux thermique à la surface de la plaque est important aux petits rayons, pour lesquels la conversion est quasi nulle et qu'il devient négligeable aux grands rayons, là où la réaction a lieu.

**IV.1.3. CONCLUSION-DISCUSSION**

Ces quelques mesures de gradient thermique de surface de substrat et de taux de conversion sur une plaque fixe refroidie localement par le jet gazeux ont permis de montrer que le creux thermique occasionné par le jet gazeux ne semble pas avoir

d'influence notable sur la décomposition du bicarbonate de sodium. Cela vient vraisemblablement du fait que le creux thermique touche une région (disque étroit de rayon  $3 \cdot 10^{-2}$  m autour du point d'arrêt du jet) où la réaction n'a pas encore lieu.

Il faudrait voir si la conclusion reste valable dans le cas de la décomposition des précurseurs. L'interaction du produit responsable de la couche avec la surface n'est en effet pas prise en compte dans la réaction de décomposition du bicarbonate de sodium. De plus, d'après le chapitre III, la réaction de décomposition des précurseurs et la formation de la couche d'oxyde ont lieu en général plus "tôt" spatialement que pour le bicarbonate de sodium: le maximum d'épaisseur du dépôt se situe, en effet, en moyenne vers  $3-3,5 \cdot 10^{-2}$  m. L'influence du jet gazeux risque de ne plus être négligeable. La baisse de la température de surface se répercute sur les profils de températures gazeuses dans le jet pariétal et donc sur l'échauffement de la particule par convection. Il aurait fallu réaliser des dépôts avec dans un cas projection et introduction du jet simultanées et dans un autre cas projection 60 s après introduction du jet gazeux et comparer les profils.

Le cas d'une plaque mobile n'est pas simple à évaluer.

L'influence du jet n'est effective que sur un disque de rayon 0,03 m environ (figure IV.5.). En supposant une vitesse de déplacement de la plaque de 0,01 m/s un point fixe de la plaque ne sera soumis au jet (jet pariétal et aplomb) que pendant 6 s environ. La chute de température en ce point sera la somme des contributions de chaque zone du jet (jet pariétal, aplomb du jet puis de nouveau jet pariétal) pendant des intervalles de temps élémentaires, la somme de ces intervalles étant égale à 6 s. D'après la figure IV.5 le refroidissement occasionné par le jet pariétal ( $r \geq 1 \cdot 10^{-2}$  m) étant plus faible en fonction du temps que celui du à l'aplomb de la buse ( $r=0$ ) la diminution de température au point considéré après la traversée complète du jet sera donc inférieure à celle qui aurait été occasionnée par 6 s passées sous l'aplomb de la buse. Au bout de 6 s la température à l'aplomb du jet a diminué d'environ  $75^\circ$  (cf. figure IV.5). Du fait du déplacement de la plaque la chute de température du au jet sera inférieure à cette valeur ( $50-60^\circ$  ?). Une fois le jet passé la plaque se réchauffe par conduction du fait de la présence de la plaque régulée.

Dans le chapitre III les mesures de profils d'épaisseur de dépôts obtenus à partir des précurseurs A et B ont montré qu'une augmentation (ou une diminution) de la température de plaque de  $50^\circ$  ne modifiait pas de façon sensible la forme et le rendement du dépôt. On peut donc raisonnablement supposer que le refroidissement de la plaque du au jet gazeux dans le cas d'une plaque mobile ne sera pas un paramètre crucial dans la formation du dépôt.

Dans cette optique l'idée pour extrapoler les résultats en impulsif au régime continu est d'assimiler une projection en continu à une superposition de projections

impulsionnelles successives, en supposant que la projection de l'instant  $t+\Delta t$  est indépendante de celle effectuée à l'instant  $t$ . Cela revient à intégrer sur le temps l'équation de dépôt obtenue en impulsionnel.

## IV.2. EPAISSEUR DE COUCHE THEORIQUE

Dans tout ce qui suit on suppose la buse animée d'un mouvement de translation de vitesse  $V$  par rapport à la plaque, elle, reste fixe.

Le premier problème à résoudre est celui lié à la forme de la buse. Celle utilisée n'est pas linéaire: les dépôts ont la forme d'une couronne. Afin de pouvoir superposer les épaisseurs et se rapprocher du cas d'une buse linéaire il faut se placer dans le plan perpendiculaire à la plaque et contenant le vecteur vitesse déplacement de la buse. Cela revient à définir une "bande" de largeur  $dl$  le long de l'axe de symétrie des dépôts dans laquelle les épaisseurs pourront être additionnées ( cf figure IV.6.).

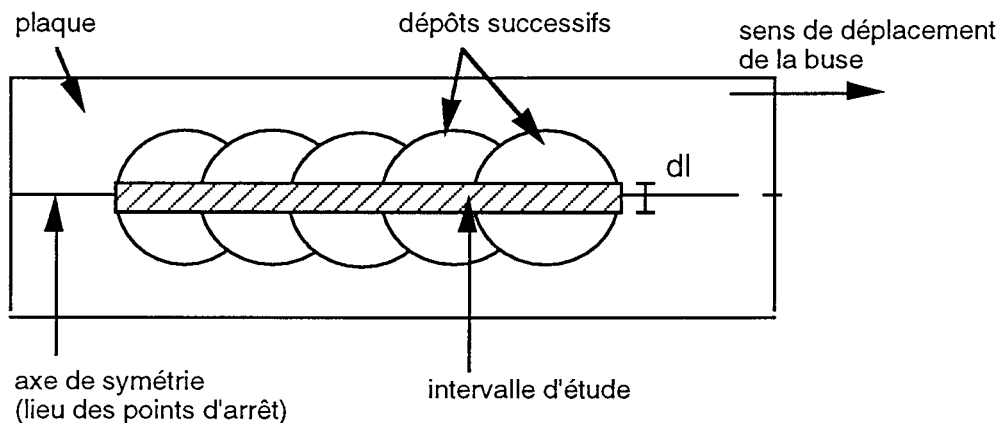


Figure IV.6. Domaine de calcul de l'épaisseur en continu.

### IV.2.1. EXPRESSION GENERALE

Le modèle simple, élaboré au chapitre III, de dépôt de l'oxyde métallique à l'aplomb de l'endroit où le réactif se décompose a permis de définir théoriquement un profil d'épaisseur de dépôt en fonction de la distance  $r$  au point d'arrêt du jet. Ce profil, vérifié expérimentalement au chapitre III pour les deux précurseurs A et B, a pour expression, en impulsionnel:

$$E = \alpha \frac{M}{R^M} r^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] \quad (IV.2)$$

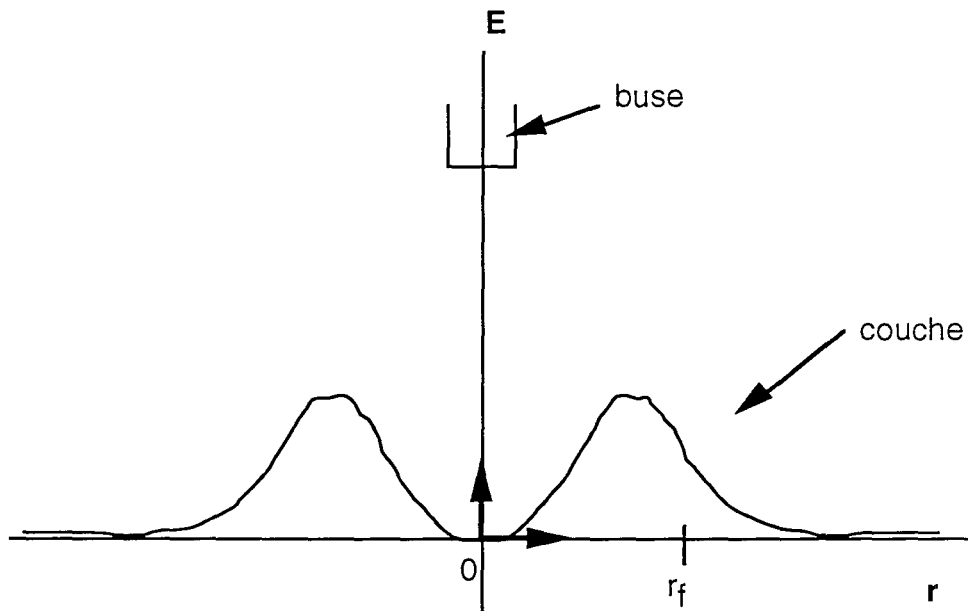
$\alpha$  étant une constante dépendant de la poudre utilisée, de la masse projetée, du rendement en couche, des masses molaires du réactif et de l'oxyde formé.

Dans ce qui suit on cherche à déterminer l'évolution de l'épaisseur du dépôt en tout point de la plaque en fonction du temps.

Une projection impulsionnelle de poudre permet d'obtenir un dépôt symétrique par rapport à l'axe de la buse, comme le schématise la figure IV.7.

Soit  $(O, \hat{i}, \hat{j})$  un repère lié à la plaque. On suppose que la buse est animée d'un mouvement de translation de vitesse  $V$  constante dans le sens des abscisses positives. L'aplomb de la buse coïncide avec  $O$  à  $t=0$ .

On se place en  $r_f$ , point fixe de la plaque tel que  $r_f > 0$  et on cherche à calculer à un instant  $t$  l'épaisseur de la couche  $E(r_f, t)$  résultant d'une projection de masse  $m_0$ .



**Figure IV.7** Allure du dépôt après une projection impulsionnelle à  $t=0$ .

On se place à présent à l'instant  $t$ . Dans l'intervalle de temps compris entre 0 et  $t$  la buse s'est déplacée d'une distance égale à  $Vt$ . L'épaisseur en  $r_f$   $E(r_f, t)$  résultant d'une projection impulsionnelle de poudre effectuée à cet instant  $t$  est obtenue en introduisant une fonction retard dans l'équation IV.2. :

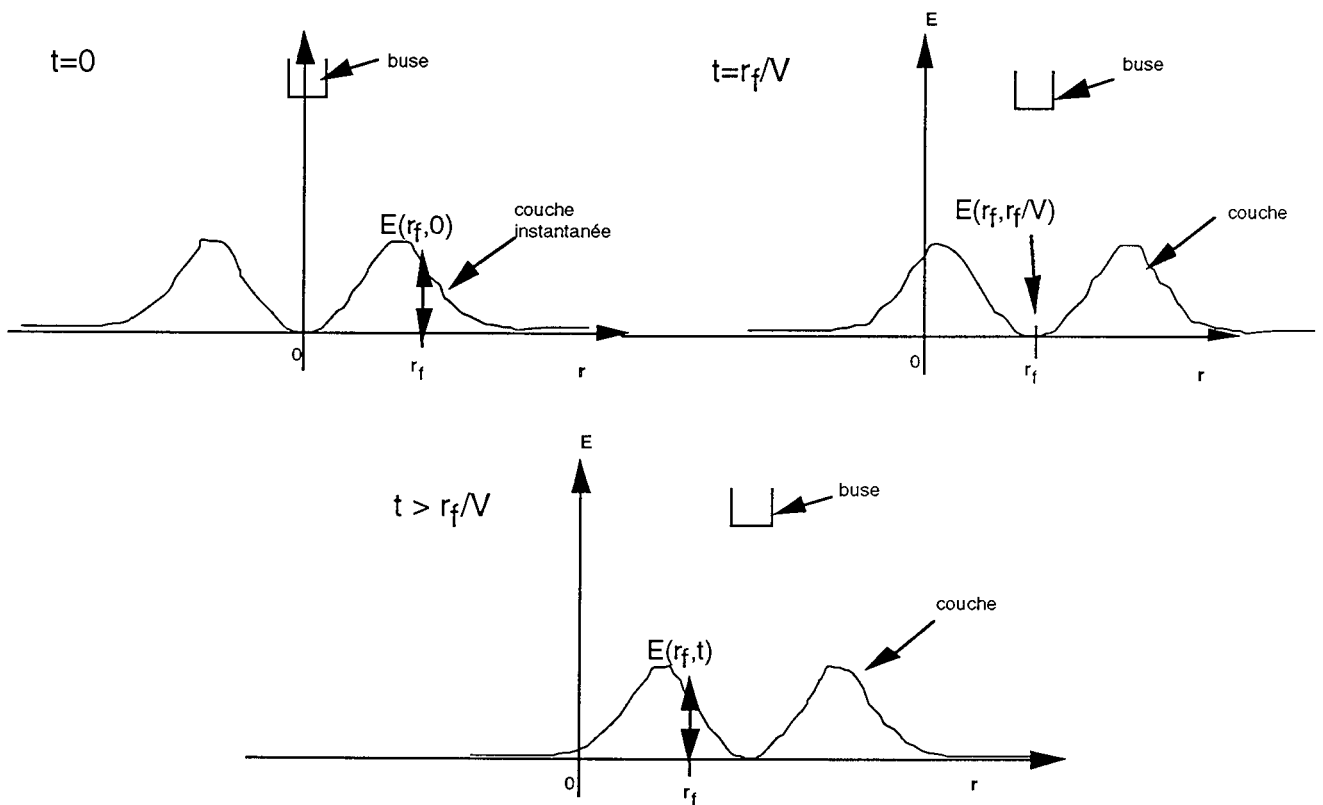
$$E(r_f, t) = \alpha \frac{M}{R^M} (r_f - Vt)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r_f - Vt}{R}\right)^M\right] \quad (\text{IV.2})$$

Le terme  $(r_f - Vt)^{M-2}$  doit être défini ce qui implique:  $t \leq \frac{r_f}{V}$ . (IV.3)

En fait, entre  $t=0$  et  $t=r_f/V$ , le point  $r_f$  est soumis à la première "bosse" de la courbe. Pour  $t > r_f/V$  il est soumis à la deuxième comme le montre la figure IV.8.

Suivant la valeur de  $t$  l'épaisseur en  $r_f$   $E(r_f,t)$  a donc 2 expressions:

$$\left\{ \begin{array}{l} t \leq \frac{r_f}{V} \\ t \geq \frac{r_f}{V} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} E(r_f,t) = \alpha \frac{M}{R^M} (r_f - Vt)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r_f - Vt}{R}\right)^M\right] \\ E(r_f,t) = \alpha \frac{M}{R^M} (Vt - r_f)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{Vt - r_f}{R}\right)^M\right] \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{(IV.4)} \\ \text{(IV.5)} \end{array}$$



**Figure IV.8.** Symétrie du dépôt. Conséquence pour le dépôt en  $r_f$ .

Conformément à l'hypothèse énoncée en introduction on assimile une projection en continu à une superposition de projections impulsionnelles successives élémentaires de durée  $dt$ . La masse projetée lors de chaque projection élémentaire est égale à  $dm_0 = Qdt$  où  $Q$  est le débit de solide.

L'épaisseur totale en  $r_f$  et à l'instant  $t$ ,  $E_t(r_f,t)$ , est la somme des épaisseurs instantanées  $E(r_f,t)$  dues à chaque projection élémentaire soit:

$$E_t(r_f, t) = \chi R_c \frac{M_{\text{produit}}}{M_{\text{réactif}} \cdot 2\pi\rho_{\text{produit}}} \frac{M}{R^M} \int_0^t (r_f - Vu)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r_f - Vu}{R}\right)^M\right] Q \, du \quad (\text{IV.6})$$

Le débit  $Q$  étant supposé constant au cours du temps il peut être sorti de l'intégrale. Dans la suite on note  $\alpha_c = \chi R_c \frac{M_{\text{produit}} Q}{M_{\text{réactif}} 2\pi\rho_{\text{produit}}}$

L'intégration doit être décomposée en deux suivant la valeur de  $t$ :

1er cas:  $t \geq \frac{r_f}{V}$

$$E_t(r_f, t) = \alpha_c \frac{M}{R^M} \int_0^{\frac{r_f}{V}} (r_f - Vu)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r_f - Vu}{R}\right)^M\right] \, du + \alpha_c \frac{M}{R^M} \int_{\frac{r_f}{V}}^t (Vu - r_f)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{Vu - r_f}{R}\right)^M\right] \, du \quad (\text{IV.7})$$

On effectue le changement de variable:  $u' = r_f - Vu$        $du' = -Vdu$

$E_t(r_f, t)$  devient alors:

$$E_t(r_f, t) = \alpha_c \frac{M}{R^M V} \int_0^{r_f} u'^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{u'}{R}\right)^M\right] \, du' + \alpha_c \frac{M}{R^M V} \int_0^{Vt - r_f} u'^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{u'}{R}\right)^M\right] \, du' \quad (\text{IV.8})$$

2ème cas:  $t \leq \frac{r_f}{V}$

L'épaisseur totale au temps  $t$  a alors pour expression:

$$E_t(r_f, t) = \alpha_c \frac{M}{R^M} \int_0^t (r_f - Vu)^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r_f - Vu}{R}\right)^M\right] \, du \quad (\text{IV.9})$$

Le changement de variable  $u' = r_f - Vu$  conduit à:

$$E_t(r_f, t) = -\alpha_c \frac{M}{R^M V} \int_{r_f}^{r_f - Vt} u'^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{u'}{R}\right)^M\right] \, du' \quad (\text{IV.10})$$

Finalement l'expression de l'épaisseur du dépôt en  $r_f$  et à l'instant  $t$  est la suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} t \leq \frac{r_f}{V} \\ t \geq \frac{r_f}{V} \end{array} \right. \quad E_t(r_f, t) = \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \int_{r_f - Vt}^{r_f} g(u') du' \quad (IV.11)$$

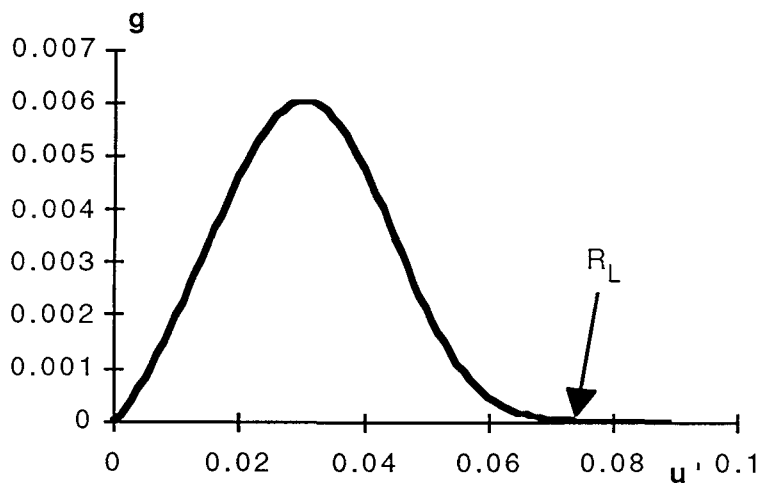
$$E_t(r_f, t) = \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \left\{ \int_0^{r_f} g(u') du' + \int_0^{Vt - r_f} g(u') du' \right\} \quad (IV.12)$$

où  $g(u') = u'^{M-2} \exp[-(\frac{u'}{R})^M]$

Une étude de  $E_t(r_f, t)$  s'impose afin de déterminer son comportement lorsque  $t$  devient infiniment grand.

**IV.2.2. CONDITION D'ÉPAISSEUR MAXIMALE**

La fonction  $g$  définie par:  $g(u') = u'^{M-2} \exp[-(\frac{u'}{R})^M]$  tend vers zéro quand  $u'$  tend vers l'infini. L'allure de cette fonction a été représentée sur la figure IV.9 en prenant, à titre d'exemple, le cas:  $M=3,35$  et  $R=0,04$  m:



**Figure IV.9.** Allure de la fonction  $g$  dans le cas  $M=3,35$  et  $R=0,04$  m.

Au-delà de  $r=R_L$  la fonction  $g$  peut être considérée comme nulle.

On peut écrire:  $\int_0^{\infty} g(u') du' \cong \int_0^{R_L} g(u') du' \quad (IV.13)$

L'épaisseur maximale, pour  $r_f$  fixé,  $E_{\max}(r_f)$  est obtenue en faisant tendre  $t$  vers l'infini c'est-à-dire:

$$E_{\max}(r_f) = \lim_{t \rightarrow \infty} E_t(r_f, t) \quad (IV.14)$$

soit:

$$E_{\max}(r_f) = \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \left\{ \int_0^{r_f} g(u') du' + \int_0^{\infty} g(u') du' \right\} \quad (IV.15)$$

soit encore, d'après (IV.15):

$$E_{\max}(r_f) \equiv \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \left\{ \int_0^{r_f} g(u') du' + \int_0^{R_L} g(u') du' \right\} \quad (IV.16)$$

On distingue alors deux cas suivant la valeur de  $r_f$ :

1er cas:  $r_f \geq R_L$

On a alors l'approximation:

$$E_{\max}(r_f \geq R_L) \equiv \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \left\{ 2 \int_0^{R_L} g(u') du' + \underbrace{\int_{R_L}^{r_f} g(u') du'}_{\equiv 0} \right\} \quad (IV.17)$$

$$E_{\max}(r_f \geq R_L) \equiv 2 \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \underbrace{\int_0^{R_L} g(u') du'}_{cte} \quad (IV.18)$$

L'épaisseur maximale est inversement proportionnelle à la vitesse de déplacement. Cette épaisseur est atteinte en  $r_f$  pour  $Vt - r_f \geq R_L$  soit:

$$t \geq \frac{r_f + R_L}{V} \quad (IV.19)$$

2ème cas:  $r_f \leq R_L$

L'épaisseur maximale peut être approximée par:

$$E_{\max}(r_f \leq R_L) \equiv \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \left\{ 2 \int_0^{r_f} g(u') du' + \int_{r_f}^{R_L} g(u') du' \right\} \quad (IV.20)$$

On remarque que:  $E_{\max}(r_f \leq R_L) < E_{\max}(r_f \geq R_L)$  (IV.21)

Comme pour le premier cas, cette épaisseur est atteinte pour  $t \geq \frac{R_L + r_f}{V}$

Ces expressions ont été établies pour  $r_f > 0$ . Si  $r_f$  est négatif deux cas se présentent. Si, en valeur absolue,  $r_f > R_L$  dans ce cas l'épaisseur en ce point sera toujours nulle, la buse s'éloignant dans la direction opposée. Si, en valeur absolue,  $r_f < R_L$  l'épaisseur



s'exprime aussi sous forme d'une intégrale. En raisonnant comme dans le cas  $r_f > 0$  on aboutit, en faisant attention aux bornes d'intégration, à l'expression de l'épaisseur maximale:

$$E_{\max}(-R_L \leq r_f \leq 0) \equiv \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \int_{|r_f|}^{R_L} g(u') du' \quad (IV.22)$$

On peut alors introduire une épaisseur maximale adimensionnelle définie comme le rapport de  $E_{\max}(r_f < R_L)$  sur  $E_{\max}(r_f > R_L)$  et notée  $E_{\max,ad}$ .

Elle a pour expression:

$$\text{si } -R_L \leq r_f \leq 0 \quad E_{\max,ad} = \frac{\int_{|r_f|}^{R_L} g(u') du'}{2 \int_0^{R_L} g(u') du'} \quad (IV.23)$$

$$\text{si } 0 \leq r_f \leq R_L \quad E_{\max,ad} = \frac{2 \int_0^{r_f} g(u') du' + \int_{r_f}^{R_L} g(u') du'}{2 \int_0^{R_L} g(u') du'} \quad (IV.24)$$

$$\text{si } r_f \geq R_L \quad E_{\max,ad} = 1 \quad (IV.25)$$

Afin de rendre plus visuelles ces notions un exemple a été pris: la figure IV.10 représente  $E_{\max,ad}$  en fonction de  $r_f$  dans le cas du dépôt du produit B à une température de substrat égale à 873K. M vaut 3,35 et R=0,04 m. Le tracé de la fonction g montre que  $R_L$  est voisin de 0,07 m (figure IV.9). Les intégrales intervenant dans l'expression de  $E_{\max,ad}$  ont été calculées numériquement.

On suppose toujours que l'aplomb de la buse coïncide avec l'origine 0 du repère à  $t=0$ . La buse est animée d'un mouvement de translation uniforme dans le sens des abscisses positives.

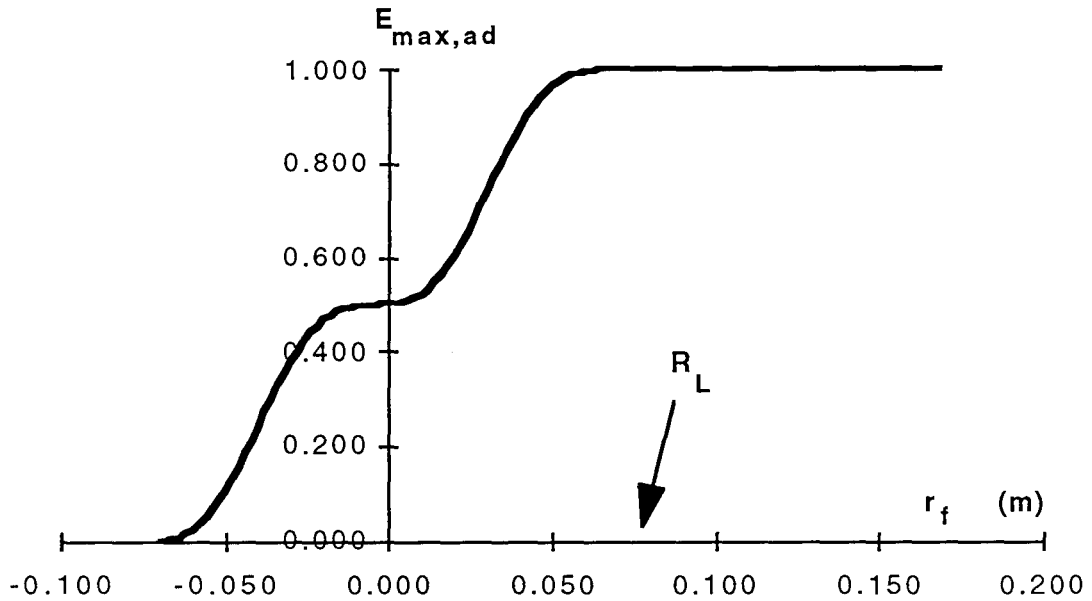


Figure IV.10. Variation de  $E_{\max,ad}$  en fonction du point de référence  $r_f$ . Exemple dans lequel  $M=3,35$  et  $R=0,04$  m.

Cette courbe est obtenue pour  $t \geq \frac{R_L + |r_f|}{V}$ . Au-delà de ce temps la couche, ayant atteint son maximum d'épaisseur, ne croîtra plus.

$R_L$  correspond en fait physiquement à la limite supérieure de la couronne de dépôt en impulsif. Cette limite correspond en fait au  $D_3/2$  du chapitre I. C'est pourquoi  $R_L$  sera noté  $R_3$  par la suite

### IV.2.3. CONCLUSION

La superposition de dépôts successifs a permis l'extrapolation des équations d'épaisseur déterminées en régime impulsif: on assimile le régime à une superposition de dépôts successifs, sans interactions entre eux, séparés par un intervalle de temps  $dt$  et correspondant à une masse de poudre projetée égale à  $Qdt$ ,  $Q$  désignant le débit de solide. On aboutit alors à une expression intégrale de l'épaisseur dépendant du point de la plaque considéré et de l'instant considéré.

L'étude de cette fonction a montré qu'au bout d'un temps fini l'épaisseur devient constante et que la valeur maximale de l'épaisseur est obtenue lorsque la double condition

$$\begin{cases} r_f \geq R_3 \\ t \geq \frac{R_3 + r_f}{V} \end{cases}$$

est réalisée,  $R_3$  représentant la limite supérieure du dépôt en impulsif,

$r_f$  le point de la plaque où l'épaisseur est calculée,  $V$  la vitesse de translation de la buse.

L'épaisseur maximale a, dans ce cas, pour expression:

$$E_{\max} \cong 2 \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \int_0^{R_3} u'^{M-2} \exp[-(\frac{u'}{R})^M] du' \quad (IV.26)$$

On comprend à présent la distinction entre "continu" et "régime permanent". Ce dernier correspond en fait à la réalisation de la double condition spatiale et temporelle citée plus haut alors que "continu" est relatif au fait que l'on n'est plus en impulsionnel, la buse se déplace et l'alimentation du solide est continue.

**IV.2.4. CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES**

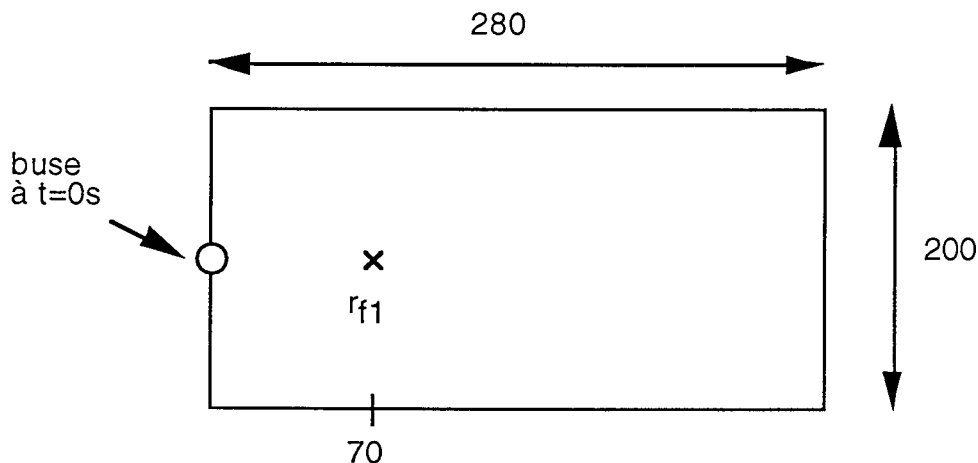
La plaque chauffante en nickel dont on dispose a une longueur de 0,28 m et une largeur de 0,20 m. La question est de savoir si le long de ces 0,28 m il est possible d'atteindre le régime permanent c'est-à-dire d'atteindre la valeur maximale de l'épaisseur.

Prenons le cas d'un dépôt à partir du produit A (plaque 3 / 10, chapitre III) sur plaque de verre à 873K. Pour cette plaque  $M=3,35$ ,  $R=0,04$  m et  $R_3=0,07$  m

Pour atteindre la valeur maximale de l'épaisseur il faut que la double condition:

$$\begin{cases} r_f \geq R_3 \\ t \geq \frac{R_3 + r_f}{V} \end{cases} \text{ soit réalisée.}$$

On se place pour cela en  $r_{f1}=R_3=0,07$  m. A  $t=0$  l'aplomb de la buse est supposé coïncider avec le bord de la plaque comme l'indique la figure IV.11.



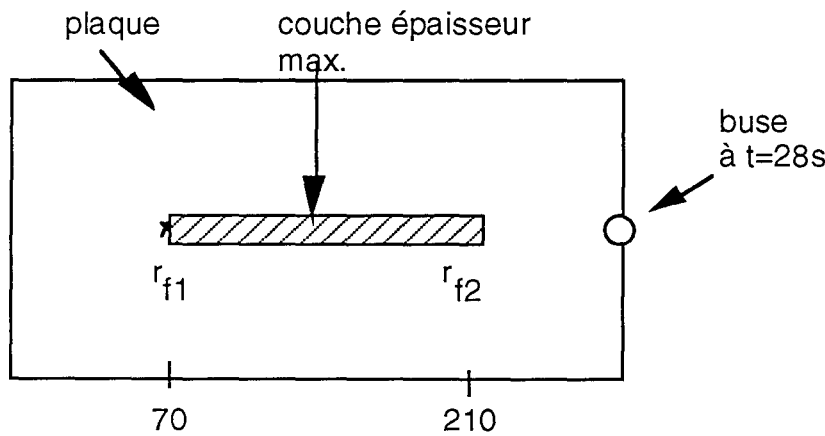
**Figure IV.11.** Plaque à  $t=0$  s. Les cotes sont exprimées en millimètres.

Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent en  $r_{f1}=0,07$  m est, pour une vitesse  $V=0,01$  m/s, de  $\frac{0,07 + 0,07}{0,01}=14$  s.

A raison d'un déplacement de buse de 0,01 m/s, lorsque la buse aura parcouru 0,14 m l'épaisseur sera théoriquement maximale en  $r_{f1}$ . On va à présent calculer sur quelle distance on peut avoir cette épaisseur maximale.

La plaque ayant une longueur de 0,28 m, la buse arrivera au bord de la plaque à  $t=28$  s. A  $t=28$  s l'épaisseur deviendra maximale au point d'abscisse  $r_{f2}$  telle que  $r_{f2}=Vt-R_3$ . Soit  $r_{f2}=0,21$  m.

En conclusion on devrait théoriquement obtenir en supposant un déplacement de la buse de 0,01 m/s une couche homogène entre les abscisses 0,07 et 0,21 m le long de l'axe de symétrie, comme le montre la figure IV.12.



**Figure IV.12.** Plaque à  $t=28$  s. Vitesse de déplacement  $V=0,01$  m/s. Les cotes sont exprimées en millimètres.

Entre les 2 abscisses  $r_{f1}$  et  $r_{f2}$  l'épaisseur a pour expression:

$$E_{\max} \cong 2 \frac{\alpha_c}{V} \frac{M}{R^M} \int_0^{R_3} u'^{M-2} \exp[-(\frac{u'}{R})^M] du' \quad (IV.27)$$

soit encore:  $E_{\max} = \kappa R_c \frac{Q}{V} \quad (IV.28)$

$\kappa$  étant une constante dépendant des conditions opératoires et de la nature du produit.

$E_{\max}$  est donc proportionnelle au débit de solide et inversement proportionnelle à la vitesse de déplacement. C'est cette relation que l'on va chercher à vérifier en mesurant l'épaisseur de couches réalisées en continu.

### **IV.3 VERIFICATION EXPERIMENTALE**

Le fait que ce soit la buse qui se déplace dans la partie théorique et non la plaque n'est pas arbitraire. On a en effet cherché à adapter le montage avec plaque régulée utilisé pour l'étude en impulsionnel. Seulement, la plaque chauffante étant lourde (nickel) et étant reliée aux alternostats par le biais des résistances chauffantes, il a été jugé plus simple de déplacer la buse.

La mise en oeuvre expérimentale du procédé en continu posent les problèmes du déplacement de la plaque à une vitesse uniforme et contrôlée et de l'alimentation de solide.

#### **IV.3.1. DEPLACEMENT DE LA BUSE**

Afin d'avoir une vitesse de déplacement reproductible un entraînement mécanique de la buse a été envisagé.

La réalisation de ce dispositif a nécessité la modification du montage en impulsionnel:

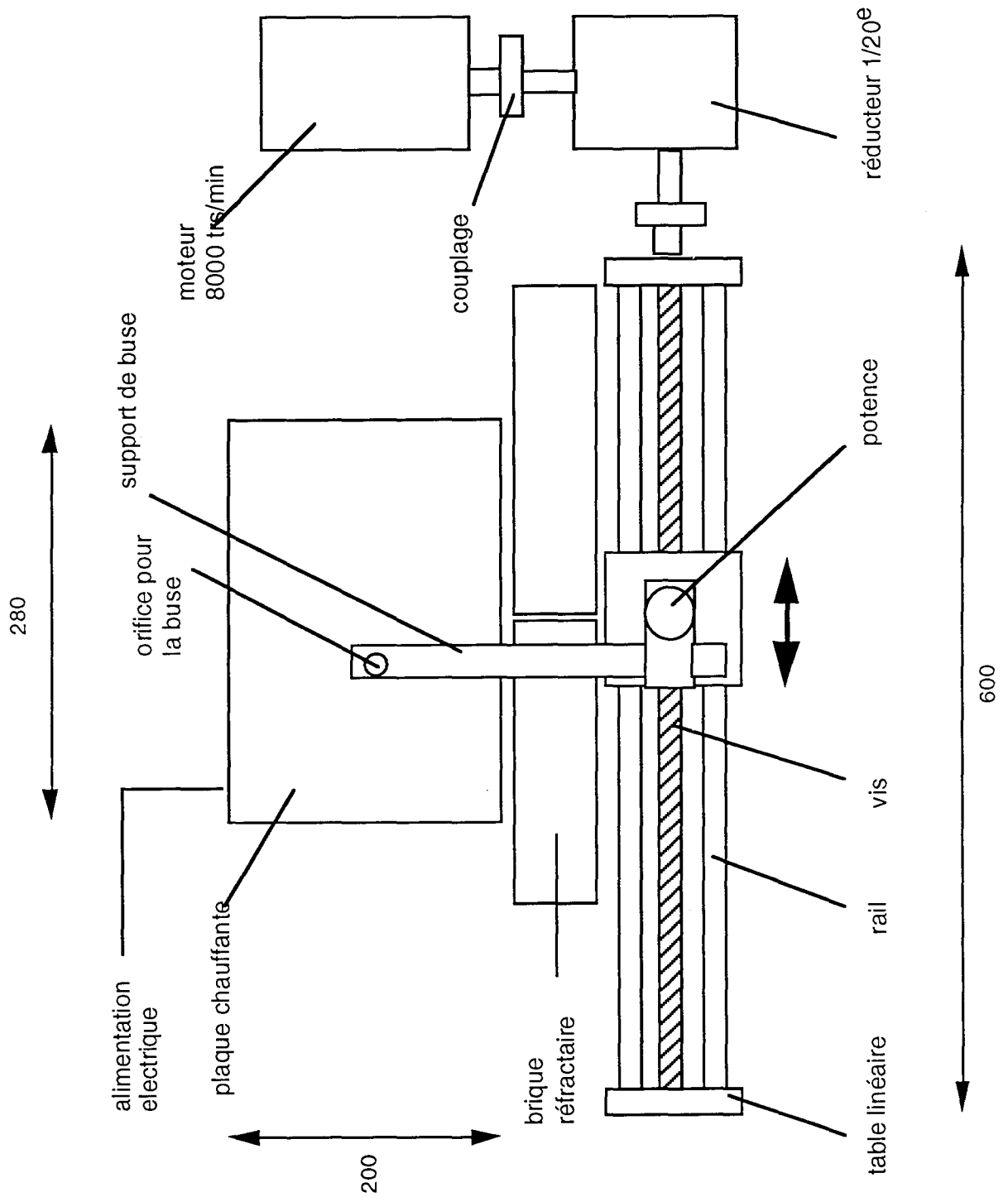
1/ remplacement du support fixe de la buse par une table déplaçante linéaire munie d'une vis sans fin de pas 3 mm . Ses caractéristiques figurent en annexe 1.

2/ ajout d'un moteur 8000 tr/min relié au pas de vis par l'intermédiaire d'un réducteur au 1/20<sup>e</sup> (relativement au nombre de tours). Un interrupteur permet de changer le sens du courant et par là le sens de déplacement de la buse.

3/ fixation de la buse et du système d'alimentation sur la table linéaire par l'intermédiaire d'une potence en inox. Cela assure la stabilité du système et évite les problèmes de porte-à-faux. La perpendicularité de l'axe de la buse est réglée par un système de vis sur la potence.

4/ des briques réfractaires protègent la table linéaire de la plaque chauffante

Le dispositif est schématisé sur les figures IV.13 (vue de dessus) et IV.14 (vue de coté).



**Figure IV.13** Vue de dessus du montage en continu. Système de déplacement mécanique. Le système d'introduction de solide n'est pas représenté sur cette figure.

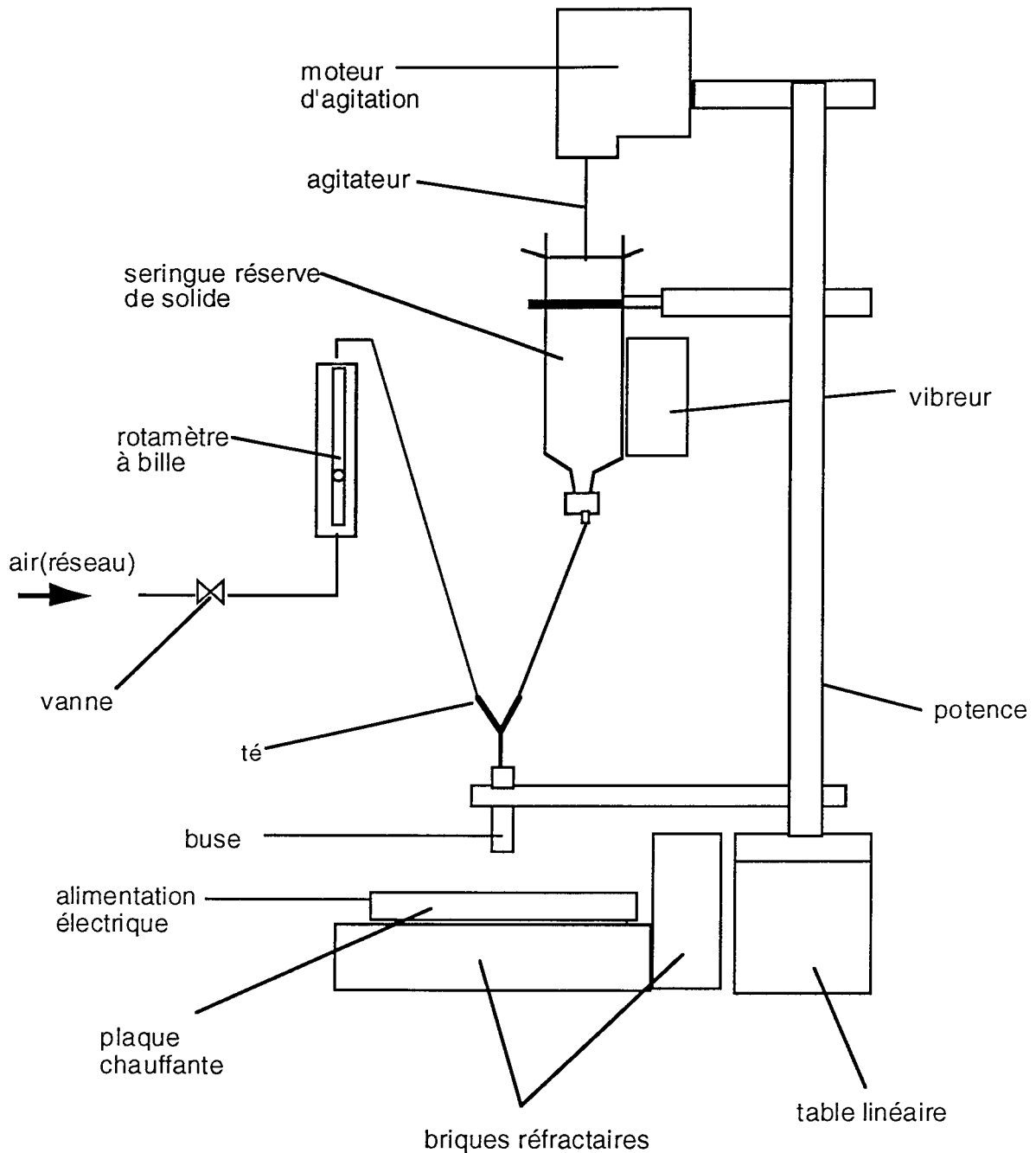


Figure IV.14 Vue de côté du montage en continu. .

Le moteur n'étant pas couplé à un variateur de vitesse la vitesse de déplacement est imposée par la vitesse de rotation de l'axe du moteur et par le réducteur.

Les courbes d'étalonnage de la vitesse de déplacement sont présentées en annexe 2. Elles montrent que, lors du déplacement, la vitesse est constante et que le régime permanent est atteint pratiquement instantanément et cela même si la buse n'est pas démarrée à l'extrémité de la table.

On constate que la vitesse n'est pas la même suivant le sens de déplacement. Ceci permet même sans variateur de vitesse d'avoir deux vitesses de déplacement:  $0,6 \cdot 10^{-2}$  et  $1,1 \cdot 10^{-2}$  m.s<sup>-1</sup>.

### **IV.3.2. ALIMENTATION CONTINUE EN SOLIDE**

L'alimentation continue en solide est un problème délicat à résoudre: il faut en effet tenir à la fois compte du débit à traiter, de la géométrie du système servant à alimenter et du type de poudre utilisée.

Le tableau IV.3 expose brièvement les systèmes d'alimentation les plus couramment utilisés suivant le type d'écoulement (Iinoya et al.,1991; Fayed et al.,1984):

Type d'écoulement	Systèmes d'alimentation
écoulement gravitationnel	trémie ou réservoir
écoulement mécanique forcé	vis sans fin, bandes transporteuses, alimenteurs rotatifs, ...
écoulement par compression	briquetage
écoulement par vibration	convoyeur vibrant, alimenteur vibrant,...
écoulement fluidisé	lit fluidisé, transport pneumatique,...

**Tableau IV.3** Systèmes d'alimentation suivant le type d'écoulement

Beaucoup de ces techniques sont inadaptées à la réalisation d'un montage à l'échelle du laboratoire, ceci notamment pour des raisons de débit (les débits mis en jeu dans cette étude sont faibles, de l'ordre de  $10^{-2}$  g.s<sup>-1</sup>) et pour des raisons de fluidité de poudre (pour une poudre donnée tous les systèmes ne conviennent pas forcément).

Pour des raisons de facilité de mise en oeuvre la technique utilisée ici est l'alimentation par trémie. Vu les faibles débits nécessaires le choix s'est porté sur une seringue pharmaceutique de capacité 50 ml.

La fluidité de la poudre est un facteur déterminant pour l'écoulement et pour la stabilité du débit. Geldart (1973), a classé les poudres en quatre catégories suivant leur aptitude à être fluidisées. Le produit A utilisé dans le chapitre III, de diamètre moyen de l'ordre de  $40 \cdot 10^{-6}$  m et de masse volumique voisine de  $1700 \text{ kg.m}^{-3}$ , se situe à la limite de la catégorie 3. Les particules du groupe 3 sont cohésives et difficiles à fluidiser: les forces interparticulaires sont plus grandes que les forces que peut exercer le fluide sur ces particules.

L'écoulement de ce produit par simple gravité s'est avéré délicat: il pouvait en effet brusquement s'arrêter, vraisemblablement par formation de voûtes ou par effet



électrostatique, la seringue étant en matière plastique. Les solutions couramment proposées dans la littérature sont les suivantes (Iionoya et al.,1991; Geldart,1973):

- modifier les propriétés physiques de la poudre, comme son humidité, la forme et la taille des grains, par séchage ou tamisage
- diminuer le contact dynamique entre les particules par agitation mécanique, par utilisation d'air pulsé ou par vibration
- utiliser un additif, en quantité restreinte (0,1 à 2% en volume), du type silice sub-micronique. Même si le mécanisme d'interaction entre l'additif et les particules n'est pas toujours connu l'effet principal de cet additif est de diminuer le contact entre les particules et les forces électrostatiques.

La mise en place d'un vibreur - type pompe d'aquarium- le long de la paroi de la seringue n'a pas empêché un écoulement intermittent mais a permis de diminuer la fréquence de l'arrêt de l'écoulement. Les vibrations peuvent avoir un effet néfaste sur la poudre entraînant sa compaction, surtout si elle est constituée de très fines particules. Les fines ont été en grande partie éliminées par passage de la poudre dans un tamis de  $32.10^{-6}$  m.

Les premiers essais de dépôt en continu ont mis en évidence la présence de grosses particules conduisant à la formation de "taches" sur la plaque. Ces particules dont le diamètre dépassait  $200.10^{-6}$  m ont été éliminées par tamisage.

La fluidité de la poudre a été augmentée en ajoutant une petite quantité de silice. Cette modification s'est toutefois avérée insuffisante pour assurer un débit reproductible et continu.

Une agitation mécanique a finalement été mise en oeuvre pour éliminer les phénomènes de voûtes et de compaction. Un schéma plus détaillé du système d'alimentation en poudre que celui de la figure IV.14 est représenté sur la figure IV.15. L'agitation est réalisée au moyen d'un moteur Bioblock Digital 2000 couplé à un mobile d'agitation en fil de fer dont la forme aléatoire et dissymétrique permet de brasser tout le volume de la seringue. Cela permet d'éviter les zones mortes dans le réservoir dans lesquelles la poudre pourrait s'accumuler et se compacter.

Ce système peut assurer un débit stable pendant plusieurs minutes. La durée d'une expérience étant de l'ordre de 30 secondes le débit sera supposé constant, en moyenne, au cours du temps. Avant chaque expérience il convient toutefois de vérifier le débit de solide: la poudre lorsqu'elle n'est pas agitée a tendance à compacter .

La stabilité des débits de solide en fonction du temps est présentée en annexe 3.

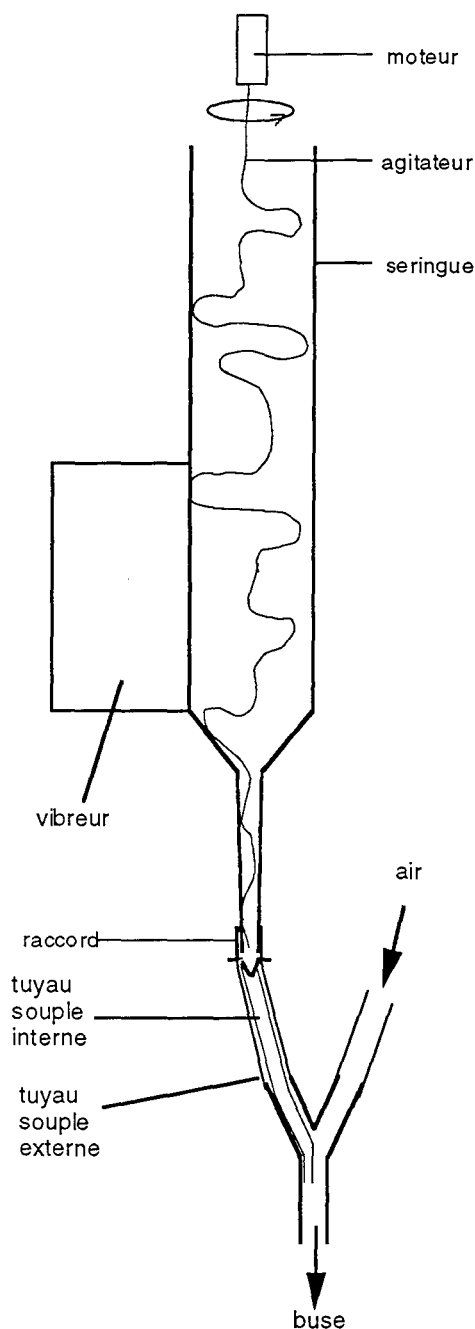


Figure IV.15. Système d'alimentation de poudre

Les débits de gaz et de solide sont mesurés indépendamment l'un de l'autre. Le débit de solide est mesuré par empotage, le débit de gaz par l'intermédiaire d'un compteur à gaz. Ce compteur à gaz est relié à la sortie de buse et permet de mesurer le débit d'air en sortie de buse, le solide ne s'écoulant pas. On part de l'hypothèse que la présence de gaz ne modifie pas le débit du solide et vice-versa.

Des essais de mesure du débit de solide en présence de gaz se sont révélés infructueux: l'idée avait été de placer en sortie de buse un filtre en coton de façon à intercepter les particules tout en laissant passer le gaz. Le coton se trouve malheureusement très

rapidement saturé en particules et celles-ci se trouvent entraînées par le jet gazeux hors du filtre.

La vitesse de rotation de l'agitateur permet de faire varier de façon sensible le débit de solide. Aucun étalonnage afin de déterminer une éventuelle relation entre débit de solide et vitesse de rotation du moteur n'a été recherchée. Ceci à cause du fait que pour une même vitesse de rotation le débit peut se modifier d'une expérience à l'autre par la compaction de la poudre.

### IV.3.3. CONDUITE D'UNE EXPERIENCE

La procédure expérimentale comprend les étapes suivantes:

- 1/ on mesure les débits de solide et de gaz séparément (cf. page précédente)
- 2/ la potence est amenée en butée contre le coté gauche de la table linéaire. Le déplacement de la buse se fera pendant l'expérience de la gauche vers la droite (la droite correspondant au coté où se trouve le moteur, figure IV.13)
- 3/ la buse, la potence et le système d'alimentation en poudre sont protégés du rayonnement de la plaque, pendant la montée en température de cette dernière, par une feuille d'aluminium
- 4/ la plaque de verre est placée sur la plaque de nickel. La régulation en température est mise en marche
- 5/ une fois que la température de la plaque de verre a atteint la valeur souhaitée (823 ou 823 K), valeur contrôlée par le pyromètre optique IRCON des chapitres précédents, le gaz et le solide sont introduits simultanément dans la buse, le moteur permettant le déplacement de la buse est mis en marche.

La distance entre l'extrémité de la table linéaire, endroit où se trouve la buse lorsque le moteur est mis en marche, et le bord de la plaque de verre est supposée suffisante pour que les débits de gaz et de solide ainsi que la vitesse de translation de la plaque soient établis.

- 6/ une fois que la buse est passée au-dessus de la plaque de verre, le moteur et les alimentations en solide et en gaz sont coupés, la plaque se refroidit à l'air libre.

### IV.3.4 RESULTATS

Trois plaques ont été réalisées avec le produit A afin, notamment, de vérifier la relation (IV.26):

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- vitesse de gaz en sortie de buse:  $20 \text{ m.s}^{-1}$

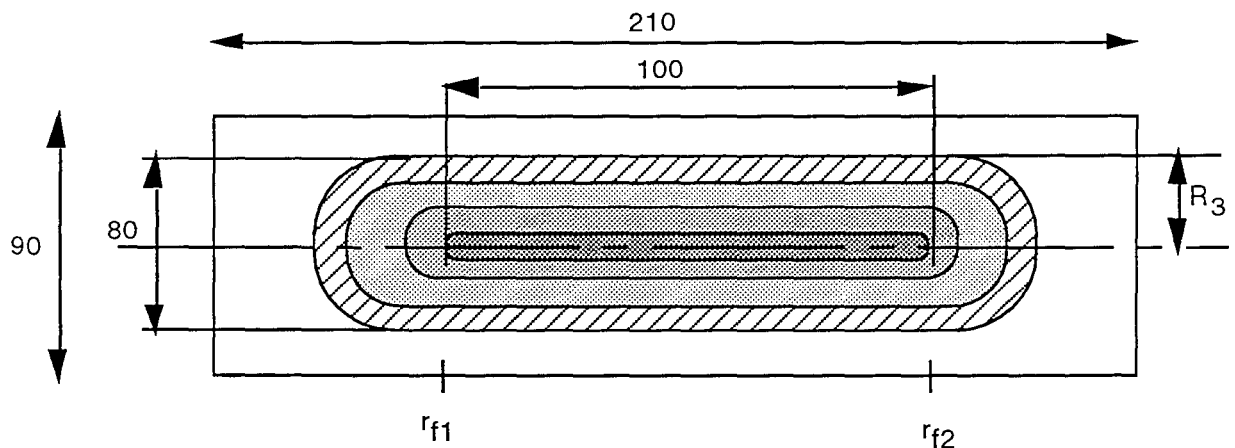
- hauteur buse-plaque:  $3.10^{-2}$  m
- diamètre de buse:  $3.10^{-3}$  m
- vitesse de déplacement de la buse:  $0,011$  m.s<sup>-1</sup>
- produit: A de  $d_{50}$  égal à  $40$   $\mu$ m

Les conditions spécifiques à chaque plaque sont (tableau IV.4):

Plaque	T <sub>substrat</sub> (K)	Débit Q (x10 <sup>3</sup> g.s <sup>-1</sup> )
1	823	31,2
2	873	7,5
3	873	15,0

**Tableau IV.4.** Plaques réalisées pour l'extrapolation en continu.

Les plaques obtenues se présentent sous forme d'une juxtaposition d'un nombre plus ou moins grand de couronnes colorées. A titre d'exemple, la plaque 3 est représentée schématiquement sur la figure IV.16.



**Figure IV.16** Dépôt en continu, buse cylindrique, plaque 3.

Le fait d'obtenir des couches colorées permet de vérifier, après expérience, sur chaque plaque, si:

- (a) les dépôts sont bien identiques de part et d'autre de l'axe de symétrie de la plaque (cela signifie dans ce cas que l'axe de la buse est bien perpendiculaire à la plaque)
- (b) le débit reste constant pendant l'expérience. Une variation du débit (interruption ou brusque augmentation) se traduit par un changement de la couleur des couronnes.

Chaque couleur observée correspond à une épaisseur de couche d'oxyde donnée.

Il existe des tableaux d'étalonnage dans lesquels on trouve la correspondance entre une couleur étalon et l'épaisseur de couche associée. Un exemple de tableau est donné en annexe 4. Il suffit ensuite pour chaque couleur d'un dépôt de déterminer la couleur étalon la plus proche pour en estimer l'épaisseur. Il s'agit d'une méthode visuelle qui demande à l'utilisateur une certaine aptitude dans le discernement des couleurs. Les mesures d'épaisseurs par cette méthode n'ont pas été effectuées au laboratoire.

Pour les plaques réalisées, la couleur centrale correspond à la plus grande épaisseur, la couleur périphérique à la plus faible.

#### 1/ Épaisseur maximale

La valeur théorique de l'épaisseur maximale du dépôt n'est valable, par hypothèse, que dans une bande de largeur  $dl$  le long de l'axe de symétrie, ceci du fait que la buse est cylindrique (cf. introduction du § IV.2).

Sur les plaques réalisées, dans une bande de largeur  $dl$  le long de l'axe de symétrie, l'épaisseur est bien constante et correspond à un maximum.

On va donc pouvoir comparer l'épaisseur prédite par la relation (IV.26) et celle que l'on mesure le long de l'axe de symétrie.

Les expériences effectuées en impulsionnel ont permis de déterminer les valeurs de  $M$ ,  $R$  et  $R_c$ :

$$M=3,9 \quad R=0,042 \text{ m} \quad \text{et} \quad R_c=0,15 \quad (\text{à } T_p=823 \text{ K})$$

$$M=3,35 \quad R=0,040 \text{ m} \quad \text{et} \quad R_c=0,15 \quad (\text{à } T_p=873 \text{ K})$$

La relation (IV.29) devient dans ces conditions:

$$T_p = 823\text{K} \quad E_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Q} \quad (\text{IV.29})$$

$$T_p = 873\text{K} \quad E_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Q} \quad (\text{IV.30})$$

Si  $Q$  est exprimé en  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_{\max}$  est en m.

Le tableau IV.5 compare les épaisseurs relevées le long de l'axe de symétrie par la méthode des couleurs d'interférences et celles prédites par les relations (IV.29) et (IV.30).

Plaque	T <sub>substrat</sub> (K)	Débit Q (x 10 <sup>3</sup> g.s <sup>-1</sup> )	E <sub>max</sub> théor. (x 10 <sup>9</sup> m)	E <sub>max</sub> exp. (x 10 <sup>9</sup> m)
1	823	31,2	345	325
2	873	7,5	90	110
3	873	15,0	180	215

**Tableau IV.5** Comparaison des épaisseurs mesurées avec celles prédites par la théorie.

L'accord entre théorie et expérience est satisfaisant: les épaisseurs mesurées sont voisines de celles prédites par la théorie.

De ces expériences il est malheureusement difficile de conclure quant à l'influence de la température de plaque sur le maximum d'épaisseur. En effet les débits de solide à 823 et à 873 K ne sont pas les mêmes.

2/ Distance sur laquelle l'épaisseur est maximale le long de l'axe

Dans le § IV.2.4. un calcul simple a permis de calculer sur quelle distance, le long de l'axe de symétrie de la plaque, il était possible d'obtenir ce maximum d'épaisseur.

Cette distance est égale à  $r_{f1}-r_{f2}$  où  $r_{f2}=Vt-R_3$  et  $r_{f1}=R_3$  (cf. § IV.2.4. pour les notations ainsi que la figure IV.16). Soit encore:

$$r_{f1}-r_{f2}= Vt-2R_3$$

La quantité  $Vt$  représente en fait la longueur de la plaque de verre soit pour les plaques 2 et 3  $Vt=0,21$  m.

Pour ces deux plaques les dépôts en impulsions donnent  $R_3=0,07$  m (cf. § IV.2.4.).

On en déduit:  $r_{f1}-r_{f2}=0,07$  m.

La comparaison avec les valeurs mesurées est faite dans le tableau IV.6.

Plaque	$r_{f2}-r_{f1}$ théorique (m)	$r_{f2}-r_{f1}$ mesuré (m)
2	0,07	0,11
3	0,07	0,09

**Tableau IV.6.** Comparaison entre  $r_{f2}-r_{f1}$  mesuré et  $r_{f2}-r_{f1}$  théorique

On constate que les ordres de grandeurs entre la théorie et l'expérience sont bons même si la valeur mesurée est dans les deux cas supérieure à la valeur prédite.

La valeur théorique a été calculée dans l'hypothèse où  $R_3$  vaut 0,07 m. Or si on se réfère à la figure IV.16 la largeur du dépôt est égale à 0,08 m ce qui conduit à  $R_3=0,04$  m.

Cette faible valeur de  $R_3$  dans le cas des plaques en continu vient peut-être du fait que la largeur de la plaque de verre est faible (0,09 m) (cf. figure IV.16). Il est alors fort probable que les effets de bord ne soient pas négligeables et aient tendance à perturber la limite externe  $R_3$  de la couronne de dépôt.

De plus la valeur de  $R_3$  est difficile à déterminer avec exactitude: lorsque que l'épaisseur de la couche devient trop faible elle n'est plus détectable par la méthode des couleurs d'interférence. Cette incertitude sur  $R_3$  peut être de l'ordre du centimètre.

Il se peut aussi que l'hypothèse  $R_3$  en continu égal à  $R_3$  en impulsif ne soit pas rigoureusement exacte, soit en d'autres termes, que l'assimilation du continu à une superposition d'impulsions ne constitue qu'une première approximation.

### 3/ Profil de l'épaisseur le long de l'axe de symétrie

Dans le § IV.2.2. on a montré que, quel que soit le point  $r_f$  que l'on considère le long de l'axe de symétrie, l'épaisseur en ce point atteint une valeur limite, notée  $E_{\max}$ , pour  $t \geq \frac{R_3 + r_f}{V}$  mais que cette valeur est différente selon que  $r_f \leq R_3$  ou que  $r_f \geq R_3$ . On a en effet:

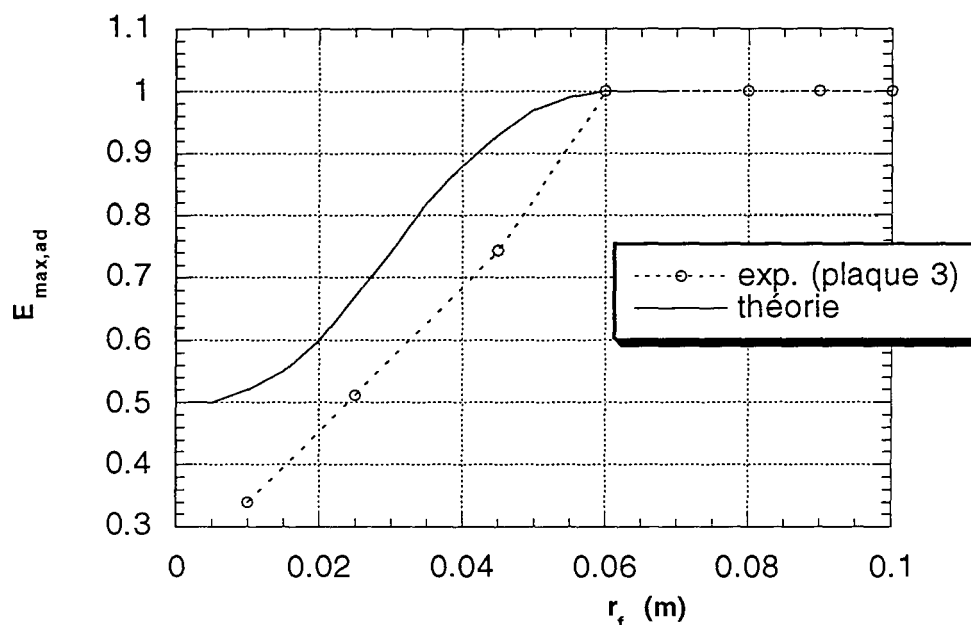
$$E_{\max}(r_f \leq R_3) < E_{\max}(r_f \geq R_3)$$

$E_{\max}(r_f \geq R_3)$  est indépendante de  $r_f$  alors que  $E_{\max}(r_f \leq R_3)$  est une fonction de  $r_f$ .  $E_{\max}(r_f) / E_{\max}(r_f \geq R_3)$  en fonction de  $r_f$  a été tracé sur la figure IV.10. C'est ce profil que l'on va chercher à retrouver sur les plaques réalisées en continu. La plaque 3 est prise à titre d'exemple.

On se place toujours dans une bande de largeur  $dl$  le long de l'axe de symétrie de la plaque. L'épaisseur entre  $r_{f1}$  et  $r_{f2}$  (figure IV.16) correspond à  $E_{\max}(r_f \geq R_3)$ . Les différentes épaisseurs que l'on observe entre le bord de la plaque et  $r_{f1}$  doivent correspondre à la partie  $E_{\max}(r_f \leq R_3)$ . Chaque couleur (donc chaque épaisseur associée) n'est pas ponctuelle, elle s'"étend" sur une certaine distance. En d'autres termes, elle est délimitée par une abscisse minimale et une abscisse maximale le long de l'axe. Pour tracer le profil on attribue à chaque couleur (chaque épaisseur) l'abscisse correspond à la moyenne arithmétique entre l'abscisse minimale et l'abscisse maximale délimitant le segment relatif à cette couleur.

Les épaisseurs relevées sur cette plaque 3 sont alors rapportées à  $E_{\max}(r_f \geq R_3) = 215 \cdot 10^{-6}$  m afin de rendre le profil adimensionnel et de pouvoir le comparer avec celui de la figure IV.10.

La figure IV.17 superpose les profils théoriques et expérimentaux. Ces 2 profils correspondent bien aux mêmes conditions opératoires (produit A,  $T_p=873$  K)



**Figure IV.17.** Superposition des profils de  $E_{max,ad}=E_{max}(r_f \leq R_3)/E_{max}(r_f \leq R_3)$  théoriques et expérimentaux (plaque 3) en fonction de  $r_f$ , point de référence fixe par rapport à la plaque.

On constate que, aux erreurs expérimentales près et compte tenu de la détermination peu précise de l'abscisse relative à chaque couleur, les profils d'épaisseurs le long de l'axe de symétrie sont compatibles.

Les comparaisons entre théorie et expérience résultant des points 1/ 2/ et 3/ montrent que globalement l'accord est satisfaisant: on trouve une épaisseur maximale de couche voisine de celle prédite par la théorie. Cette épaisseur est obtenue sur une distance, le long de l'axe de symétrie, qui est du même ordre de grandeur que celle prévue par la théorie. Enfin, la distinction épaisseur maximale pour  $r_f \leq R_3$  et  $r_f \geq R_3$  observée expérimentalement est assez bien prédite par la théorie.

Il aurait fallu, malgré tout, un nombre d'expériences plus important afin de pouvoir trancher définitivement sur la validité du modèle.

#### **IV.4 CONCLUSION**

Le recensement des problèmes liés au passage au continu (déplacement de buse et alimentation continue en solide) a montré qu'il n'était pas intéressant de reprendre l'étude



maquette par maquette comme pour l'impulsionnel. La première simplification envisagée a été d'assimiler le régime continu à une superposition de dépôts successifs, sans interactions entre eux, séparés par un intervalle de temps  $dt$  et correspondant à une masse de poudre projetée égale à  $Qdt$ ,  $Q$  désignant le débit de solide.

Dans cette approximation se posait le problème du gradient de température en surface du substrat, facteur négligé en impulsionnel. Des expériences ont montré qu'un creux thermique même prononcé sous la buse n'avait pas d'influence notable sur le taux de conversion dans la décomposition du bicarbonate de sodium. Des considérations simples dans le cas d'une buse mobile a permis de supposer que le refroidissement de la plaque du au jet gazeux dans le cas d'une plaque mobile ne devrait pas être un paramètre crucial dans la formation du dépôt..

Au niveau théorique une expression analytique du dépôt en continu (avec alimentation en solide, débit  $Q$ , et déplacement de la buse, vitesse de translation  $V$ ) a été établie à partir des équations de dépôt en impulsionnel du chapitre III.

L'épaisseur est à la fois fonction du point de la plaque considéré et de l'instant  $t$  considéré et s'exprime sous forme d'une intégrale.

L'étude de la fonction obtenue a permis de montrer qu'au bout d'un temps fini l'épaisseur devient constante, et que la valeur de cette constante dépend du point de la plaque considéré. La valeur maximale de l'épaisseur est obtenue lorsque la double condition:

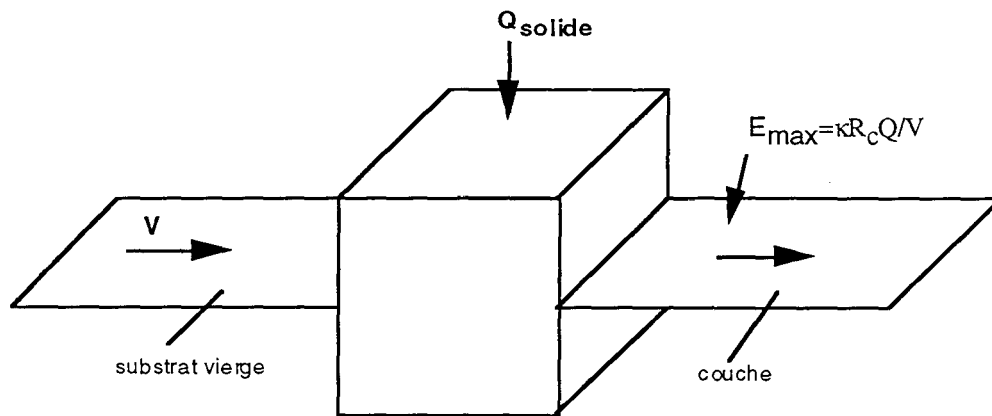
$$\begin{cases} r_f \geq R_3 \\ t \geq \frac{R_3 + r_f}{V} \end{cases} \text{ est réalisée, } R_3 \text{ représentant la limite supérieure du dépôt en impulsionnel,}$$

$r_f$  le point de la plaque où l'épaisseur est calculée. Il s'agit en fait de l'établissement du régime permanent.

Afin de vérifier le bien-fondé de ces équations le montage expérimental en impulsionnel a été adapté: un montage permettant une alimentation continue en poudre et un déplacement motorisé de la buse a été mis au point. L'accord entre les profils d'épaisseur théoriques et expérimentaux est satisfaisant. Ceci prouve que l'approximation du régime continu par la superposition de dépôts impulsionnels et le fait de ne pas prendre en compte le gradient thermique induit localement par la présence de la buse ne constituent pas des hypothèses aberrantes.

On dispose ici d'un outil intéressant pour prédire dans des conditions données l'épaisseur maximale que peut atteindre la couche formée suivant le débit de solide et la vitesse de déplacement. Il suffit d'effectuer une projection préliminaire en impulsionnel dans les conditions voulues ( $V_0$ ,  $H$ ,  $D$ , produit,  $T_p$ ,...) et de déterminer le profil d'épaisseur (par ellipsométrie). Le lissage de ce profil permet d'accéder aux paramètres  $M$ ,  $R$  et  $R_c$ .

On considère alors le procédé comme une "boîte noire" dans laquelle la plaque entre à une vitesse  $V$  et le solide est introduit à un débit  $Q$ . La relation (IV.29) permet de déterminer l'épaisseur maximale en régime permanent en sortie de "réacteur".



**Nomenclature du chapitre IV**

$\alpha$	constante dans le modèle d'épaisseur (m)
$\alpha_c$	constante dans le modèle d'épaisseur = $\chi R_c \frac{M_{\text{produit}} Q}{M_{\text{réactif}} 2\pi\rho}$ ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$d_{50}$	diamètre moyen de la poudre (m)
D	diamètre de buse (m)
$E(r_f, t)$	épaisseur de dépôt (m)
$E_t(r_f, t)$	épaisseur intégrale de dépôt (m)
$E_{\text{max}}$	épaisseur maximale de dépôt (m)
$E_{\text{max,ad}}$	épaisseur maximale adimensionnelle de dépôt (m)
H	distance buse-plaque (m)
M	paramètre du modèle d'épaisseur
$m_0$	masse initiale de poudre avant projection (kg)
$M_X$	masse molaire du produit X ( $\text{kg}.\text{mol}^{-1}$ )
Q	débit de solide ( $\text{kg}.\text{s}^{-1}$ )
r	distance à l'axe de symétrie du jet (m)
R	paramètre du modèle d'épaisseur (m)
$R_L, R_3$	limite supérieure de la couronne de dépôt (m)
$R_c$	rendement en couche
$r_f$	abscisse d'un point lié à la plaque (m)
$r_{f1}$	abscisse de début d'épaisseur maximale (m)
$r_{f2}$	abscisse de fin d'épaisseur maximale (m)
t	temps (s)
TA	volume d'équivalence dans le dosage des ions carbonate (ml)
TAC	volume d'équivalence dans le dosage des ions hydrogénocarbonate (ml)
$T_p$	température de plaque (K)
$T_v$	température de surface du verre (K)
u, u'	variables muettes d'intégration
V	vitesse de déplacement de la buse ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ )
$V_0$	vitesse du gaz en sortie de buse (m/s)
$X_{\text{bac}}$	taux de conversion dans le bac de récupération
$X_{\text{exp}}$	taux de conversion de la réaction modèle

**symboles grecs**

$\kappa$	constante dans l'expression de l'épaisseur maximale ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )
$\rho_{g,0}$	masse volumique du gaz en sortie de buse ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ )

$\rho_{g,p}$  masse volumique du gaz à  $T_p$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\chi$  coefficient stœchiométrique dans les réactions de décomposition

**nombres adimensionnels**

$$\text{Nu (Nusselt)} \quad \frac{h d_p}{\lambda_g}$$

$$M_{vs} \quad \frac{\rho_{g,p} V}{\rho_{g,0} V_0}$$

**Bibliographie du chapitre 4**

FAYED M.E., OTTEN L.

Handbook of Powder Science and Technology  
Van Nostrand Reinhold Company, 1984

GELDART D.

Types of gas fluidization  
Powder Technology, 7, pp.285-292, 1973

HUANG P.G., MUJUMDAR A.S., DOUGLAS J.M.

Numerical prediction of fluid flow and heat transfer under a turbulent impinging slot jet  
with surface motion crossflow.  
ASME Papers, n° 84-WA/HT-33, 1984

IINOYA K., GOTOH K., HIGASHITANI K.

Powder Technology Handbook  
Marcel Dekker, Inc., 1991

POLAT S., MUJUMDAR A.S., DOUGLAS W.J.M.

Impingement heat transfer under a confined slot jet. Part I: effect of surface throughflow.  
The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.69, 2, p. 267, 1991

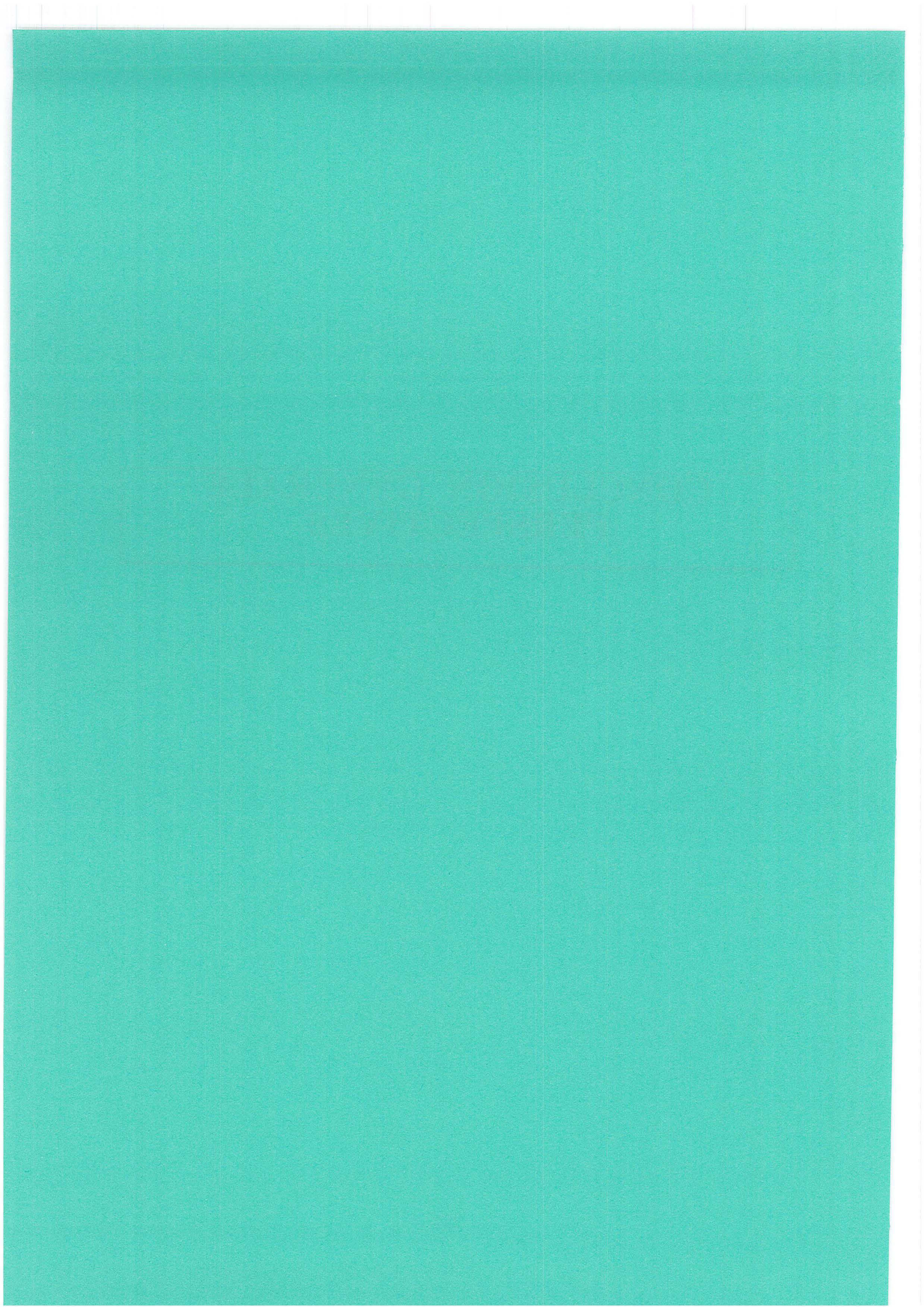
ZUMBRUNNEN D.A.

Convective heat and mass transfer in the stagnation region of a laminar planar jet  
impinging on a moving surface.  
Journal of Heat Transfer, vol.113, pp.563-570, 1993.



**CONCLUSION GENERALE  
PERSPECTIVES**







Le but de ce travail était d'étudier un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde métallique sur un substrat chaud. La méthode envisagée consiste à pulvériser directement le réactif, sous forme de poudre, par l'intermédiaire d'un gaz vecteur sur le substrat chaud. La décomposition thermique du précurseur se fait alors à pression atmosphérique. Le substrat peut être animé d'un mouvement de translation.

Beaucoup de phénomènes entrent en jeu lors de la mise en oeuvre de ce procédé: hydrodynamique du jet gazeux et des particules, transferts de chaleur particules-gaz-plaque, transferts de matière, réaction de décomposition des particules...Ils ne sont pas indépendants ce qui rend l'étude globale du procédé difficile. Le problème a été envisagé sous l'aspect génie des procédés par l'approche dite de la "Voie Royale": il s'agit de considérer les différents phénomènes de façon successive et indépendante afin de déterminer leur importance relative et d'identifier les étapes déterminantes dans la mise en oeuvre du procédé.

L'étude a donc été menée en trois étapes appelées respectivement maquettes froide, tiède et chaude. Pour chacune de ces maquettes la plaque est fixe par rapport à la buse et la poudre est projetée sur le substrat sous forme d'impulsions.

La maquette froide correspond à une phase de travail utilisant des particules inertes (billes de verre, polystyrène,...) dans le jet gazeux et une plaque froide afin de caractériser l'hydrodynamique du gaz et les trajectoires théoriques des particules.

Des essais de projection de billes de verre sur plaque ont montré que les particules subissaient une série de rebonds et s'arrêtaient dans une couronne centrée sur le point d'arrêt du jet. L'influence des différents paramètres opératoires a pu être traduite sous la forme d'une corrélation (Lédé et al.,1992) reliant la distance d'arrêt de la particule à son nombre de Stokes.

L'approche théorique a donné lieu à l'élaboration d'un modèle mathématique résolvant point par point les équations de la trajectoire d'un grain supposé sphérique. Ce modèle contient un certain nombre d'hypothèses simplificatrices: turbulence négligée, découpage du jet en zones dans lesquelles les profils de vitesses sont connus, interactions particules-particules négligées...Ces hypothèses permettent d'avoir rapidement accès à la trajectoire de la particule. Une comparaison avec l'expérience, fondée sur les distances d'arrêt des particules, couplée avec une optimisation de paramètres tels que le coefficient de restitution lors des chocs, ont montré que le modèle rendait compte de façon très satisfaisante des observations expérimentales (distances d'arrêt, répartition granulométrique des particules sur la plaque...).

Une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres suivie d'une analyse dimensionnelle a mis en évidence le fait que les distances d'arrêt pouvaient être exprimées



en fonction du seul nombre de Stokes, par la même corrélation que celle établie lors des expériences. Ceci confirme la validité du modèle.

Un bilan de matière effectué sur le montage fixe (plaque et buse fixes) a mis en évidence le fait que toute la masse projetée ne se retrouvait pas entièrement dans le dépôt annulaire: une partie est perdue vraisemblablement à cause de la turbulence ou des recirculations dans le jet gazeux. Certaines particules jouent aussi certainement le rôle de traceur du gaz. Des expériences organisées sous forme d'un plan d'expériences ont montré que les pertes sont principalement conditionnées par la densité et la forme des particules. Les pertes minimales (10%) sont obtenues pour des particules sphériques de masse volumique supérieure à  $1000 \text{ kg/m}^3$ .

La recherche systématique de corrélations adimensionnelles a mis en avant le rôle prédominant du nombre de Stokes. Il semble être le nombre caractérisant le mieux les pertes et la distance d'arrêt des particules.

Les pertes de matière ont été étudiées avec une plaque d'impact à 773 K, moyennant quelques modifications du montage ayant servi dans l'étude en maquette froide. On remarque que les pertes sont considérablement accentuées par la convection naturelle, les plus faibles mesurées sont de l'ordre de 30%. Elles augmentent avec une augmentation de température de plaque et diminuent lorsque le nombre de Stokes augmente. Elles peuvent toutefois être minimisées en prenant des particules suffisamment denses et grosses .

L'étude en maquette tiède a consisté à introduire une réaction chimique modèle (décarbonatation du bicarbonate de sodium) de paramètres cinétiques et thermodynamiques connus afin d'aboutir à une meilleure connaissance, par le biais des coefficients de transferts de chaleur, des conditions d'échauffement des particules.

La réaction mise en jeu est la décomposition du bicarbonate de sodium, réaction du type solide donne solide, du premier ordre par rapport au réactif. La réaction se fait à volume de particule constant. L'élaboration d'un montage expérimental original consistant en une trempe et un dosage des particules a permis de mesurer le taux de conversion de la poudre projetée en fonction de la distance au point d'arrêt du jet. L'introduction dans le modèle d'un bilan de matière et de chaleur sur une particule a permis de calculer le taux de conversion théorique de la réaction et de le comparer à l'expérience. Ce calcul a nécessité la prise en compte de la granulométrie de la poudre et des conditions initiales des particules dans la buse.

La comparaison s'est avérée satisfaisante pour trois campagnes d'expériences menées à trois températures de plaque différentes (673, 773 et 873 K) et dans des conditions opératoires standard ( $V_0=20 \text{ m/s}$ ,  $H/D=10$ ,  $D=3.10^{-3} \text{ m}$ ). Des expériences effectuées dans d'autres conditions opératoires ont montré que la modification de l'hydrodynamique du jet se répercute de façon sensible sur la conversion des particules.

Le modèle a été utilisé à deux fins.

L'un des objectifs était de pouvoir étudier les comportements hydrodynamique et thermique des particules. L'introduction de la réaction chimique dans le modèle élaboré en maquette froide permet de calculer en tout point de la trajectoire la température et la conversion d'une particule de diamètre donné. Des simulations réalisées sur des particules de diamètre donné ont montré que l'histoire thermique des particules présente des phases communes: la particule commence à s'échauffer dans le jet d'impact, elle subit en général un rebond hors du jet pendant lequel sa température atteint la température du gaz extérieur. Sa température augmente brusquement lorsqu'elle est réincorporée dans le jet pariétal et ce jusqu'à 500-550 K, température à partir de laquelle la décomposition commence. Tant que la particule n'est pas entièrement convertie la température reste à peu près constante. On retiendra que l'échauffement de la particule a lieu principalement dans le jet pariétal par convection et que le transfert de chaleur externe est limitant.

Le deuxième axe d'utilisation du modèle a été la généralisation des résultats obtenus pour la réaction modèle afin de les appliquer à une autre réaction du type solide ---> solide. Pour cela les courbes de taux de conversion ont été lissées par une équation de type Rosin-Rammler à deux paramètres M et R. Une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres du modèle a permis de relier ces deux paramètres de lissage aux paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction par le biais d'une relation adimensionnelle faisant intervenir le nombre  $\mu$ . La mesure pour une autre réaction de décomposition du type solide ---> solide du taux de conversion en fonction de la distance r au point d'arrêt du jet devrait donc permettre, après détermination des paramètres M et R, via la loi adimensionnelle, d'avoir accès aux caractéristiques cinétiques de la réaction. Le cas d'une réaction à diamètre de particule variable a été abordé. Le modèle semble pouvoir être appliqué à une réaction de décomposition solide ---> gaz dans le cas où la constante de vitesse est du même ordre de grandeur, à une température donnée, que celle relative à la décomposition du bicarbonate de sodium.

La maquette chaude correspond à la transposition des résultats obtenus pour cette réaction modèle à la réaction de décomposition des précurseurs, responsable de la formation de couches minces, pour laquelle la chimie est encore inconnue.

Une étude succincte du mécanisme de décomposition de quelques précurseurs a mis en évidence dans tous les cas la présence de deux réactions compétitives, l'une produisant un solide non adhérent au substrat l'autre produisant une couche mince d'oxyde. La première étape de la décomposition du précurseur a été assimilée à une réaction solide donne fluide. L'étape suivante mène à la formation de l'oxyde métallique sur la plaque.

A partir de ce mécanisme un modèle simple de dépôt de l'oxyde métallique à l'aplomb de l'endroit où le réactif se décompose a permis de définir théoriquement un profil d'épaisseur de dépôt en fonction de la distance au point d'arrêt du jet. Ce profil dépend des paramètres  $M$  et  $R$  ainsi que d'un paramètre  $R_c$  égal au rapport de la masse d'oxyde déposé sur la plaque sur la masse d'oxyde que l'on obtiendrait si la réaction était complète.  $R_c$  est en fait le rendement en couche.

Des séries de plaques sur lesquelles on a projeté un précurseur ont été réalisées dans le but de vérifier la reproductibilité des dépôts, de tester la qualité des couches et de déterminer l'influence de la température de surface du verre et de la nature du produit projeté. Le modèle de dépôt a été appliqué à deux précurseurs A et B. Il rend compte de façon très satisfaisante du profil d'épaisseur de la couche obtenu expérimentalement. Les paramètres  $M$  et  $R$  ont permis de comparer les courbes entre elles et de discuter de l'influence des paramètres.

Pour le produit A, l'augmentation de la température de surface ne modifie pas la forme du dépôt, même si celui-ci semble se translater vers les petits rayons. Le rendement de couche stagne à 15% et ne semble pas influencé par cette augmentation de température de plaque

Pour le produit B, le rendement semble augmenter quand la température de plaque augmente. Il faudrait confirmer cette tendance en effectuant des expériences à une température de plaque plus élevée..

La reproductibilité n'est malheureusement pas toujours très satisfaisante et tempère les conclusions que l'on peut tirer quant à l'influence du paramètre température de plaque. Celui-ci ne semble cependant pas être un paramètre crucial pour l'amélioration du rendement en couche.

Dans l'hypothèse d'une réaction solide---> fluide du premier ordre, l'application de la loi adimensionnelle, élaborée au chapitre II, reliant les paramètres  $M$  et  $R$  au nombre  $\mu$  (nombre prenant en compte les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction considérée) a permis d'estimer l'énergie d'activation  $E_a$  ainsi que le produit  $k_0\Delta H$  de la réaction de formation de couche pour chacun des précurseurs A et B. La réaction de décomposition du produit B est plus rapide que celle du produit A.

On constate enfin que globalement les rendements obtenus pour les plaques analysées ne dépassent guère 25%. L'augmentation de la température de surface du verre ne semble pas avoir une influence notable sur le rendement.

Une étude plus systématique de l'influence des autres paramètres serait à faire (vitesse de gaz, diamètre de buse...).

La dernière étape de ce travail a consisté en l'extrapolation des résultats obtenus pour les différentes maquettes au cas d'un procédé "continu" c'est-à-dire avec une buse animé

d'un mouvement de translation uniforme par rapport à la plaque et une alimentation de solide en continu.

L'hypothèse pour cette extrapolation a été d'assimiler le régime continu à une superposition de dépôts successifs, sans interactions entre eux, séparés par un intervalle de temps  $dt$  et correspondant à une masse de poudre projetée égale à  $Qdt$ ,  $Q$  désignant le débit de solide.

Dans cette approximation se posait le problème du gradient de température en surface de la plaque, facteur négligé en impulsionnel. Des expériences ont montré qu'un creux thermique même prononcé sous la buse n'avait pas d'influence notable sur le taux de conversion dans la décomposition du bicarbonate de sodium. Des considérations simples dans le cas d'une buse mobile ont permis de supposer que le refroidissement de la plaque du au jet gazeux dans le cas d'une plaque mobile ne devrait pas être un paramètre crucial dans la formation du dépôt.

Au niveau théorique une expression analytique du dépôt en continu (avec alimentation en solide, débit  $Q$ , et déplacement de la buse, vitesse de translation  $V$ ) a été établie à partir des équations de dépôt en impulsionnel de la maquette froide. L'épaisseur est à la fois fonction du point de la plaque considéré et de l'instant  $t$  considéré et s'exprime sous forme d'une intégrale.

L'étude de la fonction obtenue a permis de montrer qu'au bout d'un temps fini l'épaisseur devient constante, et que la valeur de cette constante dépend du point de la plaque considéré. Afin de vérifier le bien-fondé de ces équations le montage expérimental en impulsionnel a été adapté: un montage permettant une alimentation continue en poudre et un déplacement motorisé de la buse a été mis au point. L'accord entre les profils d'épaisseur théoriques et expérimentaux est satisfaisant. Ceci prouve que l'approximation du régime continu par la superposition de dépôts impulsionnels et le fait de ne pas prendre en compte le gradient thermique induit localement par la présence de la buse ne constituent pas des hypothèses aberrantes.

Ce procédé offre un grand nombre d'avantages par rapport à des procédés de dépôt comme la CVD: le dépôt a lieu en l'absence de solvant, la poudre n'ayant pas réagi peut être récupérée et recyclée, le montage est simple, la méthode est moins onéreuse. Les rendements, cependant, ne sont pas très élevés. Cette étude n'a pas permis de les améliorer mais elle a montré que la température de plaque n'est pas un paramètre critique. Les deux paramètres limitants pour le rendement semblent être d'une part les transferts de chaleur par convection entre la particule et la gaz et d'autre part les pertes de matières occasionnées par l'hydrodynamique du jet et la convection naturelle.

L'amélioration du rendement semble donc être liée à la possibilité de limiter la convection naturelle. Le problème n'est pas simple car cette convection est inhérente au procédé: il

faudrait pouvoir limiter le gradient thermique entre le gaz et le substrat...D'où l'idée de préchauffer le gaz dans la buse (à une température inférieure à la température de réaction du précurseur) ou de confiner le jet gazeux afin de limiter l'incorporation de l'air provenant du milieu extérieur. La première solution n'est pas simple à mettre en oeuvre: la température du gaz doit être homogène dans une section quelconque de la buse d'où des problèmes d'efficacité de chauffage. Le milieu confiné risque quant à lui de perturber considérablement l'hydrodynamique du jet gazeux.

Il serait intéressant de réaliser des dépôts en modifiant les paramètres géométriques du système ( $V_0$ ,  $H$ ,  $D$ ,...). Cette étude n'a, en effet, pas été entreprise.

Cette étude a montré aussi que le modèle lagrangien de trajectoire de particule n'était peut-être pas exactement adapté à cet étude: de nombreux problèmes relatifs à la répartition granulométrique des poudres utilisés sont apparus (moyennes,...). Une approche eulérienne du problème aurait peut-être été plus adaptée. Ce modèle a toutefois permis de dégager des lois simples (taux de conversion, profils d'épaisseur, extrapolation au continu,..) permettant de rendre compte de façon satisfaisante de l'ensemble des résultats expérimentaux. On dispose d'un outil intéressant pour prédire dans des conditions données l'épaisseur maximale que peut atteindre la couche formée suivant le débit de solide et la vitesse de déplacement. Il suffit d'effectuer une projection préliminaire en impulsional dans les conditions voulues ( $V_0$ ,  $H$ ,  $D$ , produit,  $T_p$ ,...) et de déterminer le profil d'épaisseur (par ellipsométrie). Le lissage de ce profil permet d'accéder aux paramètres  $M$ ,  $R$  et  $R_c$ .

On considère alors le procédé comme une "boîte noire" dans laquelle la plaque entre à une vitesse  $V$  et le solide est introduit à un débit  $Q$ . Une relation simple entre  $Q$ ,  $V$  et  $R_c$  permet de déterminer l'épaisseur maximale en régime permanent en sortie de "réacteur".

Ce procédé met en jeu un certain nombre de phénomènes physiques et chimiques : hydrodynamique, transfert de chaleur, décomposition de précurseur,...Tous ces phénomènes n'ont pas pu tous être étudiés de façon détaillée au cours de ce travail. Cela laisse quelques perspectives pour une poursuite éventuelle de cette étude:

- (a) l'influence de tous les paramètres n'a pas été étudiée: le montage en continu permettrait d'effectuer de nouvelles campagnes d'expériences
- (b) une étude à part entière de la convection s'imposerait avec recherche de dispositifs pour la réduire et améliorer les rendements
- (c) le mécanisme global de décomposition des précurseurs est une première approche simplificatrice. Une étude plus approfondie du mécanisme réel de la réaction pourrait apporter des éléments de réponse supplémentaire sur la formation des couches

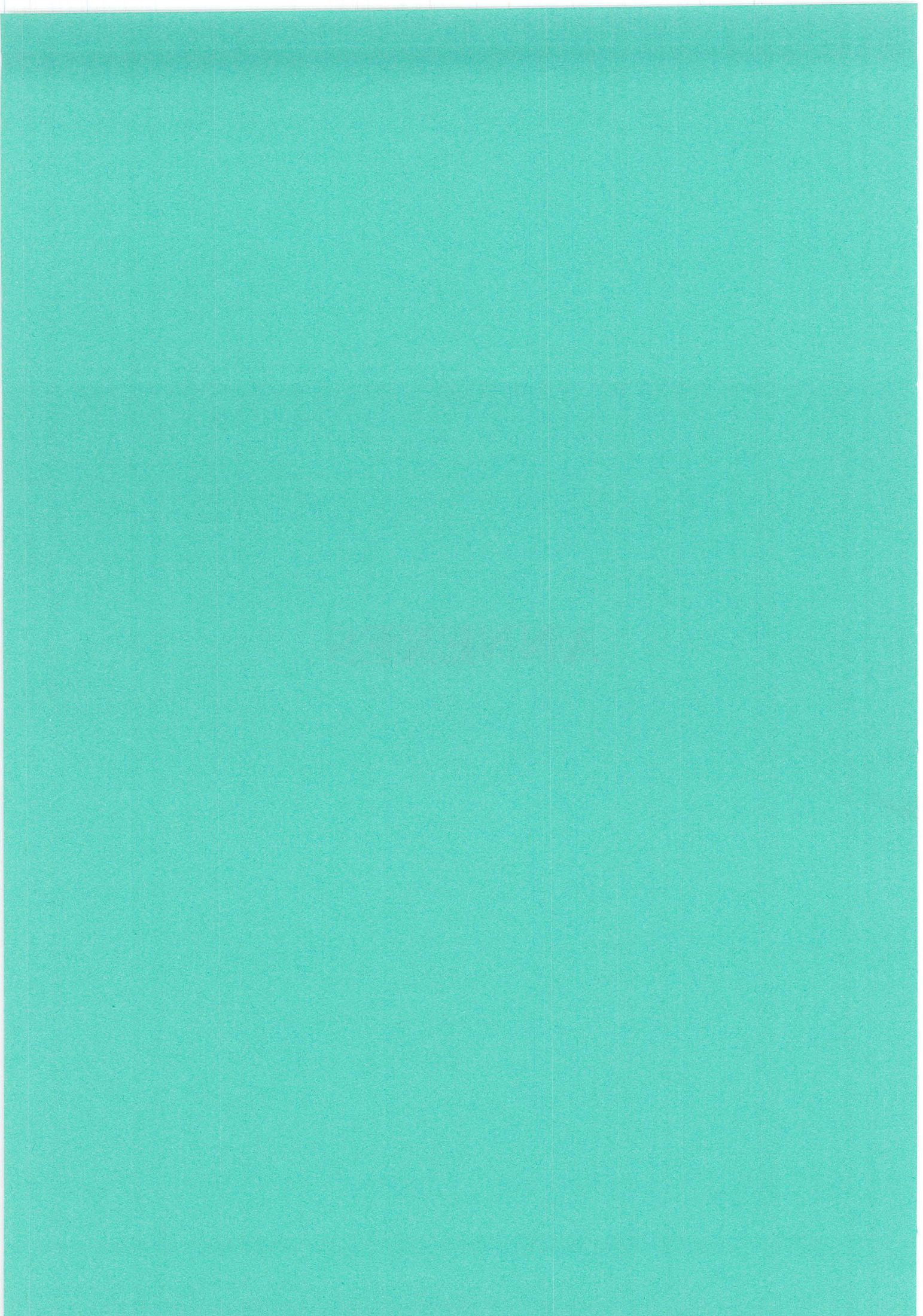
(d) le transfert de matière n'a été considéré et pourrait donc faire l'objet d'une étude future. Il semble pourtant que l'apport d'oxygène dans la réaction de formation de couche est crucial.





# ANNEXES

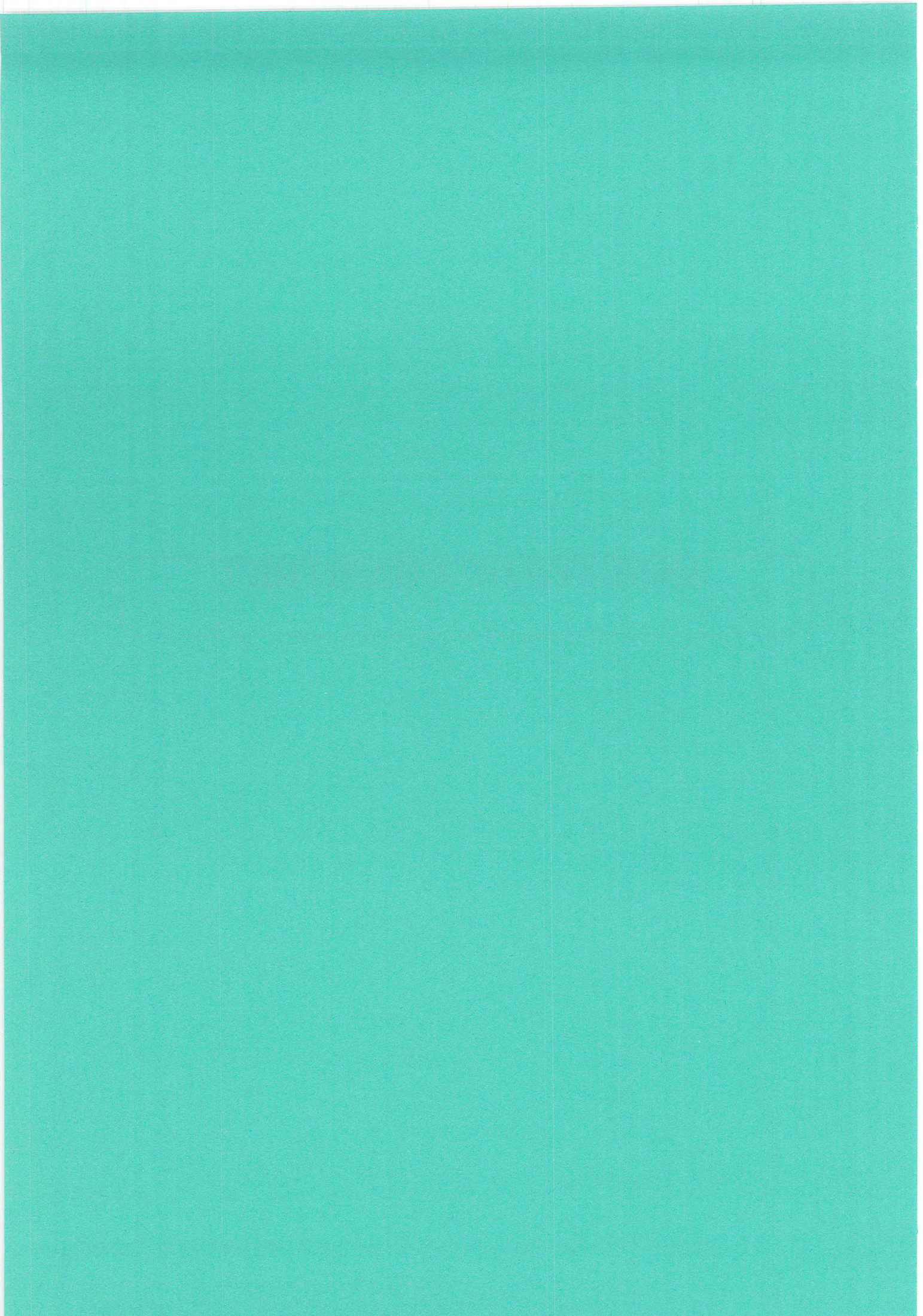






# **ANNEXES DU CHAPITRE I**







## ANNEXE 1

### Equations du mouvement et du choc d'une particule

#### 1/ Equations du mouvement d'une particule

On se place dans le repère orthonormé fixe ( $O, \mathbf{Ox}, \mathbf{Oy}, \mathbf{Oz}$ ) lié à la plaque (figure I.7a). La projection des équations (I.8) et (I.9) sur les 3 axes de coordonnées conduit aux équations suivantes:

$$\frac{dU_x}{dt} = \frac{3\rho_g}{4\rho_p} \left\{ \left[ \Omega_y - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) \right] (U_z - V_z) - \left[ \Omega_z - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) \right] (U_y - V_y) + \frac{C_D}{d_p} \|\mathbf{v} - \mathbf{U}\| (V_x - U_x) \right\}$$

$$\frac{dU_y}{dt} = \frac{3\rho_g}{4\rho_p} \left\{ \left[ \Omega_z - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) \right] (U_x - V_x) - \left[ \Omega_x - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) \right] (U_z - V_z) + \frac{C_D}{d_p} \|\mathbf{v} - \mathbf{U}\| (V_y - U_y) \right\}$$

$$\frac{dU_z}{dt} = g + \frac{3\rho_g}{4\rho_p} \left\{ \left[ \Omega_x - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) \right] (U_y - V_y) - \left[ \Omega_y - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) \right] (U_x - V_x) + \frac{C_D}{d_p} \|\mathbf{v} - \mathbf{U}\| (V_z - U_z) \right\}$$

$$\frac{d\Omega_x}{dt} = -\frac{60\mu_g}{\rho_p d_p^2} \left[ \Omega_x - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) \right]$$

$$\frac{d\Omega_y}{dt} = -\frac{60\mu_g}{\rho_p d_p^2} \left[ \Omega_y - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) \right]$$

$$\frac{d\Omega_z}{dt} = -\frac{60\mu_g}{\rho_p d_p^2} \left[ \Omega_z - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) \right]$$

Relations auxquelles il faut ajouter:

$$\frac{dx}{dt} = U_x$$

$$\frac{dy}{dt} = U_y$$

$$\frac{dz}{dt} = U_z$$

Le module de la vitesse relative utilisé dans ces équations est défini par:

$$\|V - U\| = \left[ (V_x - U_x)^2 + (V_y - U_y)^2 + (V_z - U_z)^2 \right]$$

## 2/ Equations du choc de la particule

On se place dans le repère orthonormé  $(M, \mathbf{r}_c, \mathbf{s}_c, \mathbf{t}_c)$  lié à la particule au moment du choc (figure I.7b). Les grandeurs affectées de l'indice 1 correspondent à l'instant précédant le choc. Celles affectées de l'indice 2 à l'instant consécutif au choc.

- 1er cas: choc sans glissement

Les relations (I.11), (I.12), (I.13) et (I.15) permettent de calculer les trois composantes de la vitesse de translation et les trois composantes de la vitesse de rotation de la particule:

$$U_{2r_c} = -\frac{d_p}{7} \Omega_{1s_c} + \frac{5}{7} U_{1r_c}$$

$$U_{2s_c} = \frac{d_p}{7} \Omega_{1r_c}$$

$$U_{2t_c} = -e U_{1t_c}$$

$$\Omega_{2r_c} = \frac{2}{7} \Omega_{1r_c}$$

$$\Omega_{2s_c} = \frac{2}{7} \Omega_{1s_c} - \frac{10}{7d_p} U_{1r_c}$$

$$\Omega_{2t_c} = \Omega_{1t_c}$$

2ème cas: choc avec glissement

Les relations (I.11), (I.12), (I.13) et (I.18) permettent de calculer les trois composantes de la vitesse de translation et les trois composantes de la vitesse de rotation de la particule:

$$U_{2r_c} = U_{1r_c} - \frac{f(1+e)U_{1t_c} \left( \Omega_{1s_c} + 2 \frac{U_{1r_c}}{d_p} \right)}{w}$$

$$U_{2s_c} = \frac{f(1+e)\Omega_{1r_c} U_{1t_c}}{w}$$

$$U_{2t_c} = -e U_{1t_c}$$

$$\Omega_{2r_c} = \Omega_{1r_c} \left[ 1 - \frac{5f(1+e)U_{1t_c}}{d_p w} \right]$$

$$\Omega_{2s_c} = \Omega_{1s_c} - \frac{5f(1+e)U_{1t_c} \left( \Omega_{1s_c} + 2 \frac{U_{1r_c}}{d_p} \right)}{d_p w}$$

$$\Omega_{2t_c} = \Omega_{1t_c}$$

$$\text{avec } w = \left[ \Omega_{1r_c}^2 + \left( \Omega_{1s_c} + \frac{2U_{1r_c}}{d_p} \right)^2 \right]^{0.5}$$

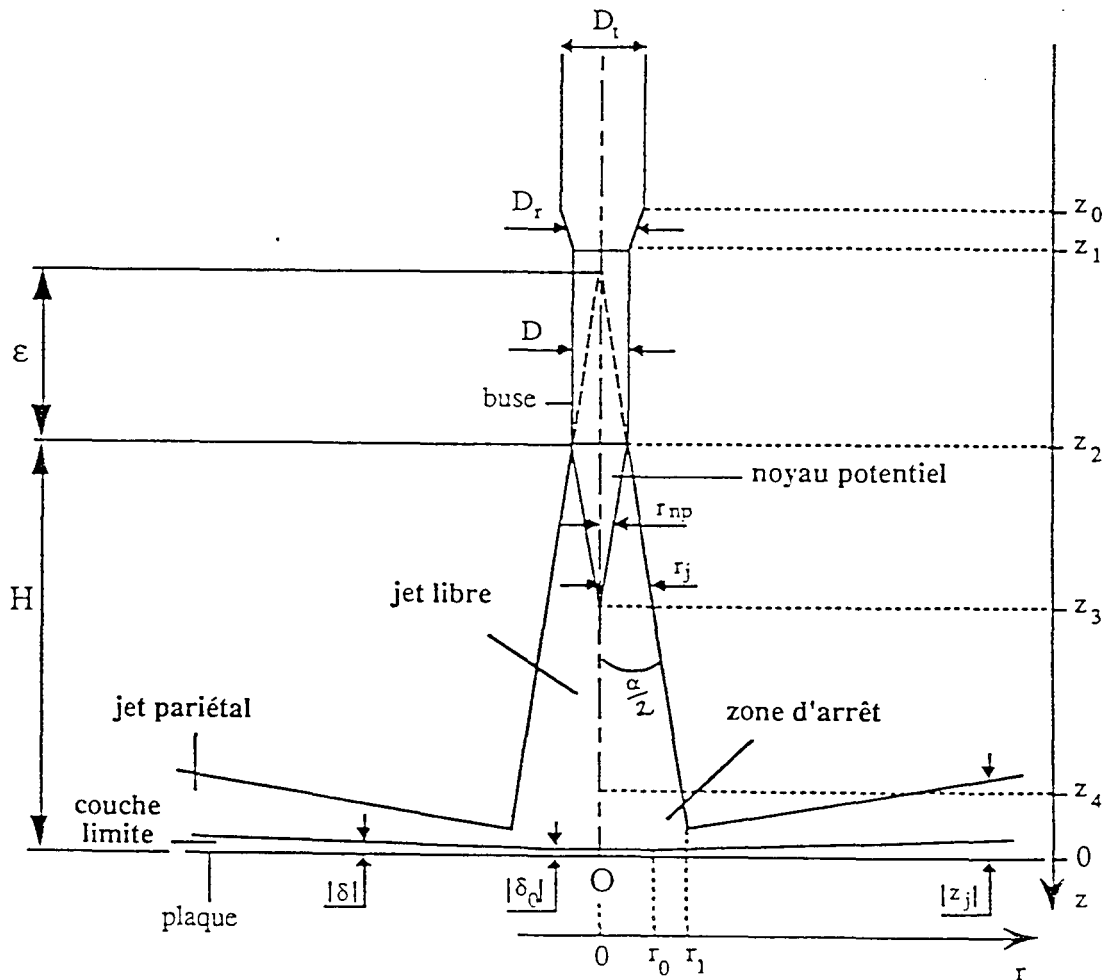
## ANNEXE 2

### Profils de vitesses de gaz

Cette annexe contient l'ensemble des équations utilisées pour décrire l'écoulement d'un jet gazeux monophasique, issu d'une buse cylindrique et en impact sur une surface plane. Les références pour ces équations ainsi qu'une description plus détaillée se trouvent dans (Marcant,1991).

Tout point M de l'espace compris entre le lieu d'introduction de la poudre et la plaque est représenté par ses coordonnées  $(x, y, z)$  dans le repère  $(O, O_x, O_y, O_z)$ . On notera  $r$  la distance à l'axe de symétrie du jet,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ .

Cette annexe rassemble donc, pour chaque zone définissant le jet gazeux (figure I.9), les expressions des composantes  $(V_x, V_y, V_z)$  du vecteur vitesse du gaz associée au point M ainsi que leurs dérivées partielles croisées intervenant dans la modélisation. Les différentes notations employées sont indiquées sur la figure ci-dessous.



Représentation simplifiée du jet gazeux en impact.

**1/ Description de l'écoulement gazeux**

L'arrivée du jet gazeux est réalisée au moyen d'un tube en verre, de diamètre intérieur  $D_t$ . Le raccord de ce dernier à la buse cylindrique est un tronç de cône compris entre les abscisses  $z_0$  et  $z_1$  et de diamètre interne:

$$D_r = \frac{(D - D_t) z + D_t z_1 - D z_0}{z_1 - z_0}$$

En aval de la buse, le jet turbulent en impact sur une plaque plane se décompose en trois parties principales:

(a) une zone de jet libre, de limites axiales:  $z_2 = -H$   
 et:  $z_4 = -1.2 D$

L'angle du jet vaut:  $\alpha = 20^\circ$

Le rayon de la frontière extérieure de cette première région du jet est alors:

$$r_j = (H + \varepsilon + z) \operatorname{tg}(\alpha / 2)$$

avec: 
$$\varepsilon = \frac{D}{2 \operatorname{tg}(\alpha / 2)}$$

Le noyau potentiel est inclus dans cette zone. En une abscisse  $z$  donnée, ce cône a pour rayon maximal:

$$r_{np} = \frac{D(z_3 - z)}{2(z_3 - z_2)}$$

Sa longueur est:  $z_3 - z_2 = 4D$

(b) une zone d'arrêt, correspondant au domaine:  $z_4 \leq z \leq 0$  et  $0 \leq r \leq r_1$ , avec:

$$r_1 = \frac{(H + \varepsilon) \operatorname{tg}(\alpha / 2)}{1 + 0.193 \operatorname{tg}(\alpha / 2)}$$

(c) une région d'écoulement pariétal. En une abscisse  $r$  donnée, la limite du jet, définie comme le lieu où la vitesse gazeuse est égale à 1% de sa valeur maximale, est donnée par:

$$z_j = -0.193 r$$

Au voisinage du point d'arrêt du jet, l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique (en régime laminaire) est définie comme étant le lieu où la composante radiale de la vitesse gazeuse est égale à 99% de sa valeur en zone d'arrêt (hors couche limite). Elle est constante et égale à



$$\delta_0 = -1.95 \left[ \frac{D \mu_g}{\rho_g V_0 (1.04 - 0.034 \frac{H}{D})} \right]^{0.5}$$

Au-delà de  $r_0$ , défini par:  $r_0 = -\frac{\delta_0}{0.02}$ , elle devient turbulente. Son épaisseur  $\delta$  est alors le lieu des maxima des vitesses radiales dans le jet pariétal; elle est proportionnelle à  $r$ , selon la relation:  $\delta = -0.02 r$ .

**2/ Expressions des vitesses gazeuses et de leurs dérivées partielles croisées**

Cette partie consiste à passer en revue les différentes zones de l'espace et à exposer les équations de vitesses retenues pour la modélisation (Marcant,1991).

Dans la conduite cylindrique ( $z \leq z_0$ ), les composantes de la vitesse gazeuse dans un plan horizontal sont nulles, ainsi que leurs dérivées:  $V_x = V_y = 0$ .

Les vitesses verticales sont représentées par les équations de la répartition universelle des fluides newtoniens circulant en régime turbulent dans des conduites cylindriques; Ces profils sont linéaires en sous-couches laminaires et logarithmiques en zone de transition et de noyau turbulent.

On pose:  $r_a = \frac{D_t}{2} - \frac{30 \mu_g}{\rho_g V_t \sqrt{f/2}}$  et  $r_b = \frac{D_t}{2} - \frac{5 \mu_g}{\rho_g V_t \sqrt{f/2}}$

Dans ces relations,  $V_t$  est la vitesse moyenne dans le tube d'entrée, soit:

$$V_t = V_0 \left( \frac{D}{D_t} \right)^2$$

Le coefficient de frottement  $f/2$  peut être déduit des équations de Drew ou de Blasius.

<b>ZONE A<sub>g</sub></b>
---------------------------

$$V_z = V_t \sqrt{f/2} \left\{ 2.5 \ln \left[ \frac{V_t \sqrt{f/2} \rho_g}{\mu_g} \left( \frac{D_t}{2} - r \right) \right] + 5.5 \right\}$$

$$\left( \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{-2.5 V_t \sqrt{f/2} x}{r \left( \frac{D_t}{2} - r \right)} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{-2.5 V_t \sqrt{f/2} y}{r \left( \frac{D_t}{2} - r \right)}$$

**ZONE B<sub>g</sub>**

$$V_z = V_t \sqrt{f/2} \left\{ 5 \ln \left[ \frac{V_t \sqrt{f/2} \rho_g}{\mu_g} \left( \frac{D_t}{2} - r \right) \right] - 3.05 \right\}$$

$$\left( \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{-5 V_t \sqrt{f/2}}{r \left( \frac{D_t}{2} - r \right)} x \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{-5 V_t \sqrt{f/2}}{r \left( \frac{D_t}{2} - r \right)} y$$

**ZONE C<sub>g</sub>**

$$V_z = \frac{V_t^2 (f/2) \rho_g}{\mu_g} \left( \frac{D_t}{2} - r \right)$$

$$\left( \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{-V_t^2 (f/2) \rho_g}{\mu_g r} x \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{-V_t^2 (f/2) \rho_g}{\mu_g r} y$$

**ZONE D<sub>g</sub>**

$V_z$  et ses dérivées partielles sont nulles:  $V_z=0$

**ZONES E<sub>g</sub>, F<sub>g</sub>, G<sub>g</sub> et H<sub>g</sub>**

Les profils de vitesses gazeuses utilisés dans le raccord entre le tube de verre et la buse traduisent une continuité des profils de vitesses entre ces 2 éléments.

On pose:

$$r_e = \frac{D}{2} - \frac{30 \mu_g}{\rho_g V_0 \sqrt{f/2}} \quad ; \quad r_f = \frac{D}{2} - \frac{5 \mu_g}{\rho_g V_0 \sqrt{f/2}}$$

$$r_c = \frac{(r_e - r_a) z - r_e z_0 + r_a z_1}{z_1 - z_0} \quad ; \quad r_d = \frac{(r_f - r_b) z - r_f z_0 + r_b z_1}{z_1 - z_0}$$

$$\text{et} \quad V_r = V_0 + \frac{(V_0 - V_t)(z - z_1)}{z_1 - z_0}$$

Les équations sont les mêmes que celles des zones A, B, C et D en remplaçant  $r_a$  par  $r_c$ ,  $r_b$  par  $r_d$ ,  $D_t$  par  $D_r$  et  $V_t$  par  $V_r$ .

**ZONES I<sub>g</sub>, J<sub>g</sub>, K<sub>g</sub> et L<sub>g</sub>**

Les relations mises en jeu sont également analogues à celles des zones A, B, C et D en remplaçant  $r_a$  par  $r_e$ ,  $r_b$  par  $r_f$ ,  $D_t$  par  $D$  et  $V_t$  par  $V_0$ .

**ZONE M<sub>g</sub>**

Dans cette zone de noyau potentiel le vecteur vitesse n'a qu'une composante verticale constante. Les dérivées partielles y sont donc toutes nulles.

$$V_x = V_y = 0$$

$$V_z = V_0$$

**ZONE N<sub>g</sub>**

Dans cette zone, faute d'équations disponibles dans la littérature, le profil de vitesse a été choisi de telle façon à assurer la continuité des vitesses et des dérivées en  $r=r_{np}$  ainsi que l'annulation de  $V_z$  à la frontière externe du jet.

$$V_x = V_y = 0$$

Les dérivées de  $V_x$  et  $V_y$  sont nulles.

$$V_z = V_0 \frac{r - r_j}{r_{np} - r_j} \exp\left(\frac{r_{np} - r}{r_{np} - r_j}\right)$$

$$\left(\frac{\partial V_z}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{V_z (r_{np} - r)}{r (r - r_j) (r_{np} - r_j)} x \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_z}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{V_z (r_{np} - r)}{r (r - r_j) (r_{np} - r_j)} y$$

**ZONE O<sub>g</sub>**

$$V_x = V_y = V_z = 0$$

**ZONE P<sub>g</sub>**

Cette zone est la zone de jet libre.

$V_x=V_y=0$  et dérivées de  $V_x$  et de  $V_y$  nulles.

$$V_z = V_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{D}{\sqrt{2} C (H+z)} \right)^2 \right] \right\}^{0.5} \exp \left[ - \left( \frac{r}{C (H+z)} \right)^2 \right] \text{ avec } C = 0.102$$

$$\left( \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{-2V_z}{C^2 (H+z)^2} x \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{-2V_z}{C^2 (H+z)^2} y$$

**ZONE Q<sub>g</sub>**

$V_x=V_y=V_z=0$  et dérivées partielles nulles.

**ZONE R<sub>g</sub>**

La conservation de la masse dans cette zone ( $\text{div}V=0$ ) impose aux composantes de  $V$  la forme suivante, dans laquelle  $k$  est une fonction de la variable  $z$  r<sup>2</sup>.

$$\begin{aligned} V_x &= kx \\ V_y &= ky \\ V_z &= -2kz \end{aligned}$$

L'expression de  $k$  est obtenue en écrivant la continuité de  $V_z$  en  $z=z_4$ .

$$k = \frac{-V_0}{2z_4} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{D}{\sqrt{2} C (H+z_4)} \right)^2 \right] \right\}^{0.5} \exp \left( \frac{-r^2 z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial V_x}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{-2V_x y z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} \right)_{x,y} = \frac{-V_x r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-2V_y x z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_y}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{-V_y r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V_z}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-2V_z x z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_z}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{-2V_z y z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

<b>ZONE S<sub>g</sub></b>
---------------------------

Dans la couche limite, les vitesses et leurs dérivées sont continues en  $z=\delta_0$  ou  $z=\delta$ . En outre le gaz a une vitesse nulle à la paroi.

$$V_x = \frac{kxz}{\delta_0} \exp\left(1 - \frac{z}{\delta_0}\right)$$

$$V_y = \frac{kyz}{\delta_0} \exp\left(1 - \frac{z}{\delta_0}\right)$$

$$V_z = -2kz$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{-2V_x y z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_x}{\partial z}\right)_{x,y} = V_x \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{\delta_0} - \frac{r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-2V_y x z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_y}{\partial z}\right)_{x,y} = V_y \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{\delta_0} - \frac{r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial V_z}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-2V_z x z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_z}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{-2V_z y z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

<b>ZONE T<sub>g</sub></b>
---------------------------

$$V_x = \frac{kxz}{\delta} \exp\left(1 - \frac{z}{\delta}\right)$$

$$V_y = \frac{kyz}{\delta} \exp\left(1 - \frac{z}{\delta}\right)$$

$$V_z = -2kz$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial y}\right)_{x,z} = -V_x y \left( \frac{2z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} + \frac{1}{r^2} + \frac{z}{0.02r^3} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial z}\right)_{x,y} = V_x \left( \frac{1}{z} - \frac{1}{\delta} - \frac{r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}\right)_{y,z} = -V_y x \left( \frac{2z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} + \frac{1}{r^2} + \frac{z}{0.02r^3} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial z}\right)_{x,y} = V_y \left( \frac{1}{z} - \frac{1}{\delta} - \frac{r^2}{z_4 C^2 (H+z_4)^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V_z}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-2V_z x z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V_z}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{-2V_z y z}{z_4 C^2 (H+z_4)^2}$$

**ZONE U<sub>g</sub>**

$V_x=V_y=V_z=0$  et dérivées partielles nulles.

**ZONE V<sub>g</sub>**

L'écoulement pariétal peut être modélisé par les équations suivantes, dans lesquelles F et K sont des constantes respectivement égales à 154,5 et 1,6. La conservation du débit gazeux entre l'entrée et la sortie de la zone d'arrêt est assurée.

$$V_x = K D V_0 \exp \left[ -F \left( \frac{z}{r} + 0.02 \right)^2 \right] \frac{x}{r^2}$$

$$V_y = K D V_0 \exp \left[ -F \left( \frac{z}{r} + 0.02 \right)^2 \right] \frac{y}{r^2}$$

$$V_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{2V_x y}{r^2} \left[-1 + \frac{Fz}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right)\right]$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{-2FV_x}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right)$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{2V_y x}{r^2} \left[-1 + \frac{Fz}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right)\right]$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{-2FV_y}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right)$$

<b>ZONE <math>W_g</math></b>
------------------------------

$$V_x = \frac{-KD V_0 x z}{0.02r^3} \exp\left[-F\left(\frac{z}{r} + 0.02\right)^2\right] \exp\left(1 + \frac{z}{0.02r}\right)$$

$$V_y = \frac{-KD V_0 y z}{0.02r^3} \exp\left[-F\left(\frac{z}{r} + 0.02\right)^2\right] \exp\left(1 + \frac{z}{0.02r}\right)$$

$$V_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{-V_x y}{r^2} \left[3 - \frac{2Fz}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right) + \frac{z}{0.02r}\right]$$

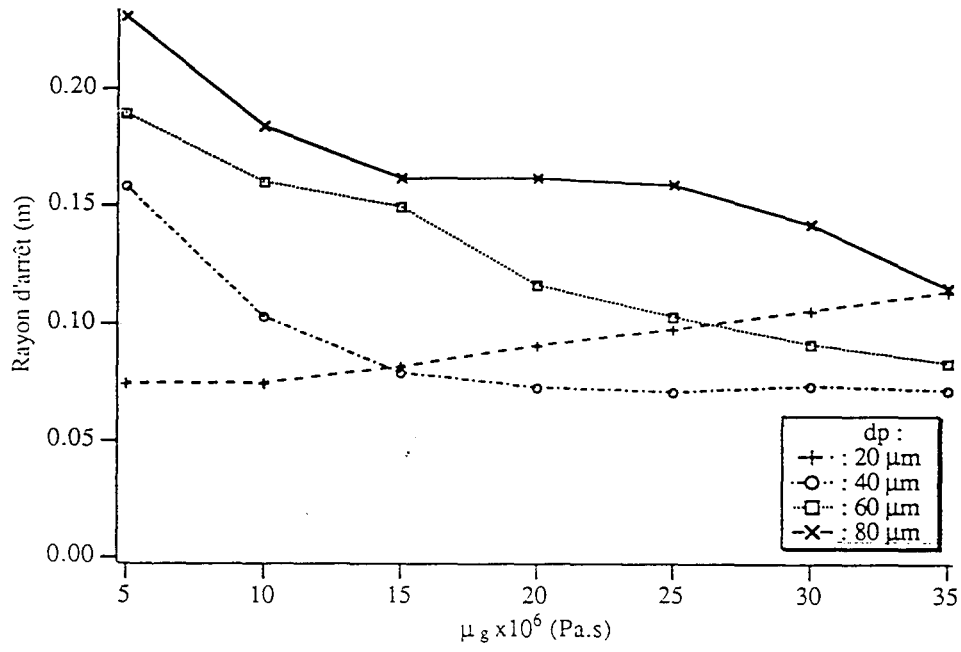
$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial z}\right)_{x,y} = V_x \left[-\frac{2F}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right) + \frac{1}{0.02r} + \frac{1}{z}\right]$$

$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-V_y x}{r^2} \left[3 - \frac{2Fz}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right) + \frac{z}{0.02r}\right]$$

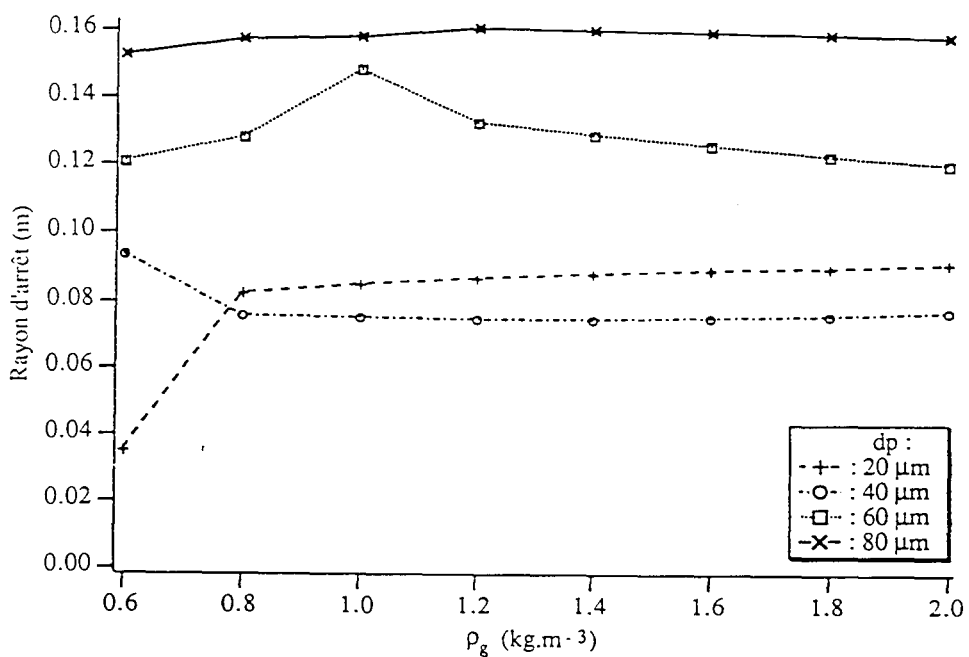
$$\left(\frac{\partial V_y}{\partial z}\right)_{x,y} = V_y \left[-\frac{2F}{r} \left(\frac{z}{r} + 0.02\right) + \frac{1}{0.02r} + \frac{1}{z}\right]$$

**ANNEXE 3**  
**Résultats de l'étude de sensibilité du modèle**

**1/ Influence des propriétés du gaz**



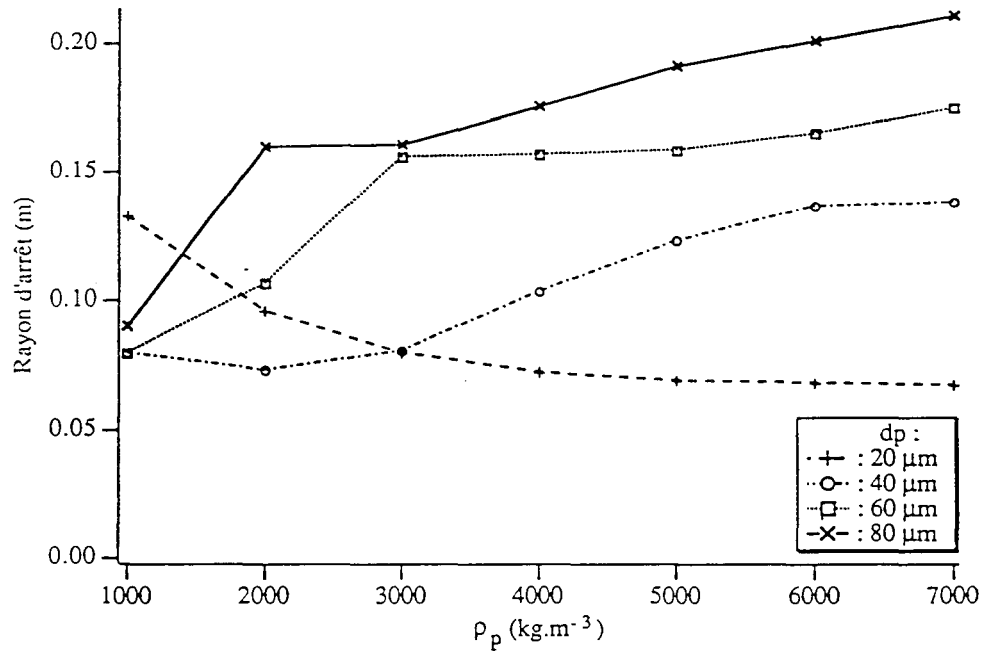
Influence de la viscosité du gaz sur le rayon d'arrêt des particules. (Marcant,1991)



Influence de la densité du gaz sur le rayon d'arrêt des particules. (Marcant, 1991)

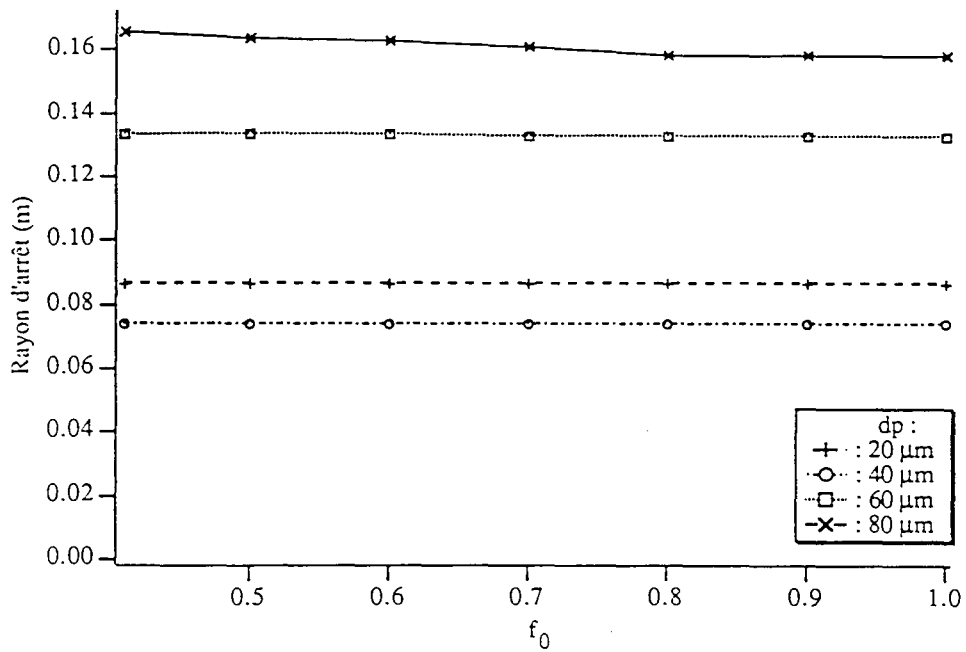


2/ Influence des caractéristiques de la particule



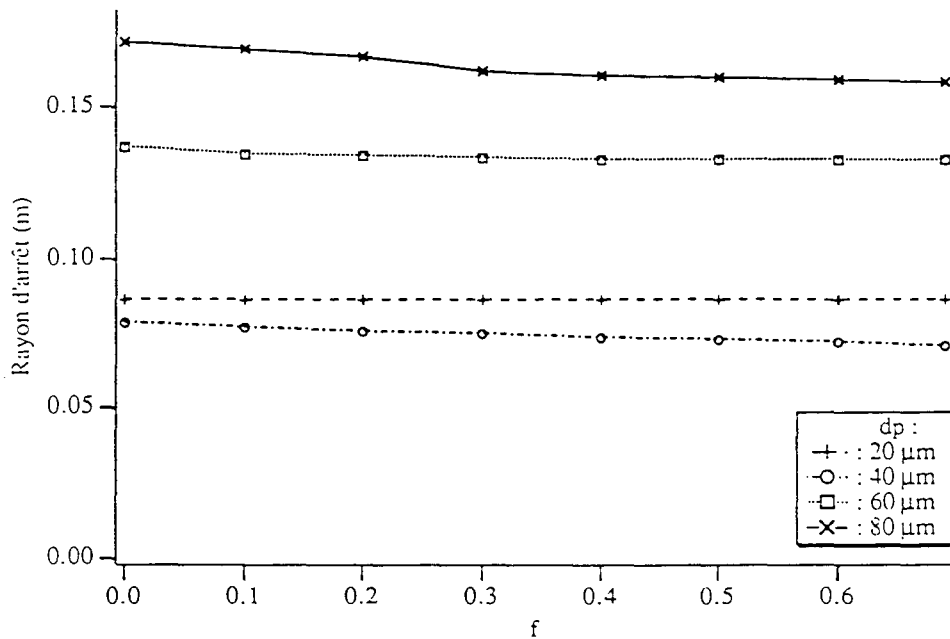
Influence de la densité des particules sur le rayon d'arrêt de ces dernières. (Marcant, 1991)

3/ Influence des paramètres caractérisant le contact particule/paoui



Influence du coefficient de frottement statique sur la distance d'arrêt des particules.

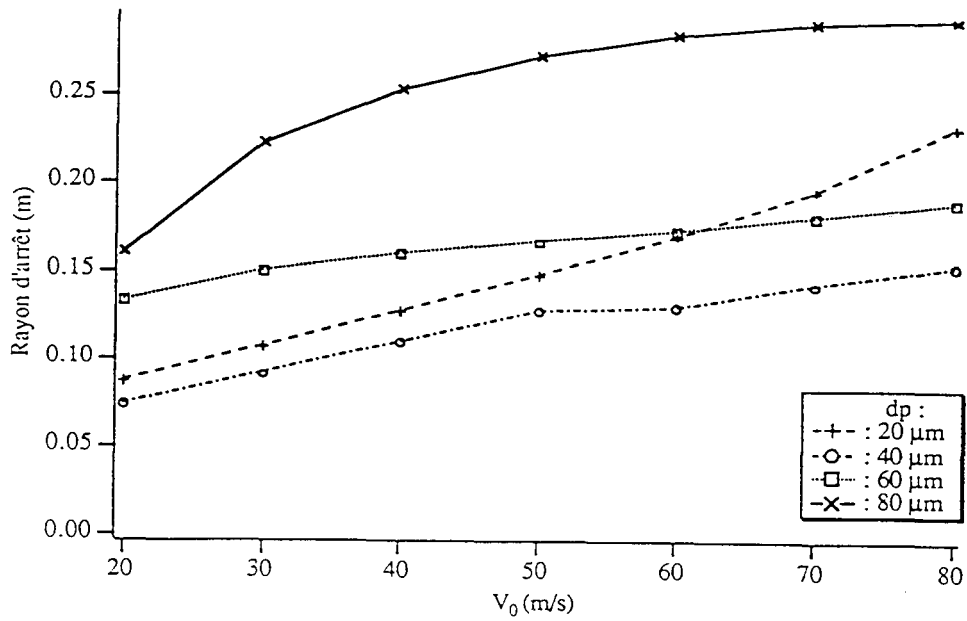
(Marcant,1991)



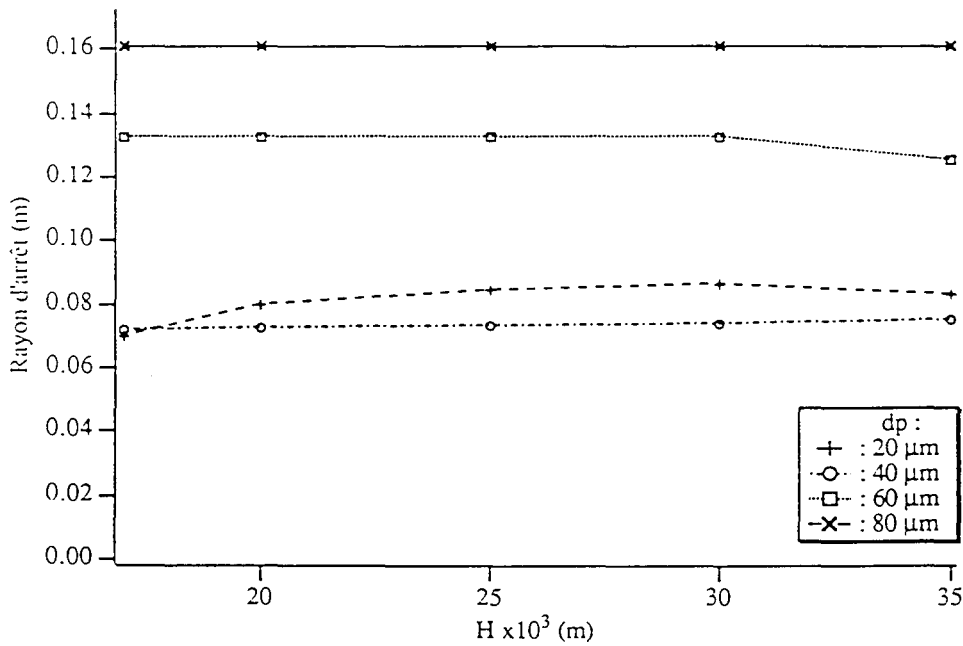
Influence du coefficient de frottement dynamique sur la distance d'arrêt des particules.

(Marcant,1991)

4/ Influence des conditions expérimentales



Influence de la vitesse de gaz en sortie de buse sur la distance d'arrêt des particules. (Marcant,1991)



Influence de la distance buse-plaque sur la distance d'arrêt des particules. (Marcant,1991)

## ANNEXE 4

### Résultats des simulations en maquette froide

Cette annexe regroupe les résultats bruts des simulations effectuées en maquette froide et ayant pour but de tester la sensibilité du modèle. Les paramètres que l'on a fait varier sont: la viscosité du gaz  $\mu_g$ , la densité du gaz  $\rho_g$ , la vitesse du gaz en sortie de buse  $V_0$ , le diamètre de la buse  $D$  et la densité des particules  $\rho_p$ . Les simulations ont été faites pour des diamètres de particules de 20, 40, 60 et 80  $\mu\text{m}$ . Tous les paramètres, sauf celui que l'on fait varier, sont pris égaux à leur valeur standard.

Les simulations permettent de déterminer la distance d'arrêt  $R_a$  et le temps de trajectoire  $t_{tr}$ .  $u_{moy}$  désigne le rapport  $R_a/t_{tr}$ .  $Re_t$  désigne le reynolds terminal de chute de la particule,  $u_t$  sa vitesse terminale de chute,  $Ar$  son nombre d'Archimède.

1/ Influence de la viscosité  $\mu_g$  du gaz.

$\mu_g$ (Pa.s)	$d_p$ ( $\times 10^6$ m)	$R_a$ ( $\times 10^2$ m)	$t_{tr}$ (s)	$u_{moy}$ (m/s)	Re	St <sub>0</sub>	Ar	Ret	$u_t$ (m/s)	$\frac{u_{moy}}{u_t}$
5.10 <sup>-6</sup>	20	7,43	0,263	0,28	14400	74	9,4	0,52	0,11	2,5
	40	15,74	0,463	0,34	14400	296	75,2	3,34	0,35	0,97
	60	18,85	1,024	0,18	14400	667	253,8	7,97	0,55	0,3
	80	22,93	1,225	0,19	14400	1185	601,6	14,76	0,77	0,25
10.10 <sup>-6</sup>	20	7,45	0,232	0,32	7200	37	2,35	0,13	0,054	5,9
	40	10,17	0,397	0,26	7200	148	18,8	1,04	0,22	1,2
	60	15,90	0,723	0,22	7200	333	63,4	2,96	0,41	0,54
	80	18,32	0,872	0,20	7200	592	150,4	5,49	0,57	0,37
15.10 <sup>-6</sup>	20	8,11	0,206	0,39	4800	25	1,0	0,056	0,035	11,1
	40	7,85	0,339	0,23	4800	99	8,3	0,46	0,14	1,64
	60	14,80	0,510	0,29	4800	222	28,2	1,66	0,35	0,83
	80	16,06	0,885	0,18	4800	395	66,8	3,07	0,48	0,38
20.10 <sup>-6</sup>	20	8,98	0,186	0,48	3600	18,5	0,59	0,033	0,027	17,8
	40	7,20	0,305	0,24	3600	74	4,7	0,26	0,11	2,2
	60	11,56	0,381	0,30	3600	167	15,9	0,88	0,24	1,25
	80	16,17	0,785	0,20	3600	296	37,6	2,04	0,42	0,48
25.10 <sup>-6</sup>	20	9,76	0,171	0,57	2880	15	0,38	0,02	0,022	25,9
	40	7,05	0,284	0,25	2880	59	3	0,17	0,088	2,8
	60	10,22	0,409	0,25	2880	133	10,1	0,56	0,19	1,32
	80	15,77	0,698	0,23	2880	237	24	1,33	0,35	0,66
30.10 <sup>-6</sup>	20	10,56	0,160	0,66	2400	12	0,26	0,014	0,018	36,7
	40	7,40	0,271	0,27	2400	49	2,1	0,12	0,075	3,6
	60	9,0	0,371	0,24	2400	111	7	0,39	0,16	1,5
	80	14,12	0,384	0,37	2400	198	16,7	0,93	0,29	1,3

2/ Influence de la masse volumique  $\rho_g$  du gaz.

$\rho_g$ (kg/m <sup>3</sup> )	$d_p$ (x10 <sup>6</sup> m)	$R_a$ (x10 <sup>2</sup> m)	$t_{tr}$ (s)	$u_{moy}$ (m/s)	Re	Sto	Ar	Re <sub>t</sub>	$u_t$ (m/s)	$\frac{u_{moy}}{u_t}$
0,1	20	5,05	0,244	0,21	333	21	0,06	0,003	0,03	7
	40	9,54	0,372	0,26	333	82	0,48	0,027	0,12	2,2
	60	12,82	0,432	0,30	333	185	1,6	0,088	0,26	1,15
	80				333	329	3,9			
0,5	20	3,65	0,205	0,18	1667	21	0,3	0,017	0,03	6
	40	9,18	0,366	0,25	1667	82	2,4	0,13	0,12	2,1
	60	12,04	0,581	0,21	1667	185	8,2	0,45	0,27	0,8
	80	15,18	0,834	0,18	1667	329	19,4	1,08	0,49	0,37
1	20	8,55	0,195	0,44	3333	21	0,61	0,034	0,03	14,7
	40	7,33	0,322	0,23	3333	82	4,8	0,27	0,12	1,9
	60	14,6	0,426	0,34	3333	185	16,3	0,91	0,27	1,26
	80	15,98	0,822	0,19	3333	329	38,7	2,08	0,47	0,4
1,2	20	8,74	93	0,45	4000	21	0,73	0,041	0,03	15
	40	7,31	0,314	0,23	4000	82	5,8	0,32	0,12	1,9
	60	12,93	0,313	0,41	4000	185	19,6	1,09	0,27	1,52
	80	15,96	0,809	0,20	4000	329	46,5	2,37	0,44	0,45
1,5	20	8,92	0,189	0,47	5000	21	0,91	0,051	0,03	15,7
	40	7,37	0,301	0,24	5000	82	7,3	0,41	0,12	2
	60	12,45	0,282	0,44	5000	185	24,3	1,36	0,27	1,6
	80	15,87	0,794	0,20	5000	329	58,5	2,79	0,42	0,48
2	20	9,15	0,183	0,50	6667	21	1,2	0,067	0,03	16,7
	40	7,64	0,266	0,29	6667	82	9,7	0,54	0,12	2,4
	60	11,69	0,263	0,44	6667	185	32,7	1,84	0,28	1,6
	80	15,66	0,770	0,20	6667	329	77,4	3,41	0,38	0,60

3/ Influence de la vitesse du gaz en sortie de buse  $V_0$ .

$V_0$ (m/s)	$d_p$ ( $\times 10^6$ m)	$R_a$ ( $\times 10^2$ m)	$t_{tr}$ (s)	$u_{moy}$ (m/s)	Re	$St_0$	Ar	Ret	$u_t$ (m/s)	$\frac{u_{moy}}{u_t}$
30	20	10,78	0,273	0,39	6000	31	0,73	0,04	0,03	13
	40	9,06	0,416	0,22	6000	123	5,8	0,32	0,12	1,8
	60				6000	278	19,6	1,09	0,27	
	80	21,89	0,745	0,29	6000	494	46,5	2,37	0,44	0,66
40	20	12,80	0,358	0,36	8000	41	0,73	0,04	0,03	12
	40	10,79	0,510	0,21	8000	165	5,8	0,32	0,12	1,75
	60	15,36	0,819	0,19	8000	371	19,6	1,09	0,27	0,7
	80	24,75	0,774	0,32	8000	658	46,5	2,37	0,44	0,73
50	20	14,86	0,440	0,34	10000	51	0,73	0,04	0,03	11,3
	40	12,59	0,572	0,22	10000	206	5,8	0,32	0,12	1,8
	60	16,07	0,965	0,17	10000	463	19,6	1,09	0,27	0,63
	80	26,46	0,822	0,32	10000	823	46,5	2,37	0,44	0,73
60	20	17,02	0,511	0,33	12000	62	0,73	0,04	0,03	11
	40	15,21	0,467	0,33	12000	247	5,8	0,32	0,12	2,75
	60	16,81	1,093	0,15	12000	556	19,6	1,09	0,27	0,56
	80	27,55	0,873	0,32	12000	988	46,5	2,37	0,44	0,73

## 4/ Influence du diamètre de buse D

D (mm)	$d_p$ ( $\times 10^6$ m)	$R_a$ ( $\times 10^2$ m)	$t_{tr}$ (s)	$u_{moy}$ (m/s)	Re	St <sub>0</sub>	Ar	Re <sub>t</sub>	$u_t$ (m/s)	$\frac{u_{moy}}{u_t}$
1,5	20	6,58	0,191	0,34	2000	41	0,73	0,04	0,03	11,3
	40	5,74	0,279	0,21	2000	165	5,8	0,32	0,12	1,75
	60	9,09	0,566	0,16	2000	370	19,6	1,09	0,27	0,6
	80				2000	658	46,5	2,37	0,44	
4,5	20	10,96	0,234	0,47	6000	14	0,73	0,04	0,03	15,7
	40	8,82	0,192	0,46	6000	55	5,8	0,32	0,12	3,8
	60	13,81	0,305	0,45	6000	123	19,6	1,09	0,27	1,7
	80	20,40	0,516	0,39	6000	219	46,5	2,37	0,44	0,9
6	20	12,07	0,184	0,66	8000	10	0,73	0,04	0,03	22
	40	10,92	0,204	0,54	8000	41	5,8	0,32	0,12	4,5
	60	19,34	0,251	0,77	8000	92	19,6	1,09	0,27	2,85
	80	23,15	0,401	0,58	8000	165	46,5	2,37	0,44	1,3



5/ Influence de la masse volumique  $\rho_p$  des particules.

$\rho_p$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$d_p$ ( $\times 10^6$ m)	$R_a$ ( $\times 10^2$ m)	$t_{tr}$ (s)	$u_{moy}$ (m/s)	Re	St <sub>0</sub>	Ar	Re <sub>t</sub>	$u_t$ (m/s)	$\frac{u_{moy}}{u_t}$
1000	20	13,19	0,173	0,76	4000	8	0,29	0,016	0,012	63,3
	40	7,95	0,225	0,35	4000	32	2,3	0,128	0,048	7,3
	60	7,90	0,245	0,33	4000	74	7,8	0,43	0,1	3,3
	80	8,74	0,325	0,27	4000	132	18,6	1,03	0,19	1,4
1500	20	11,08	0,167	0,66	4000	12	0,43	0,024	0,018	36,7
	40	7,35	0,200	0,28	4000	48	3,5	0,19	0,07	4
	60	8,25	0,341	0,24	4000	111	11,7	0,65	0,16	1,5
	80	12,77	0,573	0,22	4000	198	27,9	1,55	0,29	0,76
2000	20	9,65	0,173	0,56	4000	16	0,58	0,032	0,024	23,3
	40	7,30	0,278	0,26	4000	64	4,65	0,26	0,097	2,7
	60	10,33	0,397	0,26	4000	148	15,7	0,87	0,22	1,2
	80	15,78	0,697	0,23	4000	264	37,2	2,02	0,38	0,6
3000	20	8,00	0,205	0,39	4000	24	0,87	0,048	0,036	10,8
	40	7,87	0,346	0,23	4000	96	6,97	0,39	0,15	1,5
	60	15,44	0,523	0,29	4000	222	23,5	1,31	0,33	0,88
	80	15,90	0,883	0,18	4000	396	55,8	2,7	0,51	0,35
4000	20	7,21	0,225	0,32	4000	32	11,6	0,064	0,048	6,7
	40	10,02	0,414	0,24	4000	128	9,3	0,52	0,2	1,2
	60	15,47	0,712	0,22	4000	296	31,4	1,79	0,44	0,5
	80	17,31	1,019	0,17	4000	528	74,4	3,32	0,62	0,27

## ANNEXE 5

### Mise en oeuvre du plan d'expérience relatif aux pertes de matière

#### Généralités

Cette annexe consiste à présenter la méthodologie des plans d'expériences:

- différences entre la méthode classique d'étude des paramètres et la méthode des plans d'expériences
- avantages de cette deuxième méthode
- mise en oeuvre d'un plan d'expérience
- application: étude des pertes
- validité et limites du plan

Problème posé: on cherche à étudier l'influence des 7 paramètres suivants sur les pertes de matière dans le jet diphasique:

- le diamètre  $d_p$  des particules
- la masse volumique  $\rho_p$  des particules
- la masse volumique  $\rho_g$  du gaz
- la vitesse  $V_0$  du gaz à la sortie de la buse
- le diamètre  $D$  de buse
- le diamètre  $d_{pl}$  de la plaque d'impact
- la distance  $H$  entre la buse et la plaque d'impact

Mathématiquement on peut écrire que le taux de pertes est une fonction de ces variables du procédé:

$$P = f(d_p, \rho_p, \rho_g, V_0, D, d_{pl}, H) \quad (A5.1)$$

Avant d'étudier cette fonction il faut choisir une stratégie de recherche appropriée. Un critère décisif est le nombre d'essais expérimentaux pour arriver à la solution voulue. Dans le cas de la méthode classique il faut fixer toutes les variables sauf une et mesurer la réponse (taux de pertes  $P$ ) en fonction de plusieurs valeurs de la variable non fixée. Si on décide de prendre seulement quatre points expérimentaux par paramètre étudié, il faudra réaliser  $4^7 = 16\,384$  manipulations. Ce chiffre représente un travail gigantesque.

Il faut donc réduire le nombre d'essais et pour cela il n'y a que deux possibilités: diminuer soit le nombre des paramètres opératoires soit le nombre de points expérimentaux. Si on supprime certains paramètres et si on réalise seulement deux ou trois points de mesure par paramètre il restera toujours quelques doutes au niveau de la précision et de la validité des résultats obtenus.

C'est pourquoi l'approche plan d'expériences pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur les pertes s'est avérée intéressante. La construction, le calcul et la réalisation du plan d'expériences sont tirés de la référence (Goupy,1988).

La méthode des plans d'expériences permet l'étude de nombreux paramètres opératoires avec un nombre d'essais minimal. La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier tous les facteurs à la fois à chaque expérience d'une façon programmée et raisonnée. On emploie le terme *facteur* au lieu de paramètre opératoire et variable. L'appellation *facteur* couvre aussi bien des variables continues (par exemple:  $V_0$ ,  $H$ ) que les variables discrètes (par exemple:  $d_{pl}$ ,  $\rho_g$ , ...).

La manière de faire varier tous les facteurs en même temps offre des nombreux avantages: une diminution forte du nombre d'essais permet d'étudier un plus grand nombre de facteurs, même ceux, qui semblent, à priori, ne jouer qu'un faible rôle. Cette recherche des facteurs influents est couplée avec la possibilité de détecter des interactions entre les facteurs étudiés. En fonction des résultats obtenus, présentés par un modèle multilinéaire, il sera alors facile de choisir de nouveaux points expérimentaux pour préciser tel ou tel aspect de l'étude.

### Construction du plan d'expériences

La forme la plus usuelle des plans d'expériences est un plan factoriel à deux *niveaux*. On fixe seulement deux valeurs pour chaque facteur étudié. Ces valeurs fixées seront dénommés *niveaux*.. On définit pour chaque facteur  $x_j$  choisi une variable centrée réduite  $X_j$  de la façon suivante:

$$X_i = \frac{x_i - \frac{X_{i\max} + X_{i\min}}{2}}{\frac{X_{i\max} - X_{i\min}}{2}} \quad (A5.2)$$

Pour les valeurs extrêmes du facteur  $x_j$ , la variable centrée réduite  $X_j$  prend la valeur -1 au niveau bas et la valeur +1 au niveau haut. Cela nous permettra de traiter tous les facteurs de la même manière, indépendamment des différentes unités et de la nature du facteur. L'ensemble des niveaux des différents facteurs couvre le *domaine expérimental*.

Un plan d'expériences consiste à effectuer des manipulations aux points extrêmes du domaine expérimental d'une façon programmée. Pour sept facteurs, les points expérimentaux seront aux  $2^7 = 128$  sommets d'un hypercube d'un espace à sept dimensions. Un tel plan, à deux niveaux pour chaque facteur, nécessite théoriquement  $2^7 = 128$  expériences. Les résultats de ce plan s'expriment sous la forme d'un modèle mathématique multilinéaire:

$$P = \mu + \sum_i E_i \cdot X_i + \sum_{ij, i \neq j} E_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + E_{1234567} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5 \cdot X_6 \cdot X_7 \quad (A5.3)$$

La *moyenne*  $\mu$  des réponses mesurées ainsi que les *effets*  $E_i, E_{ij}, \dots$  (=128 coefficients), peuvent être déterminés à l'aide de 128 expériences. Un *effet* caractérise l'influence d'un facteur sur la réponse. Par définition, la variation de la *réponse* (pertes P) due au changement d'un facteur  $x_j$  du niveau bas au niveau haut, est deux fois la valeur de l'effet  $E_j$  du modèle multilinéaire. Le calcul d'un effet sera explicité par la suite sur un exemple. Les effets sont représentés grâce à la notation de Box par des chiffres en gras (par exemple l'effet  $E_1$  est représenté par 1).

Afin de réduire encore le nombre d'essais, restant important, on a utilisé un *plan fractionnaire*  $2^{7-3}$ . Dans ce cas on construit le plan  $2^7$  à partir d'un plan  $2^4$  (à 4 facteurs). Il n'y aura que 16 expériences à réaliser. La *matrice des expériences* d'un plan complet  $2^4$  rassemblant tous les essais nécessaires est reproduite dans le tableau (A5.1). "13" dans le tableau signifie interaction entre les facteurs 1 et 3.

facteur $x_j$	$\mu$	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
essai n°																
1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
3	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1
5	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1
9	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
10	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1
11	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1
13	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1
14	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1
15	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tableau A5.1. Matrice des expériences pour un plan factoriel  $2^4$ . Les signes + correspondent au niveau haut du facteur considéré, le signe - au niveau bas.

Le plan complet  $2^4$  permet d'étudier quatre facteurs sur les colonnes 1, 2, 3 et 4. Si nous voulons étudier sept facteurs, nous conserverons les quatre premières colonnes de la matrice aux quatre premiers facteurs et nous choisirons une colonne d'une interaction, supposée négligeable, pour chaque facteur restant. Par définition, les interactions du troisième ordre (par exemple: 123, 134, ...) ou l'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables. De cette façon nous avons fractionné la matrice du plan  $2^7$  en huit plans  $2^{7-3}$  (plans de base  $2^4$ ). La matrice du plan  $2^4$  décrit le huitième de la matrice du plan  $2^7$  défini par les équations suivantes (en notation de Box):

facteur étudié	=	interaction associée	
<b>5</b>	=	<b>234</b>	(A5.4)
<b>6</b>	=	<b>134</b>	(A5.5)
<b>7</b>	=	<b>123</b>	(A5.6)

Le modèle obtenu avec cette méthode est composé seulement de 16 coefficients qui sont en fait la somme de coefficients du plan  $2^7$ . On dit que les effets sont *aliasés* et on les appelle *contraste*  $l_j$ . C'est-à-dire l'obtention d'un nombre d'essais minimal a entraîné une perte d'information et une interprétation plus complexe.

Afin d'expliquer le calcul des contrastes obtenu par le plan  $2^4$ , il faut introduire la notion du *générateur d'aliases*: Nous avons choisi un plan  $2^{7-3}$ . De façon générale un tel plan fractionnaire à deux niveaux est noté  $2^{k-p}$ .  $k$  correspond au nombre des facteurs étudiés,  $p$  au nombre de facteurs remplaçant une interaction. Lorsque l'on a un plan fractionnaire  $2^{k-p}$  il y a  $2^p - 1$  générateurs d'aliases:  $p$  indépendants et  $2^p - p - 1$  dépendants; Si l'on tient compte de la moyenne  $I$  (théorie des matrices,  $I$  = matrice unité), un plan fractionnaire  $2^{k-p}$  est défini par  $2^p$  termes: la moyenne elle-même et les  $2^p - 1$  générateurs d'aliases.

Afin de calculer ces générateurs d'aliases, il faut employer quelques conventions du calcul. Le calcul des générateurs d'aliases se fait à partir d'une algèbre de colonnes de signes qui vient de la théorie matricielle des plans d'expériences et permet de calculer les contrastes rapidement. En notation de Box, les conventions suivantes sont valables:

- une colonne de signes multipliée par elle-même donne une colonne de signes +:

$$I = I^2 = I^2 = \dots \tag{A5.7}$$

- une colonne de signes multipliée par la colonne de signes + ne change pas les signes de la colonne:

$$5 \times I = 5 \tag{A5.8}$$

- une colonne de signes multipliée par une autre colonne de signes donne la colonne de leurs interactions:

$$1 \times 3 = 13 \tag{A5.9}$$

On obtient les générateurs d'aliases indépendants par multiplication du deuxième membre des relations (A5.4), (A5.5) et (A5.6) par les facteurs supplémentaires:

$$\begin{aligned} 5 &= 234 \quad | \times 5 \\ 5 \times 5 &= 234 \times 5 \\ \text{générateur d'aliases du facteur 5:} \quad I &= 2345 \end{aligned} \tag{A5.10}$$

Les deux autres sont:  
(15)

$$\begin{aligned} I &= 1346 \\ I &= 1237 \end{aligned} \tag{A5.11}$$

Les générateurs dépendants se calculent à partir des générateurs indépendants en les multipliant 2 à 2 et 3 à 3:

-multiplication 2 à 2:

$$\begin{aligned} 2345 \times 1346 &= 123^2 4^2 56 \\ &= 1256 \times I^2 \\ &= 1256 \end{aligned} \tag{A5.12}$$

$$2345 \times 1237 = 1457 \tag{A5.13}$$

$$1346 \times 1237 = 2467 \tag{A5.14}$$

- multiplication 3 à 3:

$$2345 \times 1346 \times 1237 = 3567 \tag{A5.15}$$

Pour le plan  $2^{7-3}$  nous avons donc un ensemble de générateurs d'aliases comportant les huit termes suivants:

$$I = 1237 = 1256 = 1346 = 1457 = 2345 = 2467 = 3567 \quad (A5.16)$$

On appelle cet ensemble de générateurs d'aliases *Groupe des Générateurs d'Aliases (GGA)*. Le plan  $2^7$  contient 128 effets et interactions (coefficients du modèle (A5.3) ), le plan  $2^{7-3} = 2^4$  ne permettra de calculer que seize contrastes. Il y a donc huit termes dans chaque contraste, termes que nous allons retrouver grâce au GGA qui comprend lui-même huit termes avec la moyenne.

Le calcul des contrastes s'effectue par la règle suivante: on multiplie tous les termes du GGA par un effet (ou interaction) et l'on additionne les  $2^p$  termes pour obtenir le contraste.

Le calcul complet est représenté ici pour le contraste  $l_1$ :

$$\begin{aligned} Ix1 &= 1237x1 = 1256x1 = 1346x1 = 1457x1 = 2345x1 = 2467x1 = 3567x1 \\ 1 &= 237 = 256 = 346 = 457 = 12345 = 12467 = 13567 \end{aligned}$$

d'où le contraste  $l_1$ :

$$l_1 = 1 + 237 + 256 + 346 + 457 + 12345 + 12467 + 13567 \quad (A5.17)$$

et si l'on néglige les interactions d'ordre supérieur à deux:

$$l_1 = 1 + (\dots) \quad (A5.18)$$

Le calcul est le même pour les autres contrastes:

$$l_2 = 2 + (\dots) \quad (A5.19)$$

$$l_3 = 3 + (\dots) \quad (A5.20)$$

$$l_4 = 4 + (\dots) \quad (A5.21)$$

$$l_5 = 5 + (\dots) \quad (A5.22)$$

$$l_6 = 6 + (\dots) \quad (A5.23)$$

$$l_7 = 7 + (\dots) \quad (A5.24)$$

$$l_{12} = 12 + 37 + 56 + (\dots) \quad (A5.25)$$

$$l_{13} = 13 + 27 + 46 + (\dots) \quad (A5.26)$$

$$l_{14} = 14 + 36 + 57 + (\dots) \quad (A5.27)$$

$$l_{15} (=l_{1234}) = 15 + 26 + 47 + (\dots) \quad (A5.28)$$

$$l_{16} (=l_{34}) = 16 + 25 + 34 + (\dots) \quad (A5.29)$$

$$l_{17} (=l_{23}) = 17 + 23 + 45 + (\dots) \quad (A5.30)$$

$$l_{24} = 24 + 35 + 45 + (\dots) \quad (A5.31)$$

On peut remarquer que tous les effets principaux (1, 2, ... , 7) ne sont aliasés qu'aux interactions d'ordre trois ou plus élevées qui sont par définition négligeables. C'est-à-dire qu'on obtient les effets principaux purs. Par contre, les interactions d'ordre deux étant aliasées entre elles, si l'un des contrastes correspondant est fort, on ne saura pas quelle est l'interaction responsable de cette forte valeur. Il faut alors faire un plan complémentaire pour "découpler" ces interactions.

Un tel plan est dit de *résolution IV*. La *résolution* d'un plan est égale au nombre de composantes du plus court générateur d'aliases du GGA. On rappelle que dans notre cas le GGA est:

$$\mathbf{I} = 1237 = 1256 = 1346 = 1457 = 2345 = 2467 = 3567$$

Si nous avons choisi les générateurs d'aliases indépendants d'une autre manière, par exemple  $\mathbf{I} = 12345 = 1236 = 1247$ , nous aurions obtenu le groupe des générateurs d'aliases suivant:

$$\mathbf{I} = 12345 = 1236 = 1247 = 456 = 357 = 3467 = 12567 \quad (\text{A5.32})$$

par exemple, pour le contraste  $l_4$ :

$$4 = 1235 = 12346 = 127 = 56 = 3457 = 367 = 124567 \quad (\text{A5.33})$$

$$l_4 = 4 + 56 \quad +(\dots) \quad (\text{A5.34})$$

La résolution du plan, défini par ce GGA, est III. Les effets principaux sont aliasés à des interactions d'ordre deux non négligeables. L'interprétation est plus complexe et imprécise.

Après avoir calculé les contrastes, il faut établir le plan d'expériences, réaliser des essais et rassembler l'ensemble des résultats dans une matrice des effets.

### Réalisation du plan d'expériences

Dans un premier temps il faut fixer les niveaux pour chaque facteur choisi. Pour notre recherche les facteurs et leurs niveaux sont rapportés dans le tableau A5.2:



i	facteur xi	niveau bas	niveau haut
1	granulométrie des particules $d_{50}$	30 $\mu\text{m}$	70 $\mu\text{m}$
2	masse volumique des particules $\rho_p$	200 $\text{kg/m}^3$ (silice)	2500 $\text{kg/m}^3$ (verre)
3	diamètre de la buse D	1,5 mm	4,5 mm
4	distance buse - plaque H	7,5 mm	67,5 mm
5	masse volumique du gaz $\rho_g$	1,29 $\text{kg/m}^3$ (air)	6,04 $\text{kg/m}^3$ (SF <sub>6</sub> )
6	vitesse du gaz $V_0$	20 m/s	60 m/s
7	diamètre de la plaque d'impact $d_{pl}$	60 mm	180 mm

tableau A5.2: niveaux de facteur étudiés

Les intervalles de variation des différents facteurs ont été justifiés dans le chapitre I. Les expériences ont été effectuées avec la méthode expérimentale décrite dans le paragraphe I.3.1. Les résultats, aussi bien les pertes mesurées que les contrastes, sont représentés par le tableau A5.3

manipulation	1	2	3	4	5 = 234	6 = 134	7 = 123	12	13	14	23	24	34	124	1234	perles P [ $\mu$ ]
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	19,7
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	33,6
3	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	0,0
4	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	8,5
5	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	88,0
6	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	26,3
7	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	11,4
8	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	0,3
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	45,2
10	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	50,9
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	10,1
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0,2
13	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	52,0
14	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	49,2
15	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	13,4
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	43,8
	d 50	densité part	d buse	dist. buse/p	densité gaz	vitesse gaz	d plaque								moyenne	28,3
niveaux des facteurs étudiés	-1 d 50 = 30 $\mu$ m	-1 $\rho = 0,2$ kg/l	-1 d = 1,5 mm	-1 h = 7,5 mm	-1 $\rho_g(\rho = 1,29)$ g/l	-1 v = 20 m/s	-1 d = 60 mm									
	1 d 50 = 70 $\mu$ m	1 $\rho = 2,5$ kg/l	1 d = 4,5 mm	1 h = 67,5 mm	1 SF6, $\rho = 6,04$ g/l	1 v = 60 m/s	1 d = 180 mm									
matrice des expériences	* perles P															
	-19,7	-19,7	-19,7	-19,7	-19,7	-19,7	-19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	-19,7	19,7	
	33,6	-33,6	-33,6	-33,6	-33,6	33,6	33,6	-33,6	-33,6	-33,6	33,6	33,6	33,6	33,6	-33,6	
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	8,5	8,5	-8,5	-8,5	8,5	8,5	-8,5	8,5	-8,5	-8,5	-8,5	-8,5	-8,5	8,5	-8,5	
	-88,0	-88,0	88,0	-88,0	88,0	88,0	88,0	-88,0	-88,0	88,0	-88,0	88,0	-88,0	-88,0	-88,0	
	26,3	-26,3	26,3	-26,3	26,3	-26,3	-26,3	26,3	26,3	-26,3	-26,3	26,3	-26,3	26,3	26,3	
	-11,4	11,4	11,4	-11,4	-11,4	11,4	-11,4	-11,4	-11,4	11,4	11,4	-11,4	-11,4	11,4	11,4	
	0,3	0,3	0,3	-0,3	-0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	0,3	-0,3	
	-45,2	-45,2	-45,2	45,2	45,2	-45,2	-45,2	45,2	45,2	-45,2	45,2	-45,2	-45,2	45,2	-45,2	
	50,9	-50,9	-50,9	50,9	50,9	-50,9	-50,9	50,9	50,9	-50,9	50,9	-50,9	-50,9	50,9	50,9	
	-10,1	10,1	-10,1	10,1	-10,1	10,1	10,1	-10,1	10,1	-10,1	-10,1	10,1	-10,1	-10,1	10,1	
	0,2	0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,2	0,2	-0,2	
	-52,0	-52,0	52,0	-52,0	52,0	-52,0	-52,0	52,0	-52,0	-52,0	52,0	-52,0	-52,0	52,0	52,0	
	49,2	-49,2	49,2	-49,2	49,2	-49,2	-49,2	49,2	49,2	-49,2	-49,2	49,2	-49,2	49,2	-49,2	
	-13,4	13,4	13,4	-13,4	-13,4	13,4	-13,4	-13,4	-13,4	13,4	13,4	-13,4	-13,4	13,4	13,4	
	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8	
contrastes	11	12	13	14	15 = 1234	16 = 1134	17 = 1123	112	113	114	123	124	134	1124	11234	
calculés	-1,69	-17,33	7,26	4,81	6,23	7,04	6,55	3,03	-3,06	4,61	-1,00	1,10	-0,76	-1,73	-0,45	

Les contrastes sont obtenus par la relation:

$$l_i = \frac{1}{16} \sum_{j=1}^{16} X_{ij} \cdot P_j \quad (\text{A5.35})$$

Par exemple le contraste  $l_2$  s'obtient par la formule:

$$l_2 = \frac{1}{16} (-19,7 - 33,6 + 0,0 - 8,5 - 88,0 - 26,3 + 11,4 + 0,3 \\ - 45,2 - 50,9 + 10,1 + 0,2 - 52,0 - 49,2 + 13,4 + 43,8)$$

$$l_2 = -17,33$$

Afin de déterminer les contrastes significatifs il s'est avéré nécessaire d'effectuer quelques essais supplémentaires pour avoir une estimation de l'incertitude expérimentale supposée constante sur tout le domaine expérimental. Cette incertitude est en général déterminée au centre du domaine (variables réduites égales à 0) pour des raisons d'équilibre du plan d'expériences. Des mesures au centre du domaine sont difficiles à réaliser expérimentalement. C'est pourquoi le point expérimental a été choisi aussi près du centre du domaine que possible. Les mesures sont effectuées avec les conditions suivantes:

gaz:	CO <sub>2</sub>
diamètre de la buse:	D= 3.10 <sup>-3</sup> m
vitesse du gaz:	V <sub>0</sub> = 40 m/s
distance buse/plaque:	H = 37,5.10 <sup>-3</sup> m
particules:	tri citrate de sodium, $\rho_p = 1860 \text{ kg/m}^3$
granulométrie:	d <sub>50</sub> ≈ 50.10 <sup>6</sup> m
diamètre de plaque:	d <sub>pl</sub> = 120.10 <sup>-3</sup> m

Les résultats sont consignés dans le tableau A5.4:

essai	1	2	3	4	5	6	$\bar{y} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 P_i$
pertes P <sub>i</sub> [%]	7,6	8,9	7,6	8,1	6,4	7,2	7,63

**tableau A5.4:** étude de la reproductibilité

A partir de ces résultats on calcule l'écart-type  $\sigma$  défini par:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{y})^2} \quad (\text{A5.36})$$

$$\sigma = 0,841$$

On suppose que la répartition correspond à celle d'une courbe de Student, c'est-à-dire une répartition ressemblant à celle de Gauss mais plus aplatie et qui traduit le fait qu'il y a peu de mesures pour estimer l'écart-type. L'intervalle de confiance est défini comme suit:

$$\hat{l}_i - t_{\frac{\alpha}{2}, N-1} \cdot \sigma < l_i < \hat{l}_i + t_{\frac{\alpha}{2}, N-1} \cdot \sigma \quad (\text{A5.37})$$

La quantité N de mesures est égale à 6 et  $\alpha = 0,05$ ,  $N = 6$  on trouve dans les tables appropriées la valeur  $t_{0,025, 5}$  égale à 2,57. L'intervalle de confiance à 95 % est donc déterminé comme:

$$\hat{l}_i - 2,16 < l_i < \hat{l}_i + 2,16$$

Si le contraste est bien plus grand que l'incertitude la conclusion est aisée, le facteur étudié est influent. Dans le cas où le contraste est plus petit que l'incertitude expérimentale, la conclusion sera que le facteur est sans influence. Si le contraste et l'incertitude sont du même ordre la conclusion n'est pas évidente. Le facteur peut être sans influence ou légèrement influent.

contraste	11	12	13	14	15	16	17
valeurs	-1,69	-17,33	7,26	4,81	6,23	7,94	6,55

contraste	112	113	114	123	124	134	1124	11234
valeurs	3,93	-3,96	4,61	-1,00	1,10	-0,76	-1,73	-0,45

tableau A5.5: résultats du plan d'expériences, "pertes en maquette chaude"

On peut donc modéliser les pertes par le modèle suivant:

$$\begin{aligned}
 P = & 28,3 - 17,33 \cdot X_2 + 7,26 \cdot X_3 + 4,81 \cdot X_4 + 6,23 \cdot X_5 + 7,94 \cdot X_6 + 6,55 \cdot X_7 \\
 & + 3,93(X_1 \cdot X_2 + X_3 \cdot X_7 + X_5 \cdot X_6) - 3,96(X_1 \cdot X_3 + X_2 \cdot X_7 + X_4 \cdot X_6) \\
 & + 4,61(X_1 \cdot X_4 + X_3 \cdot X_6 + X_5 \cdot X_7)
 \end{aligned} \quad (\text{A5.38})$$

**Validation du modèle**

Théoriquement, si le modèle est valide, il est possible d'estimer les pertes en n'importe quel point du domaine expérimental. On a donc pris, au hasard, des points situés dans le domaine expérimental et on a comparé les valeurs des pertes mesurées aux points choisis à celle des pertes calculées par le modèle (A5.38). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A5.6:

poudre utilisée	d50 [x10 <sup>6</sup> m]	$\rho_p$ [kg/m <sup>3</sup> ]	D [x10 <sup>3</sup> m]	H [x10 <sup>3</sup> m]	$\rho_g$ [kg/m <sup>3</sup> ]	V <sub>0</sub> [m/s]	d <sub>pl</sub> [x10 <sup>3</sup> m]	P <sub>exp.</sub> [%]	P <sub>calc.</sub> [%]
PSS	70	900	4,5	10	1,29	40	80	16,6	17,0
PSS	70	900	3,0	37,5	1,29	20	60	4,4	19,8
PSS	70	900	3,0	37,5	1,29	40	100	10,7	26,1
tri-citrate de sodium	50	1850	3,0	37,5	1,98 (CO <sub>2</sub> )	40	120	7,6	16,2
verre	70	2500	3,0	37,5	1,29	60	120	13,3	12,7
verre	70	2500	3,0	37,5	1,29	20	60	4,0	6,7
verre	70	2500	3,0	37,5	1,29	40	120	6,7	8,7

**tableau A5.6:** expériences en quelques points du domaine, validation du modèle

On remarque que:

- dans le cas des billes de verre l'accord entre modèle et expérience est satisfaisant;
- pour le polystyrène sulfoné (PSS) et le tri-citrate de sodium le modèle prévoit des valeurs plus grandes que celles mesurées

Plusieurs explications peuvent être évoquées:

- 1) La masse volumique des particules semble être le facteur prépondérant pour les pertes et le modèle suppose une variation linéaire des pertes en fonction de ce facteur. Si l'évolution n'est pas linéaire, l'erreur introduite par la linéarisation risque de ne pas être négligeable.
- 2) La forme des particules est un facteur qui n'a pas été étudié. Il s'avère en effet difficile de relier la forme à un critère mathématique simple. Si le PSS et le verre sont sous forme de sphères, le tri-citrate de sodium (cristaux cubiques) se présente sous forme non sphérique

L'étude paramétrique de la densité et de la forme des particules a été traitée à part entière dans le chapitre I.

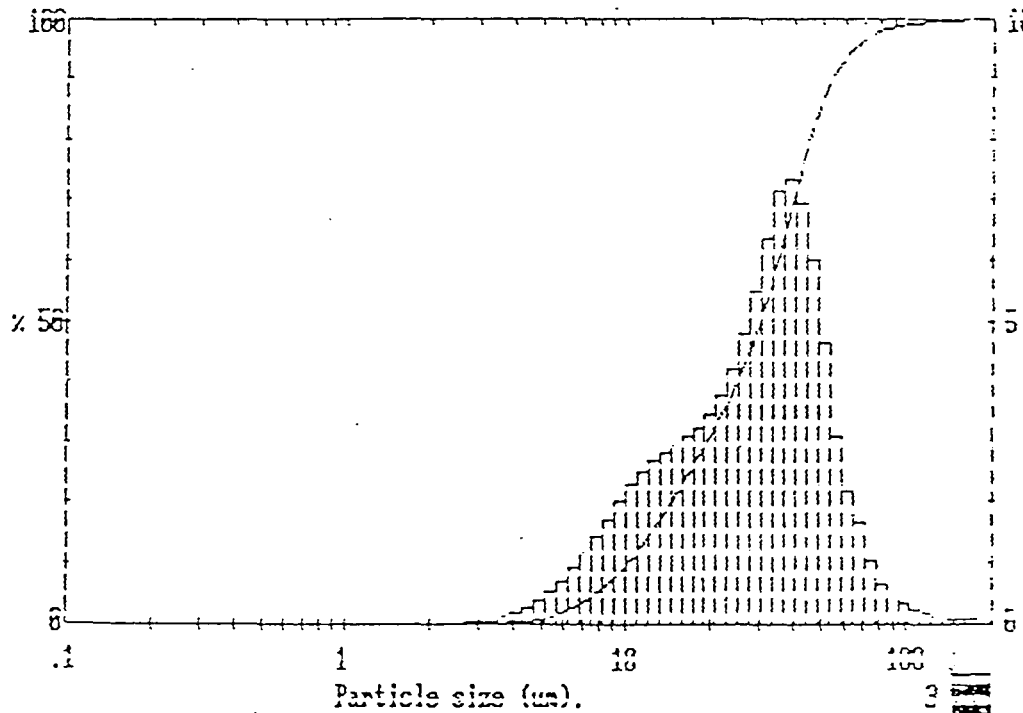
La conclusion que l'on pourrait apporter à la suite de cette étude est la suivante: le plan d'expériences est un outil intéressant à mettre en oeuvre quand l'étude paramétrique s'avère être irréalisable (nombre de facteurs trop important...). Il permet **qualitativement** de dire quels sont les paramètres influents pour le phénomène observé. Les informations quantitatives qu'il peut donner (modèle...) sont souvent à prendre avec circonspection, l'hypothèse modèle multilinéaire n'étant pas toujours le reflet de la réalité (cf. densité des particules). Il faudrait alors introduire des modèles plus complexes. Le plan d'expériences a permis dans le cas présent de préparer une étude paramétrique plus ciblée.

**ANNEXE 6**  
**Courbes granulométriques des poudres utilisées pour le plan d'expériences**

\* silice de  $d_{50}=30.10^{-6}$  m

3911 std 1#10122#

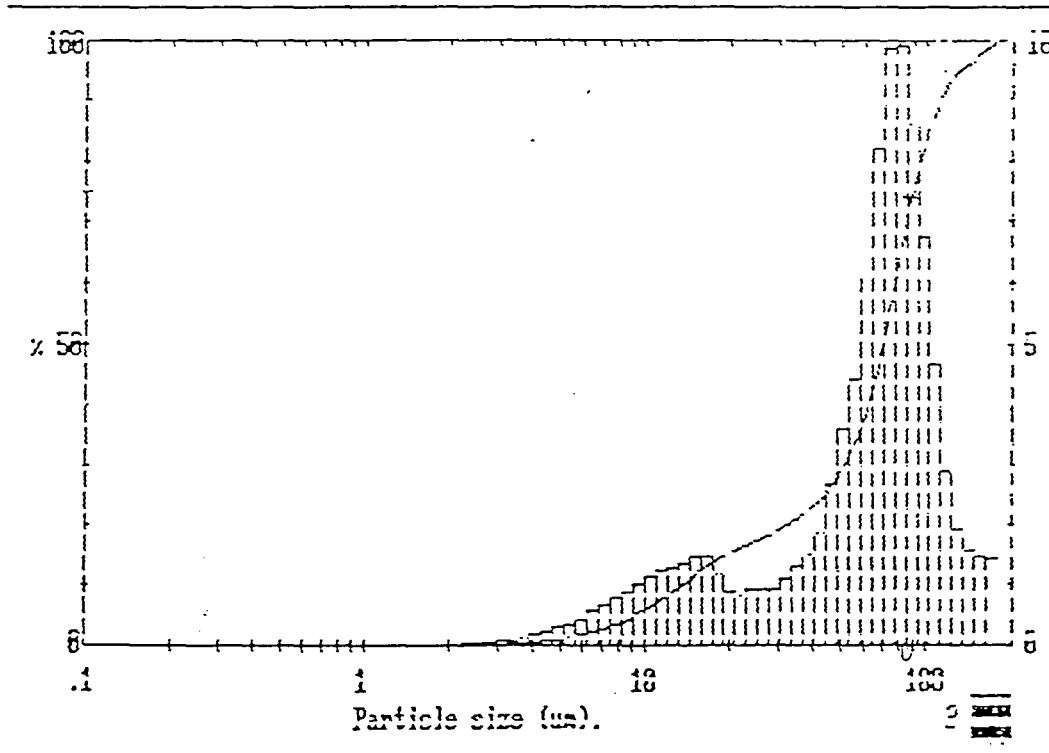
Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Scan		
				39.1	14.6	32.3	54.9	3.95	0.2	3.27	0.1	1.46		
				32.3	11.4	26.7	43.5	3.27	0.1	2.70	0.0	0(4.3)		
				25.7	8.7	22.0	34.8	2.70	0.0	2.23	0.0	31.840#		
				20.0	7.1	18.2	27.7	2.23	0.0	1.84	0.0			
180	0.2	149	99.8	18.2	6.3	15.1	21.3	1.84	0.0	1.52	0.0	0(3.2)		
149	0.3	123	99.6	15.1	5.8	12.4	15.6	1.52	0.0	1.25	0.0	20.670#		
123	0.4	102	99.1	12.4	5.1	10.3	10.5	1.25	0.0	1.04	0.0			
102	0.9	83.9	98.3	10.3	4.0	8.48	6.4	1.04	0.0	0.86	0.0	0(7.0.9)		
83.9	1.9	69.3	95.4	8.48	2.9	7.01	3.5	0.86	0.0	0.71	0.0	33.840#		
69.3	4.3	57.3	92.1	7.01	1.8	5.79	1.8	0.71	0.0	0.59	0.0			
57.3	8.8	47.3	83.3	5.79	1.0	4.79	0.8	0.59	0.0	0.48	0.0	0(7.0.1)		
47.3	13.8	39.1	69.5	4.79	0.5	3.95	0.3	0.48	0.0	0.20	0.0	10.080#		
Source = :Sample												Beam length = 2.4 mm	Model mod	0(7.0.5)
Focal length = 100 mm												Residual = 0.581 %		29.980#
Presentation = std												Obscuration = 0.2586	Volume Conc. = 0.0825	
												Volume distribution	So. S.H 0.1935 #470#	



\* silice de  $d_{50}=70.10^{-6}$  m

3911 stnd 12101222

Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Scan
				39.1	2.7	32.3	20.3	3.95	0.2	3.27	0.2	1.39
				32.3	2.0	25.7	18.3	3.27	0.1	2.70	0.1	014.31
				25.7	1.9	22.0	16.4	2.70	0.1	2.23	0.0	67.8808
				22.0	1.9	18.2	14.5	2.23	0.0	1.84	0.0	
180	3.0	149	97.0	18.2	3.0	15.1	11.5	1.84	0.0	1.52	0.0	013.22
149	3.7	123	93.3	15.1	2.8	12.4	8.7	1.52	0.0	1.25	0.0	29.2508
123	8.1	102	85.2	12.4	2.5	10.3	6.3	1.25	0.0	1.04	0.0	
102	15.3	83.9	68.9	10.3	2.0	8.48	4.2	1.04	0.0	0.86	0.0	019.0.91
83.9	20.1	69.3	48.7	8.48	1.6	7.01	2.7	0.86	0.0	0.71	0.0	111.2408
69.3	13.7	57.3	35.0	7.01	1.1	5.79	1.6	0.71	0.0	0.59	0.0	
57.3	7.7	47.3	27.3	5.79	0.7	4.79	0.9	0.59	0.0	0.48	0.0	019.0.11
47.3	4.2	39.1	23.0	4.79	0.4	3.95	0.5	0.48	0.0	0.20	0.0	13.6008
Source = :Sample				Beam length = 2.4 mm				Model inco				Div. 0.51
Focal length = 100 mm				Residual = 0.996 %				Obscuration = 0.1208				70.2208
Presentation = stnd				Volume distribution				Volume Conc. = 0.0590%				
								Sp. S.H 0.1168 #/dx.				





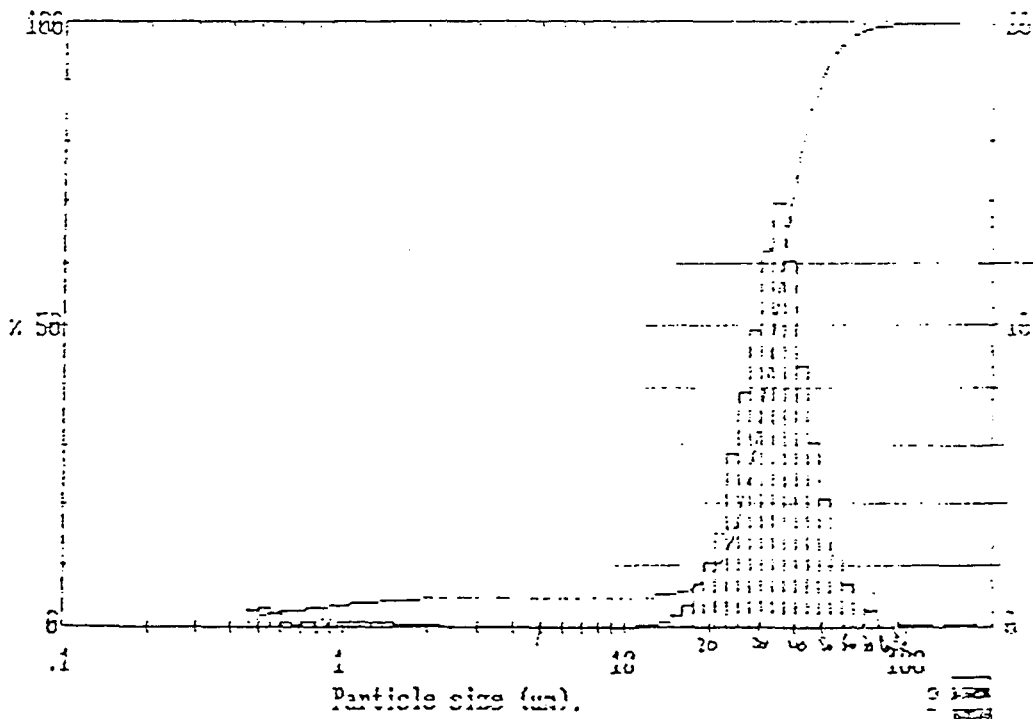
\* billes de verre de  $d_{50}=30.10^{-6}$  m

0911 etno 17101221

Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Mean
				39.1	27.5	32.3	43.5	3.95	0.0	3.27	4.9	0.23
				32.3	20.6	25.7	22.8	3.27	0.0	2.70	4.2	014.23
				25.7	11.7	22.0	11.1	2.70	0.1	2.23	4.2	04.4239
				22.0	4.2	18.2	2.9	2.23	0.1	1.84	4.2	
150	0.1	149	99.9	18.2	1.3	15.1	3.4	1.84	0.2	1.52	4.4	013.23
149	0.1	123	99.9	15.1	0.3	12.4	3.1	1.52	0.3	1.25	4.1	02.223
123	0.1	102	99.9	12.4	0.1	10.3	3.0	1.25	0.4	1.04	3.7	
102	0.3	83.9	99.9	10.3	0.0	8.48	4.9	1.04	0.5	0.86	3.2	017.01
83.9	1.0	59.3	99.9	8.48	0.0	7.31	4.9	0.86	0.4	0.71	2.8	01.1.13
59.3	2.7	37.3	99.9	7.31	0.0	5.79	4.9	0.71	0.4	0.59	2.4	
37.3	7.8	17.3	97.9	5.79	0.0	4.79	4.9	0.59	1.2	0.35	1.2	017.01
17.3	15.9	39.1	71.0	4.79	0.0	3.95	4.9	0.48	1.2	0.20	0.0	01.1303

Source =	:sancip	beam length =	2.4 m	Model 1705	
Focal length =	100 mm	Residual =	1.823 X	Volume Conc. =	0.00223
Presentation =	stand	Obscuration =	0.1149	SS.S.H	0.0513 47/31.
		Volume distribution			



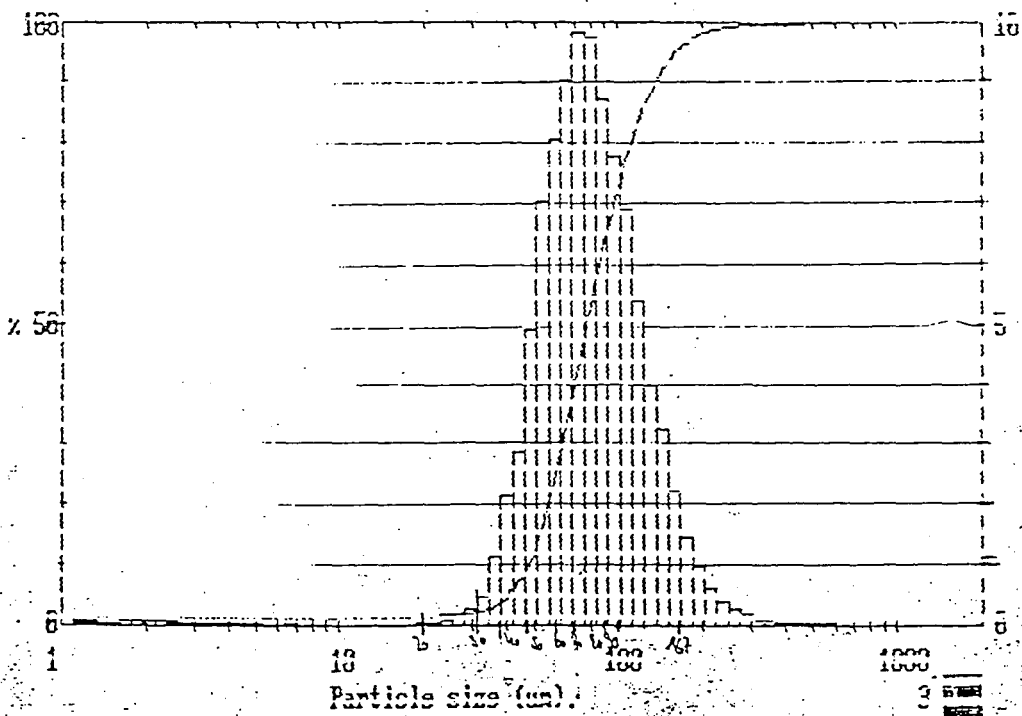
\* billes de verre de  $d_{50}=70.10^{-6}$  m

3911 stnd 1#10122a

Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Scan
				124	12.4	101	73.8	11.6	0.0	9.48	1.4	1.19
				101	16.6	83.3	57.2	9.48	0.0	7.78	1.4	D14.3J
				83.3	19.6	68.3	37.6	7.78	0.0	6.39	1.4	86.38UR
				68.3	17.1	56.1	20.5	6.39	0.0	5.29	1.3	
600	0.1	492	99.9	56.1	11.9	46.0	8.7	5.29	0.0	4.30	1.3	D13.2J
492	0.1	404	99.8	46.0	3.0	37.8	3.7	4.30	0.1	3.53	1.2	43.09UR
404	0.1	332	99.7	37.8	1.4	31.0	2.1	3.53	0.1	2.90	1.2	
332	0.3	272	99.5	31.0	0	25.5	1.6	2.90	0.1	2.38	1.0	D19.0.9J
272	0.7	224	98.8	25.5	0.1	20.9	1.5	2.38	0.2	1.95	0.9	130.82UR
224	1.6	183	97.2	20.9	0.0	17.1	1.5	1.95	0.2	1.60	0.7	
183	3.8	151	93.4	17.1	0.0	14.1	1.5	1.60	0.2	1.32	0.4	D19.0.1J
151	7.3	124	86.2	14.1	0.0	11.6	1.4	1.32	0.4	0.50	0.0	47.61UR

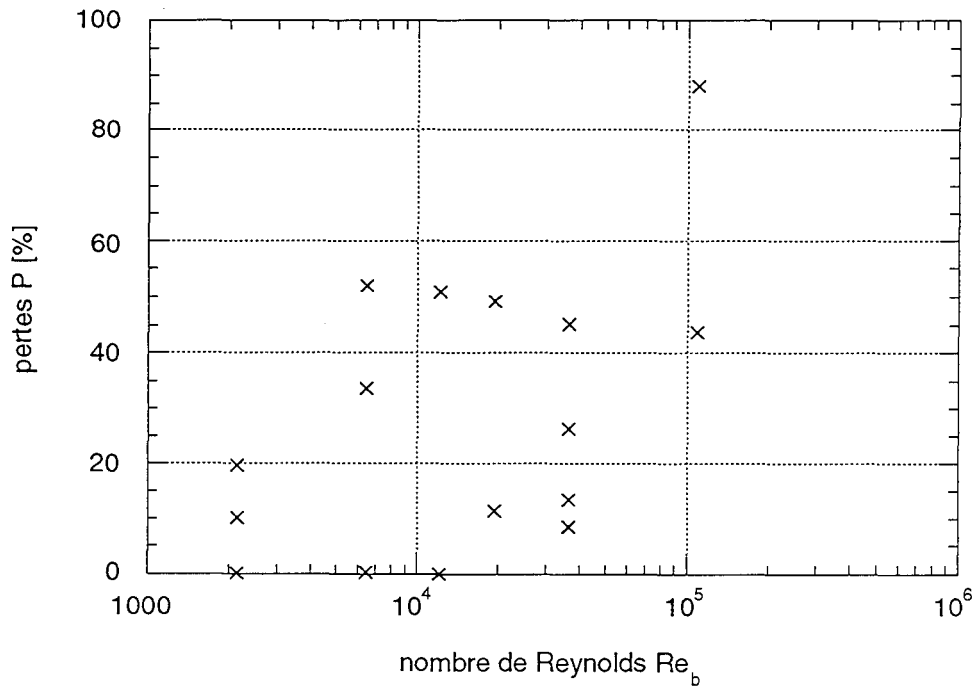
Source =	:Sample	Beam length =	2.4 mm	Model inod	
Focal length =	300 mm	Residual =	0.556 %	Volume Conc. =	0.0665%
Presentation =	stnd	Obscuratation =	0.1354	Std. S.H	0.0665 #2/DB.
		Volume distribution			



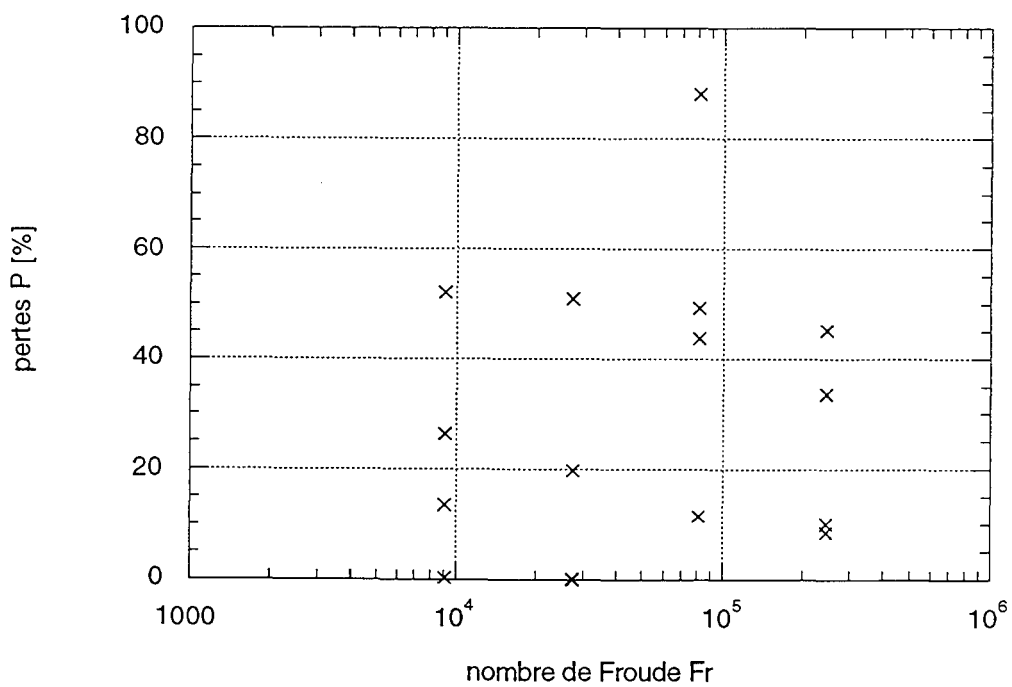
## ANNEXE 7

### Influence de nombres adimensionnels sur les pertes en maquette froide

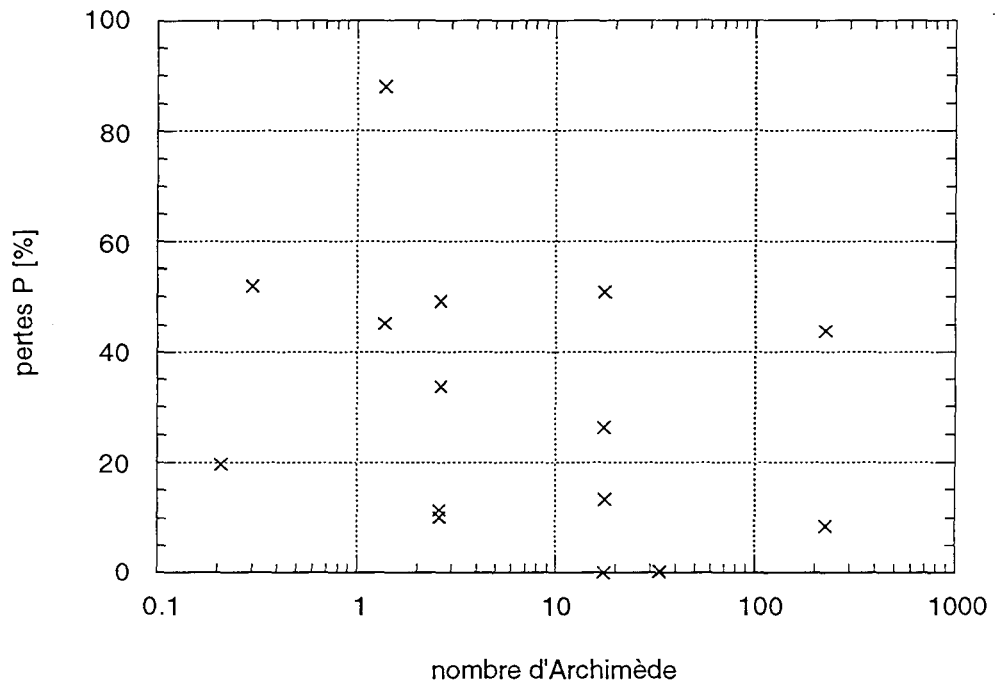
#### 1/ Influence du nombre de Reynolds sur les pertes



#### 2/ Influence du nombre de Froude sur les pertes



3/ Influence du nombre d'Archimède sur les pertes



## Nomenclature des annexes du chapitre I

C	constante
$C_D$	coefficient de traînée
D	diamètre de buse (m)
$d_p$	diamètre de particule (m)
$d_{pl}$	diamètre de la plaque d'impact (m)
$D_r$	diamètre du raccord entre la buse et le tube en verre (m)
$D_t$	diamètre intérieur du tube de verre (m)
e	coefficient de restitution
$E_i$	valeur vraie de l'effet du paramètre $x_i$
f, $f_0$	coefficients de frottement dynamique et statique
$f/2$	coefficient de frottement du gaz dans la buse
F	constante
<b>g</b>	accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ )
H	hauteur buse-paroi (m)
k	fonction de la variable $z r^2$
K	constante
$l_i$	contraste associé au facteur $x_i$
P	pertes (%)
r	rayon (repère) (m)
$r_a, r_b, r_c,$	
$r_d, r_e, r_f$	rayons définis sur la figure I.9
$R_a$	distance d'arrêt (m)
$r_i$	position initiale de la particule dans la buse (m)
$(r_c, s_c, t_c)$	coordonnées relatives au repère lié à l'abscisse du choc
$r_j$	rayon de la frontière extérieure de la zone de jet libre (m)
$r_{np}$	rayon maximal du noyau potentiel (m)
$r_0$	rayon correspondant à la fin de la couche limite en zone centrale
$r_1$	rayon correspondant à la jonction du jet d'impact et du jet pariétal (m)
t	temps (s)
$t_{tr}$	durée de la trajectoire (s)
<b>U</b>	vecteur vitesse de particule ( $m.s^{-1}$ )
<b><math>U_M</math></b>	vecteur vitesse de glissement de particule ( $m.s^{-1}$ )
<b><math>U_1</math></b>	vecteur vitesse de particule juste avant un choc ( $m.s^{-1}$ )
<b><math>U_2</math></b>	vecteur vitesse de particule juste après un choc ( $m.s^{-1}$ )
$u_{moy}$	vitesse moyenne d'une particule pendant sa trajectoire ( $m.s^{-1}$ )

$u_t$	vitesse terminale de chute ( $m.s^{-1}$ )
$\mathbf{V}$	vecteur vitesse de gaz ( $m.s^{-1}$ )
$V_0$	vitesse du gaz en sortie de buse ( $m.s^{-1}$ )
$V_r$	vitesse radiale gazeuse ( $m.s^{-1}$ )
$V_t$	vitesse moyenne dans le tube d'entrée ( $m.s^{-1}$ )
$w$	nombre fonction des vitesses linéaires et de rotation de particule avant choc
$(x, y, z)$	coordonnées dans le repère fixe lié à la plaque
$X_i$	variable réduite associée au paramètre $x_i$
$x_i$	paramètre du plan d'expériences
$x_{i,max}, x_{i,min}$	valeurs maximale et minimale du paramètre $x_i$
$z_0, z_1, z_2$	
$z_3, z_4$	cotes délimitant les différentes zones du jet gazeux (m)
$z_j$	cote correspondant à la limite extérieure du jet pariétal (m)

**symboles grecs**

$\alpha$	angle du jet(rad)
$\delta$	épaisseur de la couche limite turbulente (m)
$\delta_0$	épaisseur de la couche limite en zone centrale (m)
$\mu$	moyenne des réponses dans le plan d'expériences
$\mu_g$	viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
$\rho_g$	masse volumique de gaz ( $kg.m^{-3}$ )
$\rho_p$	masse volumique de particule ( $kg.m^{-3}$ )
$\Omega$	vecteur rotation de la particule ( $rad.s^{-1}$ )
$\Omega_1$	vecteur rotation de la particule juste avant un choc ( $rad.s^{-1}$ )
$\Omega_2$	vecteur rotation de la particule juste après un choc ( $rad.s^{-1}$ )

**nombres adimensionnels**

Archimède (Ar)	$\frac{\rho_g d_p^3 g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2}$
Froude (Fr)	$\frac{V_0^2}{gD}$
Reynolds (Re)	$\frac{\rho_g V_0 D}{\mu_g}$

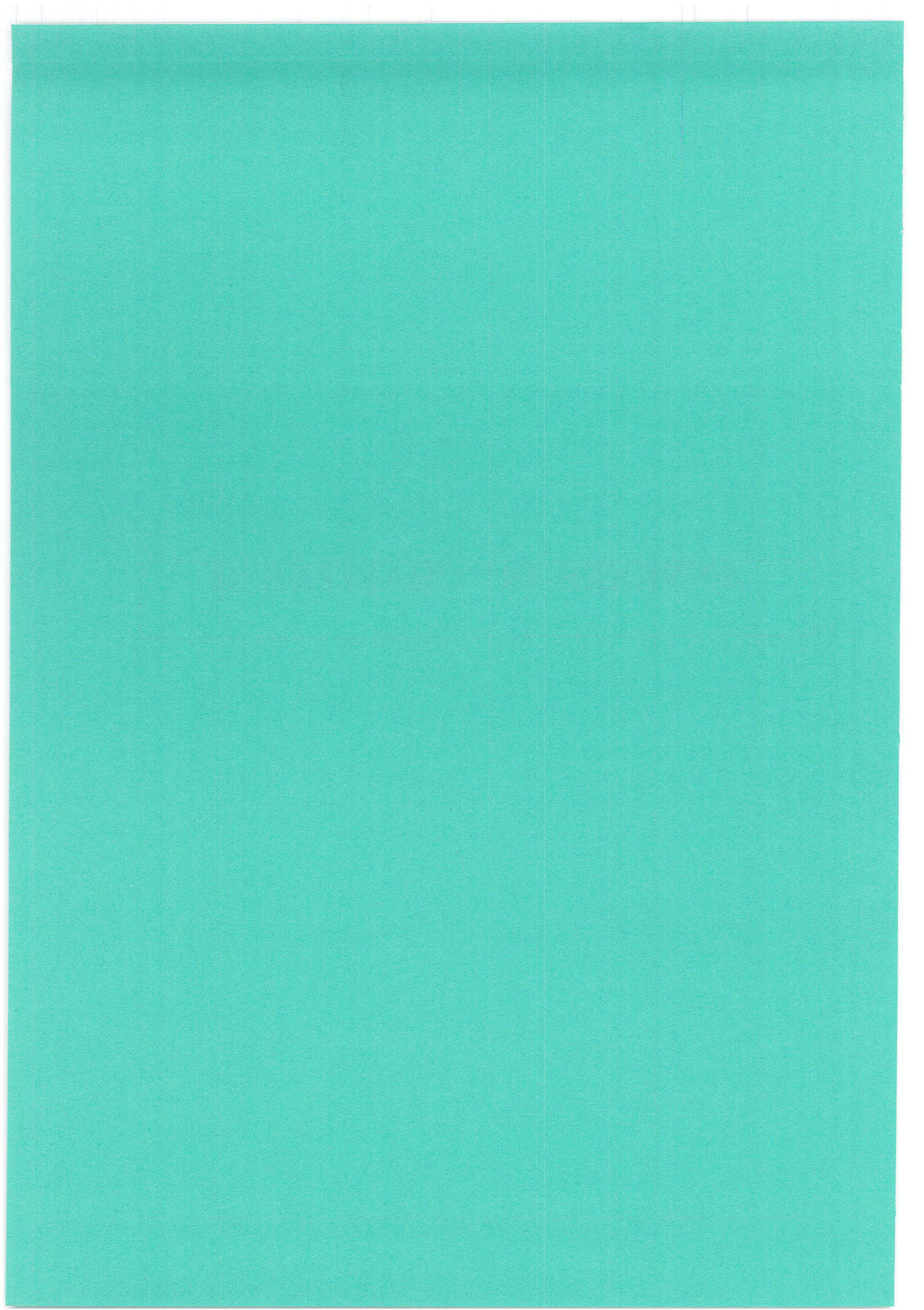
---

Reynolds terminal de chute ( $Re_t$ )	$\frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g}$
Stokes ( $St_0$ )	$\frac{\rho_p d_p^2 V_0}{18\mu_g D}$



## **ANNEXES DU CHAPITRE II**







## ANNEXE 1

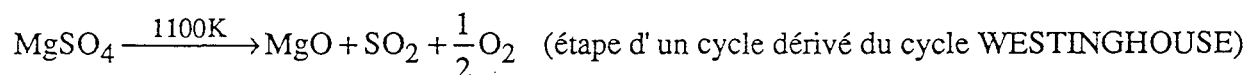
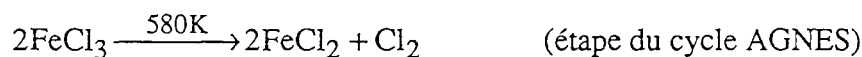
### Recherche de la réaction modèle

Cette annexe dresse une liste non exhaustive de réactions de décompositions thermiques de solides issue d'une recherche bibliographique. Les références bibliographiques relatives à cette annexe sont regroupées dans la bibliographie à la fin du chapitre II.

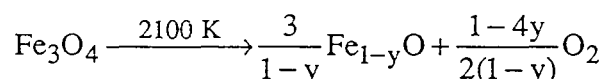
Quelques exemples de décomposition thermique peuvent être cités:

- pyrolyse de déchets urbains
- pyrolyse de polyesters, polyéthers et de polyurées
- décomposition thermique du perchlorate d'ammonium
- pyrolyse de différents types de biomasse et charbon.....

Les cycles thermochimiques sont des cycles qui ont pour but de dissocier, par un procédé solaire à haute température, de façon indirecte l'eau. Certaines étapes intermédiaires consistent en la décomposition thermique de sels (Lédé et Villermaux, 1983). Par exemple:

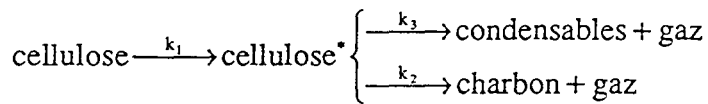


Kuhn et al. (1995) font état de la décomposition de l'oxyde de fer en poudre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Cette décomposition nécessite une température de réaction de l'ordre de 2100 K afin d'obtenir un taux de conversion de 50% pour un temps de réaction de 10 s dans un four au graphite. Les températures de décomposition mises en jeu dans ces cycles dépassent largement la gamme de températures que l'on s'est fixée.

Le bois contient différents composés (cellulose, lignine, ...) mais sa pyrolyse est souvent représentée par celle de la cellulose. D'après Bradbury et al. (1979):



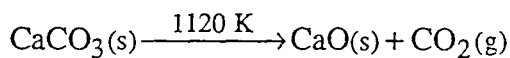
cellulose\* représente la cellulose activée, composé instable, dont on ne connaît pas les propriétés. On suppose que la cellulose passe par un état instable liquide ou plastique avant de se transformer en condensables ou en charbon et gaz. La littérature propose les constantes cinétiques suivantes :

$$\begin{array}{lll} k_{01} = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1} & k_{02} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} & k_{03} = 3,28 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ E_1 = 242,4 \text{ kJ/mol} & E_2 = 150,5 \text{ kJ/mol} & E_3 = 196,5 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

La réaction de formation de la cellulose activée s'effectue, d'après Lédé et al. (1987) à des températures proches de 739 K (modèle de fusion de la cellulose). Elle est du premier ordre par rapport à la cellulose. D'autre part, cette réaction appartient aux cinétiques rapides. Le problème réside dans la détermination de la fraction de cellulose ayant réagi et dans le fait que la cellulose se présente sous forme de bâtonnets. Des essais de projection de cellulose sur la plaque chaude n'ont pas permis de mettre en évidence la décomposition de la poudre (Hanotel, 1994).

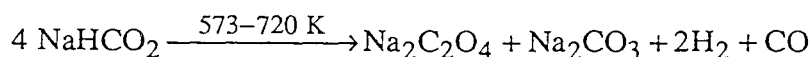
Les réactions de décomposition qui ont fait l'objet d'études plus approfondies sont les décompositions des carbonates des métaux alcalino-terreux, les décompositions des formiates des métaux alcalins et alcalino-terreux et la décomposition des oxalates.

En ce qui concerne la décomposition des carbonates des métaux alcalino-terreux en milieu atmosphérique, seules les valeurs cinétiques de la réaction de décomposition du carbonate de calcium ont été trouvées (Li, 1991):

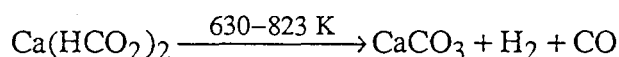


L'énergie d'activation se chiffre à 205,7 kJ.mol<sup>-1</sup> et le facteur préexponentiel à 8,41·10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> (Dollimore et al., 1992). La température de réaction reste toutefois trop élevée pour la mettre en œuvre dans le cas présent.

La décomposition des formiates est, elle aussi, du type requis: endothermique, produits solides et gazeux. Le problème est que la décomposition des métaux alcalins, par exemple celle de sodium

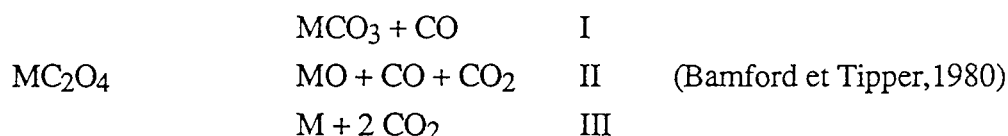


est accompagnée d'une fusion du formiate (Gmelin, 1961; Bamford et Tipper,1980). On obtient, de plus, un mélange de produits compliquant la détermination d'un taux de conversion. Ceci est aussi valable pour les formiates des métaux de transition où, dans la plupart des cas, on ne sait même pas exactement quels produits se forment. La décomposition des métaux alcalino-terreux est plus conforme au type de réaction cherché. Le formiate de calcium se décompose de la façon suivante (Gmelin,1961):



La décomposition du formiate de magnésium à 610-720 K (Bamford et Tipper,1980) donne l'oxyde correspondant. On n'a malheureusement pas trouvé de constantes cinétiques.

Les oxalates se décomposent endothermiquement de l'une des façons suivantes:



Le cas I est valable pour les métaux alcalins et quelques métaux alcalino-terreux. La littérature donne les informations suivantes (tableau A1.1):

métal	température de décomposition (K)	$E_a$ (kJ / mol)	$k_0$ ( $s^{-1}$ )	référence
lithium	811-826	223±13		[2]
sodium	673-823	133,8		[3]
	737-814			[2]
potassium	754-798			[2]
calcium	698-919	314±8		[2]
				[1]
strontium	697-774			[2]
	643-743			[1]
baryum	741-760			[2]
	663-743			[1]

**Tableau A1.1.** Données relatives à la décomposition des oxalates (réaction de type I). Les références sont les suivantes: [1]=(Bamford et Tipper.1980), [2]=(Dollimore et Griffiths,1970), [3]=(Gmelin,1961).

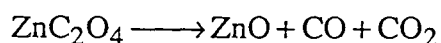
Le cas II s'applique aux autres métaux alcalino-terreux, au thorium et au cérium et à certains métaux de transition (tableau A1.2). Le fer se décompose aussi en métal (mélange de produits).

métal	température de décomposition (K)	$E_a$ (kJ/mol)	$k_0$ ( $s^{-1}$ )	référence
béryllium	593-623			[1]
magnésium	700-778			[2]
	677-745	297		[1]
thorium (IV)	592-663			[2]
cérium (III)	645-663			[2]
chrome (III)	595-622			[2]
	623-648			[1]
manganèse (II)	616-669			[2]
fer (II)	588-637			[2]
zinc	615-656			[2]
	620-646	201±8		[1]
	695 - 726	252,9	5,03·10 <sup>16</sup>	[4]

Tableau A1.2. Données relatives à la décomposition des oxalates (réaction type II). Référence [4]=(Dollimore et al., 1992). Les autres références sont les mêmes que celles employées dans le tableau II.4. Les données de la source [2] se réfèrent au milieu d'azote.

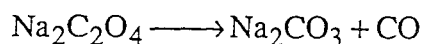
Le cobalt se décompose aussi suivant la réaction de type III. La température de sa décomposition est 628-644 K (Dollimore et Griffiths, 1970). Il existent d'autres oxalates, par exemple ceux d'aluminium, de nickel et de cadmium, mais on ne connaît pas les produits de leur décomposition.

L'oxalate de zinc est la seule substance pour laquelle on dispose de toutes les valeurs cinétiques:



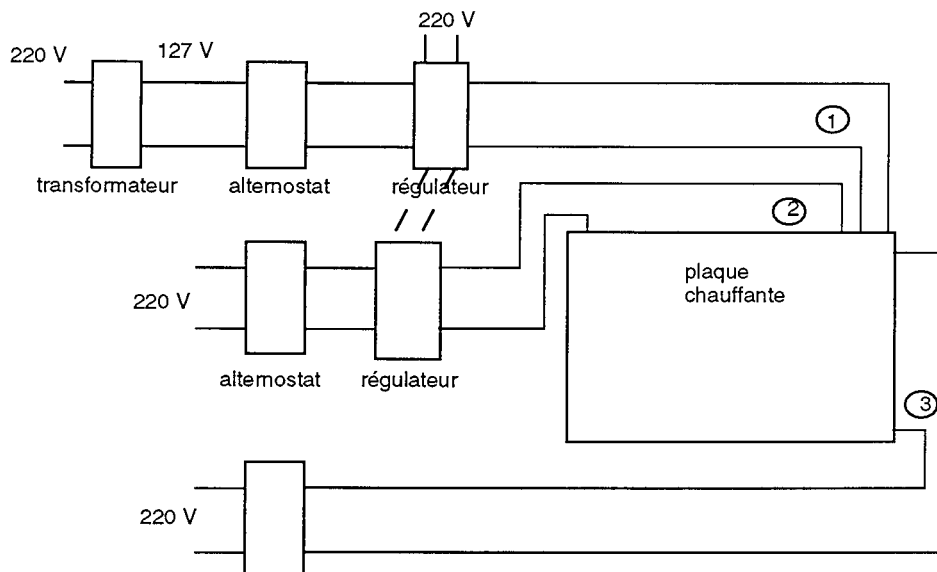
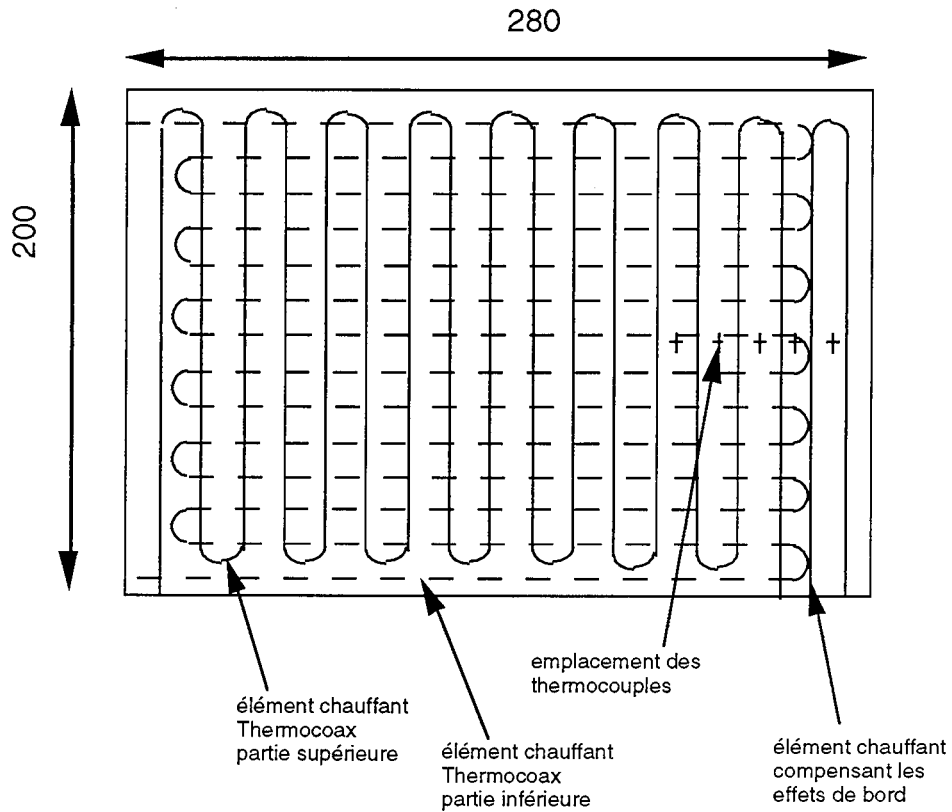
L'inconvénient majeur est que cette substance n'est pas disponible dans le commerce, il faudrait donc la produire.

En ce qui concerne la décomposition des oxalates des métaux alcalins, par exemple celle du sodium:



Faute d'avoir trouvé les facteurs préexponentiels, on ne connaît pas les temps caractéristiques de ces réactions. La détermination du taux de conversion pourrait être effectuée par dosage des ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  par  $\text{KMnO}_4$  en milieu sulfurique et par titration acide-base des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Contrairement à l'oxalate de zinc, les oxalates des métaux alcalins sont facilement disponibles dans le commerce.

**ANNEXE 2**  
**Schéma de la plaque chauffante et de son système d'alimentation électrique**

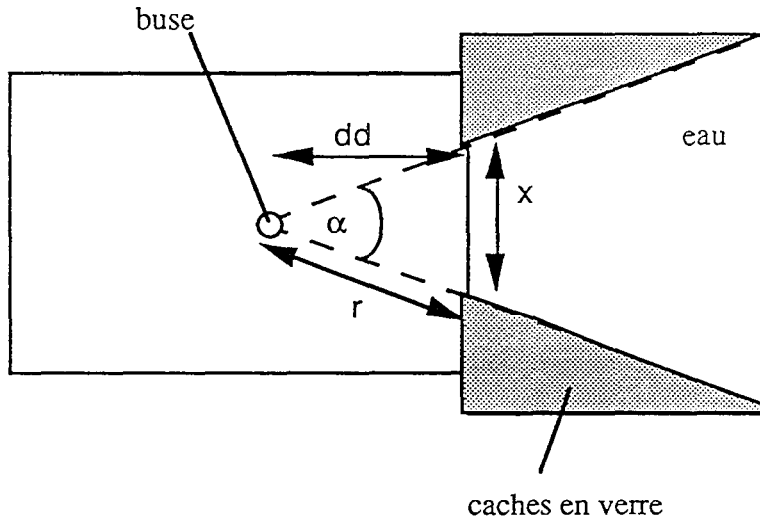


1: Thermocoax de bord                      2: Thermocoax principal partie supérieure  
 3: Thermocoax supplémentaire partie inférieure  
 Les deux régulateurs sont commandés par le même thermocouple

### ANNEXE 3

#### Angle de récupération $\alpha$

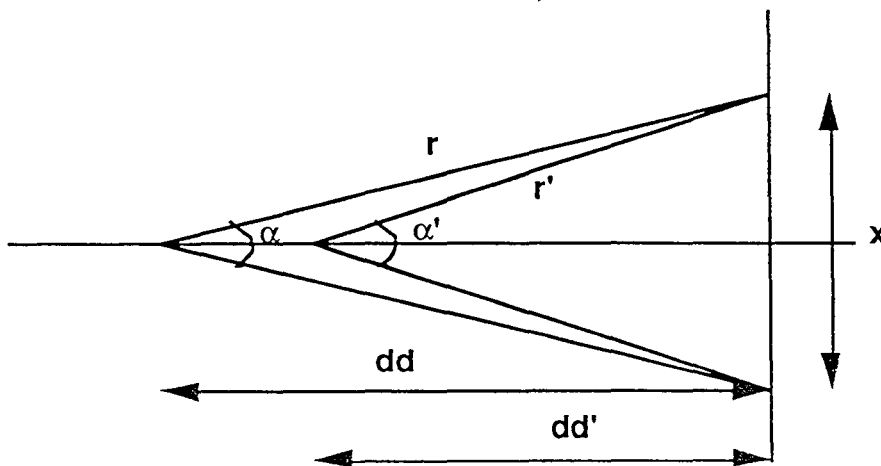
Calcul de  $\alpha$  et de  $\Delta\alpha$  en fonction de  $r$



La distance  $x$  est donnée par l'écartement entre les caches de verre. On connaît  $r$ , on calcule  $\alpha$  et  $dd$ . Pour placer la buse on mesure la distance  $dd$  à partir du bord de la plaque: c'est sur cette valeur de  $dd$  que va porter l'incertitude sur  $\alpha$ .

$$\alpha = 2 \text{Arc cos} \left( \frac{dd}{r} \right)$$

Supposons une erreur de lecture de  $10^{-3}$  m sur  $dd$ , la distance  $x$  restant la même.





$$\frac{x^2}{4} = r^2 - dd^2 = r'^2 - dd'^2$$

$$d' : r'^2 = r^2 + (dd'^2 - dd^2)$$

$$dd' = dd \pm 0,1 \quad (dd \text{ et } r \text{ en cm})$$

$$dd'^2 = dd^2 + 0,01 \pm 0,2dd$$

$$\Rightarrow r'^2 = r^2 + 0,01 \pm 0,2dd$$

Sachant que:  $\alpha' = 2 \text{Arccos}\left(\frac{dd'}{r'}\right)$

On obtient:  $\alpha' = 2 \text{Arccos}\left(\frac{\sqrt{dd^2 + 0,01 \pm 0,2dd}}{\sqrt{r^2 + 0,01 \pm 0,2dd}}\right)$

On définit:  $\Delta\alpha = \max(\alpha'_{dd=-0,1} - \alpha; \alpha'_{dd=0,1} - \alpha)$

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

r (m)	dd (x10 <sup>2</sup> m)	α (rad)	α' (dd=-0,1) (rad)	α' (dd=0,1) (rad)	Δα (rad)
0,02	1,67	1,17	1,22	1,11	0,06
0,03	2,47	1,21	1,25	1,18	0,04
0,04	3,57	0,93	0,96	0,91	0,025
0,05	4,39	1,00	1,02	0,98	0,02
0,06	5,50	0,82	0,84	0,81	0,014
0,07	6,74	0,55	0,56	0,54	0,01
0,08	7,53	0,69	0,70	0,68	0,009
0,09	8,58	0,61	0,62	0,61	0,008

## ANNEXE 4

### Comparaison des modes de titrage

On cherche à comparer les deux modes de titrages proposés par le titrateur Tacussel TT-Processeur-2: addition continue des réactifs ou addition incrémentielle.

La solution-étalon est constituée de:

0,2213 g de  $\text{NaHCO}_3$  et

0,0298 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Les valeurs théoriques des volumes d'équivalences et du taux de conversion sont déterminées par les relations:

$$\text{TA} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / ([\text{HCl}] M_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$$

$$\text{TAC} = [\text{HCl}]^{-1} (m_{\text{NaHCO}_3} / M_{\text{NaHCO}_3} + 2 m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / M_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$$

$$X_{\text{bac,calc}} = 2\text{TA} / \text{TAC}$$

$$= 1 / (m_{\text{NaHCO}_3} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 2 m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} M_{\text{NaHCO}_3} + 1)$$

$$= 0,176 .$$

Le mode continu avec une vitesse maximale de 6 ( repère de 0 à 9 ) donne un taux de conversion de

$$X_{\text{bac,mes}} = 0,186$$

et le mode incrémental avec un volume maximal de 0,25 ml par incrément un taux de

$$X_{\text{bac,mes}} = 0,189 .$$

Les valeurs du pH initial, de TA et de TAC sont presque identiques. Une vitesse maximale du titrage continu supérieure à 6 donne des X plus grands.

## ANNEXE 5

### Étalonnage du titrateur

L'étalonnage consiste à titrer des solutions-étalon contenant une masse déterminée de  $\text{NaHCO}_3$  et/ou de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et à comparer les volumes d'équivalence obtenus avec ceux obtenus par calcul. Les valeurs théoriques de TA et de TAC ( $\text{TAC}_{\text{calc}}$  et  $\text{TA}_{\text{calc}}$  respectivement) sont données dans le tableau A5.1.

solution de $\text{NaHCO}_3$	$\text{TAC}_{\text{calc}} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{[\text{HCl}] M_{\text{NaHCO}_3}}$ $\text{TA}_{\text{calc}} = 0$
solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{TAC}_{\text{calc}} = 0$ $\text{TA}_{\text{calc}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{[\text{HCl}] M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$
mélange $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{TAC}_{\text{calc}} = \frac{1}{[\text{HCl}]} \left( \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{NaHCO}_3}} + 2 \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right)$ $\text{TA}_{\text{calc}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{[\text{HCl}] M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$

Tableau A5.1. Valeur théorique des volumes d'équivalence TAC et TA.

Il est à noter que les TA et TAC déterminés pour ces solutions étalon sont du même ordre de grandeur que les volumes d'équivalence qui seront obtenus ultérieurement dans les campagnes de mesures du taux de conversion.

Tous les volumes dans cette annexe seront exprimés en ml.

1/ Solutions de NaHCO<sub>3</sub> seul

m NaHCO <sub>3</sub> (g)	TAC <sub>mes</sub> (ml)	[HCl] (mol/l)	TAC <sub>calc</sub> (ml)	$\Delta TAC/TAC_{calc}$
0.0243	11.41	0.0267	10.83	0.053
0.0118	5.69	0.0267	5.26	0.081
0.0134	6.47	0.0267	5.97	0.083
0.0081	3.90	0.0267	3.61	0.080
0.0045	2.19	0.0267	2.01	0.091
0.0144	6.82	0.0263	6.52	0.047
0.0296	13.70	0.0263	13.40	0.023
0.0031	1.06	0.0258	1.43	0.26
0.0055	2.49	0.0258	2.54	0.019
0.0141	6.59	0.0258	6.50	0.013
0.026	11.82	0.0258	11.98	0.014
0.0362	16.74	0.0258	16.68	0.004
0.0077	3.04	0.0258	3.49	0.127

Dans ce tableau: TAC<sub>mes</sub>= TAC mesuré et TAC<sub>calc</sub>=TAC théorique obtenu à partir des relations du tableau II.8. Visualisation des erreurs (figure A5.2)

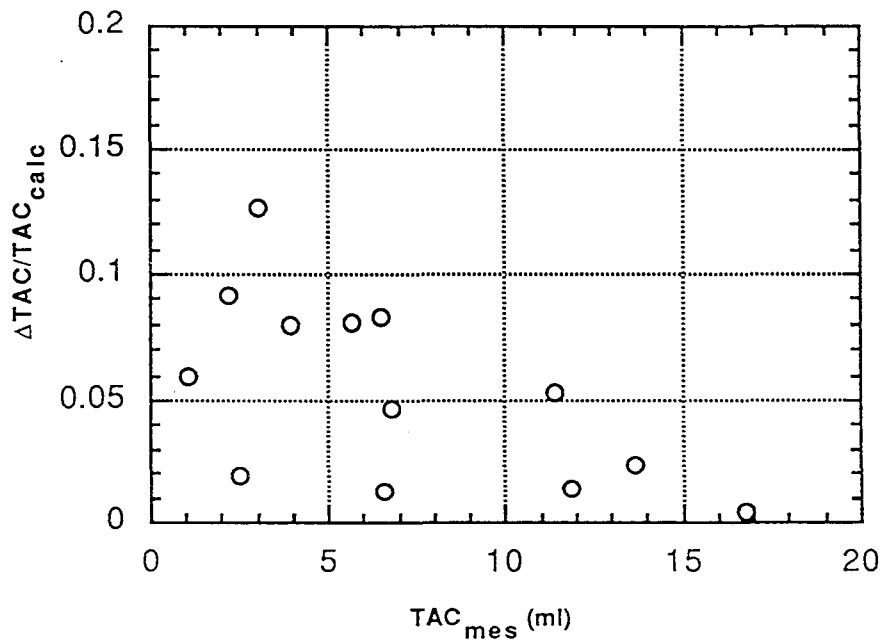


Figure A5.2.  $\Delta TAC/TAC_{calc}$  en fonction de TAC<sub>mes</sub> pour une solution de NaHCO<sub>3</sub>.

On constate que:

- pour TAC < 5 ml l'erreur définie par:  $\frac{|TAC_{calc} - TAC_{mes}|}{TAC_{calc}}$  est de l'ordre de 10%

- pour des TAC compris entre 5 et 10 ml cette erreur est inférieure à 5%

On a observé que la courbe titrimétrique pouvait présenter dans certaines conditions (grande masse de NaHCO<sub>3</sub>) une inflexion qui serait normalement attribuable au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et ceci même quand il n'y pas de carbonate (taux de conversion fictif). Ce taux mesuré est selon toute vraisemblance dû à un artefact de l'appareil et non pas à la présence de carbonate dans la solution dosée.

On aura donc intérêt à travailler avec solutions pour lesquelles le TAC est supérieur à 5 ml.

## 2/ Solutions de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seul

m Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	TA mes (ml)	[HCl] (mol/l)	TA calc (ml)	ΔTA/TA <sub>calc</sub>
0.003	0.96	0.0267	1.06	0.094
0.0023	0.80	0.0267	0.81	0.022
0.0059	1.94	0.0267	2.08	0.069
0.0041	1.41	0.0267	1.45	0.027
0.004	1.34	0.0263	1.43	0.065
0.008	2.72	0.0263	2.87	0.054
0.0132	4.35	0.0263	4.73	0.081
0.001	0.34	0.0267	0.35	0.038
0.0014	0.42	0.0267	0.49	0.151
0.0011	0.29	0.0267	0.39	0.254
0.0085	3.70	0.0264	3.03	0.221
0.0067	2.42	0.0264	2.39	0.013
0.0048	1.71	0.0264	1.71	0
0.0032	1.11	0.0264	1.14	0.026
0.0019	0.64	0.0264	0.68	0.059
0.0009	0.39	0.0264	0.32	0.218
0.0008	0.24	0.0267	0.28	0.151

Dans ce tableau: TA<sub>mes</sub>= TA mesuré et TA<sub>calc</sub>=TA théorique obtenu à partir des relations du tableau II.8. Visualisation des erreurs (figure A5.3)

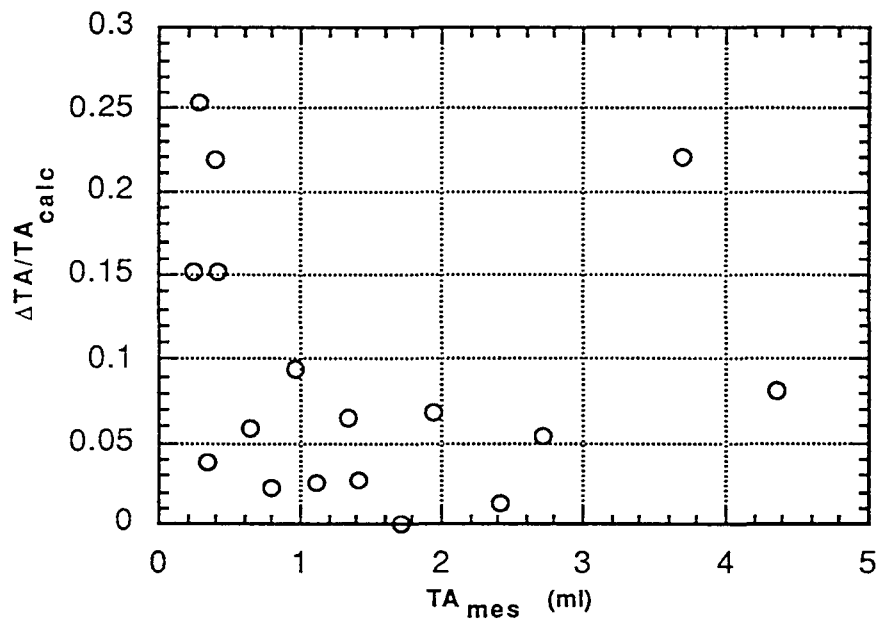


Figure A5.3.  $\Delta TA/TA_{\text{calc}}$  en fonction de  $TA_{\text{mes}}$  pour une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Dans le cas d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

- pour  $TA < 0,4$  ml l'erreur définie par:  $\frac{|TA_{\text{calc}} - TA_{\text{mes}}|}{TA_{\text{calc}}}$  est supérieure à 20%

- pour des TA compris entre 0,4 et 3 ml cette erreur est de l'ordre de 5%

On aura intérêt à travailler avec une masse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  correspondant à un TA supérieur à 0,5 ml, valeur semblant correspondre à la limite de détection de l'appareil.

3/ Solutions contenant  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

m $\text{NaHCO}_3$ (g)	m $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)	TAC <sub>mes</sub> (ml)	TA <sub>mes</sub> (ml)	[HCl] (mol/l)	TAC <sub>calc</sub> (ml)	TA <sub>calc</sub> (ml)	X <sub>bac</sub> calc	X <sub>bac</sub> mes
0.0112	0.0051	8.75	1.63	0.0267	8.60	2.27	0.53	0.37
0.0223	0.0019	12.14	0.75	0.0267	11.29	0.85	0.15	0.12
0.0113	0.0045	8.67	1.53	0.0267	8.22	2.01	0.49	0.35
0.0102	0.0042	7.85	1.38	0.0267	7.52	1.87	0.50	0.35
0.0093	0.0033	6.68	1.01	0.0263	6.58	1.49	0.45	0.30
0.0691	0.0025	34.68	1.06	0.0267	32.58	1.11	0.07	0.06
0.0535	0.0019	26.62	0.70	0.0267	25.20	0.85	0.06	0.05
0.0688	0.0021	34.37	0.93	0.0267	32.16	0.94	0.06	0.05
0.0234	0.0051	14.76	1.88	0.0263	14.25	2.31	0.32	0.25
0.030	0.0050	17.76	1.89	0.0261	17.24	1.81	0.21	0.21
0.025	0.005	15.62	1.81	0.0261	14.98	1.80	0.24	0.23
0.025	0.003	13.96	1.09	0.0261	13.55	1.08	0.16	0.16
0.020	0.005	13.25	1.83	0.0261	12.72	1.81	0.28	0.28
0.020	0.0034	11.92	1.13	0.0261	11.56	1.23	0.21	0.19
0.015	0.005	11.09	1.88	0.0261	10.44	1.81	0.35	0.34
0.015	0.003	9.18	1.08	0.0261	9.0	1.08	0.24	0.25
0.015	0.001	7.92	0.40	0.0261	7.19	0.36	0.1	0.10
0.010	0.005	8.68	1.89	0.0261	8.16	1.81	0.44	0.44
0.010	0.001	5.50	0.35	0.0261	5.27	0.36	0.14	0.13
0.005	0.005	6.21	1.73	0.0261	5.89	1.81	0.61	0.56
0.005	0.001	3.12	0.25	0.0261	3.0	0.36	0.24	0.16
0.0248	0.0041	15.01	1.69	0.0263	14.17	1.86	0.26	0.22

Dans ce tableau:  $\text{TAC}_{\text{mes}}$ = TAC mesuré et  $\text{TAC}_{\text{calc}}$ =TAC théorique obtenu à partir des relations du tableau A5.1. Visualisation des erreurs (figure A5.4)

$\text{TA}_{\text{mes}}$ = TA mesuré et  $\text{TA}_{\text{calc}}$ =TA théorique obtenu à partir des relations du tableau II.1. Visualisation des erreurs (figure A5.5)

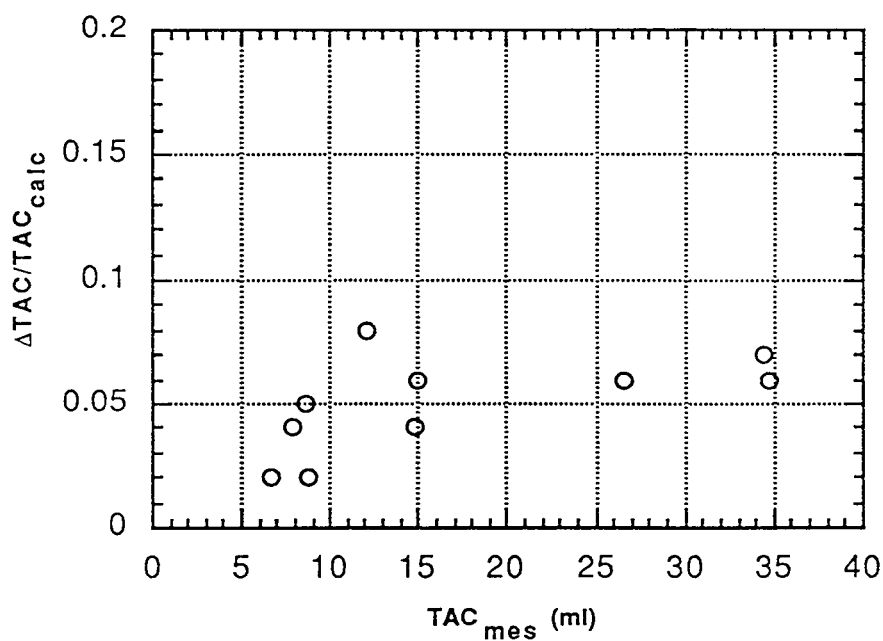


Figure A5.4.  $\Delta TAC/TAC_{calc}$  en fonction de  $TAC_{mes}$  pour une solution de  $Na_2CO_3/NaHCO_3$

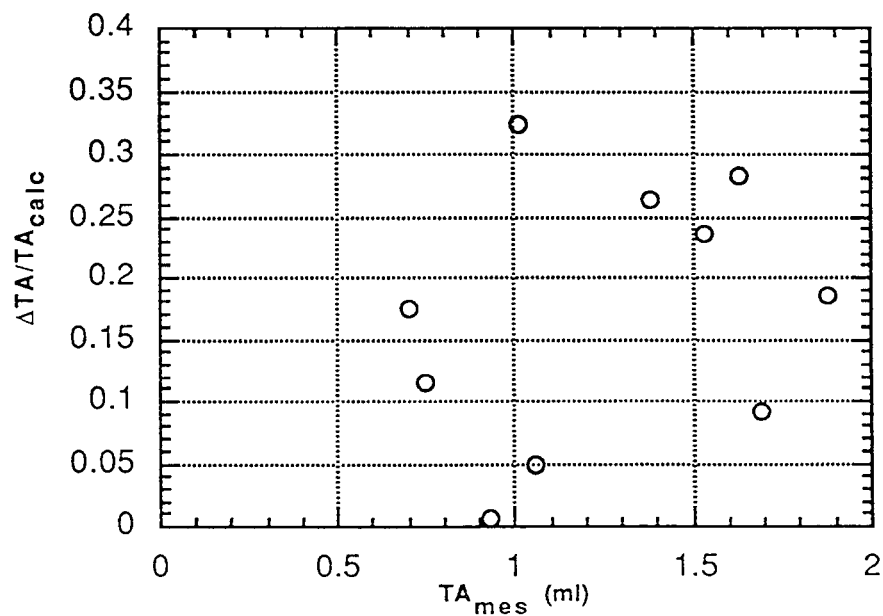


Figure A5.5.  $\Delta TA/TA_{calc}$  en fonction de  $TA_{mes}$  pour une solution de  $Na_2CO_3/NaHCO_3$



Dans le cas du mélange des deux ions on utilise comme critère de comparaison le taux de conversion "local"  $X_{bac}$  égal à  $2TA/TAC$ . Sur la figure A5.6  $X_{bac,mes}$  a été représenté en fonction de  $X_{bac,calc}$ .

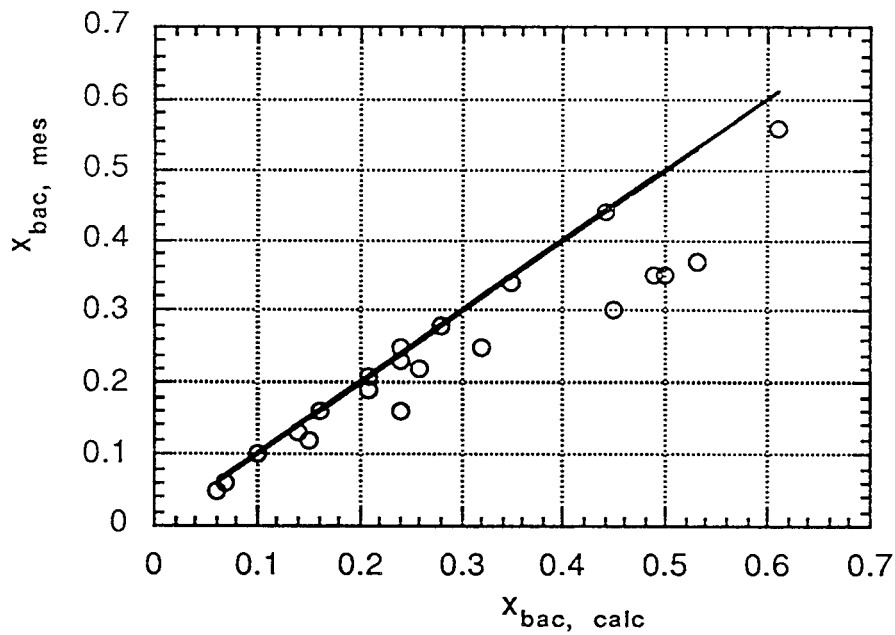
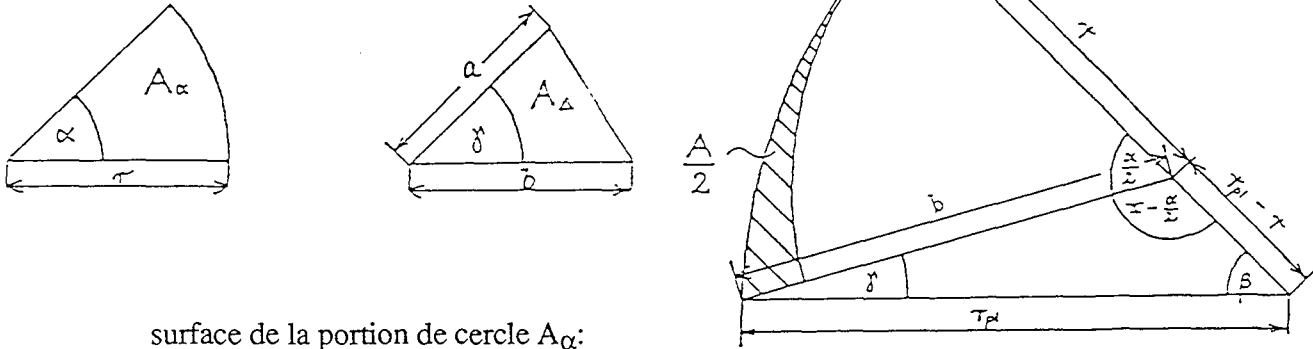


Figure A5.6. Tracé de  $X_{bac,mes}$  en fonction de  $X_{bac,calc}$

On en conclut que pour des  $X_{bac}$  inférieurs à 0,3 la méthode de dosage est tout à fait fiable. Pour des conversions plus grandes des écarts apparaissent. Ceux-ci peuvent être dus à des TAC plus faibles impliquant une augmentation de l'erreur relative au TAC. Dans toutes les expériences qui vont suivre  $X_{bac}$  restera inférieur à 25%.

**ANNEXE 6**  
**Calcul des écarts de surface**

annexe relative au § II.3.5



surface de la portion de cercle  $A_\alpha$ :

$$A_\alpha = \frac{r^2 \cdot \alpha}{2}$$

surface du triangle  $A_\Delta$ :

$$A_\Delta = 1/2 \ a \ b \ \sin \gamma \quad \text{soit encore} \quad A_D = 1/2 \ r_{pl} \ (r_{pl} - r) \ \sin \beta$$

relations trigonométriques

$$\frac{\sin \gamma}{(r_{pl} - r)} = \frac{\sin(\pi - \alpha / 2)}{r_{pl}} \quad \text{et} \quad \gamma = \alpha / 2 - \beta$$

On obtient:

$$\beta = \alpha / 2 - \sin^{-1} \{ (1 - r / r_{pl}) \sin (\pi - \alpha / 2) \}$$

d'où la valeur de A:

$$A = 2 \ A_\beta - A_\alpha - r_{pl} \ (r_{pl} - r) \ \sin \beta$$

$$A = r_{pl}^2 \ \beta - r^2 \alpha / 2 - r_{pl} \ (r_{pl} - r) \ \sin \beta$$

L'écart de surface est défini par:  $A / (A + A_\alpha)$

$r$ ( $\times 10^{-2}$ m)	$r_{pl}$ ( $\times 10^{-2}$ m)	$a$ (rad)	$\beta$ (rad)	$A$ ( $\text{cm}^2$ )	$A / (A + A_\alpha)$
4	5	$\pi / 3$	0,423	0,154	0,018
7	12	$\pi / 4$	0,233	0,419	0,021
8	12	$\pi / 4$	0,265	0,435	0,017
9	12	$\pi / 3$	0,398	0,978	0,023
10	12	$\pi / 3$	0,440	0,798	0,015

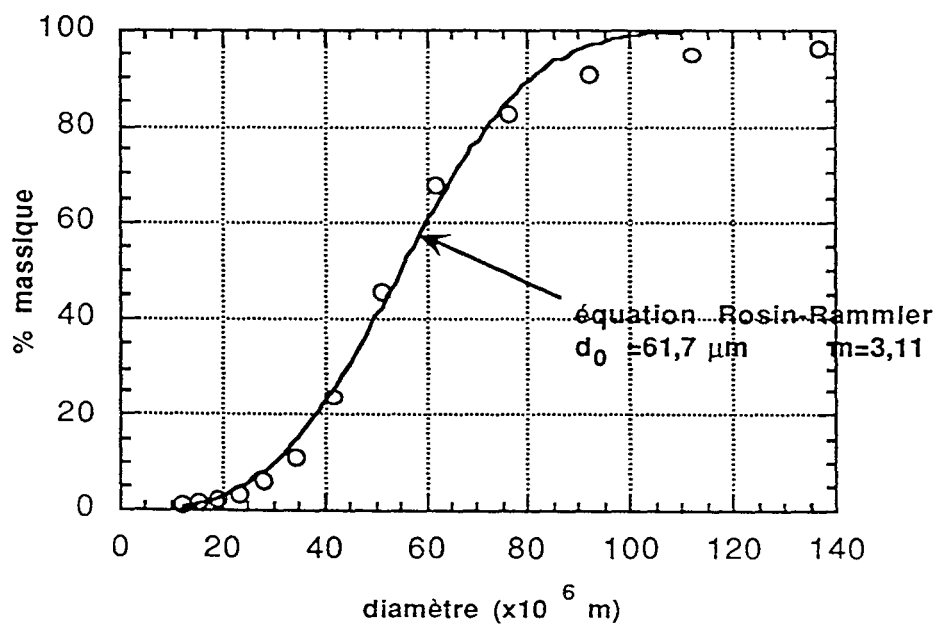
## ANNEXE 7

## Granulométrie des poudres utilisées

1/ Granulométrie du bicarbonate de sodium utilisé dans la détermination du taux de conversion  $X_{exp}$  (§II.3.6)- mesure par Mastersizer Malvern

classe granulom. ( $\mu\text{m}$ )	dp moyen ( $\mu\text{m}$ )	% massique
9,5-14,1	12	1,0
14,1-17,1	15,5	0,5
17,1-20,9	19	0,7
20,9-25,5	23	1,2
25,5-31,0	28	2,3
31,0-37,8	34,5	5,7
37,8-46,0	42	12,8
46,0-56,1	51	21,8
56,1-68,3	62	21,7
68,3-83,3	76	14,9
83,3-101	92	8,0
101-124	112	3,9
124-151	137	1,7

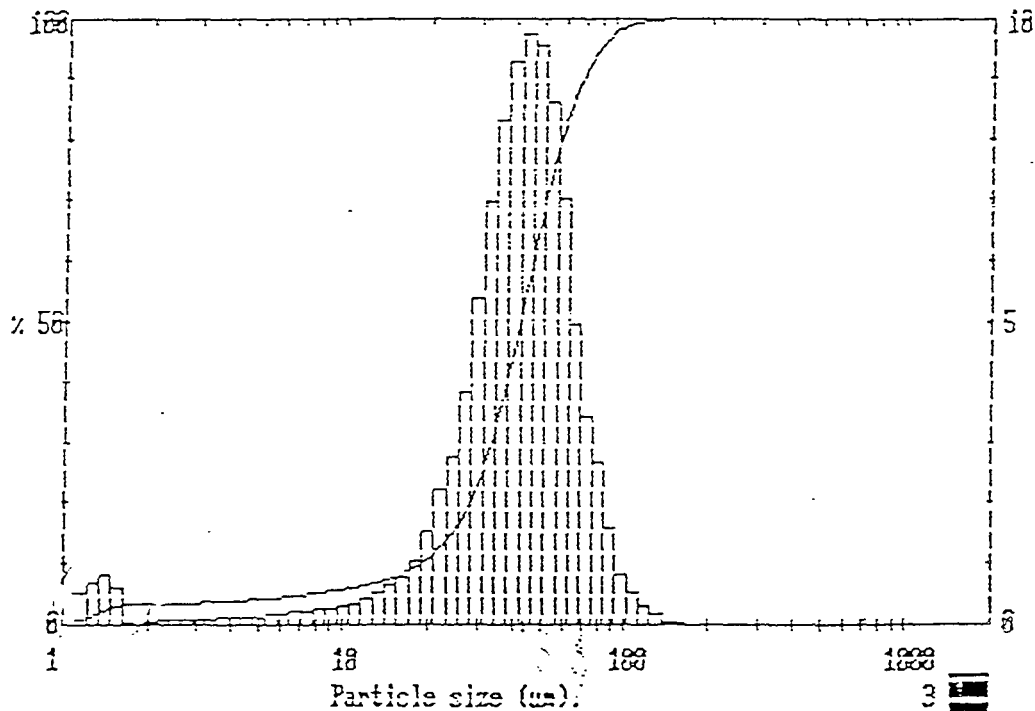
Une expression mathématique de cette granulométrie est obtenue au moyen d'une équation de type Rosin-Rammler:  $\%_{\text{massique}} = 100 (1 - \exp[-(\frac{d}{d_0})^m])$



2/ Granulométrie du bicarbonate de sodium utilisé dans l'étude des pertes en présence de réaction chimique (§II.3.5) et dans l'extension des conditions opératoires (§II.3.8)

3911 std 1 101221

Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Span
				124	0.9	101	98.9	11.6	-0.7	9.48	5.7	1.17
				101	2.5	83.3	96.4	9.48	0.5	7.78	5.2	D(4,3)
				83.3	6.2	68.3	90.2	7.78	0.4	6.39	4.8	43.03µm
				68.3	12.1	56.1	78.1	6.39	0.4	5.24	4.4	
600	0.0	492	100	56.1	18.3	46.0	59.8	5.24	0.3	4.30	4.1	D(3,2)
492	0.0	404	100	46.0	19.0	37.8	40.8	4.30	0.2	3.53	3.9	15.78µm
404	0.0	332	100	37.8	15.2	31.0	25.6	3.53	0.2	2.90	3.7	
332	0.0	272	100	31.0	9.2	25.5	15.4	2.90	0.2	2.38	3.5	D(v,0.9)
272	0.0	224	100	25.5	5.0	20.9	11.4	2.38	0.1	1.95	3.4	68.01µm
224	0.0	183	100	20.9	2.6	17.1	8.9	1.95	0.1	1.60	3.3	
183	0.0	151	100	17.1	1.5	14.1	7.4	1.60	1.5	1.32	1.9	D(v,0.1)
151	0.2	124	99.7	14.1	1.0	11.6	6.4	1.32	1.9	0.50	0.0	19.13µm
Source = :Sample				Beam length = 2.4 mm				Model indep				D(v,0.5) 41.67µm
Focal length = 300 mm				Residual = 1.957 %				Volume Conc. = 0.0245%				
Presentation = std				Obscuration = 0.1040				Sp.S.A 0.2518 m <sup>2</sup> /gm.				



## ANNEXE 8

## Résultats des mesures de taux de conversion. Incertitudes

1/ Résultats bruts des mesures de la campagne d'expériences du § II.3.6.

r ( $\times 10^{-2}$ m)	m <sub>0</sub> ( $\times 10^{-3}$ kg)	TA (ml)	TAC (ml)	X <sub>bac</sub>	[HCl] (mol/l)	a (rad)	X <sub>exp</sub>
2	0,1168	0,185	9,614	0,038	0,0268	1,17	-0,196
	0,1182	0,181	9,216	0,039	0,0268		-0,132
	0,1188	0,191	9,397	0,041	0,0268		-0,147
3	0,1275	0,252	10,071	0,050	0,0268	1,21	-0,096
	0,1184	0,227	8,955	0,051	0,0268		-0,049
	0,1145	0,212	8,356	0,051	0,0268		-0,012
4	0,1196	0,260	7,154	0,073	0,0268	0,93	-0,055
	0,1118	0,226	7,229	0,060	0,0268		-0,152
	0,1151	0,240	7,128	0,067	0,0268		-0,098
5	0,1143	0,298	6,668	0,089	0,0268	1,00	0,061
	0,1219	0,260	7,123	0,073	0,0268		0,042
	0,1185	0,362	7,184	0,101	0,0268		0,036
6	0,1174	0,206	5,022	0,082	0,0268	0,82	0,153
	0,1162	0,301	6,213	0,097	0,0268		-0,041
	0,1147	0,293	5,161	0,114	0,0268		0,140
7	0,1137	0,240	2,961	0,162	0,0268	0,55	0,299
	0,1214	0,284	3,829	0,148	0,0268		0,136
	0,1236	0,356	4,595	0,155	0,0268		0
8	0,1251	0,226	3,587	0,126	0,0268	0,69	0,358
	0,1288	0,223	3,831	0,116	0,0268		0,327
	0,1218	0,189	3,046	0,124	0,0268		0,439

Taux de conversion X<sub>exp</sub> en fonction du rayon r à une température de plaque égale à 673K.

r (x10 <sup>-2</sup> m)	m <sub>0</sub> (x10 <sup>-3</sup> kg)	TA (ml)	TAC (ml)	X <sub>bac</sub>	[HCl] (mol/l)	a (rad)	X <sub>exp</sub>
2	0,1259	0,661	12,367	0,107	0,0268	1,17	-0,414
	0,1209	0,273	9,902	0,055	0,0268		-0,247
	0,1168	0,253	9,923	0,051	0,0268		-0,300
3	0,1176	0,239	7,516	0,039	0,0268	1,21	0,067
	0,1178	0,211	7,747	0,029	0,0268		0,031
	0,1158	0,249	7,434	0,043	0,0268		0,066
4	0,1151	0,209	6,260	0,067	0,0268	0,93	-0,029
	0,1287	0,336	7,536	0,089	0,0268		-0,082
	0,1105	0,216	5,903	0,073	0,0268		-0,004
5	0,1170	0,295	5,502	0,107	0,0268	1,00	0,208
	0,1264	0,391	6,232	0,125	0,0268		0,187
	0,1199	0,214	4,397	0,097	0,0268		0,376
6	0,1190	0,202	3,681	0,110	0,0268	0,82	0,367
	0,1159	0,238	3,833	0,124	0,0268		0,334
	0,1273	0,261	3,879	0,135	0,0268		0,393
7	0,1330	0,240	2,995	0,160	0,0268	0,55	0,352
	0,1273	0,256	2,897	0,177	0,0268		0,358
	0,2516	0,551	5,755	0,191	0,0268		0,366
8	0,3937	0,444	4,923	0,180	0,0268	0,69	0,720
	0,3852	0,559	5,402	0,207	0,0268		0,696
	0,3894	0,371	5,132	0,145	0,0268		0,692

Taux de conversion X<sub>exp</sub> en fonction du rayon r à une température de plaque égale à 873K.

## 2/ Incertitudes sur X<sub>exp</sub>

L'expression de X<sub>exp</sub> contient cinq grandeurs déterminées directement par mesures: a, m<sub>0</sub>, [HCl], TAC et TA et une déterminée à partir des grandeurs mesurées: pertes P.

La différentiation de X<sub>exp</sub> conduit à:

$$\frac{\Delta X_{\text{exp}}}{1 - X_{\text{exp}}} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta P}{1 - P} + \frac{\Delta [\text{HCl}]}{[\text{HCl}]} + \frac{\Delta \text{TAC}}{\text{TAC} - 2\text{TA}} + 2 \frac{\Delta \text{TA}}{\text{TAC} - 2\text{TA}}$$

Estimation des différents termes:

- Δa varie avec r. Ses variations sont explicitées en annexe 3. La valeur moyenne de Δa est de l'ordre de 0,02 rad.
- Δm<sub>0</sub> est imposé par la balance de précision: Δm<sub>0</sub>= 0,001g. Dans la cas d'une expérience avec cumul de projections: Δm<sub>0</sub>=i.0,001g, i étant le nombre de projections.

- la plus grande incertitude expérimentale est celle liée aux pertes P. K.Künzig (1995) a estimé à partir de la relation (II.20) le rapport  $\Delta P/(1-P)$  et a montré que dans les conditions opératoires standard ce terme valait en moyenne 0,16.
- $\Delta[\text{HCl}]$  est pris égal à 0,05 mol/l. La concentration de HCl étant globalement la même dans toutes les expériences on prend  $\Delta[\text{HCl}]/[\text{HCl}]$  égal à  $2 \cdot 10^{-2}$ .
- les étalonnages de TAC et de TA (cf. annexe 5) et la gamme des volumes obtenus lors de ces expériences suggèrent de prendre  $\Delta\text{TAC}=0,05 \text{ TAC}$  et  $\Delta\text{TA}=0,10 \text{ TA}$

Les tableaux A8.1, A8.2 et A8.3 donnent les incertitudes  $\Delta X_{\text{exp}}$  pour les expériences effectuées à 673, 773 et 873 K respectivement.

$r \text{ (}\times 10^{-2} \text{ m)}$	$X_{\text{exp}}$	$\Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} - \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} + \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}}$ MOYEN
2	-0,196	0,354	-0,550	0,158	-0,158
	-0,132	0,335	-0,467	0,203	
	-0,147	0,340	-0,487	0,193	
3	-0,096	0,306	-0,402	0,210	-0,052
	-0,049	0,293	-0,342	0,244	
	-0,012	0,283	-0,295	0,271	
4	-0,055	0,292	-0,347	0,237	-0,102
	-0,152	0,318	-0,470	0,166	
	-0,098	0,303	-0,401	0,205	
5	0,061	0,257	-0,196	0,318	0,046
	0,042	0,259	-0,217	0,301	
	0,036	0,265	-0,229	0,301	
6	0,153	0,228	-0,075	0,381	0,084
	-0,041	0,283	-0,324	0,242	
	0,140	0,237	-0,097	0,377	
7	0,299	0,199	0,100	0,498	0,145
	0,136	0,243	-0,107	0,379	
	0	0,282	-0,282	0,282	
8	0,358	0,174	0,184	0,532	0,375
	0,327	0,181	0,146	0,508	
	0,439	0,152	0,287	0,591	

Tableau A8.1. Incertitudes pour  $T_p=673 \text{ K}$

$r$ ( $\times 10^{-2} \text{m}$ )	$X_{\text{exp}}$	$\Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} - \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} + \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}}$ moyen
2	-0,288	0,384	-0,672	0,096	-0,179
	-0,269	0,377	-0,646	0,108	
	-0,243	0,371	-0,614	0,128	
3	-0,005	0,282	-0,287	0,277	-0,101
	-0,177	0,330	-0,507	0,153	
	-0,121	0,314	-0,435	0,193	
4	-0,066	0,296	-0,362	0,230	-0,021
	-0,001	0,278	-0,279	0,277	
	0,004	0,275	-0,271	0,279	
5	0,106	0,247	-0,141	0,353	0,100
	0,100	0,249	-0,149	0,349	
	0,092	0,249	-0,341	0,341	
6	0,092	0,248	-0,156	0,340	0,105
	0,117	0,247	-0,13	0,364	
7	0,308	0,198	0,110	0,506	0,348
	0,388	0,173	0,215	0,603	
8	0,424	0,164	0,260	0,588	0,431
	0,417	0,163	0,254	0,580	
	0,452	0,153	0,299	0,605	
9	0,748	0,069	0,679	0,817	0,747
	0,747	0,071	0,676	0,818	

Tableau A8.2. Calcul des incertitudes sur  $X_{\text{exp}}$  à  $T_p=773$  K.

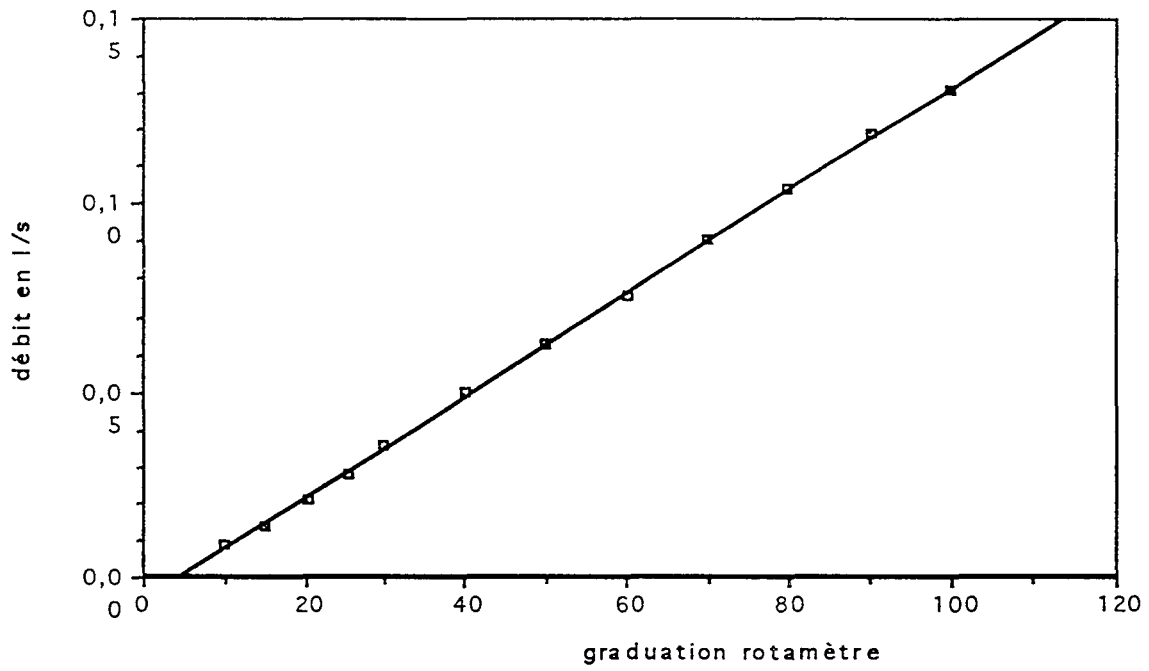


$r$ ( $\times 10^{-2} \text{m}$ )	$X_{\text{exp}}$	$\Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} - \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}} + \Delta X_{\text{exp}}$	$X_{\text{exp}}$ moyen
2	-0,414	0,434	-0,848	0,020	-0,320
	-0,247	0,372	-0,619	0,125	
	-0,300	0,387	-0,687	0,087	
3	0,067	0,263	-0,196	0,330	0,055
	0,031	0,272	-0,241	0,303	
	0,066	0,264	-0,198	0,330	
4	-0,029	0,284	-0,313	0,255	-0,038
	-0,082	0,302	-0,384	0,220	
	-0,004	0,279	-0,283	0,275	
5	0,208	0,219	-0,011	0,427	0,257
	0,187	0,227	-0,040	0,414	
	0,376	0,171	0,205	0,547	
6	0,367	0,173	0,194	0,540	0,365
	0,334	0,184	0,150	0,518	
	0,393	0,169	0,224	0,562	
7	0,352	0,184	0,168	0,536	0,359
	0,358	0,184	0,174	0,542	
	0,366	0,184	0,182	0,550	
8	0,720	0,079	0,641	0,799	0,703
	0,696	0,088	0,608	0,784	
	0,692	0,085	0,607	0,777	

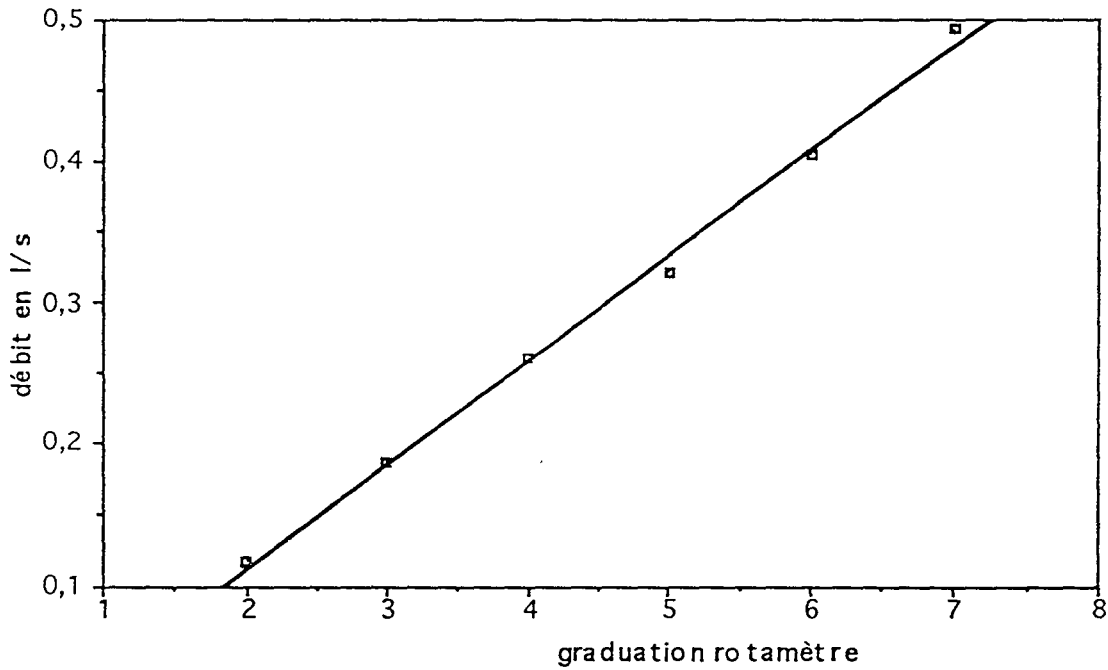
Tableau A8.3 Incertitudes pour  $T_p=873 \text{ K}$

**ANNEXE 9**  
**Étalonnage du rotamètre**

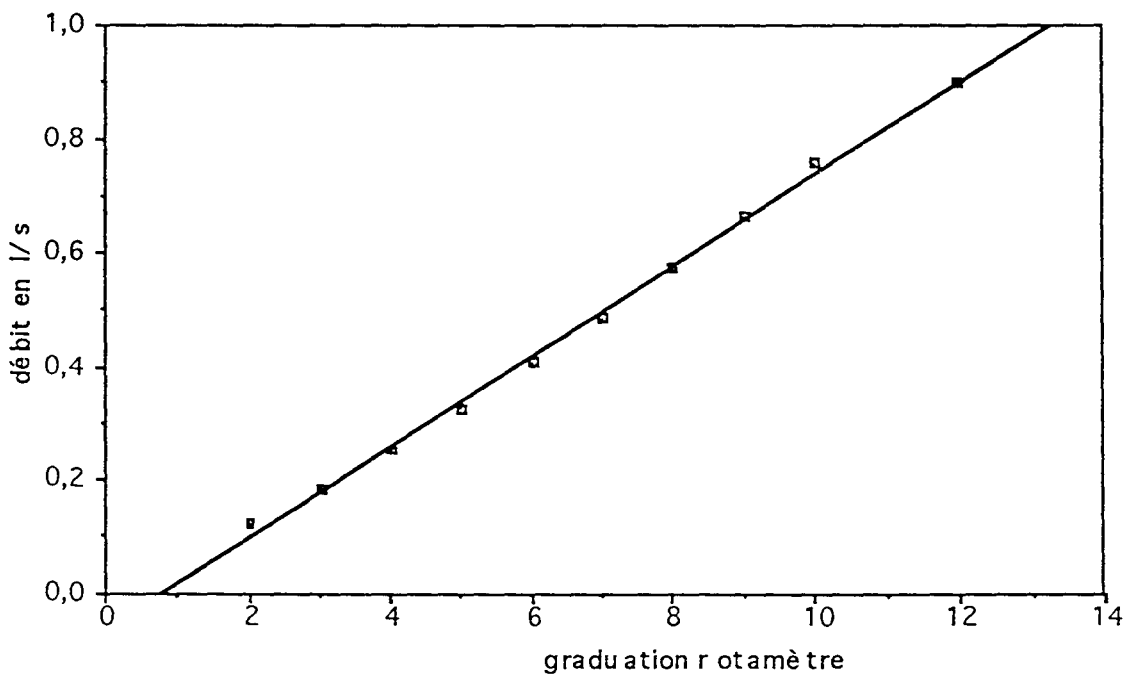
Air,  $D=1,5 \cdot 10^{-3}$  m, bille en saphir (repère au milieu de la bille)



Air,  $D=3.10^{-3}$  m, bille de tantale (repère au milieu de la bille)



Air,  $D=4,5.10^{-3}$  m, bille de tantale (repère au milieu de la bille)



$V_0(m/s)$ - D(mm)	$n(Cu)$	nbre cumul.	$m_0(g)$	pH initial	TA (ml)	TAC (ml)	Mpl (g)	$d(rad)$	[HCl] (mol/l)	$X_{bac}$	1-P	$X_{exp}$	R	$\frac{\Delta x}{d}$	$\frac{\Delta m_0}{m_0}$	$\frac{\Delta P}{1-P}$		
24,7-1,5		3	1	0,107	8,536	0,884	17,318	0,0019	3,1416	0,0267	0,1021	0,7824	0,1667	0,7261	0,0286	0,0009	0,1063	
		4	2	0,2489	8,638	0,833	10,755	0,0043	1,0472	0,0263	0,1549	0,7371	0,3433	0,5728	0,0859	0,0008	0,1552	
		4	2	0,2469	8,600	0,968	11,636	0,0033	1,0472	0,0263	0,1664	0,7519	0,3073	0,6248	0,0859	0,0008	0,1592	
		5	2	0,1749	8,749	1,221	17,694	0,0141	3,1416	0,0267	0,138	0,7094	0,4485	0,4539	0,0286	0,0011	0,0824	
		7	2	0,2348	8,200	0,092	1,772		0,7854	0,0263	0,1038	0,7202	0,834	0,1334	0,1146	0,0009		
		8	3	0,4122	8,092	0,078	1,186	0,0185	0,7854	0,0263	0,1315	0,62	0,9288	0,0509	0,1146	0,0007	0,1313	
		20,1-3	4	2	0,2501	8,308	0,367	13,556	0,0004	1,0472	0,0263	0,0541	0,7338	0,0738	0,7186	0,0859	0,0008	0,1704
		5	1	0,1024	8,366	0,524	15,329		3,1416	0,0267	0,0684	0,7089	0,1174	0,6716	0,0286	0,001		
		7	2	0,2433	8,562	0,485	7,704		0,7854	0,0263	0,1259	0,7089	0,3098	0,5597	0,1146	0,0008		
		7	2	0,2322	8,742	0,706	9,011	0,002	0,7854	0,0263	0,1567	0,7952	0,2725	0,686	0,1146	0,0009	0,1937	
		8	2	0,2046	8,365	0,202	4,048		0,7854	0,0267	0,0998	0,7089	0,5491	0,355	0,1146	0,001		
		8	2	0,2206	8,283	0,178	3,808		0,7854	0,0267	0,0935	0,7089	0,6039	0,3098	0,1146	0,0009		
		8	2	0,2313	8,607	0,353	5,642		0,7854	0,0267	0,1251	0,7089	0,4598	0,4377	0,1146	0,0009		
		9	3	0,3726	8,877	1,096	12,729	0,0084	1,0472	0,0267	0,1722	0,6742	0,4355	0,4598	0,0859	0,0008	0,145	
		9	3	0,3567	8,672	0,775	8,907	0,0113	1,0472	0,0263	0,174	0,6323	0,5676	0,331	0,0859	0,0008	0,1343	
		40,0-3	7	2	0,233	8,333	0,272	8,795	0,0007	0,7854	0,0263	0,0619	0,7053	0,1125	0,6672	0,1146	0,0009	0,2017
		8	2	0,2129	8,431	0,251	6,684		0,7854	0,0267	0,0751			0,5634	0,1146	0,0009		
		9	2	0,211	8,349	0,312	9,154	0,0027	1,0472	0,0267	0,0682	0,7056	0,2289	0,5839	0,0859	0,0009	0,1612	
		9	2	0,2073	8,221	0,359	8,235	0,0034	1,0472	0,0263	0,0872	0,6826	0,2958	0,5266	0,0859	0,001	0,158	
		10	3	0,2855	7,915				1,0472	0,0267					0,0859	0,0011		
		20,3-4,5	5	1	0,1145	8,298	0,511	18,44	0,0011	3,1416	0,0267	0,0554	0,753	0,0936	0,7225	0,0286	0,0009	0,1083
		7	2	0,2295	8,332	0,338	7,884		0,7854	0,0263	0,0857			0,6072	0,1146	0,0009		
		7	2	0,2346	8,375	0,441	9,764	0,0011	0,7854	0,0263	0,0903	0,7951	0,1584	0,7357	0,1146	0,0009	0,1983	
		8	2	0,2138	8,464	0,338	6,28		0,7854	0,0267	0,1076			0,5271	0,1146	0,0009		
		8	2	0,2128	8,540	0,389	7,124	0,0023	0,7854	0,0267	0,1092	0,7378	0,2747	0,6008	0,1146	0,0009	0,1922	
		9	3	0,3409	8,681	0,851	11,6		1,0472	0,0267	0,1467			0,458	0,0859	0,0009		

Résultats expérimentaux relatifs au § II.3.8.

## ANNEXE 10

## ANNEXE 11

### Importance de la conduction particules/plaque Influence du rayonnement sur la température indiquée par un thermocouple

#### 1/ Importance de la conduction particules/plaque

Pour des temps de contact très courts le coefficient de transfert de chaleur limite  $h_{lim}$  traduit le transfert de chaleur par conduction entre la particule et le petit volume de gaz supposé à la même température que la paroi situé entre la particule et la paroi et a pour expression (Schlünder, 1980):

$$h_{lim} = \frac{4\lambda_g}{d_p} \left[ \left( \frac{2\sigma}{d_p} + 1 \right) \ln \left( \frac{d_p}{2\sigma} + 1 \right) - 1 \right] \text{ avec } \sigma = 2\Lambda \frac{2-\vartheta}{\vartheta}$$

$\sigma$  désigne l'épaisseur du film de gaz résiduel entre la paroi et la sphère,  $\vartheta$  est appelé coefficient d'accommodation. Il est fonction de la masse molaire du gaz et de sa température; pour l'air, à 500°C, il vaut 0,624.

$\lambda_g$  est la conductivité thermique du gaz à la température de la paroi. Pour de l'air à 500°C  $\lambda_g = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

$\Lambda$  est le libre parcours moyen d'une molécule de gaz et vaut à 500°C  $2,16 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .

On a alors  $\sigma = 9,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  et

$$h_{lim} \approx 19200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \text{ pour une particule de } 20 \mu\text{m}$$

$$h_{lim} \approx 7000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \text{ pour une particule de } 100 \mu\text{m}.$$

Le temps de contact entre la particule et la plaque peut être estimé par la théorie de l'impact élastique de Hertz, citée dans Schlünder (1980). La durée de l'impact a pour expression:

$$t_0 = 2.943 \frac{a_0^2}{R_p V}$$

$a_0$  désignant le rayon maximal de l'aire de contact entre la particule et la plaque et s'exprimant sous la forme:

$$a_0 = \frac{(15mV^2R_p^2)^{1/5}}{(16E_Y)^{1/5}}$$

$m$  est la masse de la particule,  $V$  la vitesse d'impact,  $R_p$  le rayon de la particule,  $E_Y$  le module d'Young équivalent:  $E_Y = [(1-n_1^2)/E_{Y1} + (1-n_2^2)/E_{Y2}]^{-1}$ ,  $E_{Yi}$  et  $\nu_i$  étant respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson de la plaque ( $i=1$ ) et de la particule ( $i=2$ ).

Dans le cas d'une plaque et d'une particule en verre:  $E_{Y1}=E_{Y2}=6,9.10^{10} \text{ N.m}^{-2}$   
 $\nu_1=\nu_2=0,17$

Pour une particule en verre de  $20.10^{-6} \text{ m}$ ,  $R_p=10.10^{-6} \text{ m}$  et  $m=1,05.10^{-11} \text{ kg}$ .

Pour une vitesse d'impact de 15 m/s on obtient:

$$a_0 = 1,44.10^{-6} \text{ m} \text{ et } t_0 = 4,1.10^{-8} \text{ s}$$

Pour une particule en verre de  $100.10^{-6} \text{ m}$ ,  $R_p=50.10^{-6} \text{ m}$  et  $m=1,31.10^{-9} \text{ kg}$ .

Pour la même vitesse d'impact on obtient:

$$a_0 = 4,2.10^{-6} \text{ m} \text{ et } t_0 = 6,9.10^{-8} \text{ s}$$

Il faut comparer la quantité de chaleur échangée par conduction lors d'un choc et celle échangée par convection lors d'un rebond. Le tableau A11.1 donne une estimation des coefficients de transfert de chaleur par conduction et convection, de la durée d'un choc et de la durée moyenne des derniers rebonds pour un diamètre de particule de 20 et de  $100.10^{-6} \text{ m}$ . Les coefficients de transfert de chaleur par convection ont été déterminés à partir de la relation de Ranz-Marshall pour un gaz à 773 K et en prenant  $Nu=2$ .

diamètre particule ( $\mu\text{m}$ )	Conduction		Convection	
	h conduc. ( $\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$ )	durée choc (s)	h conv. ( $\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$ )	durée rebond (s)
20	19200	$4,1.10^{-8}$	5700	$10^{-3}$
100	7000	$6,9.10^{-8}$	2900	$3.10^{-3}$

**Tableau A11.1.** Estimation des coefficients de transfert de chaleur, des durée de choc et de rebond pour des particules de verre de 20 et de  $100.10^{-6} \text{ m}$ .

## 2/ Importance du rayonnement sur la température indiquée par le thermocouple

Les températures mesurées par le thermocouple  $T'_g$  ne sont pas exactement égales aux températures gazeuses  $T_g$  à cause du rayonnement entre la plaque et le thermocouple.

L'écriture du bilan thermique au niveau du thermocouple, en régime établi, conduit à:

$$T_g = T'_g + \frac{\sigma \epsilon}{2h_c} (T'_g{}^4 - T_{pl}{}^4)$$

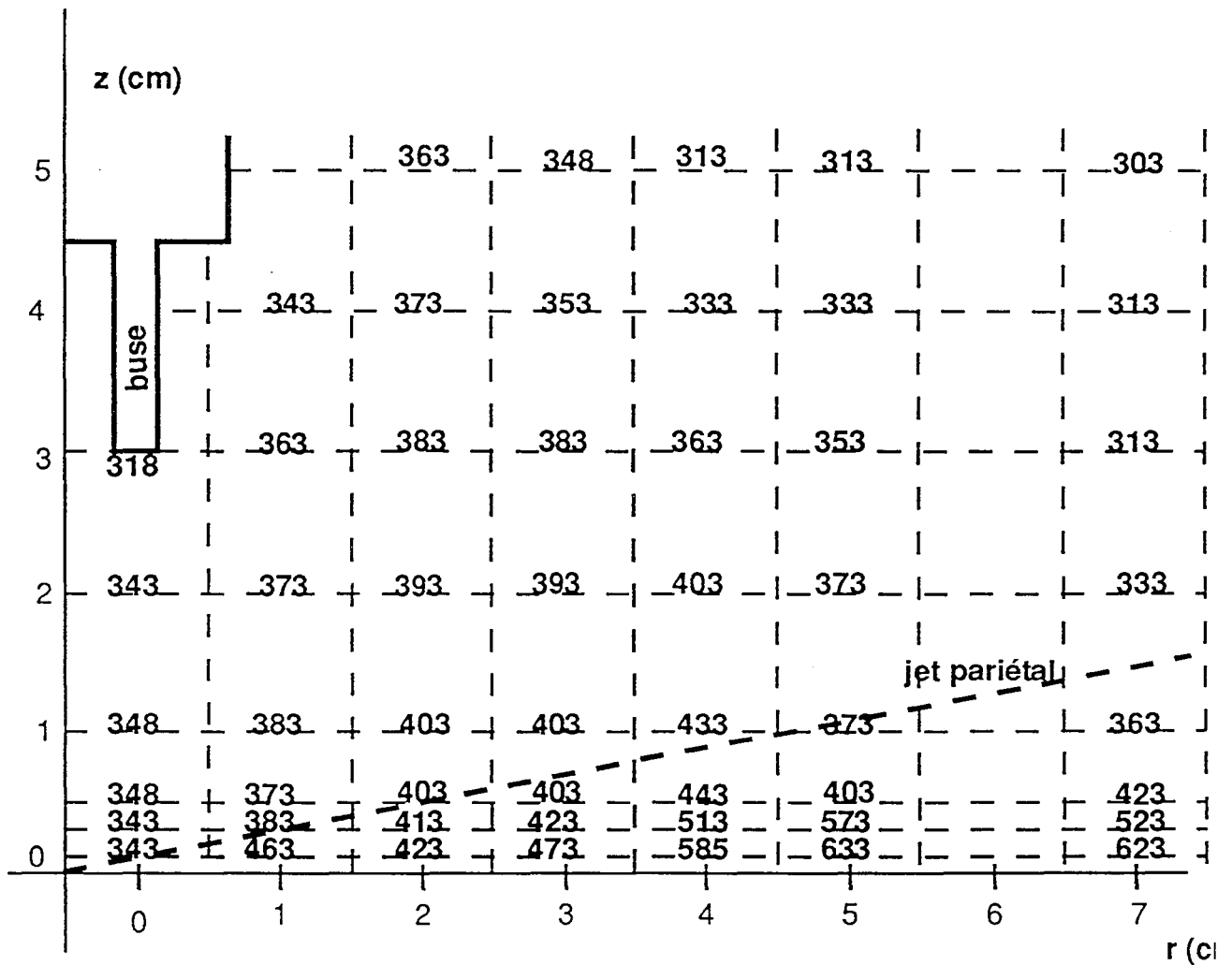
- où
- $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $=5,67.10^8 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ )
  - $\epsilon$  est l'émissivité de la gaine du thermocouple
  - $h_c$  est le coefficient de transfert thermique par convection entre le gaz et le thermocouple
  - $T_{pl}$  est la température de la plaque

La température mesurée par le thermocouple  $T'_g$  est donc toujours comprise entre celle réelle du gaz et celle de la plaque. Cette équation ne permet pas d'expliquer quantitativement les grands écarts observés expérimentalement entre les valeurs mesurées par le thermocouple en des zones éloignées de la plaque et celle du milieu ambiant (293K). Le bilan thermique ne donne en effet que des écarts entre  $T_g$  et  $T'_g$  de l'ordre de  $20^\circ\text{C}$ .

**ANNEXE 12**  
Cartes thermiques du jet gazeux.

Températures du gaz exprimées en K

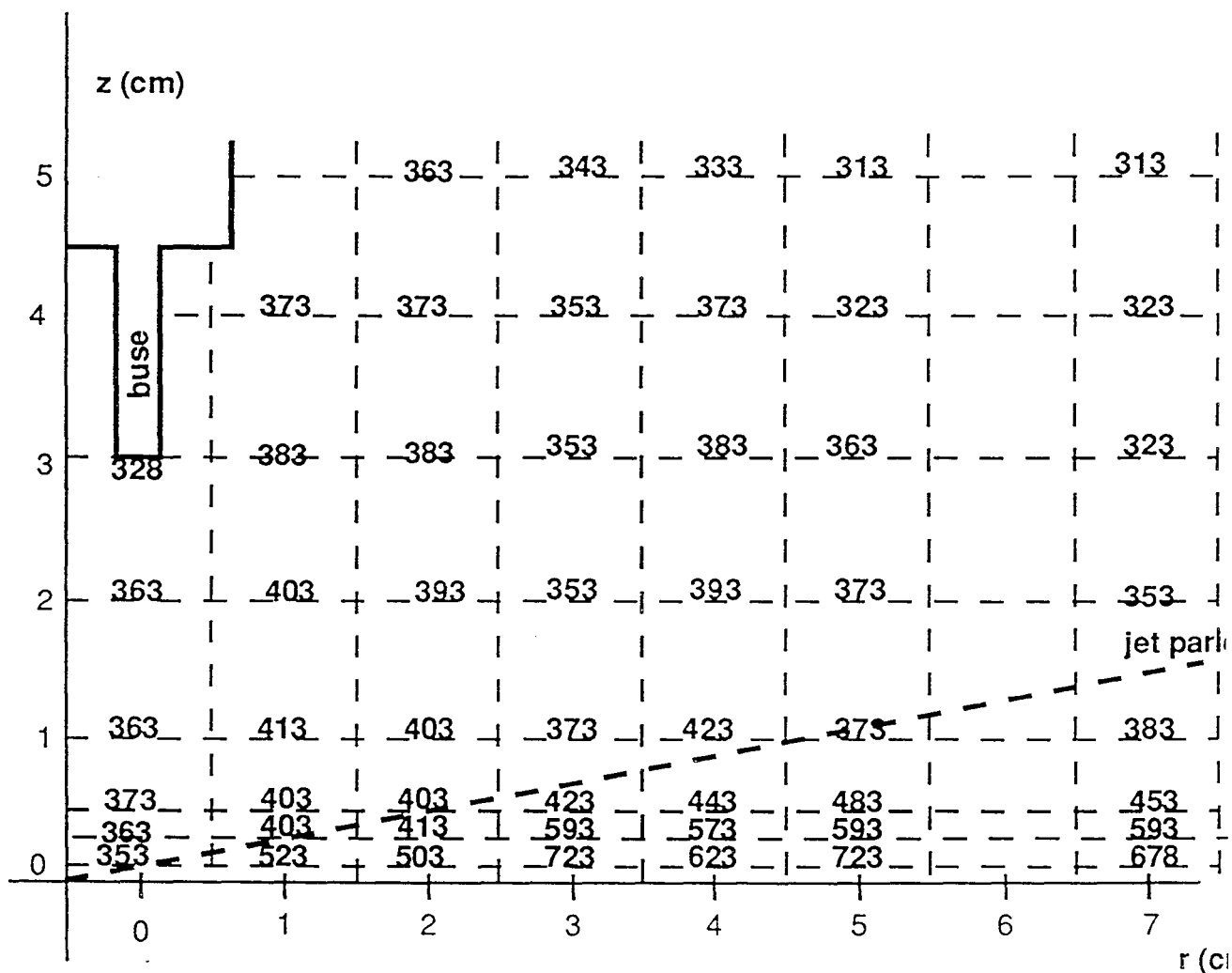
$T_p=673$  K  
 $V_0=20$  m/s





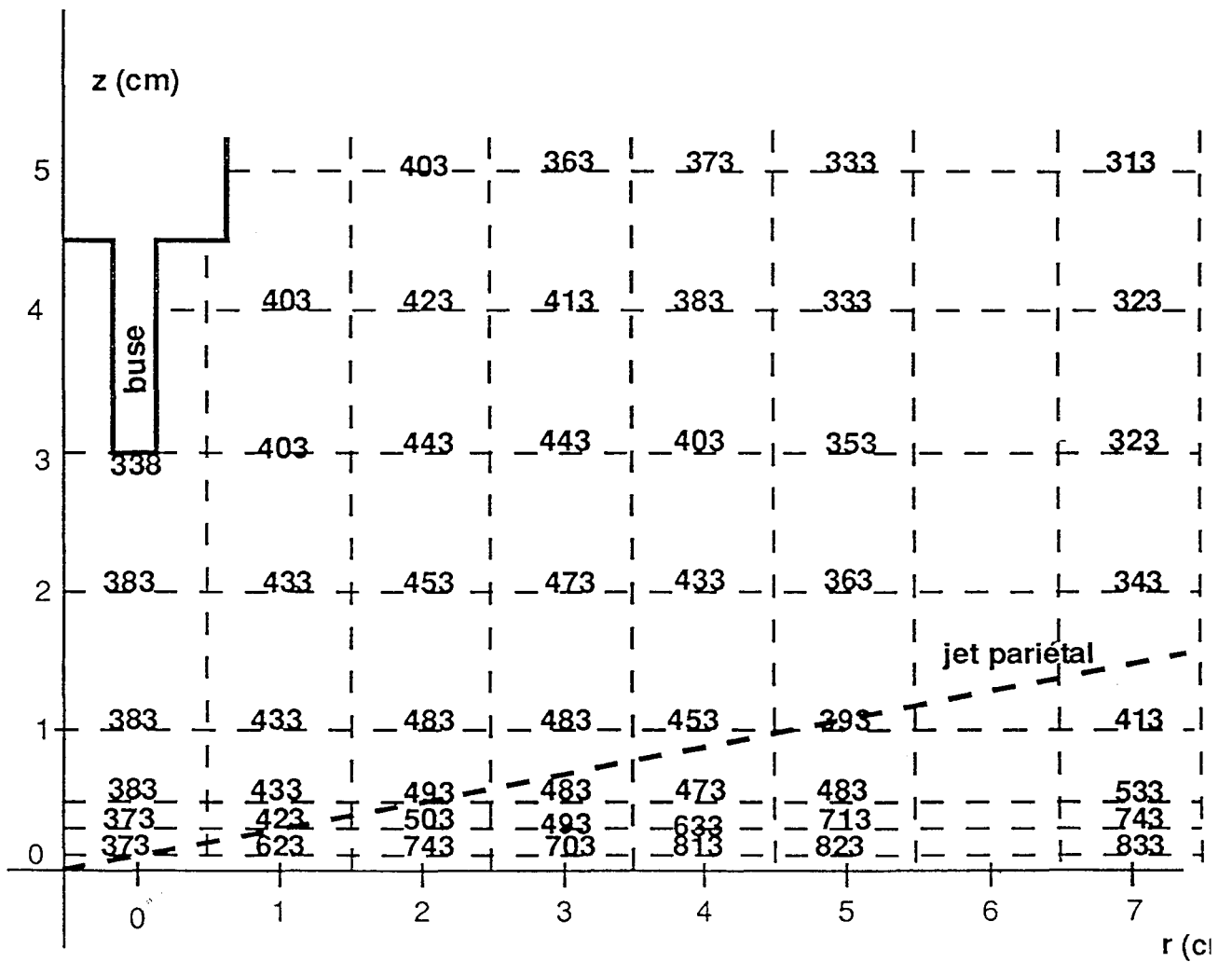
Températures du gaz exprimées en K

$T_p=773$  K  
 $V_0=20$  m/s



Températures du gaz exprimées en K

$T_p = 873 \text{ K}$   
 $V_0 = 20 \text{ m/s}$



## ANNEXE 13

## Estimation du coefficient de restitution pour le bicarbonate de sodium

Le tableau ci-dessous rassemble les simulations effectuées avec différents coefficients de restitution et est relatif aux graphes II.27 et II.28

T plaque (K)	diametre particule (x10 <sup>6</sup> m)	rayons d'arrêt (x10 <sup>-2</sup> m)			
		expérience	e=0,70	e=0,85	e=0,95
473,15	35	5,5	7,09	6,88	6,90
	57	6,5	7,57	8,74	9,49
	120	13	12,61	16,77	17,66
	180	15	12,77	17,65	
573,15	35	4	7	6,75	6,76
	57	5,5	7,34	8,41	9,13
	120	13	12,42	16,44	17,19
	180	13	12,63	17,29	22,71
673,15	35	3,5	6,94	6,66	6,66
	57	5,5	7,13	8,11	8,79
	120	12	12,26	16,13	16,28
	180	13	12,48	16,99	22,19
773,15	35	3,5	6,9	6,59	6,58
	57	5,5	6,94	7,86	8,50
	120	13	12,38	15,86	16,51
	180	13	12,35	16,71	21,76
873,15	35	3,5	6,88	6,56	6,53
	57	4,5	6,78	7,63	8,26
	120	13	12,27	15,64	16,16
	180	12	12,23	16,49	21,43
973,15	35	3,5		6,53	6,50
	57	4,5		7,45	8,05
	120	11		15,44	15,88
	180	13		16,29	21,15

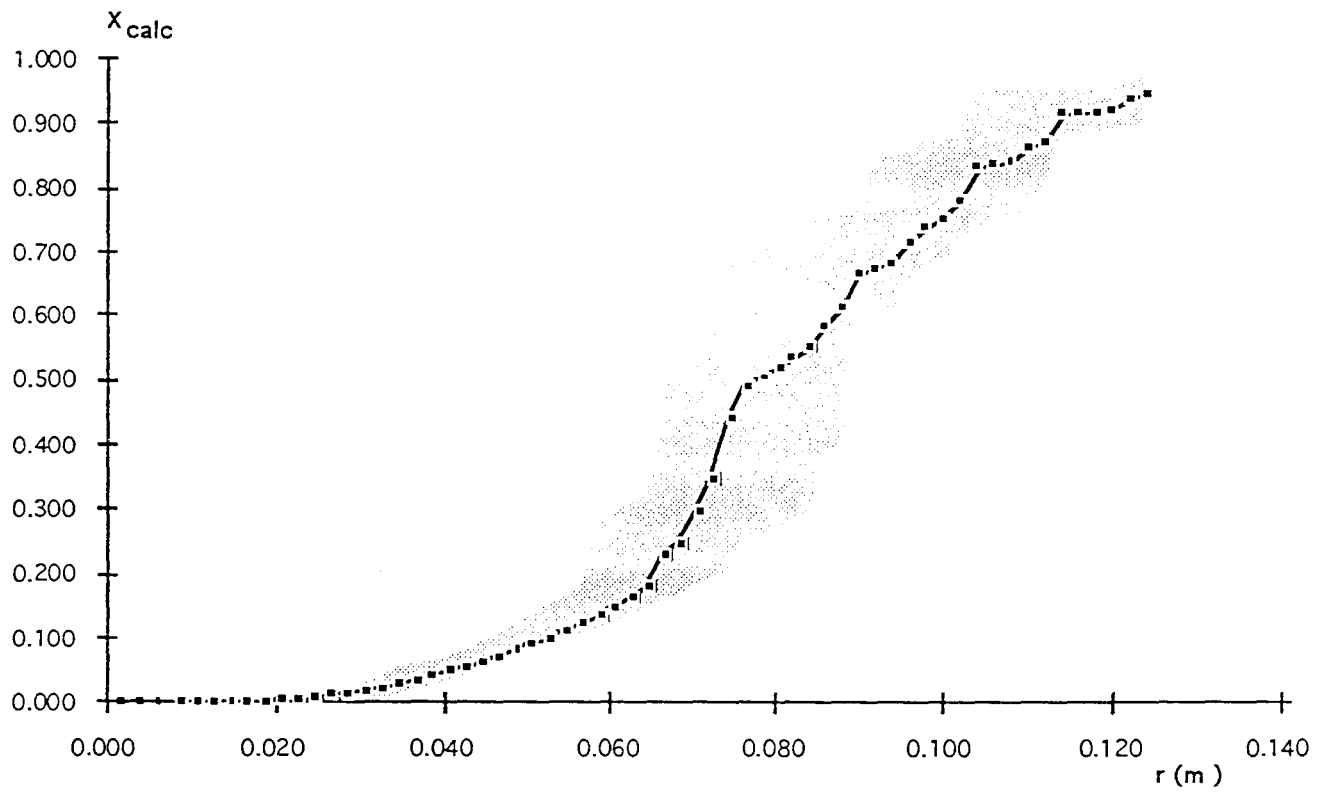
Comparaison des rayons d'arrêt expérimentaux et des rayons d'arrêt théoriques calculés pour différentes valeurs du coefficient de restitution.

<b>ANNEXE 14</b> <b>Simulations</b>
--

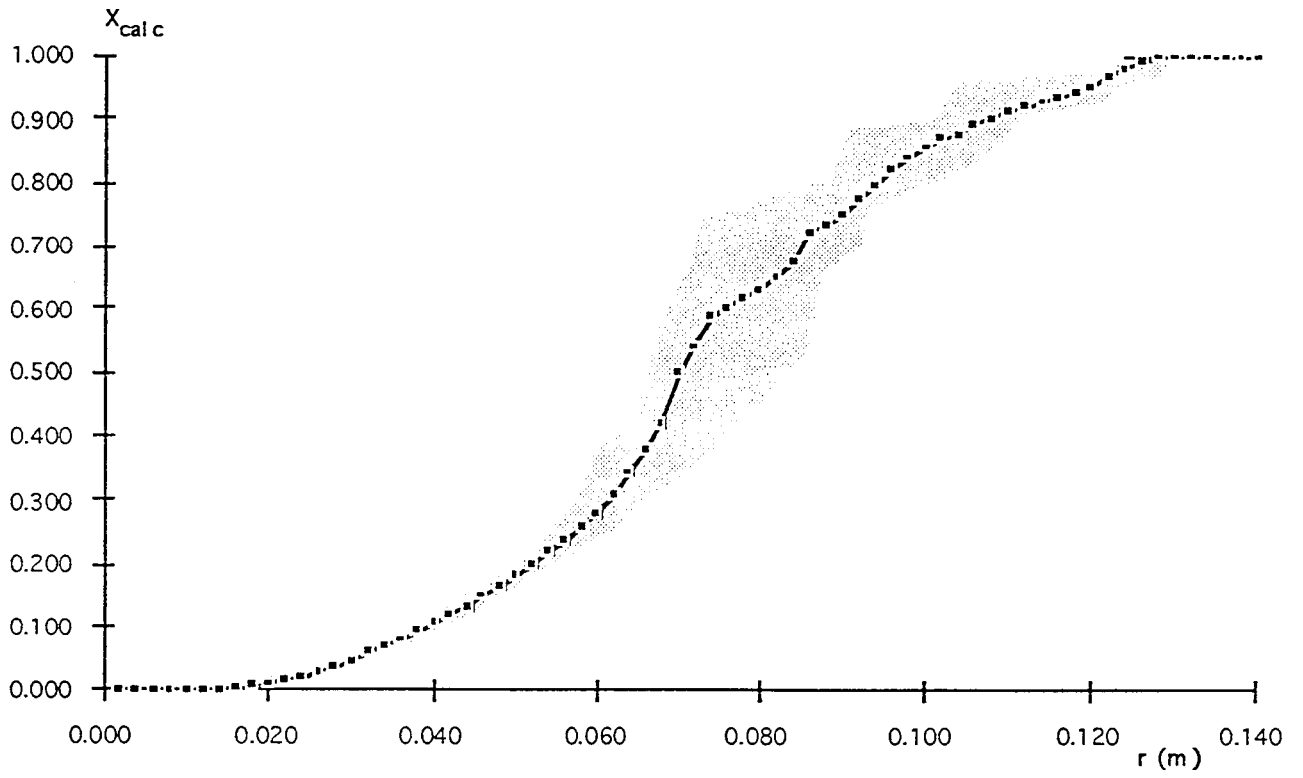
Cette annexe contient:

- trois tableaux donnant pour  $r_i=1,0 \cdot 10^{-3}$  m et pour chacune des trois températures de plaque (673, 773 et 873 K) le taux de conversion d'une particule pour chacune des classes de la granulométrie. Ces taux de conversion sont notés  $X_i$  dans le tableau et correspondent à la notation  $X_i(d_p, r_i, r)$  dans le chapitre II. La dernière colonne de ces tableaux ( $X_{m+pertes}$ ) correspond à la moyenne du taux de conversion sur la granulométrie c'est-à-dire à  $\bar{X}_i(r_i, r)$  d'après les notations du chapitre II.
- trois tableaux donnant, pour chaque température de plaque (673, 773 et 873 K) le taux de conversion de la poudre ( $X_{m+pertes}$ ) pour chacun des  $r_i$  (7 valeurs). La dernière colonne représente la moyenne du taux de conversion effectuée sur les couronnes. Cette valeur correspond à  $X_{calc}$ .
- les courbes  $X_{calc}=f(r)$  pour les températures de plaque de 673 et 773K. Les zones en pointillés correspondent à la dispersion des  $\bar{X}_i(r_i, r)$  autour de  $X_{calc}$

$X_{\text{calc}}$  en fonction de  $r$



$T_p=673$  K



$T_p=773$  K

	rl=1,0 mm		Tp=673 K										
dp moyen	12.000	15.500	19.000	23.000	28.000	34.500	42.000	51.000	62.000	76.000	92.000	115.000	
% massique	1.000	0.500	0.700	1.200	2.300	5.700	12.800	21.800	21.700	14.900	8.000	5.600	
Rayon(m)	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	Xm +perte
0.001													
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.012	0.006	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.014	0.018	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.016	0.036	0.007	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.018	0.057	0.014	0.007	0.005	0.004	0.003	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.020	0.084	0.024	0.013	0.009	0.007	0.005	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
0.022	0.114	0.037	0.022	0.015	0.013	0.009	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002
0.024	0.150	0.052	0.033	0.024	0.020	0.015	0.009	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.003
0.026	0.190	0.071	0.045	0.034	0.028	0.021	0.013	0.005	0.003	0.003	0.002	0.000	0.005
0.028	0.235	0.091	0.060	0.045	0.037	0.029	0.019	0.009	0.006	0.003	0.002	0.000	0.007
0.030	0.286	0.115	0.077	0.058	0.048	0.037	0.026	0.014	0.009	0.005	0.003	0.000	0.011
0.032	0.340	0.141	0.095	0.072	0.059	0.046	0.033	0.019	0.014	0.006	0.004	0.000	0.015
0.034	0.401	0.170	0.115	0.087	0.071	0.056	0.041	0.026	0.020	0.007	0.005	0.000	0.020
0.036	0.465	0.201	0.137	0.104	0.084	0.066	0.050	0.033	0.028	0.009	0.006	0.001	0.025
0.038	0.534	0.236	0.161	0.122	0.099	0.077	0.059	0.041	0.037	0.011	0.008	0.001	0.031
0.040	0.605	0.272	0.187	0.142	0.114	0.089	0.068	0.049	0.046	0.013	0.009	0.002	0.038
0.042	0.679	0.312	0.214	0.163	0.130	0.101	0.078	0.057	0.055	0.016	0.011	0.004	0.045
0.044	0.753	0.353	0.244	0.185	0.147	0.114	0.088	0.066	0.065	0.018	0.012	0.005	0.052
0.046	0.824	0.398	0.276	0.209	0.165	0.128	0.099	0.076	0.074	0.021	0.014	0.007	0.059
0.048	0.889	0.444	0.310	0.234	0.185	0.143	0.111	0.086	0.084	0.024	0.016	0.008	0.067
0.050	0.943	0.492	0.346	0.261	0.205	0.158	0.123	0.097	0.094	0.027	0.019	0.010	0.075
0.052	0.978	0.541	0.383	0.290	0.227	0.174	0.136	0.109	0.104	0.030	0.021	0.013	0.083
0.054	0.995	0.592	0.422	0.320	0.250	0.191	0.150	0.124	0.115	0.034	0.023	0.015	0.093
0.056	0.999	0.644	0.463	0.352	0.275	0.210	0.165	0.141	0.126	0.037	0.026	0.017	0.104
0.058	1.000	0.695	0.505	0.385	0.300	0.229	0.182	0.160	0.138	0.041	0.029	0.020	0.115
0.060	1.000	0.747	0.549	0.420	0.328	0.250	0.200	0.182	0.152	0.045	0.031	0.022	0.128
0.062	1.000	0.796	0.593	0.456	0.356	0.273	0.222	0.207	0.167	0.049	0.034	0.025	0.143
0.064	1.000	0.844	0.639	0.494	0.386	0.298	0.249	0.239	0.185	0.053	0.037	0.028	0.161

0.066	1.000	0.888	0.684	0.532	0.418	0.325	0.286	0.283	0.206	0.057	0.040	0.031	0.184
0.068	1.000	0.926	0.730	0.572	0.452	0.355	0.343	0.355	0.231	0.061	0.044	0.034	0.219
0.070	1.000	0.958	0.775	0.612	0.487	0.388	0.464	1.000	0.262	0.066	0.047	0.037	0.413
0.072	1.000	0.980	0.819	0.654	0.524	0.427	1.000	1.000	0.307	0.071	0.051	0.040	0.506
0.074	1.000	0.993	0.861	0.696	0.563	0.474	1.000	1.000	1.000	0.075	0.054	0.044	0.685
0.076	1.000	0.998	0.900	0.739	0.604	0.534	1.000	1.000	1.000	0.081	0.058	0.048	0.687
0.078	1.000	1.000	0.935	0.781	0.648	0.635	1.000	1.000	1.000	0.086	0.062	0.051	0.688
0.080	1.000	1.000	0.963	0.824	0.694	1.000	1.000	1.000	1.000	0.092	0.066	0.055	0.690
0.082	1.000	1.000	0.984	0.865	0.742	1.000	1.000	1.000	1.000	0.098	0.071	0.060	0.692
0.084	1.000	1.000	0.995	0.904	0.793	1.000	1.000	1.000	1.000	0.105	0.075	0.065	0.694
0.086	1.000	1.000	0.999	0.939	0.845	1.000	1.000	1.000	1.000	0.112	0.080	0.070	0.696
0.088	1.000	1.000	1.000	0.968	0.898	1.000	1.000	1.000	1.000	0.120	0.085	0.076	0.698
0.090	1.000	1.000	1.000	0.988	0.948	1.000	1.000	1.000	1.000	0.128	0.090	0.082	0.700
0.092	1.000	1.000	1.000	0.997	0.987	1.000	1.000	1.000	1.000	0.137	0.096	0.088	0.703
0.094	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.147	0.103	0.093	0.706
0.096	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.157	0.110	0.099	0.708
0.098	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.169	0.117	0.105	0.712
0.100	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.182	0.125	0.111	0.715
0.102	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.197	0.133	0.118	0.719
0.104	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.214	0.141	0.124	0.723
0.106	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.234	0.149	0.131	0.728
0.108	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.260	0.158	0.139	0.734
0.110	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.168	0.148	0.865
0.112	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.179	0.157	0.867
0.114	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.191	0.166	0.869
0.116	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.205	0.177	0.871
0.118	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.220	0.188	0.873
0.120	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.238	0.201	0.875
0.122	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.261	0.217	0.879
0.124	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.290	0.235	0.883
0.126	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.128	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000



	ri=1,0 mm		Tp=773 K										
dp moyen	12.000	15.500	19.000	23.000	28.000	34.500	42.000	51.000	62.000	76.000	92.000	115.000	
% massique	1.000	0.500	0.700	1.200	2.300	5.700	12.800	21.800	21.700	14.900	8.000	5.600	
Rayon(m)	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xm+perles
0.001													
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.009	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.012	0.037	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.014	0.077	0.016	0.005	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.016	0.122	0.035	0.015	0.008	0.007	0.004	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
0.018	0.175	0.062	0.033	0.021	0.017	0.012	0.005	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001
0.020	0.237	0.093	0.055	0.038	0.031	0.023	0.012	0.002	0.001	0.005	0.002	0.000	0.002
0.022	0.309	0.129	0.081	0.058	0.048	0.036	0.023	0.006	0.003	0.007	0.003	0.000	0.005
0.024	0.389	0.170	0.111	0.081	0.066	0.051	0.034	0.013	0.008	0.010	0.006	0.000	0.009
0.026	0.479	0.216	0.143	0.106	0.086	0.067	0.047	0.023	0.015	0.014	0.009	0.000	0.015
0.028	0.576	0.266	0.179	0.133	0.108	0.084	0.061	0.035	0.024	0.018	0.012	0.000	0.023
0.030	0.679	0.321	0.217	0.163	0.130	0.102	0.076	0.047	0.035	0.022	0.015	0.000	0.031
0.032	0.785	0.380	0.259	0.194	0.154	0.120	0.091	0.060	0.047	0.027	0.019	0.000	0.040
0.034	0.889	0.444	0.303	0.227	0.180	0.139	0.106	0.073	0.059	0.032	0.023	0.001	0.049
0.036	0.971	0.512	0.351	0.263	0.207	0.160	0.122	0.087	0.074	0.037	0.027	0.004	0.060
0.038	1.000	0.584	0.402	0.300	0.235	0.181	0.139	0.101	0.090	0.042	0.031	0.008	0.070
0.040	1.000	0.659	0.456	0.341	0.265	0.203	0.156	0.116	0.107	0.047	0.035	0.013	0.082
0.042	1.000	0.736	0.513	0.383	0.297	0.226	0.175	0.131	0.124	0.053	0.039	0.018	0.094
0.044	1.000	0.812	0.573	0.428	0.330	0.251	0.193	0.147	0.141	0.058	0.044	0.023	0.106
0.046	1.000	0.884	0.636	0.476	0.366	0.277	0.213	0.163	0.158	0.064	0.048	0.028	0.118
0.048	1.000	0.947	0.700	0.526	0.403	0.304	0.233	0.180	0.175	0.070	0.053	0.033	0.130
0.050	1.000	0.989	0.765	0.578	0.443	0.332	0.255	0.199	0.194	0.076	0.057	0.038	0.144
0.052	1.000	1.000	0.829	0.632	0.484	0.363	0.278	0.219	0.212	0.082	0.062	0.043	0.158
0.054	1.000	1.000	0.891	0.688	0.528	0.394	0.303	0.241	0.232	0.089	0.067	0.048	0.173
0.056	1.000	1.000	0.945	0.744	0.573	0.428	0.329	0.268	0.253	0.095	0.072	0.053	0.189
0.058	1.000	1.000	0.985	0.802	0.620	0.464	0.358	0.300	0.276	0.102	0.077	0.058	0.208
0.060	1.000	1.000	0.999	0.858	0.670	0.501	0.389	0.337	0.304	0.109	0.083	0.063	0.230
0.062	1.000	1.000	1.000	0.911	0.720	0.542	0.425	0.382	0.337	0.116	0.088	0.068	0.256
0.064	1.000	1.000	1.000	0.958	0.771	0.585	0.467	0.439	0.374	0.123	0.094	0.074	0.287

0.066	1.000	1.000	1.000	0.990	0.823	0.631	0.517	0.525	0.422	0.131	0.100	0.079	0.330
0.068	1.000	1.000	1.000	1.000	0.875	0.681	0.588	1.000	0.489	0.138	0.106	0.085	0.497
0.070	1.000	1.000	1.000	1.000	0.924	0.735	0.726	1.000	1.000	0.146	0.112	0.091	0.654
0.072	1.000	1.000	1.000	1.000	0.967	0.794	1.000	1.000	1.000	0.155	0.118	0.097	0.657
0.074	1.000	1.000	1.000	1.000	0.995	0.857	1.000	1.000	1.000	0.164	0.125	0.103	0.660
0.076	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.923	1.000	1.000	1.000	0.173	0.132	0.109	0.663
0.078	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.983	1.000	1.000	1.000	0.183	0.139	0.116	0.667
0.080	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.194	0.146	0.123	0.670
0.082	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.205	0.154	0.130	0.674
0.084	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.218	0.162	0.139	0.678
0.086	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.232	0.170	0.148	0.683
0.088	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.247	0.179	0.158	0.687
0.090	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.263	0.189	0.167	0.693
0.092	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.280	0.200	0.177	0.698
0.094	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.300	0.212	0.187	0.704
0.096	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.321	0.224	0.197	0.711
0.098	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.347	0.237	0.207	0.718
0.100	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.376	0.250	0.217	0.727
0.102	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.413	0.264	0.227	0.737
0.104	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.461	0.279	0.239	0.749
0.106	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.295	0.252	0.863
0.108	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.312	0.266	0.866
0.110	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.332	0.280	0.870
0.112	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.355	0.296	0.874
0.114	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.380	0.313	0.878
0.116	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.411	0.333	0.883
0.118	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.450	0.356	0.889
0.120	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.504	0.383	0.897
0.122	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.417	0.955
0.124	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.126	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.128	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

	r1=1,0 mm		Tp=873 K										
dp moyen	12.000	15.500	19.000	23.000	28.000	34.500	42.000	51.000	62.000	76.000	92.000	112.000	
% massique	1.000	0.500	0.700	1.200	2.300	5.700	12.800	21.800	21.700	14.900	8.000	5.600	
Rayon (m)	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	XI	Xm+perles
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.008	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.010	0.035	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.012	0.099	0.019	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
0.014	0.170	0.052	0.017	0.007	0.005	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001
0.016	0.247	0.096	0.047	0.027	0.022	0.015	0.005	0.000	0.000	0.007	0.001	0.000	0.001
0.018	0.340	0.148	0.086	0.057	0.047	0.035	0.018	0.001	0.000	0.012	0.003	0.000	0.003
0.020	0.447	0.207	0.130	0.092	0.075	0.057	0.036	0.006	0.003	0.018	0.007	0.000	0.007
0.022	0.565	0.272	0.179	0.130	0.106	0.082	0.056	0.019	0.012	0.025	0.014	0.000	0.016
0.024	0.696	0.345	0.232	0.171	0.138	0.107	0.076	0.037	0.025	0.033	0.021	0.000	0.028
0.026	0.833	0.424	0.289	0.215	0.172	0.133	0.098	0.056	0.041	0.040	0.028	0.000	0.041
0.028	0.958	0.508	0.350	0.261	0.207	0.160	0.120	0.075	0.058	0.048	0.036	0.000	0.054
0.030	1.000	0.599	0.414	0.310	0.244	0.188	0.143	0.095	0.076	0.056	0.043	0.000	0.068
0.032	1.000	0.695	0.483	0.361	0.283	0.217	0.166	0.115	0.093	0.064	0.049	0.001	0.082
0.034	1.000	0.793	0.556	0.415	0.323	0.248	0.190	0.136	0.112	0.072	0.056	0.006	0.096
0.036	1.000	0.888	0.631	0.472	0.366	0.280	0.214	0.156	0.132	0.080	0.063	0.016	0.112
0.038	1.000	0.969	0.711	0.532	0.411	0.312	0.240	0.178	0.154	0.088	0.070	0.028	0.128
0.040	1.000	1.000	0.792	0.596	0.458	0.347	0.266	0.200	0.179	0.096	0.076	0.038	0.146
0.042	1.000	1.000	0.872	0.662	0.508	0.383	0.293	0.222	0.204	0.105	0.083	0.048	0.163
0.044	1.000	1.000	0.945	0.730	0.560	0.421	0.322	0.245	0.230	0.113	0.090	0.056	0.181
0.046	1.000	1.000	0.994	0.800	0.615	0.460	0.352	0.269	0.257	0.122	0.097	0.064	0.200
0.048	1.000	1.000	1.000	0.870	0.672	0.502	0.383	0.294	0.284	0.131	0.104	0.072	0.219
0.050	1.000	1.000	1.000	0.935	0.730	0.545	0.415	0.321	0.312	0.140	0.111	0.080	0.239
0.052	1.000	1.000	1.000	0.986	0.791	0.591	0.449	0.349	0.342	0.149	0.119	0.087	0.260
0.054	1.000	1.000	1.000	1.000	0.852	0.638	0.485	0.380	0.373	0.159	0.126	0.095	0.282
0.056	1.000	1.000	1.000	1.000	0.912	0.689	0.524	0.414	0.407	0.169	0.134	0.102	0.306
0.058	1.000	1.000	1.000	1.000	0.965	0.741	0.566	0.454	0.447	0.179	0.142	0.110	0.333
0.060	1.000	1.000	1.000	1.000	0.997	0.795	0.611	0.504	0.495	0.189	0.150	0.118	0.367
0.062	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.850	0.661	0.567	0.553	0.200	0.158	0.125	0.407
0.064	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.906	0.717	0.650	0.629	0.211	0.167	0.133	0.459
0.066	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.959	0.781	0.775	0.742	0.223	0.176	0.142	0.535

0.068	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.996	0.856	1.000	1.000	0.235	0.185	0.150	0.685
0.070	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.948	1.000	1.000	0.247	0.194	0.159	0.689
0.072	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.260	0.204	0.168	0.694
0.074	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.274	0.214	0.177	0.698
0.076	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.288	0.224	0.186	0.703
0.078	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.304	0.235	0.196	0.708
0.080	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.321	0.246	0.206	0.714
0.082	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.340	0.258	0.217	0.720
0.084	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.361	0.270	0.229	0.727
0.086	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.383	0.283	0.243	0.734
0.088	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.408	0.296	0.256	0.741
0.090	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.435	0.312	0.270	0.750
0.092	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.466	0.329	0.285	0.759
0.094	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.501	0.347	0.299	0.770
0.096	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.544	0.366	0.313	0.782
0.098	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.598	0.385	0.328	0.796
0.100	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.671	0.406	0.344	0.815
0.102	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.428	0.359	0.887
0.104	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.452	0.377	0.891
0.106	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.479	0.397	0.895
0.108	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.511	0.418	0.900
0.110	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.547	0.441	0.906
0.112	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.591	0.466	0.913
0.114	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.647	0.496	0.921
0.116	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.728	0.529	0.933
0.118	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.570	0.967
0.120	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.122	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.124	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.126	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.128	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.142	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

$$T_p = 673 \text{ K}$$

couronne	1	2	3	4	5	6	7	
% massique	0,04	0,0711	0,1066	0,1422	0,1777	0,2133	0,2488	
Rayon (m)	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xcalc
0,000								
0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,014	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
0,016	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0,018	0,004	0,002	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
0,020	0,007	0,003	0,007	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003
0,022	0,014	0,004	0,014	0,006	0,004	0,003	0,003	0,005
0,024	0,016	0,005	0,015	0,009	0,006	0,004	0,005	0,007
0,026	0,019	0,008	0,017	0,012	0,009	0,006	0,007	0,010
0,028	0,028	0,011	0,020	0,017	0,013	0,008	0,010	0,013
0,030	0,032	0,015	0,024	0,023	0,018	0,011	0,013	0,017
0,032	0,038	0,019	0,028	0,029	0,023	0,014	0,017	0,021
0,034	0,052	0,025	0,033	0,036	0,029	0,018	0,022	0,027
0,036	0,058	0,031	0,038	0,044	0,036	0,022	0,027	0,033
0,038	0,064	0,037	0,044	0,053	0,044	0,027	0,033	0,039
0,040	0,072	0,044	0,050	0,061	0,052	0,033	0,040	0,046
0,042	0,081	0,051	0,056	0,071	0,061	0,040	0,047	0,054
0,044	0,091	0,058	0,063	0,080	0,070	0,048	0,054	0,062
0,046	0,101	0,066	0,070	0,091	0,079	0,057	0,062	0,071
0,048	0,115	0,074	0,077	0,102	0,088	0,066	0,070	0,080
0,050	0,139	0,082	0,085	0,114	0,098	0,075	0,079	0,090
0,052	0,151	0,092	0,093	0,126	0,109	0,085	0,088	0,100
0,054	0,164	0,101	0,102	0,142	0,120	0,094	0,098	0,110
0,056	0,180	0,111	0,111	0,156	0,132	0,103	0,108	0,121
0,058	0,285	0,121	0,120	0,172	0,145	0,112	0,119	0,136
0,060	0,295	0,132	0,130	0,191	0,159	0,122	0,130	0,149
0,062	0,306	0,144	0,141	0,216	0,175	0,132	0,142	0,163
0,064	0,319	0,158	0,152	0,253	0,194	0,142	0,156	0,180
0,066	0,335	0,173	0,164	0,501	0,218	0,153	0,171	0,228
0,068	0,355	0,190	0,177	0,510	0,253	0,164	0,189	0,246

0.070	0.524	0.210	0.191	0.520	0.427	0.175	0.215	0.297
0.072	0.537	0.236	0.208	0.533	0.514	0.188	0.305	0.344
0.074	0.699	0.397	0.383	0.698	0.676	0.201	0.323	0.440
0.076	0.704	0.411	0.393	0.704	0.683	0.216	0.490	0.489
0.078	0.710	0.429	0.404	0.732	0.692	0.231	0.499	0.503
0.080	0.717	0.457	0.417	0.734	0.717	0.249	0.510	0.517
0.082	0.727	0.534	0.431	0.736	0.720	0.269	0.522	0.533
0.084	0.747	0.554	0.448	0.739	0.724	0.300	0.549	0.551
0.086	0.751	0.703	0.469	0.741	0.727	0.379	0.557	0.584
0.088	0.756	0.709	0.622	0.744	0.731	0.403	0.566	0.609
0.090	0.762	0.716	0.631	0.747	0.734	0.637	0.575	0.664
0.092	0.871	0.724	0.642	0.751	0.738	0.645	0.585	0.676
0.094	0.871	0.732	0.654	0.755	0.740	0.653	0.596	0.683
0.096	0.872	0.741	0.668	0.760	0.743	0.661	0.711	0.717
0.098	0.873	0.757	0.691	0.872	0.746	0.671	0.717	0.741
0.100	0.874	0.763	0.744	0.873	0.749	0.685	0.723	0.752
0.102	0.875	0.876	0.857	0.874	0.752	0.706	0.729	0.778
0.104	0.876	0.877	0.861	0.875	0.756	0.949	0.736	0.833
0.106	0.877	0.879	0.865	0.876	0.760	0.949	0.743	0.837
0.108	0.878	0.880	0.869	0.878	0.765	0.949	0.752	0.841
0.110	0.880	0.881	0.873	0.879	0.881	0.950	0.764	0.865
0.112	0.881	0.883	0.877	0.880	0.883	0.950	0.785	0.872
0.114	0.883	0.884	0.882	0.881	0.884	0.951	0.951	0.914
0.116	0.884	0.886	0.886	0.883	0.886	0.952	0.952	0.916
0.118	0.886	0.888	0.891	0.885	0.888	0.952	0.952	0.917
0.120	0.888	0.890	0.895	0.901	0.890	0.953	0.953	0.921
0.122	0.891	0.907	0.969	0.934	0.893	0.954	0.95399356	0.936
0.124	0.969	0.911	1.000	0.935	0.896	0.955	0.95505339	0.944
0.126	1.000	0.970	1.000	0.936	1.000	0.969	0.98597406	0.979
0.128	1.000	1.000	1.000	0.938	1.000	1.000	0.98633633	0.988
0.130	1.000	1.000	1.000	0.941	1.000	1.000	1	0.991
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.142	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000
0.144	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	1.000

$T_p = 773 \text{ K}$

couronne	1	2	3	4	5	6	7	
% massique	0.04	0.0711	0.1066	0.1422	0.1777	0.2133	0.2488	
Rayon (m)	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xcalc
0.000								
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.012	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
0.014	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002
0.016	0.006	0.004	0.006	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004
0.018	0.012	0.005	0.010	0.008	0.005	0.005	0.005	0.006
0.020	0.017	0.007	0.017	0.013	0.009	0.008	0.008	0.010
0.022	0.022	0.011	0.025	0.020	0.015	0.013	0.012	0.016
0.024	0.028	0.017	0.031	0.029	0.023	0.018	0.017	0.022
0.026	0.036	0.024	0.039	0.040	0.032	0.025	0.023	0.030
0.028	0.050	0.034	0.047	0.052	0.043	0.032	0.030	0.039
0.030	0.061	0.043	0.056	0.065	0.055	0.040	0.039	0.049
0.032	0.079	0.052	0.066	0.079	0.067	0.049	0.049	0.060
0.034	0.090	0.062	0.076	0.093	0.080	0.058	0.060	0.071
0.036	0.103	0.072	0.088	0.107	0.094	0.069	0.071	0.083
0.038	0.117	0.084	0.100	0.121	0.108	0.081	0.083	0.095
0.040	0.131	0.097	0.112	0.135	0.122	0.093	0.096	0.108
0.042	0.147	0.110	0.125	0.150	0.137	0.106	0.108	0.122
0.044	0.163	0.124	0.137	0.166	0.152	0.120	0.121	0.136
0.046	0.181	0.139	0.151	0.183	0.167	0.136	0.135	0.151
0.048	0.200	0.153	0.164	0.201	0.183	0.152	0.149	0.167
0.050	0.223	0.169	0.178	0.221	0.200	0.168	0.164	0.183
0.052	0.246	0.185	0.193	0.240	0.218	0.183	0.180	0.200
0.054	0.270	0.201	0.208	0.261	0.236	0.199	0.197	0.218
0.056	0.300	0.218	0.223	0.285	0.256	0.215	0.215	0.237
0.058	0.377	0.235	0.241	0.312	0.278	0.232	0.234	0.259
0.060	0.395	0.254	0.259	0.347	0.304	0.249	0.253	0.281
0.062	0.416	0.273	0.278	0.395	0.332	0.266	0.274	0.306
0.064	0.440	0.294	0.300	0.531	0.365	0.283	0.296	0.345
0.066	0.470	0.318	0.323	0.590	0.408	0.302	0.321	0.377
0.068	0.513	0.345	0.350	0.610	0.547	0.320	0.350	0.422

0.070	0.636	0.376	0.490	0.734	0.687	0.340	0.389	0.500
0.072	0.745	0.418	0.506	0.740	0.730	0.361	0.458	0.539
0.074	0.753	0.528	0.524	0.748	0.737	0.383	0.581	0.587
0.076	0.761	0.549	0.543	0.755	0.743	0.406	0.594	0.601
0.078	0.769	0.573	0.566	0.762	0.749	0.431	0.607	0.616
0.080	0.778	0.600	0.595	0.766	0.753	0.458	0.619	0.632
0.082	0.785	0.641	0.638	0.770	0.756	0.488	0.631	0.650
0.084	0.793	0.690	0.716	0.775	0.759	0.523	0.643	0.674
0.086	0.804	0.773	0.728	0.780	0.762	0.686	0.656	0.721
0.088	0.881	0.779	0.742	0.786	0.766	0.714	0.670	0.737
0.090	0.882	0.785	0.756	0.793	0.770	0.728	0.687	0.748
0.092	0.883	0.792	0.771	0.802	0.774	0.744	0.771	0.776
0.094	0.885	0.800	0.787	0.883	0.779	0.765	0.779	0.797
0.096	0.886	0.888	0.878	0.885	0.784	0.796	0.788	0.823
0.098	0.888	0.890	0.886	0.886	0.789	0.862	0.797	0.842
0.100	0.889	0.892	0.893	0.888	0.795	0.910	0.807	0.857
0.102	0.891	0.893	0.896	0.890	0.803	0.954	0.818	0.871
0.104	0.893	0.895	0.898	0.891	0.812	0.955	0.829	0.876
0.106	0.895	0.897	0.900	0.893	0.898	0.955	0.841	0.895
0.108	0.897	0.900	0.903	0.895	0.900	0.956	0.855	0.900
0.110	0.900	0.902	0.906	0.898	0.903	0.957	0.909	0.915
0.112	0.902	0.905	0.909	0.900	0.905	0.958	0.923	0.920
0.114	0.905	0.908	0.913	0.903	0.908	0.959	0.941	0.926
0.116	0.909	0.912	0.919	0.906	0.912	0.960	0.960	0.934
0.118	0.913	0.916	0.962	0.909	0.917	0.961	0.962	0.941
0.120	0.962	0.934	0.975	0.948	0.923	0.962	0.963	0.953
0.122	0.964	0.976	1.000	0.951	0.966	0.964	0.965	0.967
0.124	0.989	0.977	1.000	0.954	1.000	0.966	0.988	0.981
0.126	1.000	1.000	1.000	0.958	1.000	1.000	0.989	0.991
0.128	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.142	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.144	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000



$T_p = 873 \text{ K}$

couronne	1	2	3	4	5	6	7	
decoup2	0.0400	0.0711	0.1066	0.1422	0.1777	0.2133	0.2488	
Rayon (m)	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xm+perles	Xcalc
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.008	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
0.012	0.004	0.004	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002
0.014	0.008	0.005	0.008	0.004	0.003	0.005	0.004	0.005
0.016	0.015	0.008	0.015	0.008	0.007	0.009	0.007	0.009
0.018	0.020	0.011	0.024	0.014	0.013	0.016	0.012	0.015
0.020	0.028	0.016	0.037	0.023	0.023	0.023	0.019	0.023
0.022	0.038	0.025	0.049	0.037	0.037	0.032	0.027	0.034
0.024	0.050	0.036	0.061	0.053	0.054	0.043	0.037	0.046
0.026	0.066	0.049	0.074	0.071	0.071	0.055	0.048	0.061
0.028	0.084	0.064	0.087	0.091	0.089	0.068	0.061	0.076
0.030	0.103	0.079	0.102	0.110	0.107	0.080	0.076	0.091
0.032	0.125	0.094	0.119	0.130	0.125	0.093	0.093	0.108
0.034	0.144	0.109	0.136	0.150	0.143	0.108	0.110	0.125
0.036	0.163	0.125	0.155	0.171	0.163	0.126	0.128	0.144
0.038	0.182	0.144	0.173	0.192	0.184	0.144	0.147	0.163
0.040	0.204	0.165	0.191	0.213	0.205	0.163	0.165	0.183
0.042	0.226	0.186	0.210	0.235	0.226	0.183	0.184	0.203
0.044	0.250	0.207	0.229	0.257	0.248	0.205	0.204	0.224
0.046	0.275	0.228	0.249	0.280	0.271	0.228	0.224	0.246
0.048	0.302	0.250	0.269	0.303	0.294	0.251	0.245	0.268
0.050	0.330	0.272	0.291	0.327	0.318	0.274	0.267	0.291
0.052	0.358	0.295	0.313	0.352	0.343	0.297	0.289	0.315
0.054	0.392	0.318	0.336	0.378	0.369	0.320	0.314	0.340
0.056	0.437	0.342	0.360	0.407	0.397	0.343	0.339	0.366
0.058	0.487	0.366	0.387	0.438	0.427	0.366	0.365	0.394
0.060	0.513	0.391	0.415	0.473	0.462	0.390	0.393	0.423
0.062	0.544	0.418	0.447	0.515	0.502	0.413	0.422	0.455
0.064	0.582	0.445	0.482	0.566	0.552	0.437	0.452	0.491
0.066	0.631	0.473	0.525	0.636	0.620	0.462	0.486	0.535
0.068	0.707	0.505	0.612	0.760	0.745	0.488	0.524	0.604
0.070	0.790	0.544	0.635	0.781	0.760	0.514	0.570	0.636

0.072	0.796	0.591	0.660	0.786	0.771	0.541	0.626	0.664
0.074	0.803	0.652	0.690	0.792	0.774	0.570	0.672	0.691
0.076	0.810	0.675	0.729	0.797	0.778	0.600	0.685	0.708
0.078	0.819	0.700	0.779	0.804	0.782	0.634	0.700	0.728
0.080	0.829	0.723	0.791	0.810	0.786	0.672	0.715	0.745
0.082	0.843	0.751	0.803	0.818	0.790	0.714	0.733	0.764
0.084	0.891	0.796	0.815	0.828	0.795	0.803	0.752	0.797
0.086	0.893	0.821	0.827	0.840	0.801	0.823	0.776	0.813
0.088	0.895	0.830	0.837	0.892	0.807	0.846	0.830	0.841
0.090	0.897	0.841	0.849	0.893	0.813	0.873	0.842	0.853
0.092	0.899	0.858	0.904	0.895	0.820	0.908	0.854	0.872
0.094	0.901	0.904	0.907	0.897	0.828	0.922	0.866	0.884
0.096	0.904	0.906	0.909	0.899	0.837	0.928	0.879	0.891
0.098	0.906	0.909	0.912	0.901	0.847	0.959	0.892	0.903
0.100	0.908	0.911	0.915	0.903	0.861	0.960	0.905	0.910
0.102	0.911	0.914	0.918	0.906	0.915	0.961	0.919	0.924
0.104	0.914	0.917	0.921	0.908	0.918	0.962	0.932	0.929
0.106	0.917	0.920	0.925	0.911	0.922	0.963	0.963	0.939
0.108	0.921	0.924	0.930	0.914	0.925	0.964	0.965	0.942
0.110	0.925	0.929	0.935	0.917	0.930	0.965	0.966	0.945
0.112	0.930	0.934	0.943	0.921	0.935	0.967	0.967	0.948
0.114	0.937	0.940	0.969	0.924	0.941	0.968	0.969	0.954
0.116	0.970	0.948	0.971	0.928	0.950	0.970	0.971	0.959
0.118	0.971	0.981	0.974	0.942	0.975	0.971	0.973	0.969
0.120	0.974	0.983	0.985	0.947	1.000	0.974	0.976	0.977
0.122	0.991	0.985	1.000	0.954	1.000	0.976	0.991	0.984
0.124	1.000	1.000	1.000	0.975	1.000	1.000	0.992	0.994
0.126	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.128	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.132	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.134	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.136	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.142	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.144	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.146	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

## ANNEXE 15

### Influence du nombre de classes granulométriques

A partir des 13 classes données par le Malvern il est possible par extrapolation mathématique de déterminer la relation entre le pourcentage massique cumulé et le diamètre de particule. Cette relation est du type Rosin-Rammler:

$$\% \text{massique cumulé} = 100 \left( 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_p}{d_0}\right)^m\right] \right)$$

$d_p$  désignant le diamètre de la particule.

On peut alors redécouper la granulométrie en  $n$  classes  $[d_{p_j}; d_{p_{j+1}}]$ , le pourcentage correspondant à cette classe étant égal à:  $\% \text{mass.}(d_{p_{j+1}}) - \% \text{mass.}(d_{p_j})$ . Il suffit alors

d'associer cette valeur au diamètre moyen correspondant c'est-à-dire à:  $\frac{d_{p_j} + d_{p_{j+1}}}{2}$ .

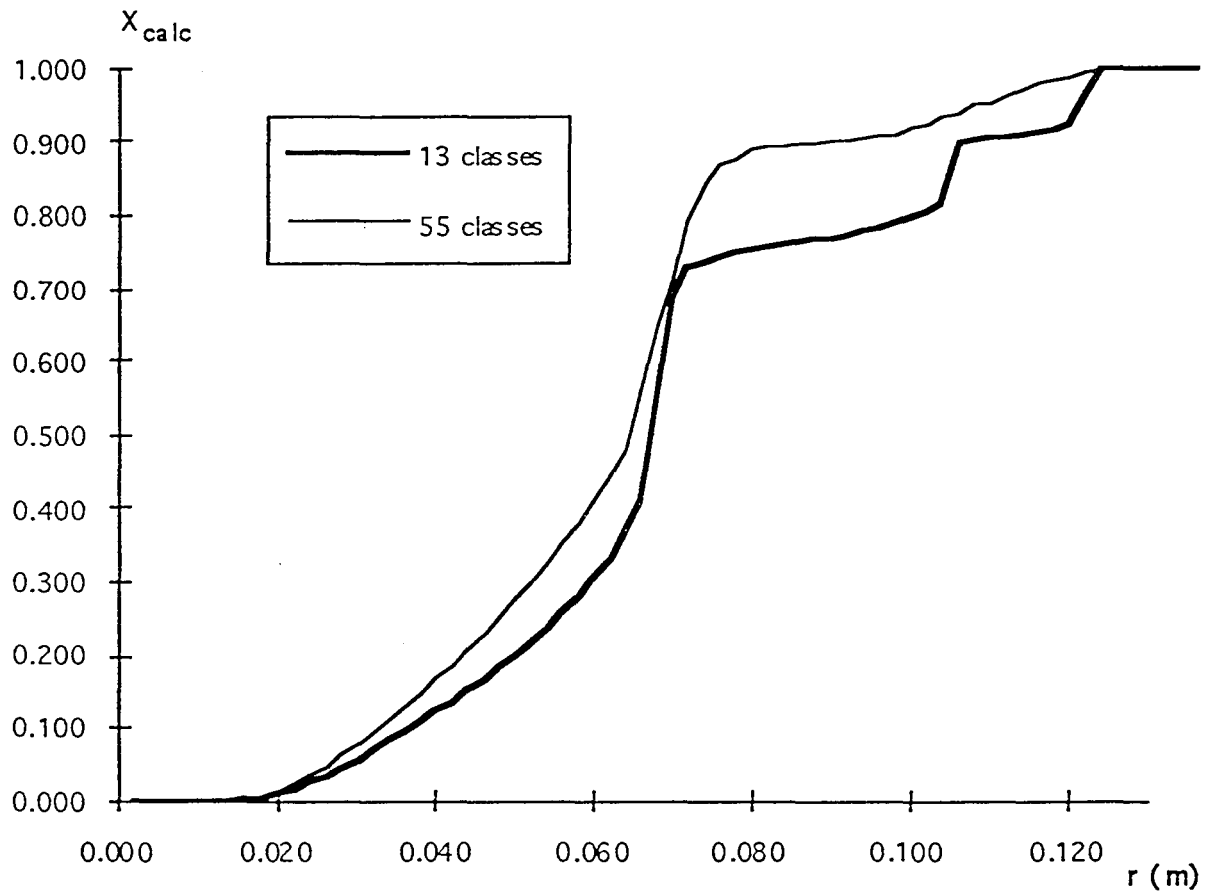
Des simulations ont été effectuées à 773 K pour des diamètres moyens variant de 2 en 2  $\mu\text{m}$  ce qui équivaut à un découpage en 55 classes de 10 à 120  $\mu\text{m}$ .

La figure ci-dessous compare une simulation réalisée dans les conditions standard de  $V_0$ ,  $D$ ,  $H$ ..., à  $r_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m.

La courbe relative aux 55 classes est plus "régulière". Elle ne présente pas de "saut" vers  $10 \cdot 10^{-2}$  m.

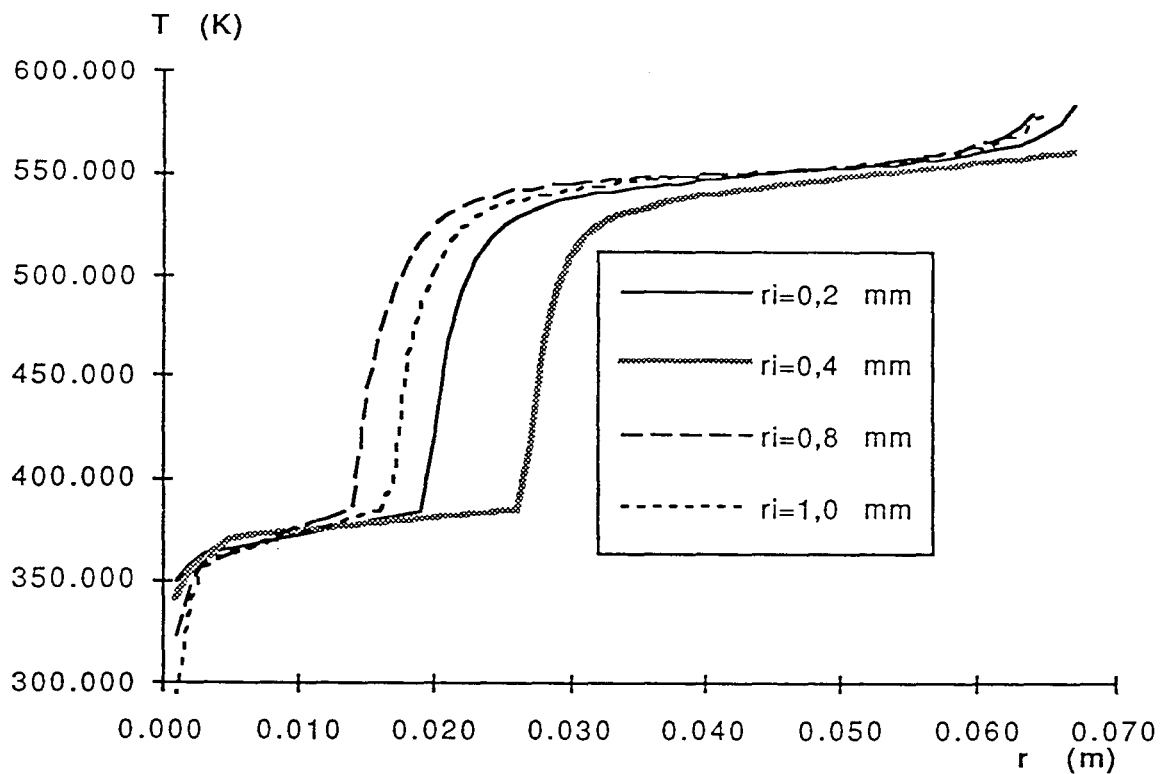
Ces courbes ne sont globalement pas différentes. Il faut noter qu'elles ont été obtenues pour une valeur donnée de  $r_i$ : il faudrait en fait comparer les courbes après avoir effectué une moyenne sur ces  $r_i$ . Les écarts risquent de s'en trouver réduits.

Ces simulations à 55 classes requièrent un investissement en temps assez important pour un résultat qui n'est somme toute guère différent de celui obtenu avec 13 classes. C'est pourquoi les simulations seront effectuées avec un découpage en 13 classes granulométriques.

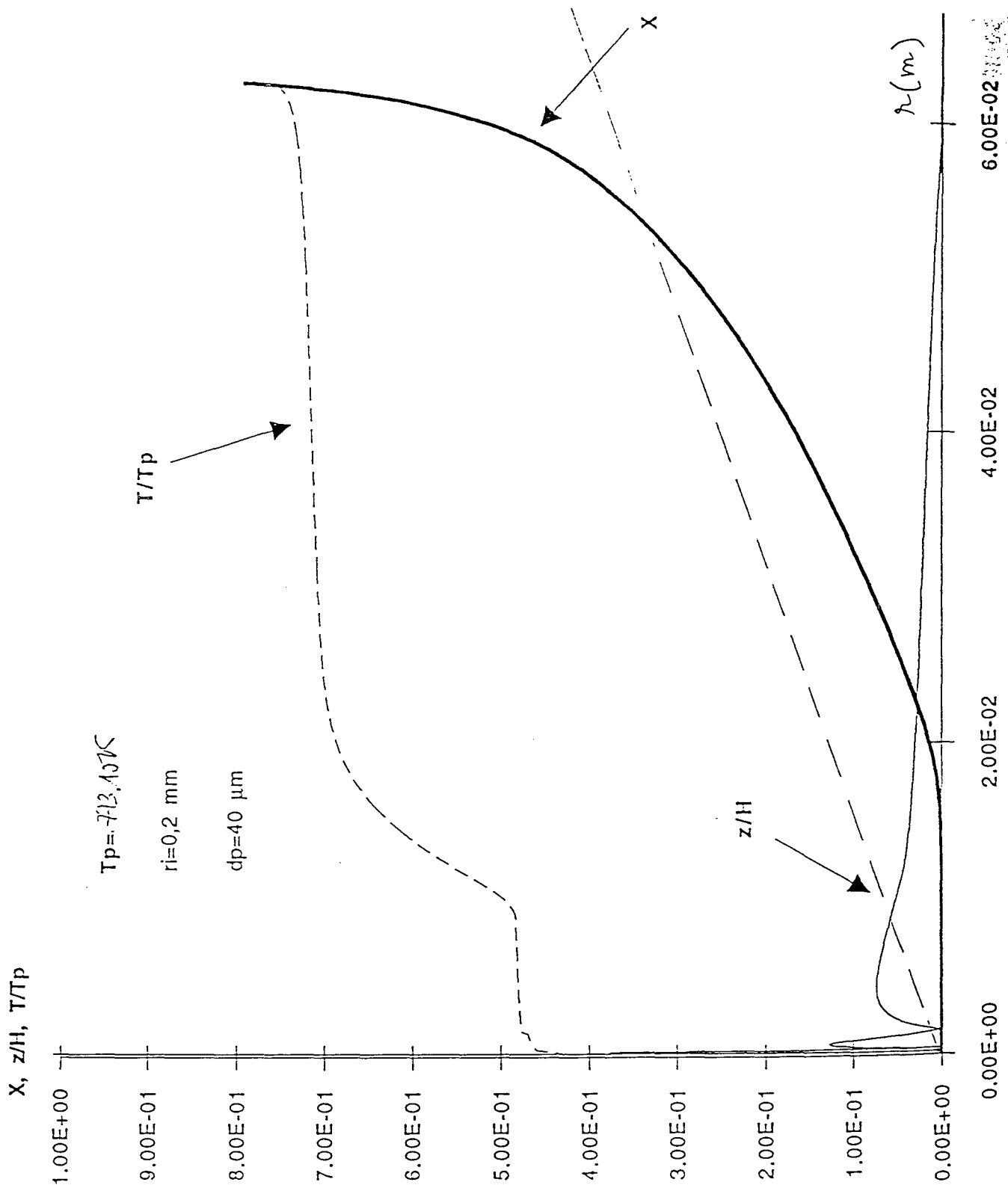
Influence du nombre de classes granulométriques sur  $X_{calc}$ .  $T_p=773$  K

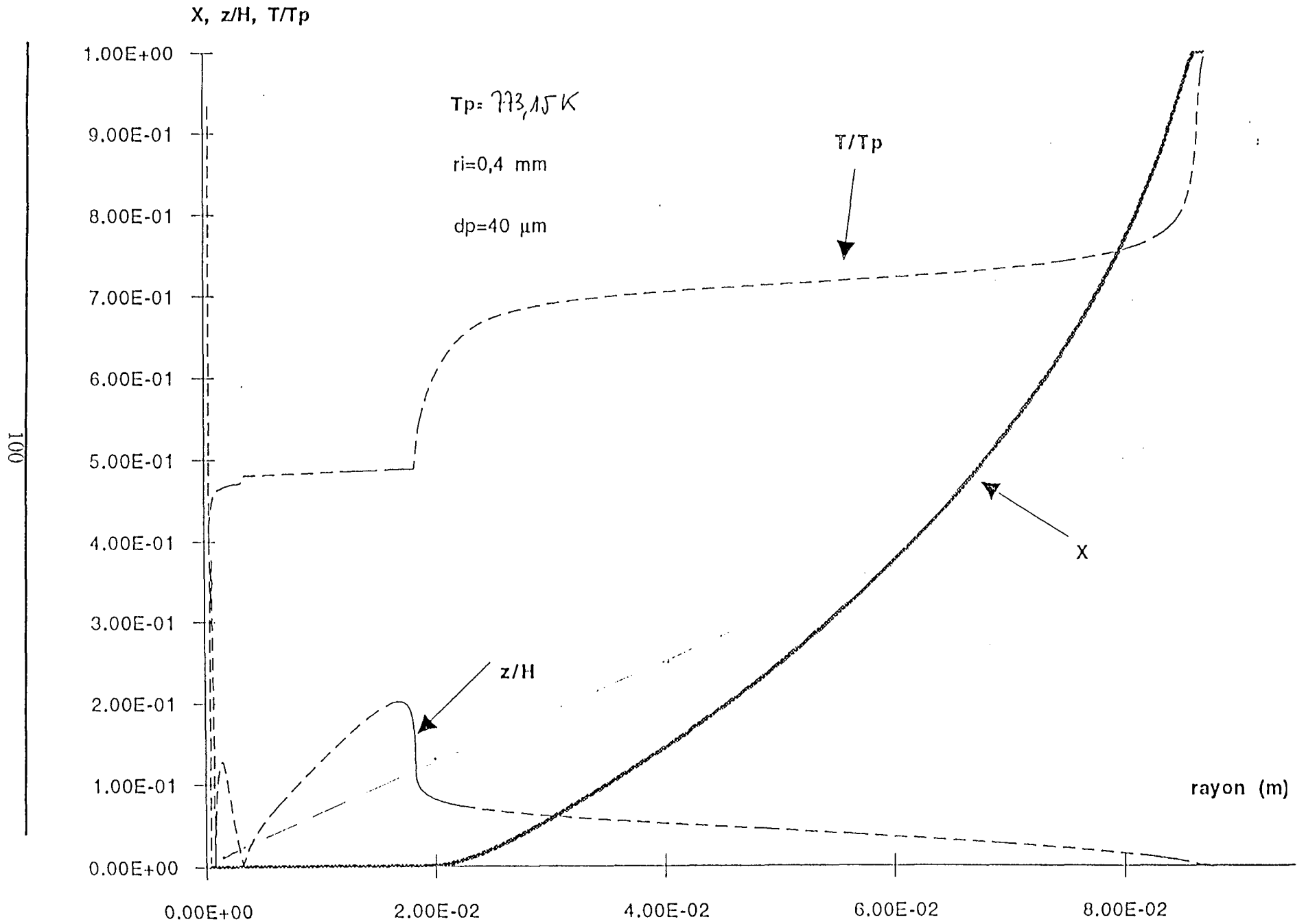
**ANNEXE 16****Histoire thermique des particules**

1/ Evolution de la température d'une particule de  $60 \cdot 10^{-6}$  m en fonction de  $r$  pour différents  $r_i$ .



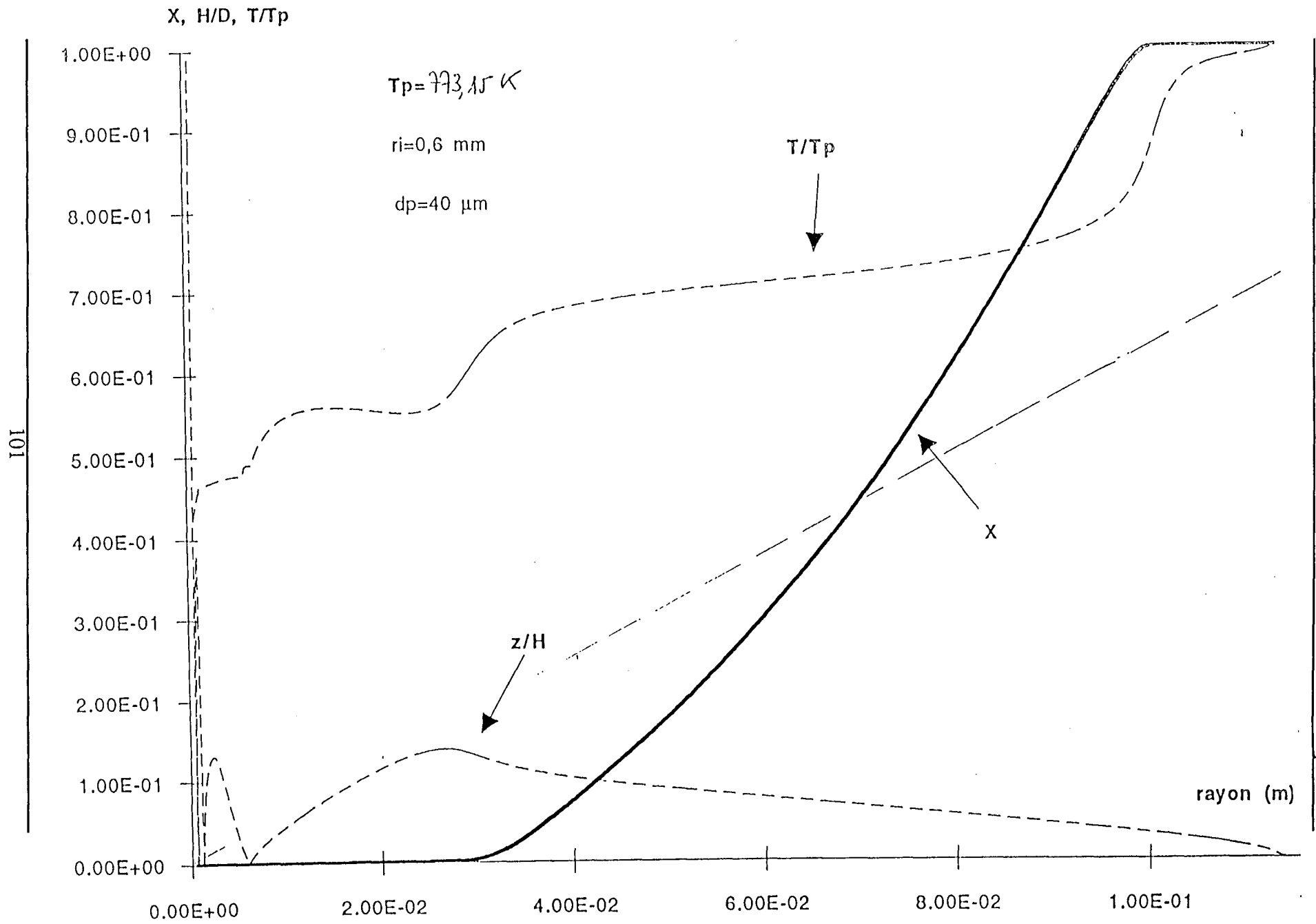
2/ Courbes visualisant la trajectoire (variable  $z/H$ ), le taux de conversion et la température réduite (variable  $T/T_p$ ) d'une particule de  $\text{NaHCO}_3$  de diamètre  $40 \cdot 10^{-6}$  m.



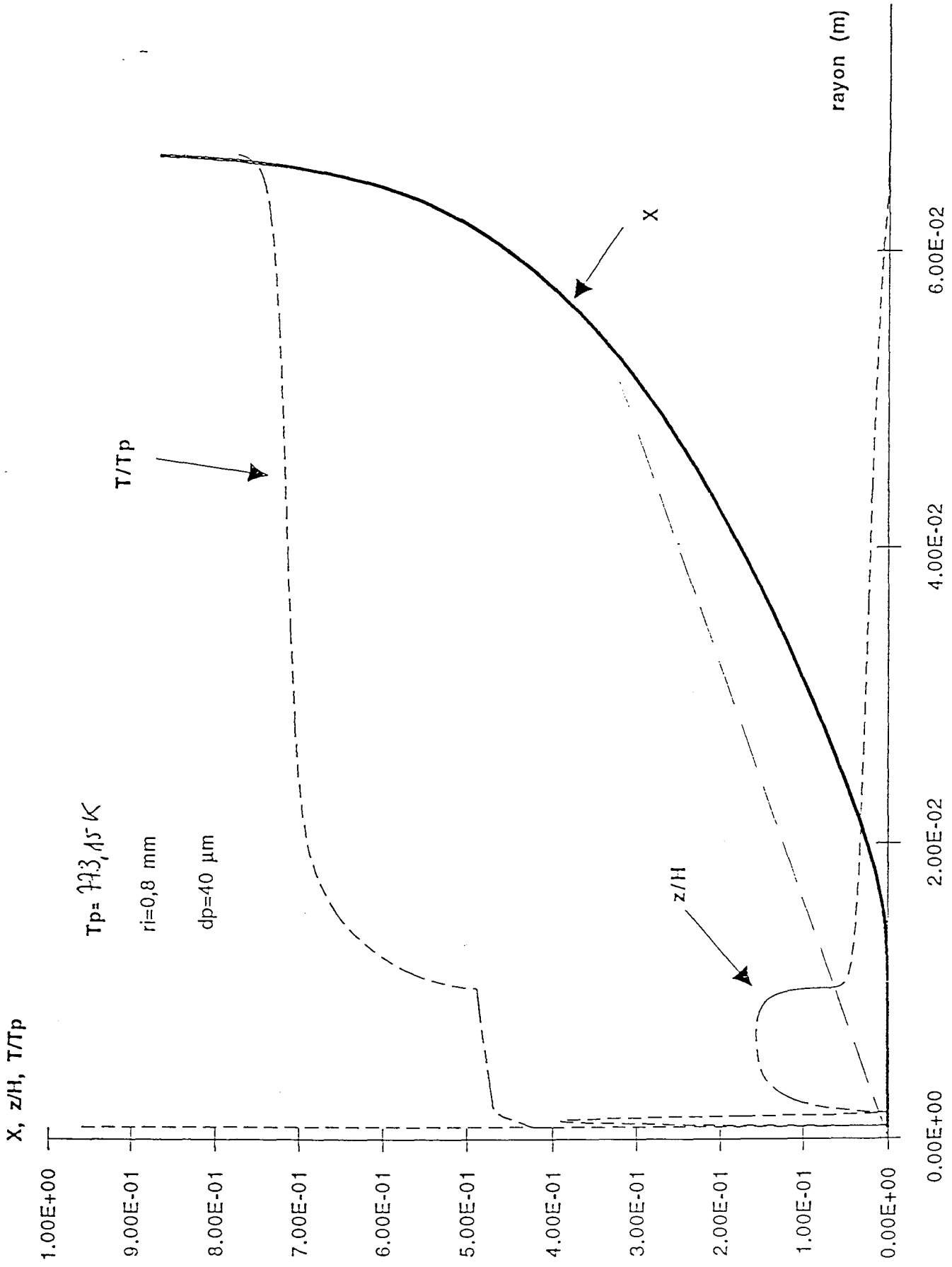


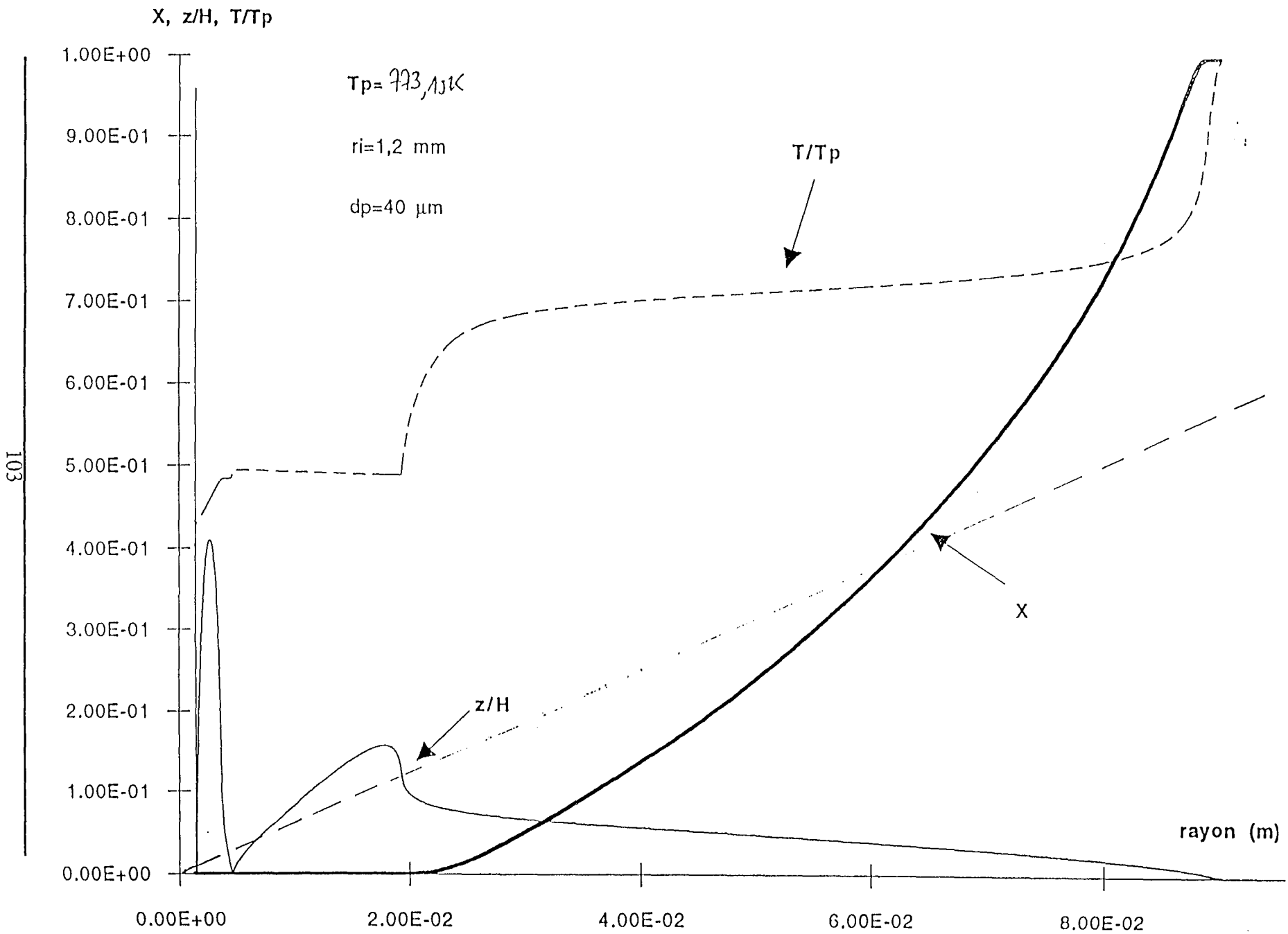
100

Annexes du chapitre 11

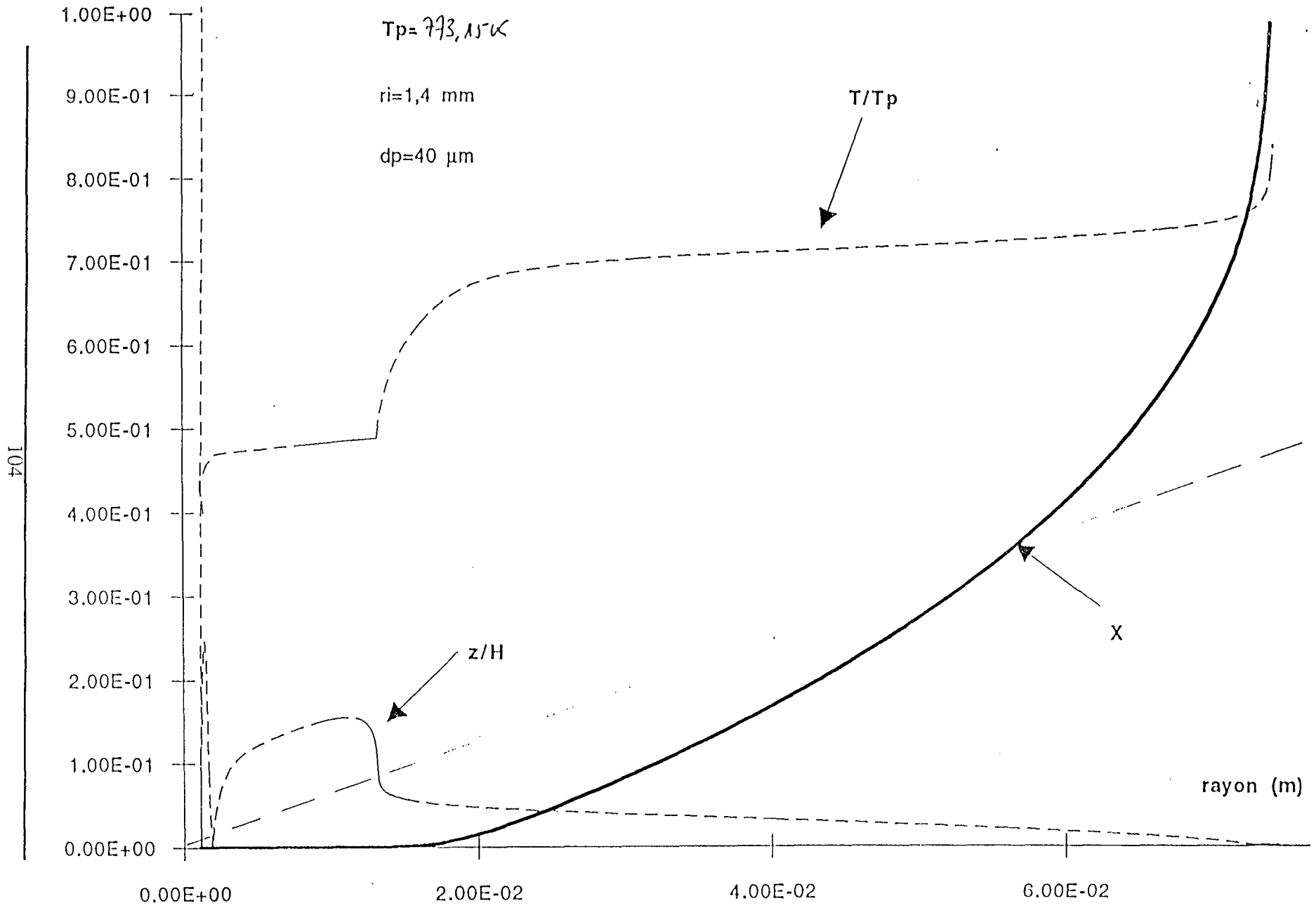








X, z/H, T/Tp

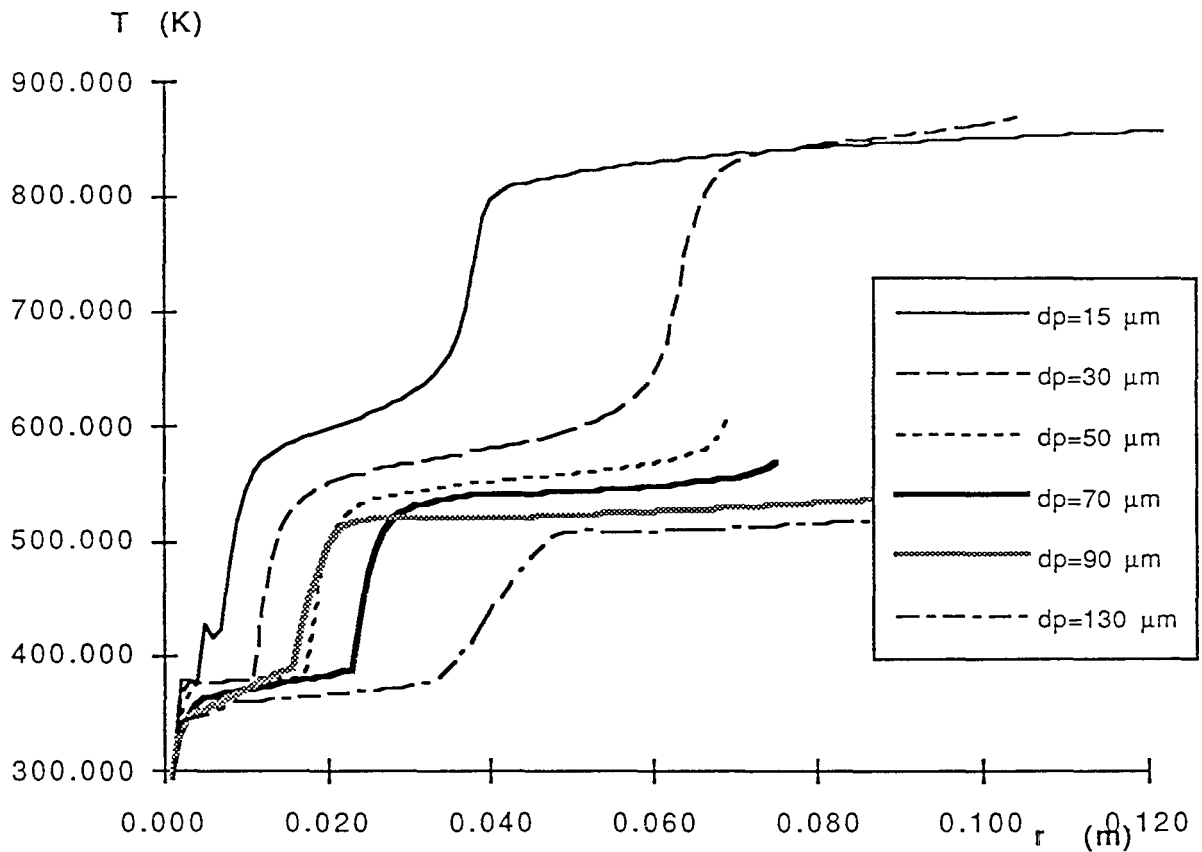


104

Annexes du chapitre 11

**ANNEXE 17****Evolution de la température d'une particule en fonction de r**

La figure ci-dessous représente l'évolution de la température de particules de bicarbonate de sodium de différents diamètres en fonction de la distance r au point d'arrêt du jet. La température de la plaque est égale à 873 K.



Tp=773 K V0=20m/s H/D=10

dp moyen(um)	Nusselt												
	12.0	15.5	19.0	23.0	28.0	34.5	42.0	51.0	62.0	76.0	92.0	112.0	137.0
Rayon(m)													
0.005	2.884	2.756	2.726	2.809	2.798	3.003	3.090	3.290	3.709	3.427	3.812	2.752	2.987
0.010	2.215	2.145	2.258	2.418	2.659	2.167	2.244	2.410	3.076	3.010	2.647	4.986	3.089
0.015	2.207	2.392	2.553	2.743	2.983	3.181	3.524	3.914	2.602	4.308	4.968	3.258	4.685
0.020	2.140	2.358	2.480	2.620	2.788	3.031	3.273	3.518	3.589	3.513	3.125	3.566	3.413
0.025	2.242	2.211	2.284	2.373	2.483	2.733	2.896	2.495	3.682	2.886	2.987	3.567	3.403
0.030	2.247	2.136	2.177	2.204	2.222	2.368	2.368	2.594	2.389	2.503	3.168	3.507	3.324
0.035	2.219	2.216	2.297	2.377	2.463	2.387	2.422	2.424	2.585	2.818	3.166	3.417	3.250
0.040	2.187	2.227	2.322	2.427	2.544	2.454	2.510	2.329	2.676	2.991	3.095	3.294	3.157
0.045	2.158	2.214	2.311	2.427	2.451	2.447	2.519	2.353	2.522	3.087	2.977	3.126	2.975
0.050	2.134	2.193	2.284	2.371	2.381	2.418	2.349	2.392	2.195	3.144	2.812	2.890	2.892
0.055	2.105	2.171	2.251	2.284	2.317	2.371	2.275	2.418	2.303	3.176	2.594	2.581	3.634
0.060	2.081	2.152	2.192	2.222	2.255	2.306	2.129	2.371	2.414	3.194	2.422	2.627	2.441
0.065	2.065	2.131	2.150	2.174	2.197	2.090		2.281	2.462	3.200	2.570	2.830	3.504
0.070	2.053	2.104	2.119	2.137	2.147			2.093	2.487	3.199	2.674	2.891	3.197
0.075	2.044	2.085	2.097	2.109					2.507	3.194	2.692	2.676	2.981
0.080	2.038	2.071	2.081	2.088					2.354	3.184	2.537	2.647	2.881
0.085	2.033	2.060	2.068	2.073					2.313	3.172	2.524	2.717	2.869
0.090	2.029	2.052	2.058						2.219	3.045	2.386	2.785	2.883
0.095	2.026	2.045	2.050						2.039	2.835	2.540	2.644	2.877
0.100	2.023	2.040	2.044							2.714	2.455	2.536	2.440
0.105	2.021	2.036	2.039							2.644	2.294	2.496	2.437
0.110	2.020	2.033								2.610	2.303	2.368	2.803
0.115	2.019	2.030								2.490	2.450	2.465	2.746
0.120	2.018	2.028								2.409	2.123	2.283	2.607
0.125	2.017	2.026								2.372	2.233	2.251	2.366
0.130	2.016	2.024								2.386	2.057	2.211	2.550
0.135	2.015									2.244	2.181	2.441	2.329
0.140										2.122	2.050	2.091	2.288
0.145												2.219	2.383
0.150												2.094	2.194
0.155												2.059	2.319
0.160													2.153
0.165													2.203
0.170													2.217
0.175													2.131

106

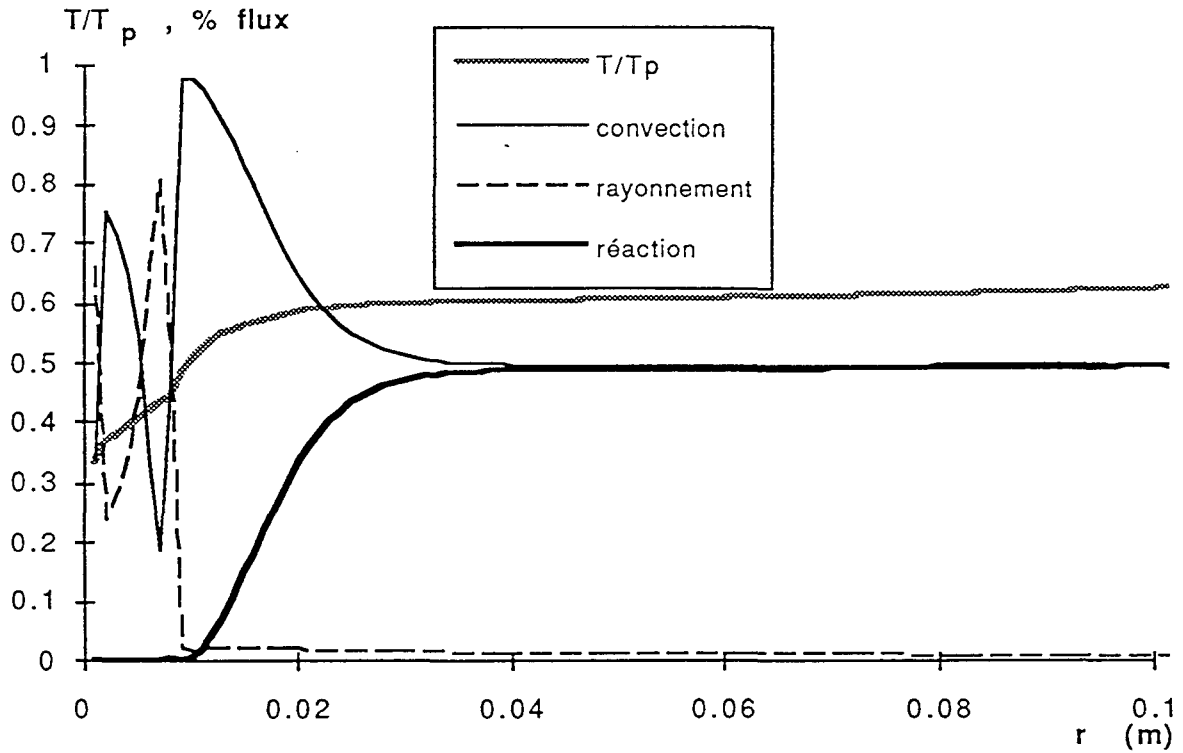
ANNEXE 18  
Nombres de Nusselt

Annexes du chapitre 11

## ANNEXE 19

### Echauffement des particules

I



Importance relative des flux de chaleur par convection, par rayonnement et par réaction transférés à une particule de  $80 \mu\text{m}$  de diamètre en fonction de  $r$ . Conditions opératoires standard,  $T_p=873 \text{ K}$  et  $r_i=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ .

## ANNEXE 20

### Bilans pour des particules de volume variable

#### Hypothèses

(a) Le solide est initialement à une température uniforme  $T_0$  où la réaction est négligeable. Il est brusquement plongé dans un gaz très chaud de température  $T_G$ . Le transfert de chaleur entre le gaz et la particule se fait par conduction.

(b) Les échanges entre le gaz chaud immobile et la particule se font par conduction, le coefficient de transfert thermique,  $h_c$ , est calculé d'après la relation suivante:

$$Nu = \frac{h_c \cdot d_p}{\lambda_g}$$

La particule étant immobile  $Nu = 2$

(c) Les échanges thermiques entre le solide et sa surface externe se font par conduction dans le solide.

(d) Le nombre de Biot thermique étant faible, de l'ordre de 0,03 pour une particule de 100  $\mu\text{m}$ , ( $Bi \ll 1$ ), la température est uniforme dans le grain à tout instant.

(e) Le solide est de composition homogène et uniforme, de masse volumique constante et indépendante de la conversion.

(f) Le solide se volatilise thermiquement avec une vitesse  $K_d = r_{\text{NaHCO}_3} \cdot k_d$ , où  $K_d$  représente la masse de solide volatilisée par unité de temps et par unité de volume de solide initial.  $K_d$  croît en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius.

(g) Le solide se rétracte de manière à conserver en tout point une densité constante. Il en résulte que, vus du centre du grain, tous les points du solide semblent se rapprocher et ce d'autant plus vite qu'ils sont proches de la surface si la vitesse de réaction croît du centre vers la surface. On désigne par  $u$  la vitesse de rétrécissement linéaire.

(h) Le grain est assimilé à une sphère de rayon initial  $R_0$ . On attache un repère à la particule, le centre étant le centre de la particule et l'axe  $(O, r)$  étant dirigé du centre vers la surface.

**bilans de matière et de chaleur**

Le bilan de matière pour un grain sphérique a pour expression:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial(r^2 \cdot \rho_{\text{NaHCO}_3} \cdot u)}{\partial r} + K_d = 0$$

$$K_d = \rho_{\text{NaHCO}_3} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{R_g \cdot T}\right)$$

Les conditions initiales et aux limites sont :

- (a)  $t = 0$                        $R_p = R_0, T = T_0$
- (b)  $r = 0$                          $u = 0$
- (c)  $r = R_p$                        $u = dR_p/dt < 0$

$R_p$  désigne le rayon de la particule à un instant  $t$   
 $r$  est l'abscisse sur l'axe  $(O, r)$ .

Par intégration, on obtient:

$$r^2 \cdot \rho_{\text{NaHCO}_3} \cdot u = -K_d \cdot \frac{r^3}{3}$$

Pour  $r = R_p$  l'expression devient :

$$\frac{dR_p}{dt} = -\frac{R_p}{3} \cdot k_d$$

Si on définit le taux de conversion,  $X$ , comme étant le rapport de la masse de bicarbonate ayant réagi sur la masse de bicarbonate initiale, il s'exprime de la manière suivante :

$$X = 1 - \left(\frac{R_p}{R_0}\right)^3$$



Le bilan de matière peut donc aussi s'écrire :

$$\frac{dX}{dt} = k_d \cdot (1 - X)$$

Le bilan de chaleur se décompose en trois termes :

- un premier terme relatif à l'échauffement de la particule :

$$\phi_{\text{échauffement}} = \frac{\rho_p \cdot C_p \cdot \pi \cdot d_p^3}{6} \cdot \frac{dT}{dt}$$

- un second traduisant l'apport de chaleur à la particule par conduction :

$$\phi_{\text{conduction}} = h_c \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_g - T)$$

- enfin un terme correspondant à la réaction chimique :

$$\phi_{\text{réaction}} = \frac{\rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3}{6 \cdot M_{\text{NaHCO}_3}} \cdot k_d \cdot \Delta H$$

Le bilan s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \phi_{\text{échauffement}} &= \phi_{\text{conduction}} - \phi_{\text{réaction}} \\ \frac{\rho_p \cdot C_p \cdot \pi \cdot d_p^3}{6} \frac{dT}{dt} &= h_c \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_g - T) - \frac{\rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3}{6 \cdot M_{\text{NaHCO}_3}} \cdot k_d \cdot \Delta H \end{aligned}$$

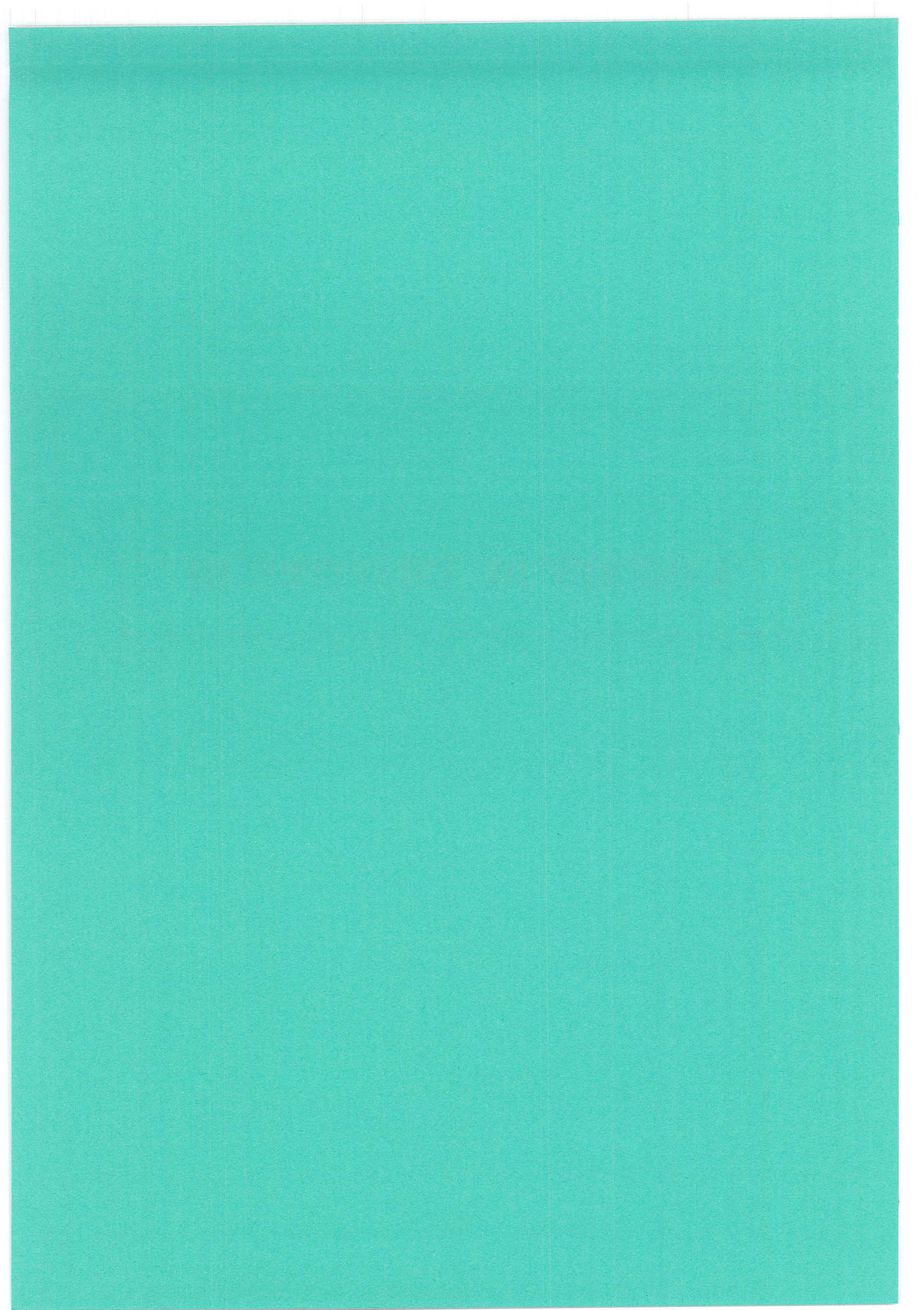
d'où le système d'équations différentielles à résoudre :

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= -k_d \cdot \frac{R}{3} \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{6 \cdot h_c \cdot (T_g - T)}{\rho_p \cdot C_p \cdot d_p} - \frac{\Delta H}{M_{\text{NaHCO}_3}} \cdot k_d \cdot \frac{1}{C_p} \end{aligned}$$



**ANNEXES DU CHAPITRE III**

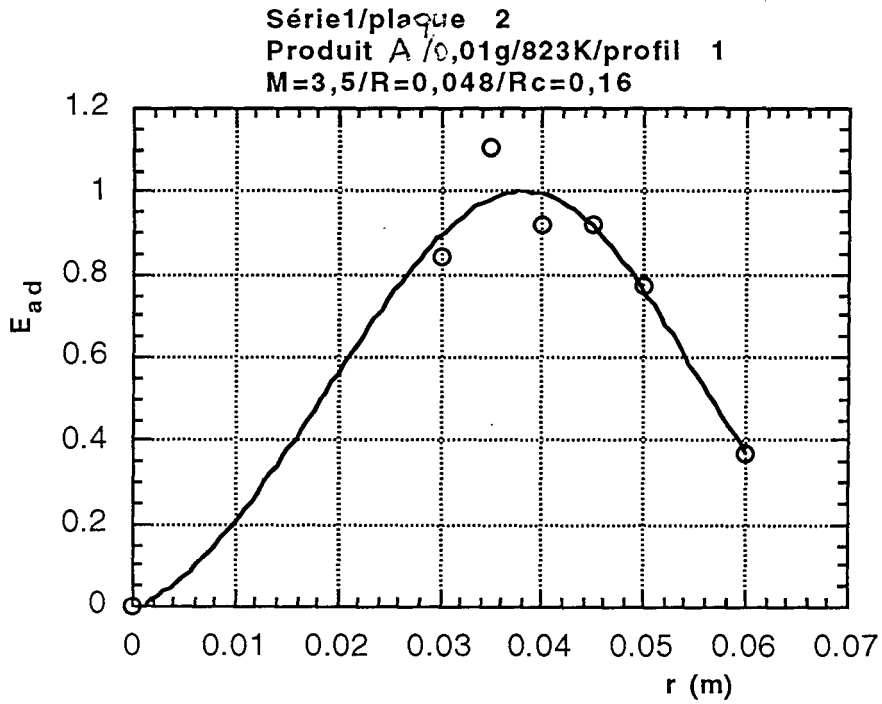


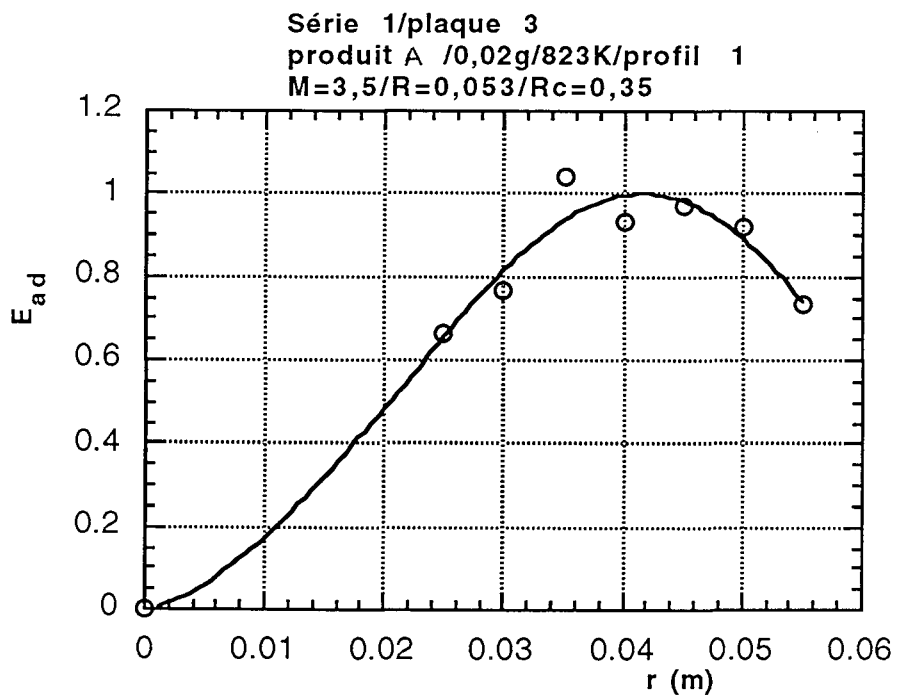
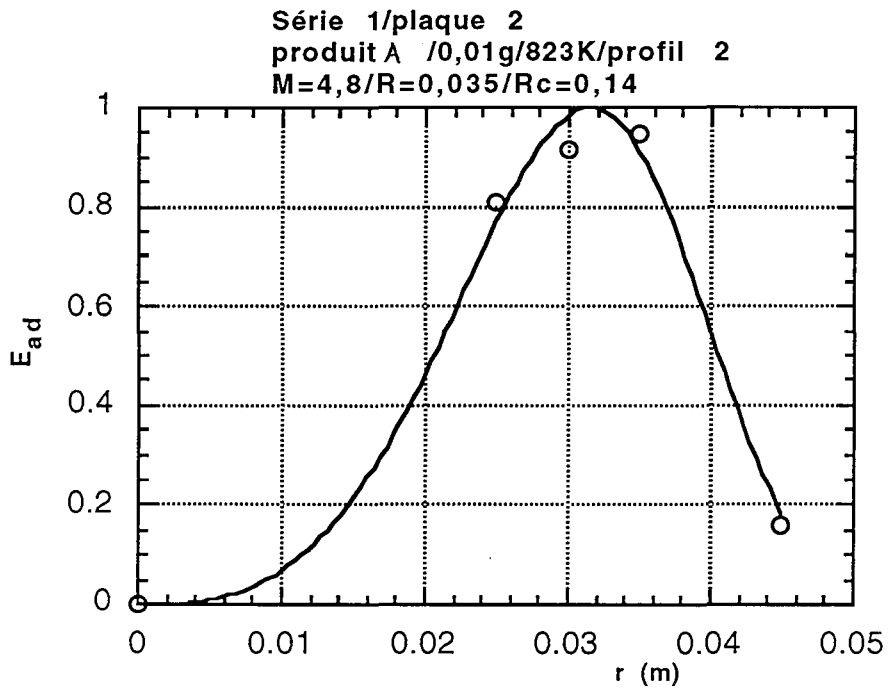


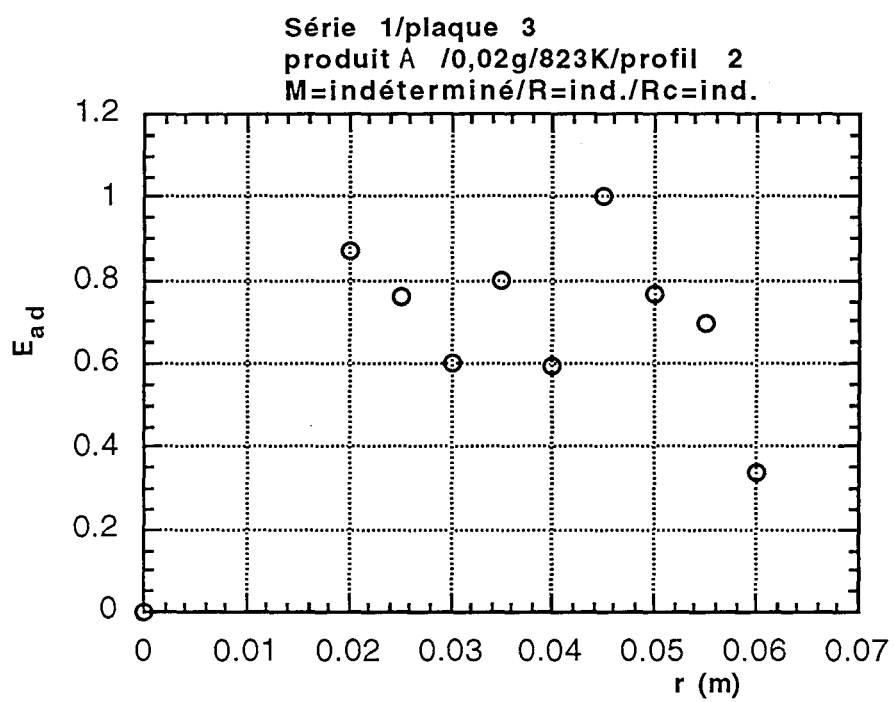


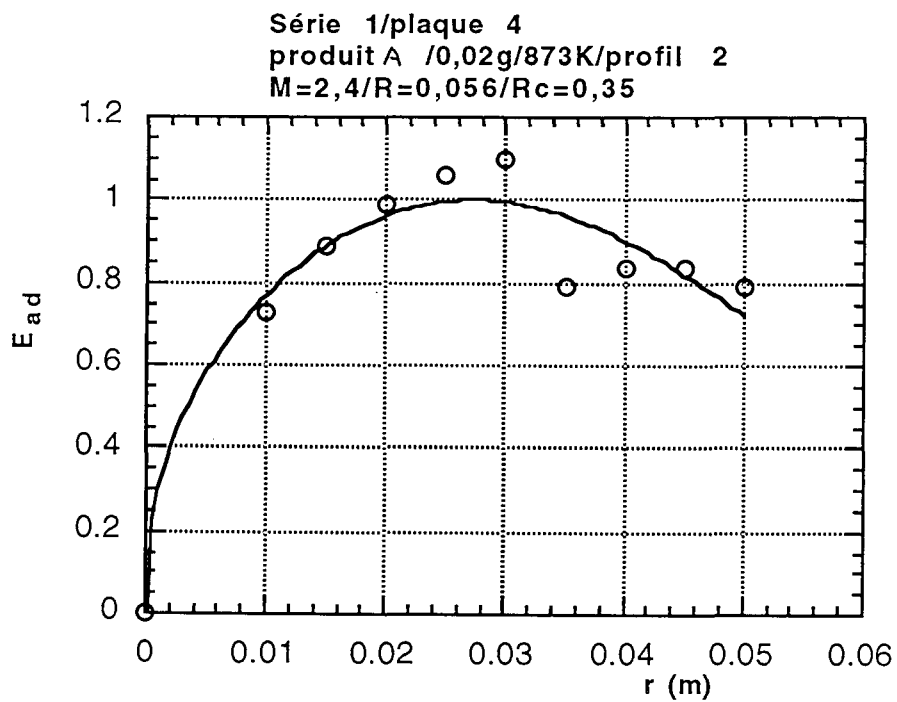
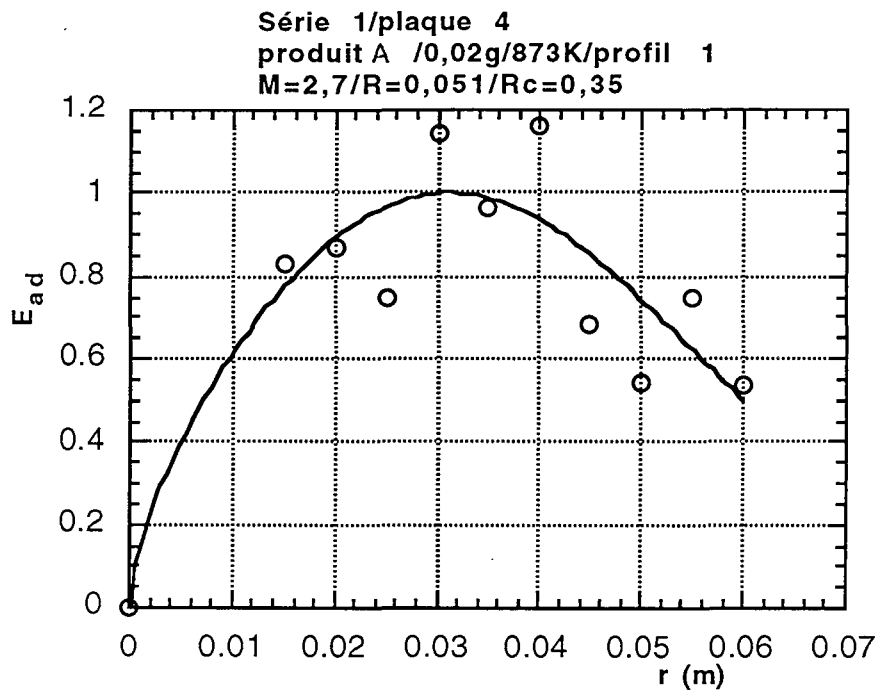
# ANNEXE 1

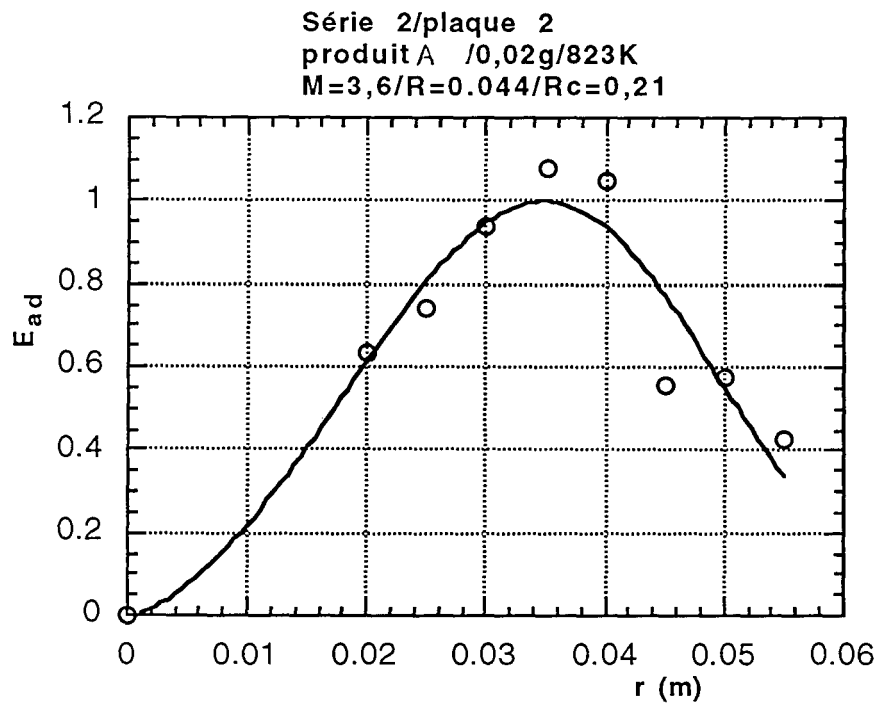
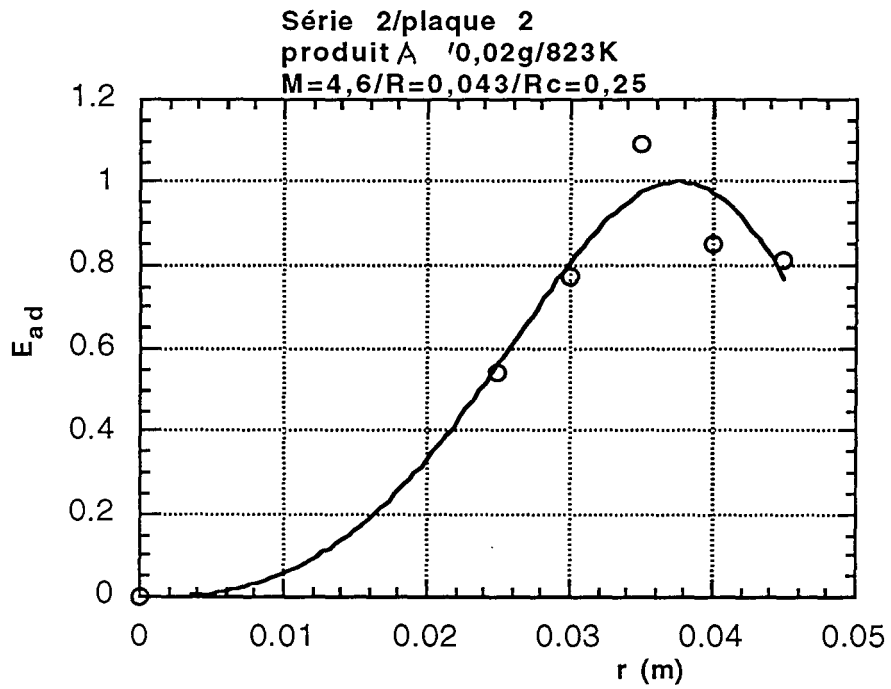
## Profils d'épaisseur des dépôts mesurés par ellipsométrie



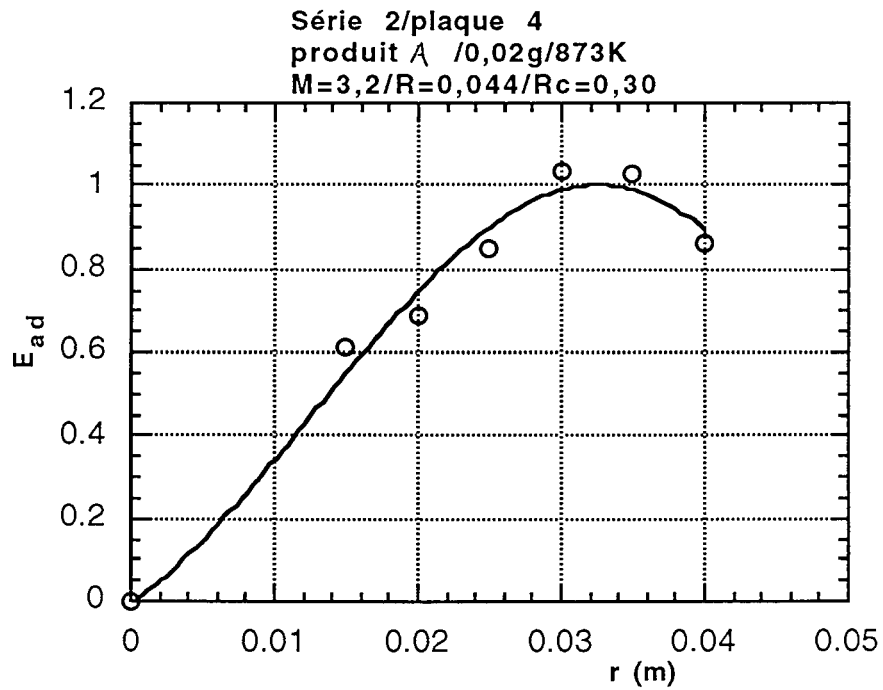
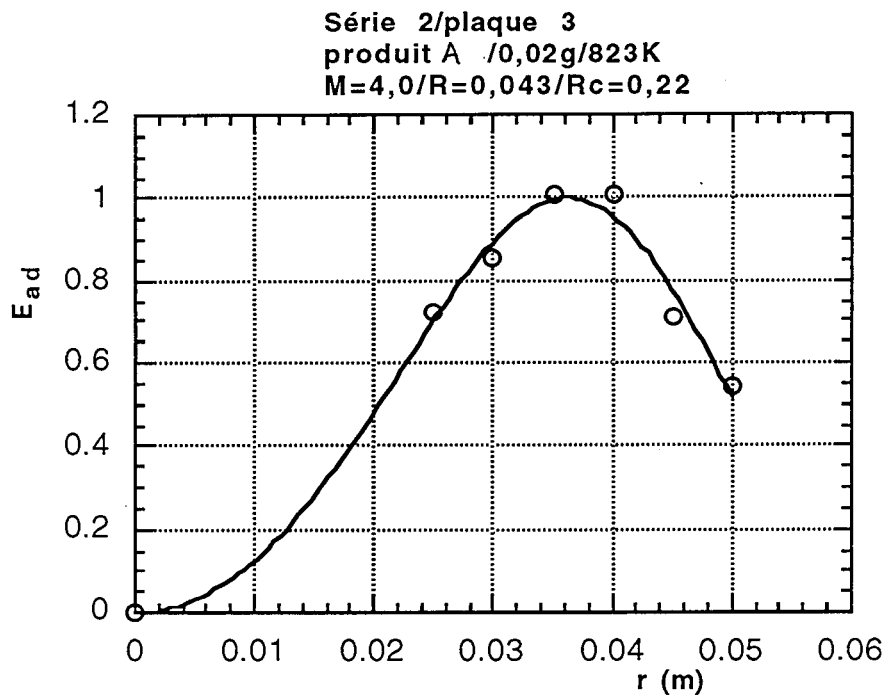


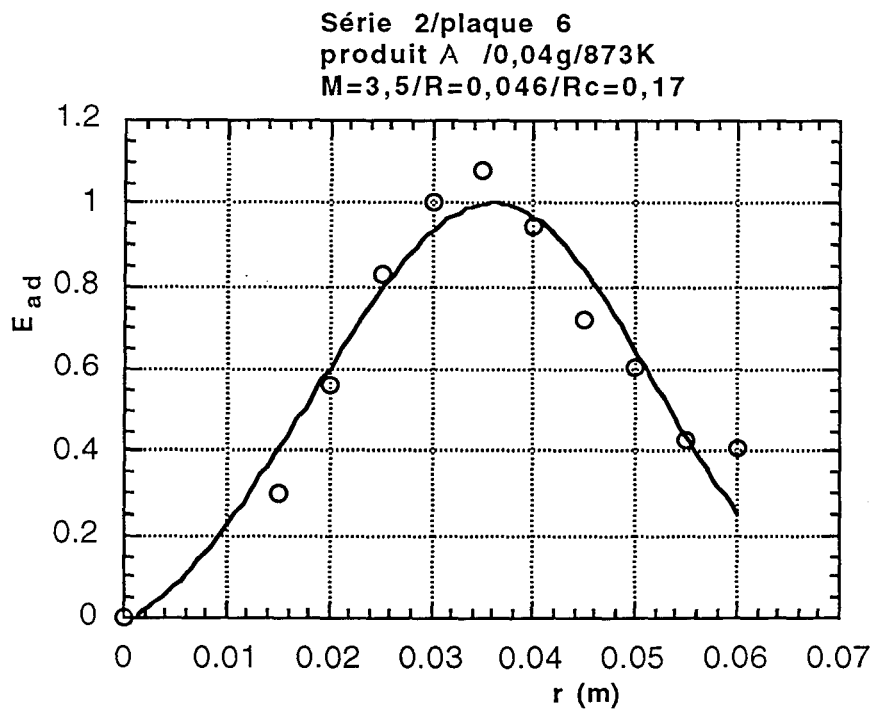
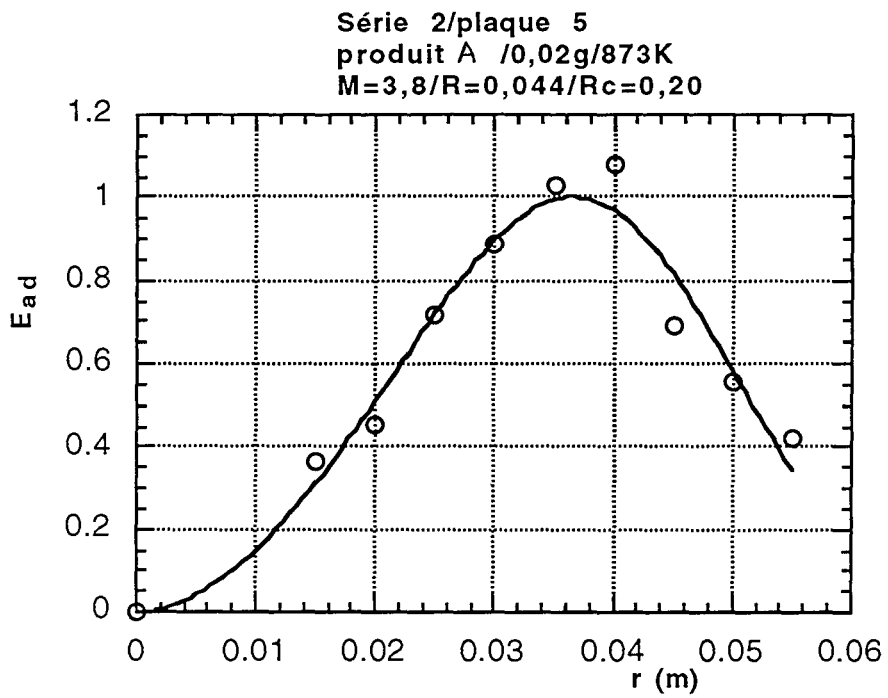


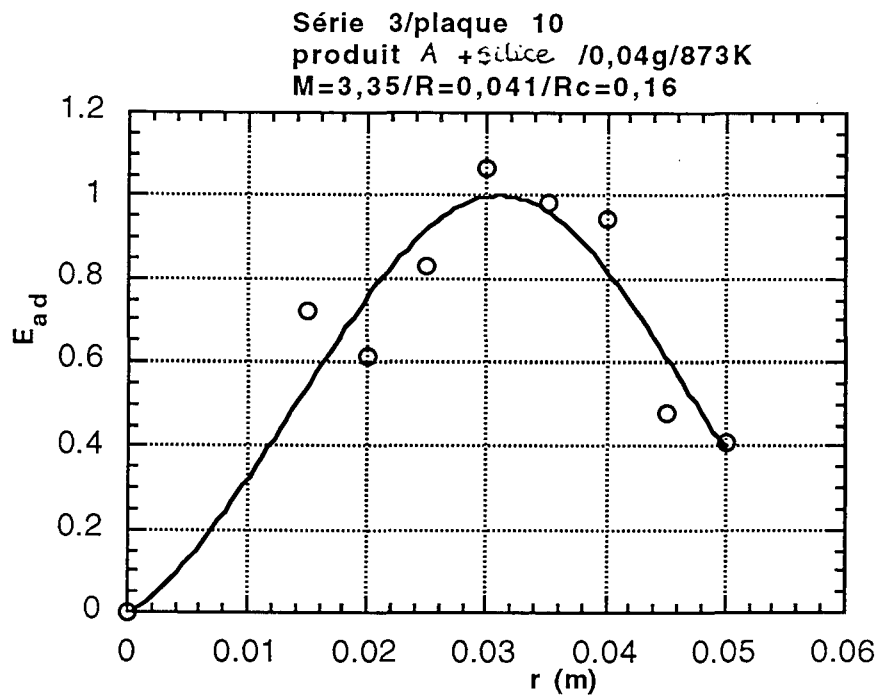
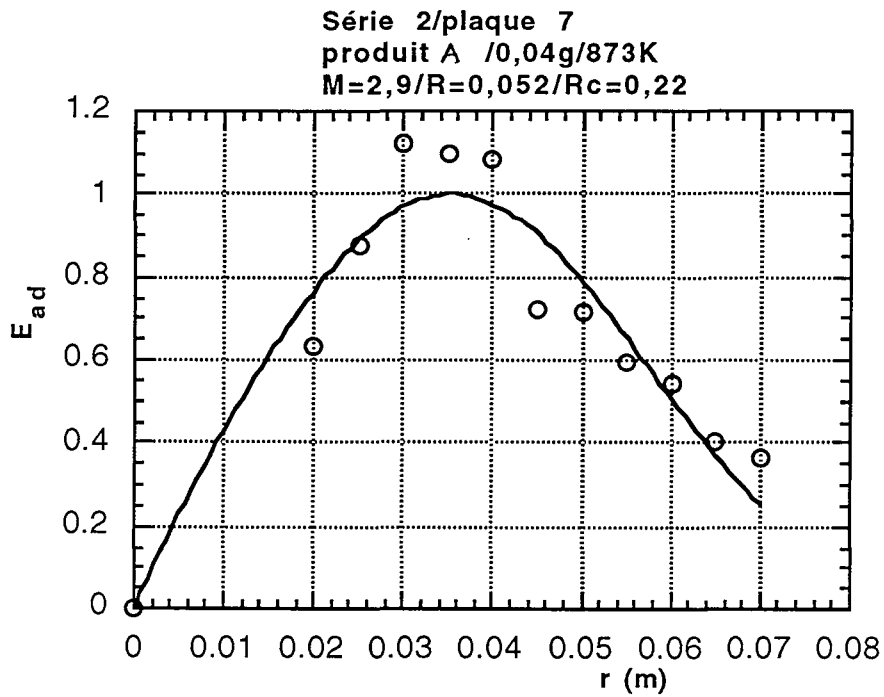


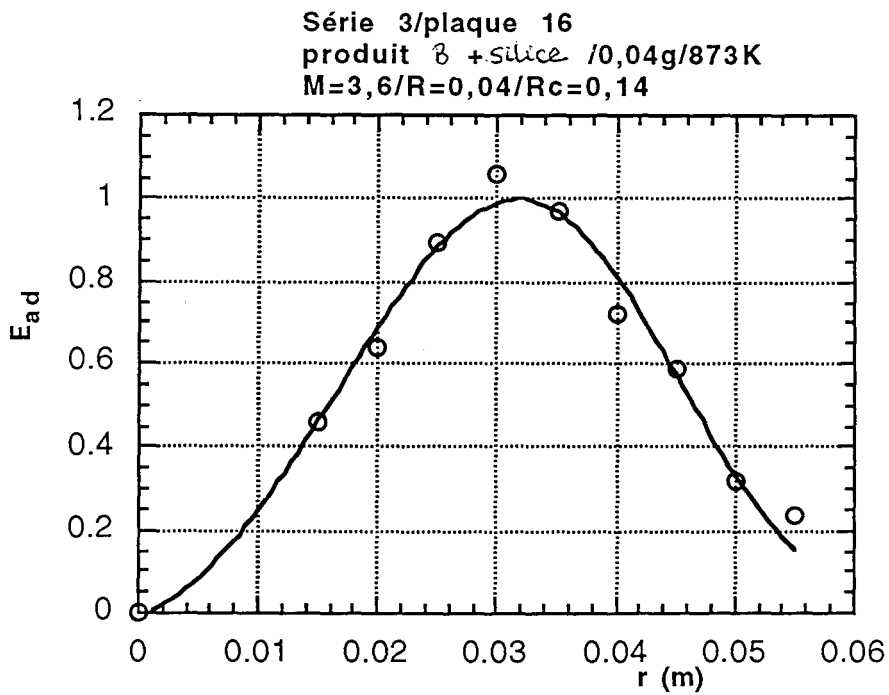
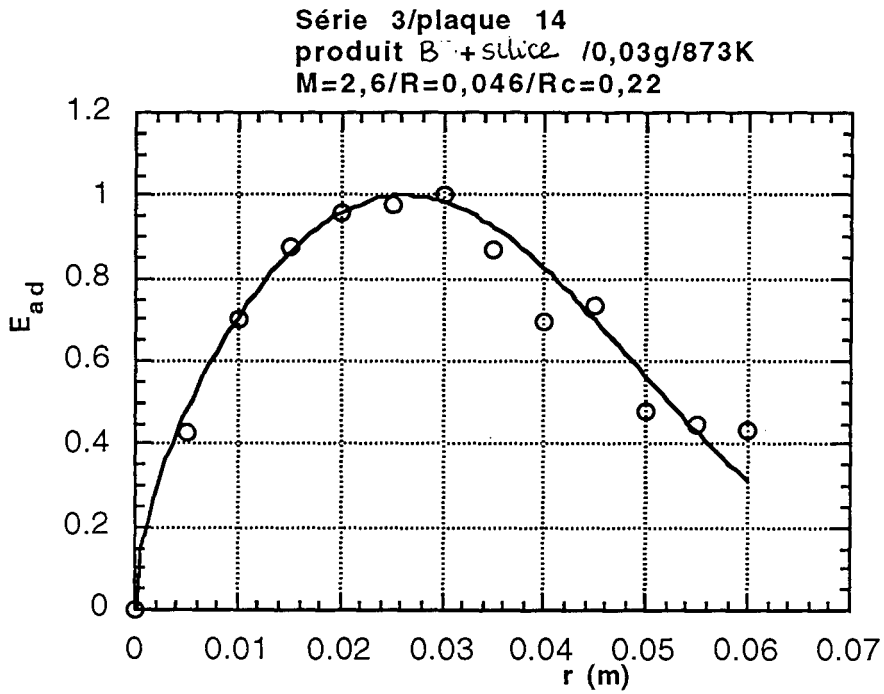


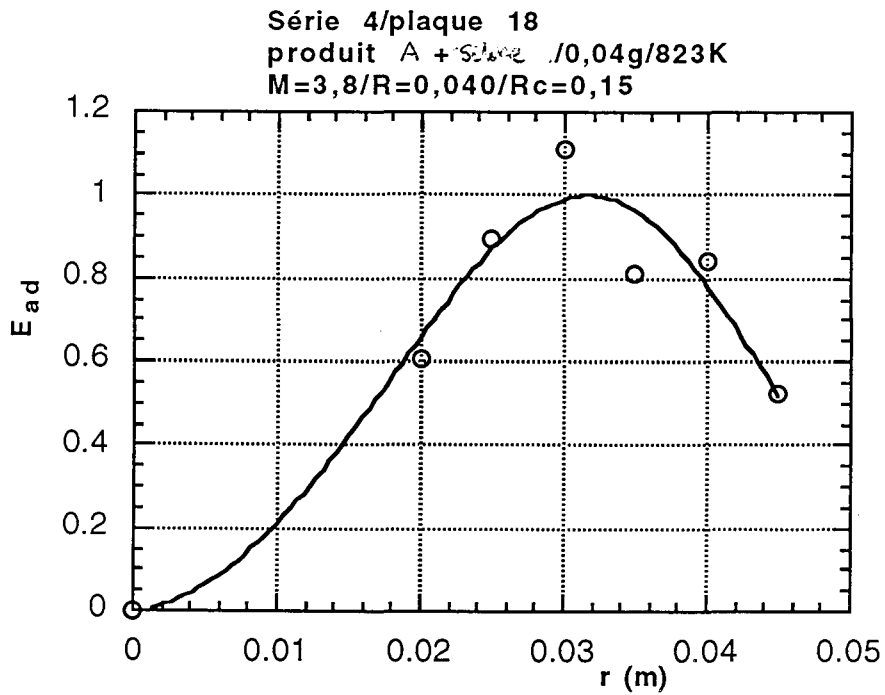
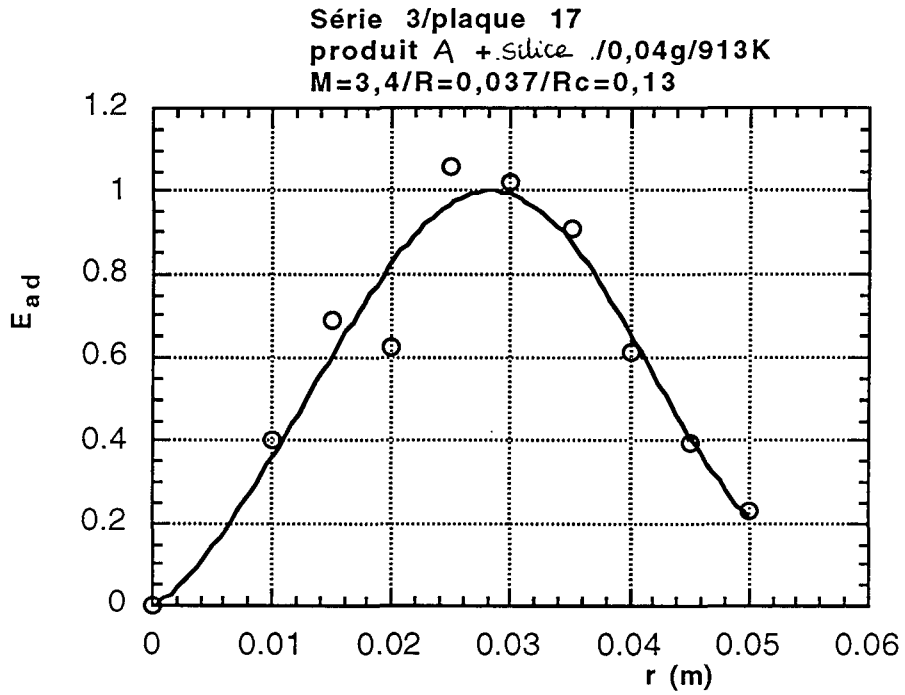


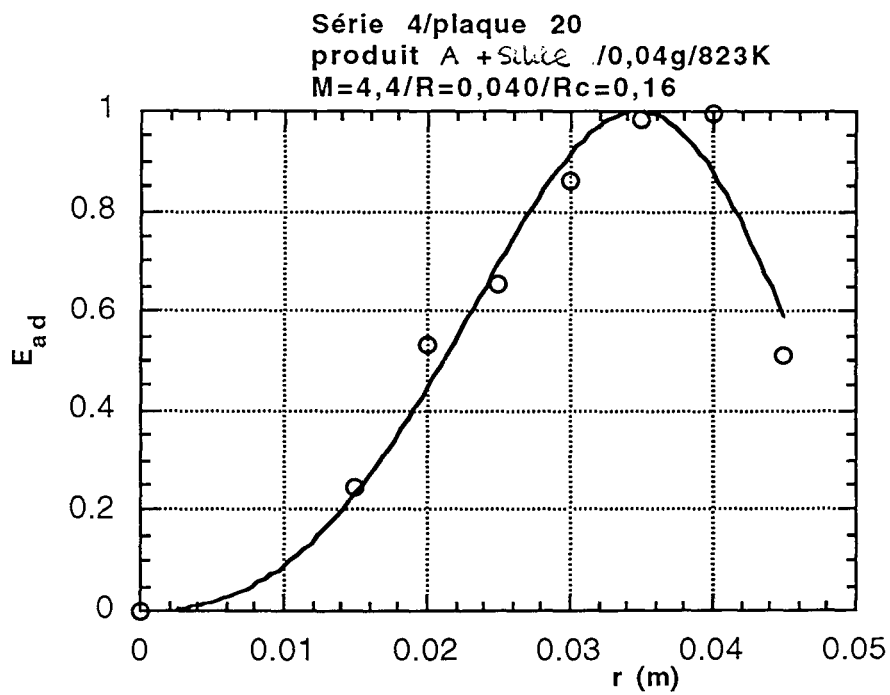
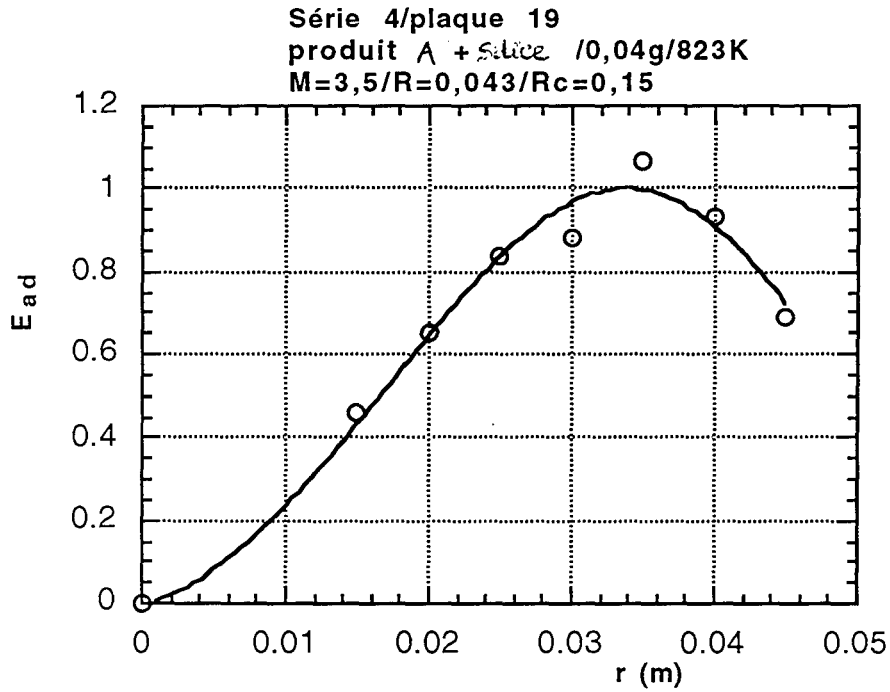


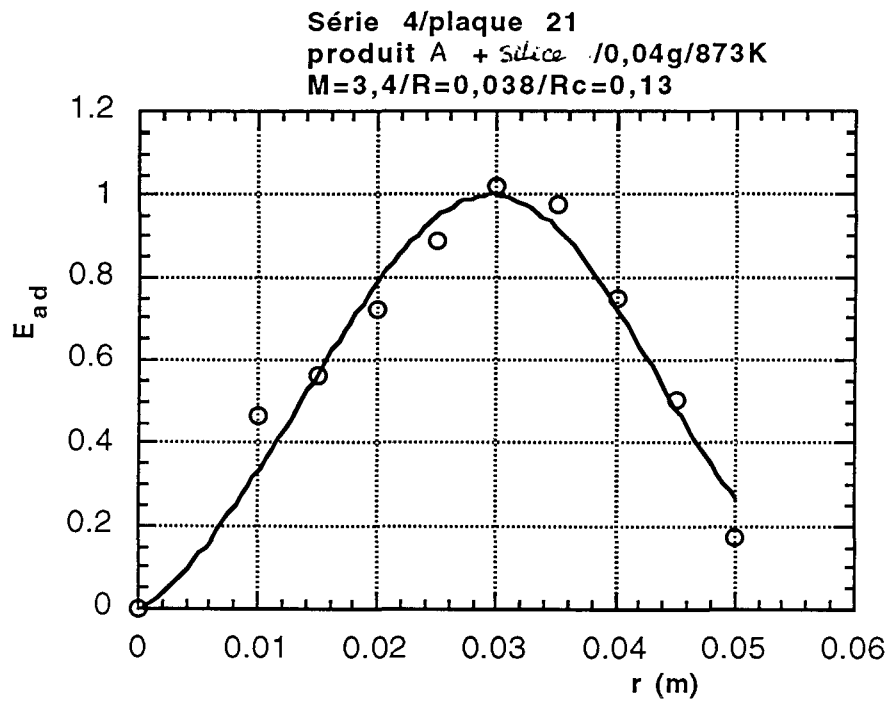


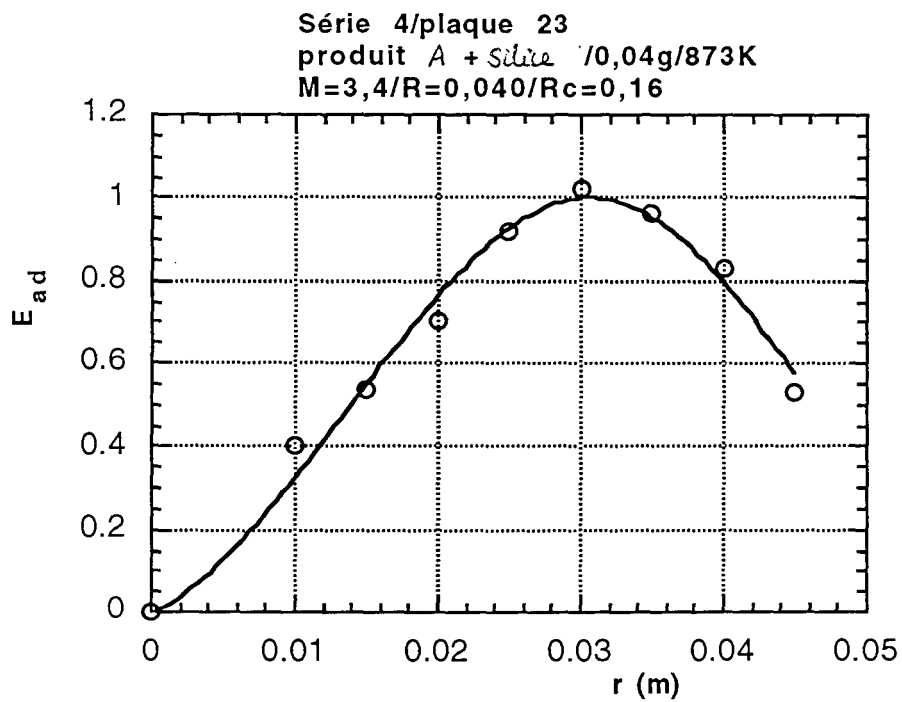
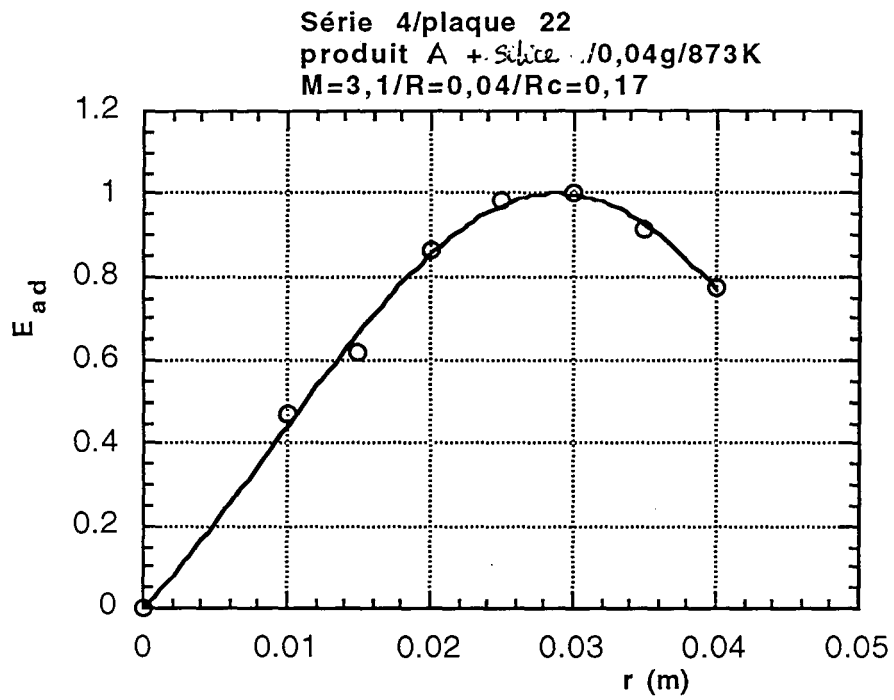




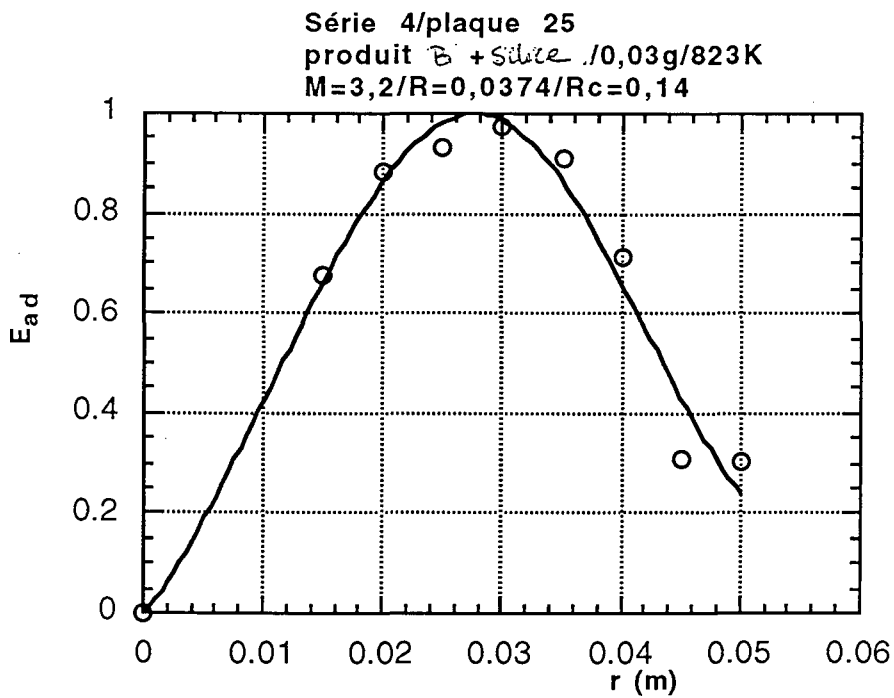
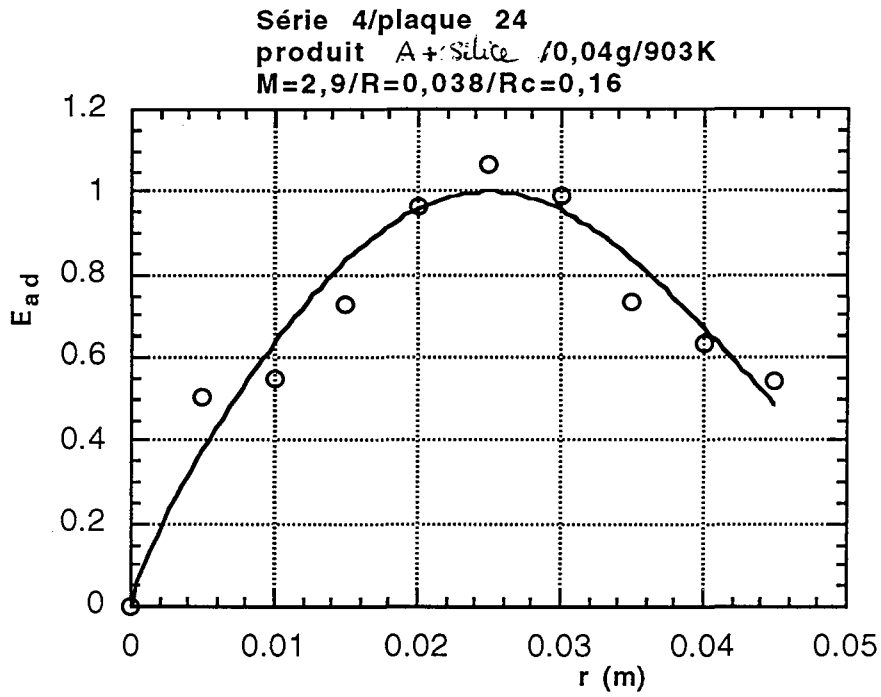


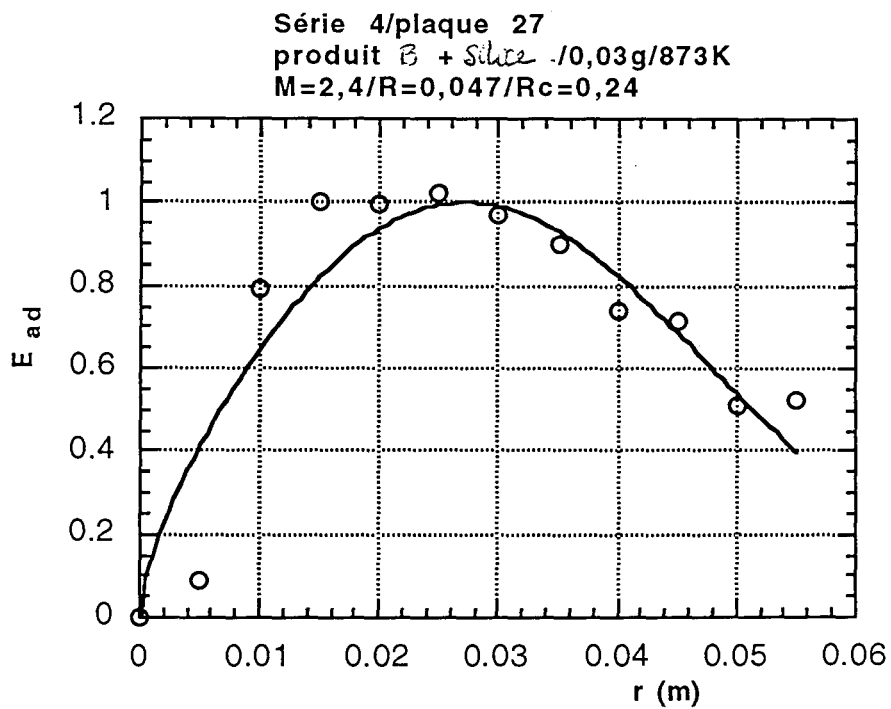
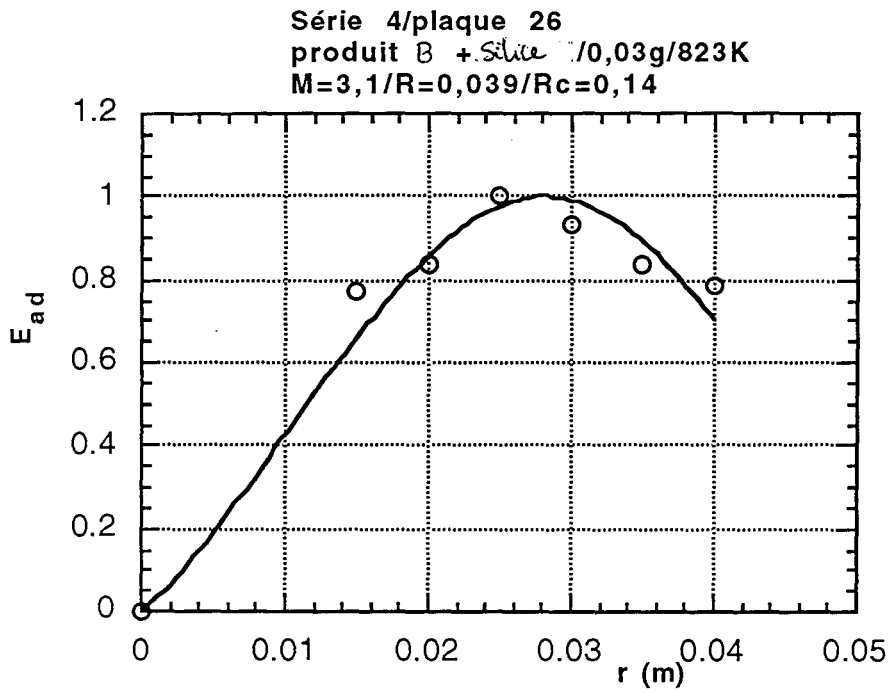


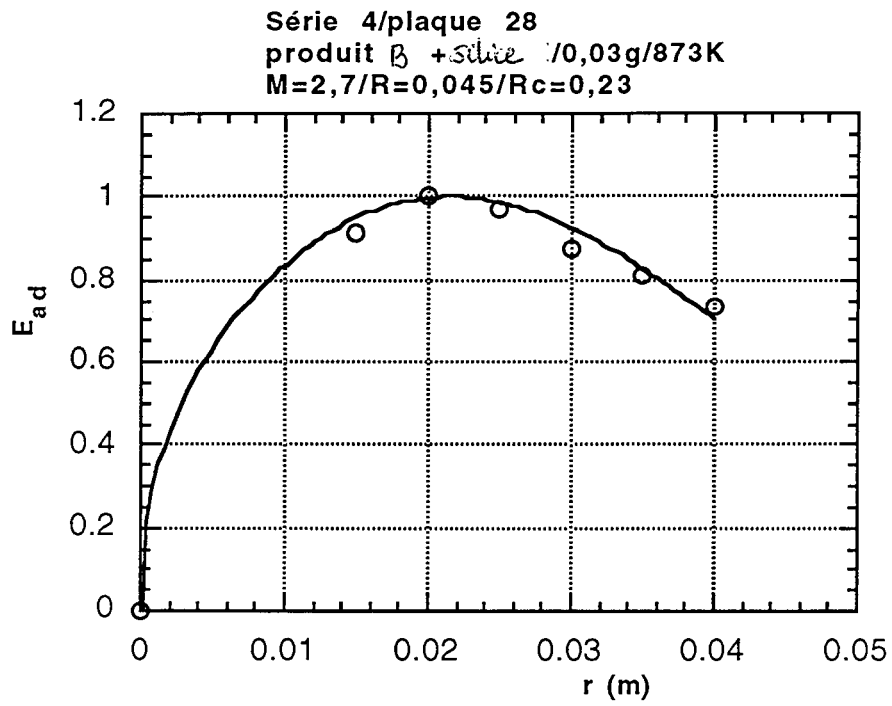












## ANNEXE 2

### Calcul des moments d'ordre 1 et 2 des profils d'épaisseur

L'épaisseur de la couche a pour expression en fonction de la distance  $r$  au point d'arrêt du jet:

$$E(r) = \chi R_c \frac{M_{\text{solide } S_3} \cdot m_0 \cdot M.}{2 \cdot M_{\text{solide } S_1} \cdot \rho \cdot \pi \cdot R^M} r^{M-2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right]$$

On définit  $\frac{\overline{r}}{r_{\text{ref}}}$  par le rapport:  $\frac{\mu_1}{\mu_0}$  où  $\mu_1$  et  $\mu_0$  désignent respectivement les moments d'ordre 1 et 0 de la courbe  $E(r)$

$$\frac{\overline{r}}{r_{\text{ref}}} \text{ a pour expression: } \frac{\overline{r}}{r_{\text{ref}}} = \frac{1}{r_{\text{ref}}} \frac{\int_0^\infty r^{M-1} \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr}{\int_0^\infty r^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr}$$

L'écart-type  $\sigma$  est défini par:  $\sigma^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2$

$\mu_2$  est le moment d'ordre 2 de la courbe tel que:  $\frac{\mu_2}{\mu_0} = \frac{\int_0^\infty r^M \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr}{\int_0^\infty r^{M-2} \exp\left[-\left(\frac{r}{R}\right)^M\right] dr}$





## **ANNEXES DU CHAPITRE IV**



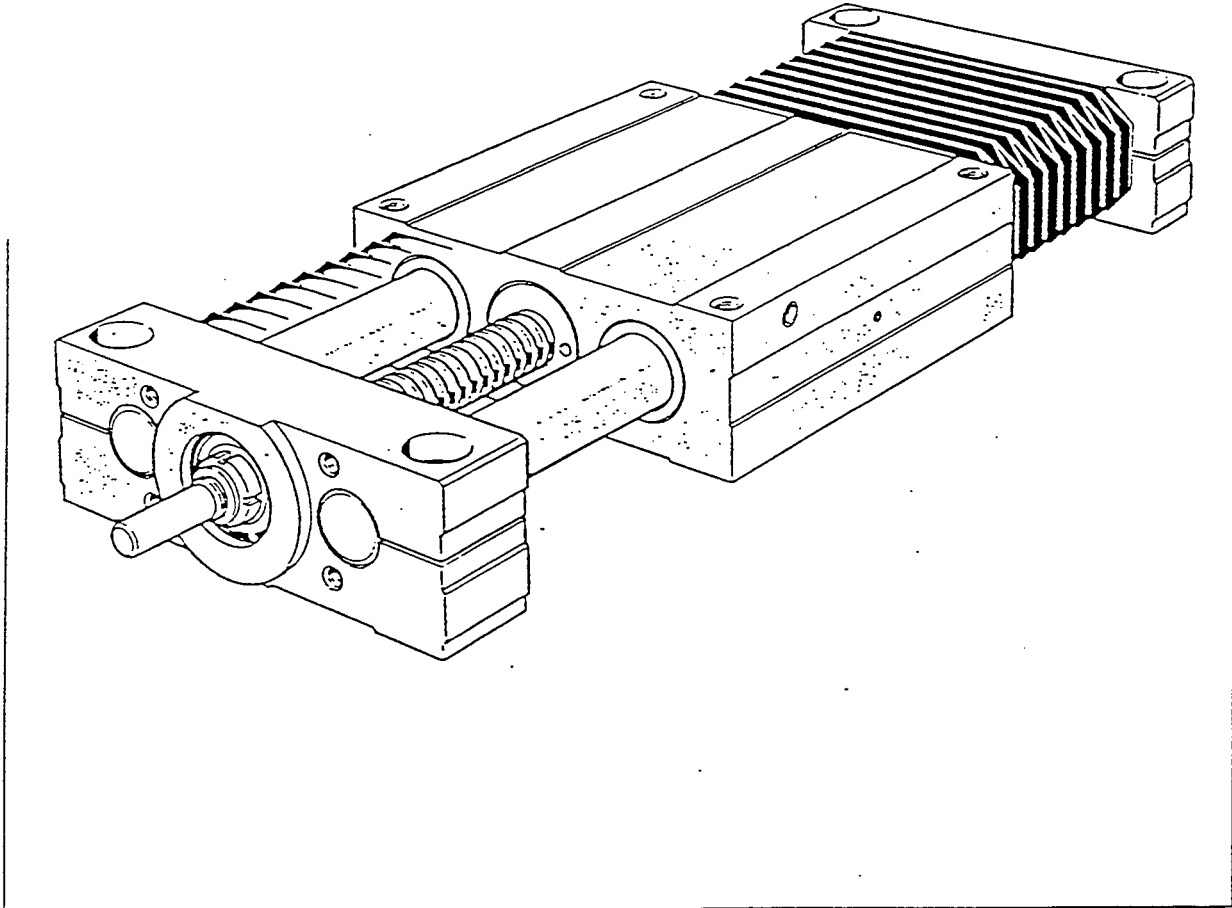
The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial data. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document provides a detailed explanation of how to categorize these transactions and how to use a double-entry system to maintain the accounting equation.

The second part of the document focuses on the preparation of financial statements. It outlines the steps involved in calculating the net income for a period and how to present this information in a clear and concise manner. The document also discusses the importance of comparing the current period's performance with that of the previous period to identify trends and areas for improvement.

The final part of the document addresses the issue of closing the books at the end of each accounting period. It explains how to transfer the balances of the temporary accounts to the permanent accounts and how to prepare the closing entries. The document concludes by emphasizing the importance of regular audits and reviews to ensure the accuracy and reliability of the financial statements.



**ANNEXE 1**  
**Caractéristiques de la table linéaire**



# Table linéaire économique

## ROULTEC

Roulements - Transmission - Etanchéité - Caoutchouc

54250 CHAMPIGNEULLES

Tél. 83.31.23.15 - Fax 83.31.23.85

54350 MONT-SAINT-MARTIN

Tél. 82.24.13.28 - Fax 82.25.43.00

57270 RICHEMONT

Tél. 87.71.42.12 - Fax 87.71.11.77

57540 PETITE ROSSELLE

Tél. 87.84.16.67 - Fax 87.85.80.20





# Table linéaire

Série LTE ...  
avec entraînement  
par vis trapézoïdale

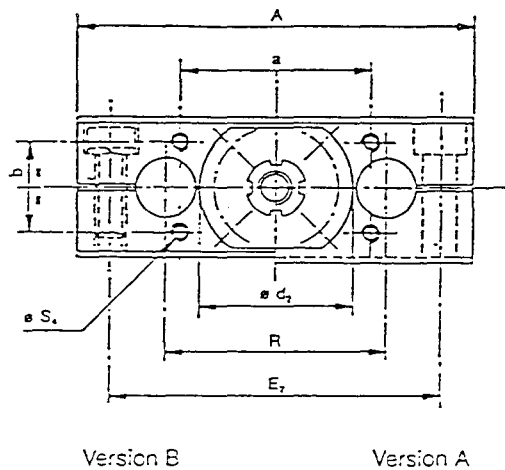
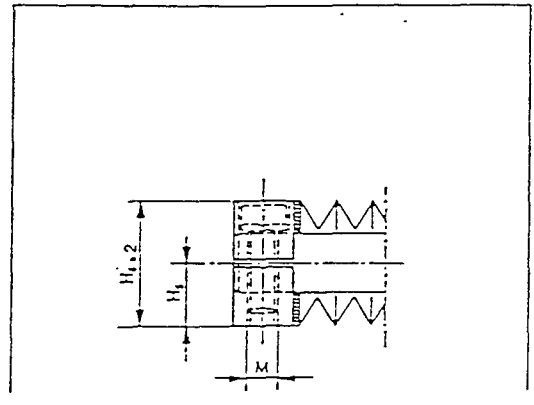
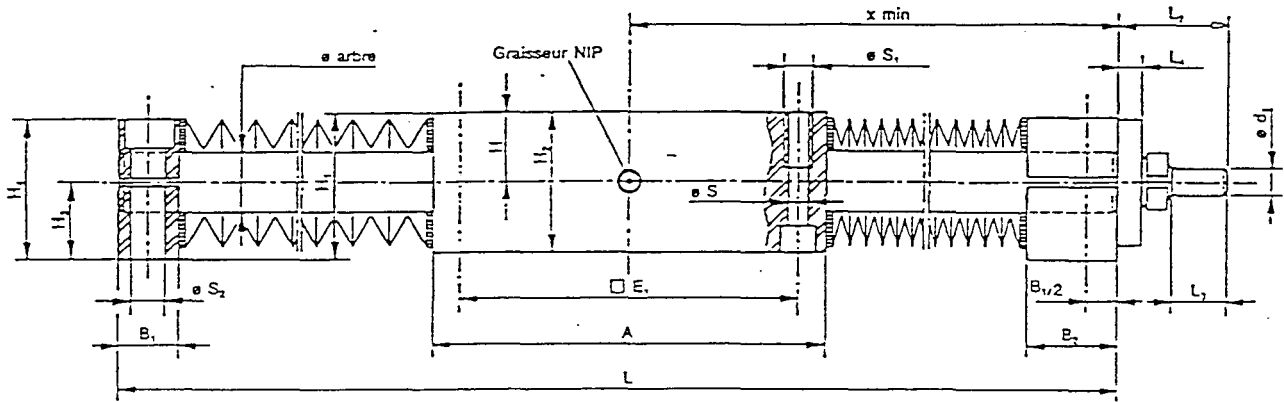


Tableau de dimensions																
Désignation (Ø arbre)	Masse en kg (L en mm)	Dimensions en mm														
		Vis trap-	A	H ± 0,015	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> ± 0,015	H <sub>5</sub> <sup>6)</sup> ± 0,015	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	d <sub>1</sub> <sup>1)</sup>	d <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	
LTE 16-Tr 1203	L · 0,004 + 1,75	12x3	100	18	38	36	20	16	28,5	12	15	25	5	38	18	24
LTE 20-Tr 1604	L · 0,006 + 3,4	16x4	130	23	48	46	25	21	37	18	8	9 <sup>2)</sup>	50,7	20	29	
LTE 25-Tr 1604	L · 0,009 + 5,8	16x4	160	28	58	56	30	26	34,5	18	7,7	9 <sup>2)</sup>	52,7	25	33	
LTE 30-Tr 2004	L · 0,013 + 8	20x4	180	32	67	64	35	29	36,5	18	9	10	60,7	25	38	
LTE 40-Tr 2405	L · 0,024 + 14,5	24x5	230	40	84	80	44	36	46	23	19	16	66,7	30	39	
LTE 50-Tr 3206	L · 0,035 + 24	32x6	250	48	100	96	52	44	46	23	9	16	72,7	30	42	

L = longueur à la demande (maxi 1000 mm pour LTE 16-Tr 1203)

- 1) Charge de base lorsque la charge se répartit uniformément sur les 4 douilles à billes.
- 2) Uniquement valable avec soufflets de protections.
- 3) Traces de filets possibles.
- 4) Lamage K3f... DIN 74
- 5) Lamage pour vis suivant DIN 912 pour tailles 25; 30; 50  
DIN 6912 pour tailles 16; 20; 40
- 6) La tolérance pour H<sub>5</sub> n'est respectée qu'entre les 2 arbres (dimension R)





Version A

Longueur L à la demande

												Charges de base	
$E_1$	$E_2$	$S_1^{(1)}$	$S_1$	$S_2^{(2)}$	M	R	a	b	$S_4$	$L^{(2)}$	$X_{min}^{(2)}$	dyn.	stat.
							$\pm 0.2$	$\pm 0.2$	prof			C	$C_0$
												kN	kN
88	82	5,3	M 6	9	M 8	54	44	22	M5-12	Course -1,50+162	Course -0,250+784	2,0	2,7
115	108	6,4	M 8	11	M10	72	62	30	M6-15	Course -1,33+199	Course -0,167+104	4,4	4,9
140	132	8,4	M10	13,5	M12	98	64	38	M6-15	Course -1,34+239	Course -0,172+123,5	7,9	8,9
158	150	10,5	M12	13,5	M12	95	68	44	M6-15	Course -1,27+264	Course -0,135+138,5	10,1	11,4
202	190	13	M16	17,5	M16	122	68	56	M8-18	Course -1,28+321	Course -0,142+165	16,9	17,6
250	240	13	M16	17,5	M16	152	62	62	M8-18	Course -1,24+374	Course -0,120+193	24,0	25,2

Référence de commande

Série    Ø arbres    Vis trapézoïdale    diamètre    pas    Type de supports (A ou B)    0= sans    1= avec soufflets de protection    Longueur des arbres L    Course

Exemple

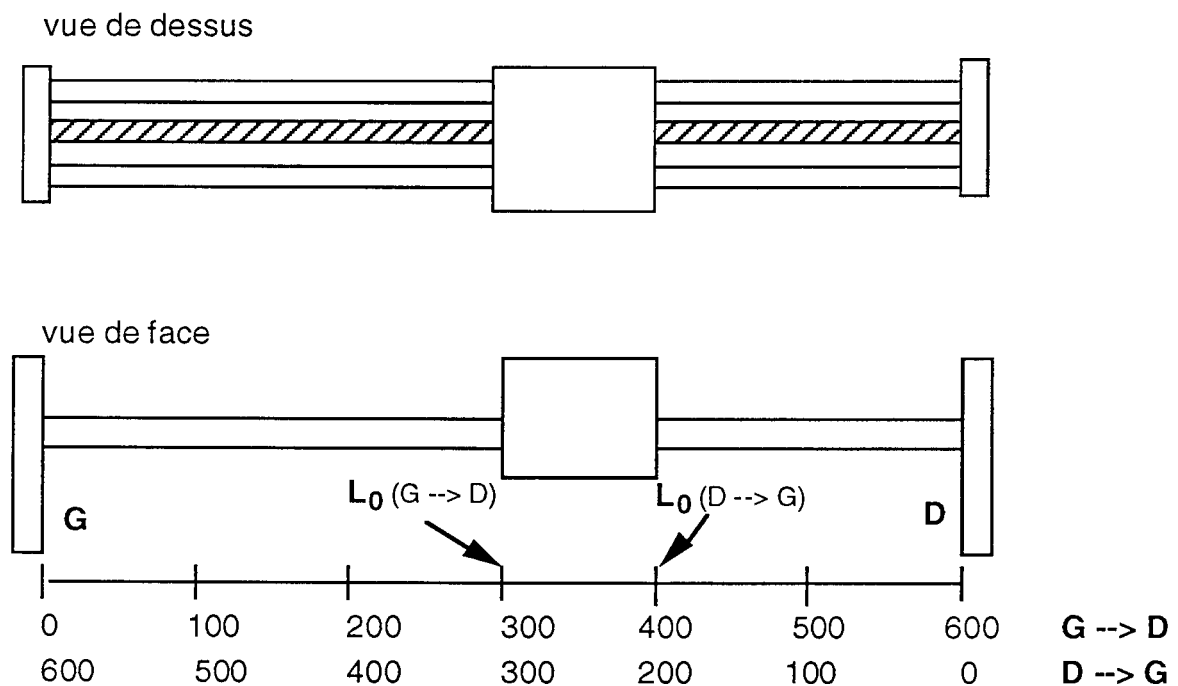
Table linéaire série LTE avec arbres  $\varnothing 20$ , avec vis trapézoïdale diam. 16 pas 4, support A, sans soufflets, longueur des arbres 579, course 400.  
 LTE 20-TR-1604-A-0-579-400

## ANNEXE 2

### Etalonnage de la vitesse de déplacement de la table

La vitesse de déplacement a été déterminée dans les deux sens de déplacement  $G \rightarrow D$  et  $D \rightarrow G$ .

Pour chaque sens de déplacement on gradue l'axe et on repère l'abscisse  $L_0$  à partir de laquelle le support de buse démarre (cf. figure ci-dessous; les cotes sont en millimètres).



A partir de  $L_0$  ( $t=0s$ ) le temps est relevé à chaque fois que le support de buse a parcouru 0,1 m. On obtient donc pour  $L_0$  donné la courbe  $L=f(t)$ . La pente fournit la vitesse de déplacement  $V$ . L'ordonnée à l'origine de chaque fournit la valeur de  $L_0$  à partir de laquelle la mesure est effectuée.

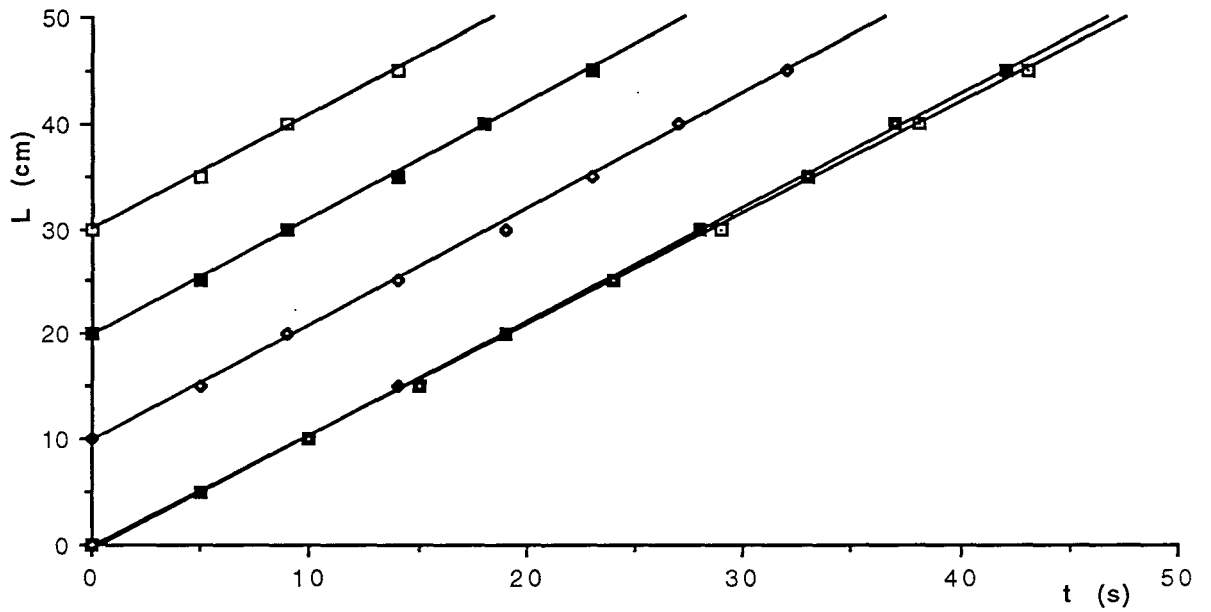
Les mesures sont reportées sur les deux graphes ci-après correspondant aux sens de déplacement  $G \rightarrow D$  et  $D \rightarrow G$  respectivement.

Pour le sens  $G \rightarrow D$   $V=0,011$  m/s

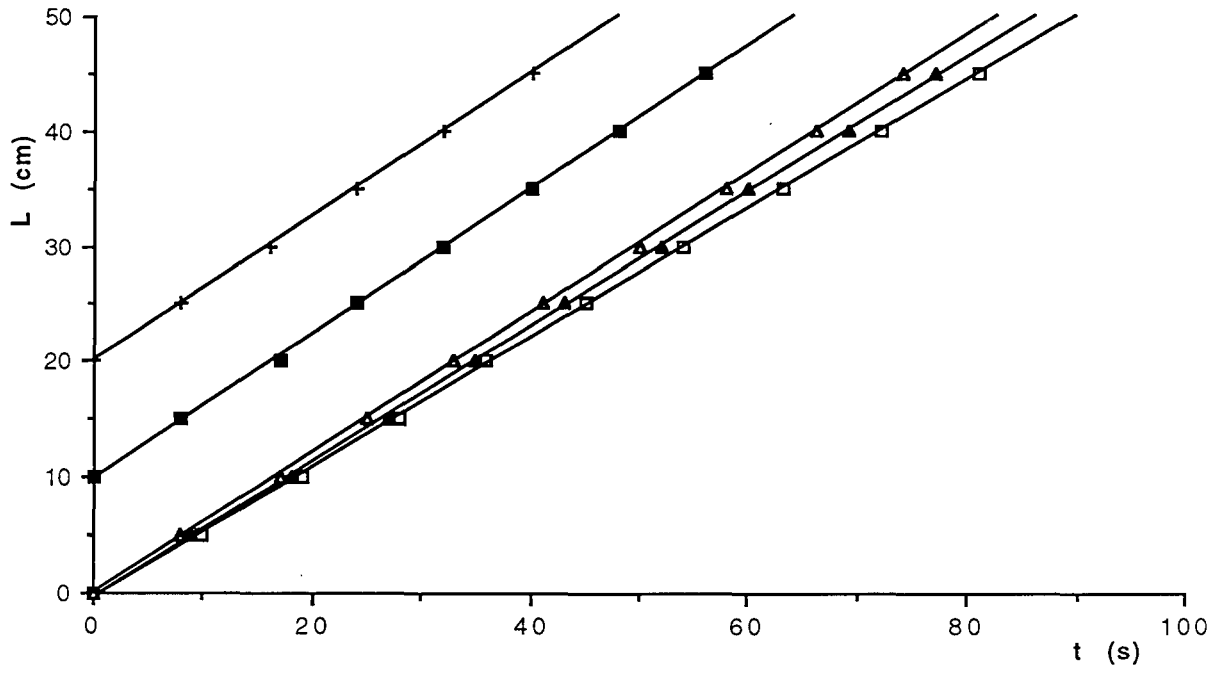
Pour le sens  $D \rightarrow G$   $V=0,006$  m/s

On constate que

- (a) les mesures sont reproductibles pour un  $L_0$  donné
- (b) la vitesse en régime permanent est atteinte quasiment immédiatement quelque soit la valeur de  $L_0$



Sens G ---> D



Sens D ---> G

### ANNEXE 3

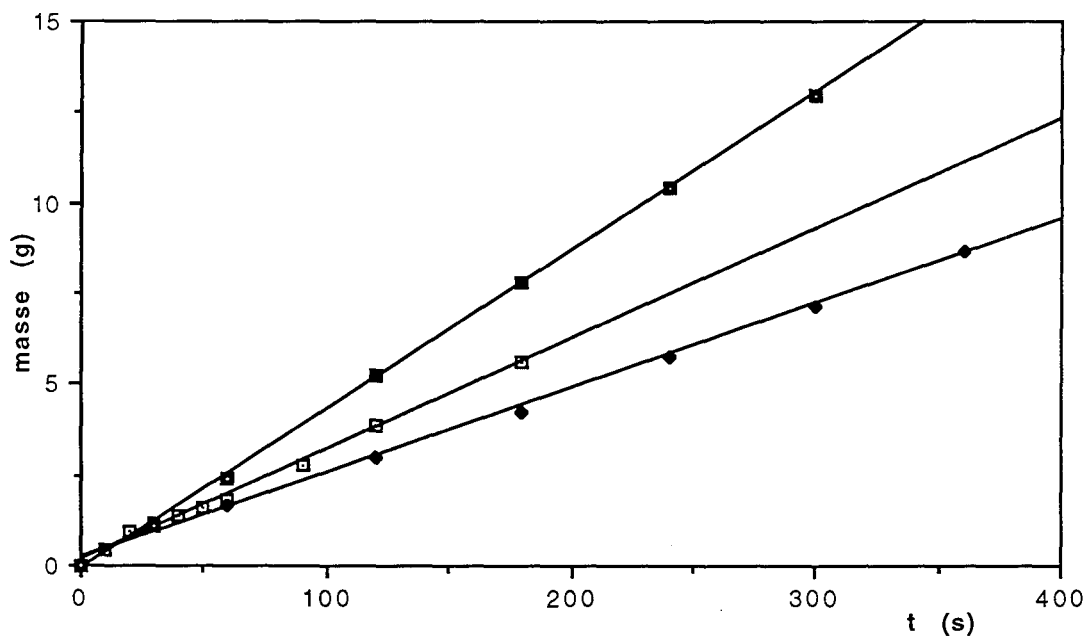
#### Stabilité du débit de solide

Les mesures de débit de solide ont été effectuées par empotage: la poudre est récupérée dans un cristalliseur et pesée sur une balance de précision.

La procédure est la suivante:

- à  $t=0s$  on démarre l'alimentation
- à  $t=30s$  on arrête l'alimentation et le chronomètre, on pèse le cristalliseur
- on redémarre l'alimentation et le chronomètre puis à  $t=60s$  on arrête de nouveau alimentation et chronomètre pour peser le cristalliseur et ainsi de suite...

Des exemples de mesures de débits suivant cette méthode sont représentés sur la figure ci-dessous.



Cette figure montre que

- (a) le débit est stable au cours du temps même si l'alimentation est coupée le temps de peser le cristalliseur
- (b) il faut avant chaque expérience mesurer le débit, celui-ci pouvant varier d'une expérience à l'autre (formation de voûtes, compaction...)



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur COUDERC Jean-Pierre, Professeur, ENSIGC Toulouse,  
Monsieur MARTIN Hölger, Professeur, Université de Karlsruhe  
(Allemagne).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur BARILLON Bruno**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Interaction entre un jet gazeux chargé de particules réactives et une  
surface chaude. Application à un procédé de dépôt de couches  
minces".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

**Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois**

Fait à Vandoeuvre le, **6 Juin 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.

M. LUCIUS



