



HAL
open science

Modèle CFD pour la combustion de thermites

Léa Pillemont

► **To cite this version:**

Léa Pillemont. Modèle CFD pour la combustion de thermites. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. 2023. dumas-04313762

HAL Id: dumas-04313762

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-04313762v1>

Submitted on 29 Nov 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



Projet de fin d'études : Modèle CFD pour la combustion de thermites

de PILLEMONT Léa

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS)

Equipe NEO : Nano-ingénierie et intégration des oxydes métalliques et de leurs interfaces

Maître de stage : ROSSI Carole

ENSEEIH - TOULOUSE INP

Filière Mécanique des Fluides, Energétique et Environnement, spécialité Fluides, Energétique
et Procédés (MFEE-FEP)

Tuteur pédagogique : COLIN Catherine

Date : 26/08/2023

Résumé

Ce manuscrit s'intéresse à la combustion de nanothermites en enceinte fermée. Une première étude s'est focalisée sur la combustion de particules d'aluminium en présence d'oxygène gazeux. Après la description détaillée des mécanismes réactionnels implémentée, l'implémentation numérique d'un code de combustion sous PYTHON a été menée. Premièrement, un code considérant la phase gazeuse à l'équilibre a permis d'observer les tendances des phases condensée et gazeuse. Puis, un second code considérant la cinétique homogène gazeuse avec le schéma de Swihart et Catoire a permis de mettre en évidence qu'au-delà d'un rayon de particules de $5 \mu m$, la phase gazeuse peut être traitée à l'équilibre, sachant que le traitement à l'équilibre est 10 fois plus optimisé et rapide que le traitement de la cinétique homogène gazeuse.

Puis, une fois les mécanismes réactionnels appréhendés, une étude comparative sur la combustion des thermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3 en bombe manométrique a été réalisée. Un bref état de l'art basé sur des données expérimentales a mis en avant les comportements de combustion très différents des deux thermites. La thermite Al/CuO est connue pour sa combustion rapide et son fort dégagement gazeux, alors que la thermite Al/Fe_2O_3 est une réaction lente générant peu de gaz. Un code numérique développé pour la thermite Al/CuO sous PYTHON par un doctorant a été adapté à la thermite Al/Fe_2O_3 , en jouant notamment sur les coefficients (k_0 , E_a) de la loi d'Arrhénius régissant la décomposition de l'oxyde métallique. En s'appuyant sur des données expérimentales fournies par ArianeGroup et l'université du Maryland, les ordres de grandeurs obtenus numériquement ont pu être validés. Cependant, l'observation expérimentale de la décorrélation du pic de température avec le pic de pression n'a pas pu être reproduite numériquement. C'est ainsi qu'un flux en phase condensée entre les particules d'aluminium et celles d'oxyde de fer a été modélisé par une approche de Deal and Grove. Le temps caractéristique nécessaire à ce flux en phase condensée pour s'établir a été comparé à celui de la décomposition de l'oxyde métallique, mettant en avant son rôle clé dans la modélisation de la combustion de la thermite Al/Fe_2O_3 .

Abstract

This manuscript deals with the combustion of nanothermites in a closed volume. A first study was focused on the combustion of aluminium particles with gaseous oxygen. After detailed the reaction mechanisms implemented, the numerical integration of a combustion code on PYTHON was done. To observe the main condensed and gaseous behaviors, a first code considered the gas phase at equilibrium. Then, a second approach considering the homogeneous gas kinetics with the Swihart and Catoire scheme reveals that, beyond a particle radius of $5 \mu m$, the gas phase phase can be treated at equilibrium. This optimization is considerable, as the equilibrium treatment is around 10 times faster than the homogeneous gas kinetics treatment.

Then, a comparative study between the combustion of Al/CuO and Al/Fe_2O_3 thermites on manometric bomb was lead. A state of art, based on experimental publications, highlighted the opposite behaviors of both thermites : Al/CuO thermite is known for its rapid combustion and high gas release, whereas the Al/Fe_2O_3 thermite is characterized by a slow reaction with little gas release. A numerical code developed on PYTHON for the Al/CuO thermite by a PhD student was adapted to the Al/Fe_2O_3 thermite by calibrating the coefficients (k_0 , E_a) of the Arrhenius law, which governs the oxide decomposition. Experimental data, supplied by ArianeGroup and the University of Maryland, validated the orders of magnitudes obtained numerically. However, experimental data revealed the decorrelation between the temperature and pressure peaks, which is not reproduced by the numerical code. As a result, a condensed-phase flow between aluminium and iron oxide was implemented, using the Deal and Grove approach. The comparison between the characteristic time of this model and the characteristic time of the metal oxide decomposition highlighted the key role of this condensed-phase flow in the combustion of Al/Fe_2O_3 thermite.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Mr Mohamed Kaâniche de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de recherche, le LAAS durant ce stage.

Je souhaite également remercier Mme Carole Rossi, ma maître de stage, ainsi que Mr Alain Estève pour leur encadrement, leur disponibilité et leur confiance. Ils ont pris le temps de répondre à mes questions et de me conseiller malgré leurs emplois du temps très chargés. Cela a été un plaisir de découvrir le monde de la recherche dans leur équipe et je les en remercie.

Je tiens également à remercier Mr Olivier Simonin et Mr Benoît Bédât pour leur aide et leur présence. Ces quelques échanges à l'IMFT ont été très formateurs et m'ont permis de développer une rigueur mathématique plus importante.

Un grand merci à toute l'équipe NEO (Adrian, Aurélien, Claudia, Emilian, Vidushi, Tao, Yasser) pour leur gentillesse et leur accueil. Merci à mes deux co-bureaux, Emilian et Yasser, pour leurs présences, leurs aides et nos échanges. Emilian, merci pour ces pauses tennis et pour m'avoir formée alors que tu finissais ta thèse. Je vous souhaite à tous les deux le meilleur pour la suite.

Je n'oublie pas pour finir le club d'escalade, le tarot avec l'équipe GEPETTO et l'équipe du midi, qui m'ont permis de m'épanouir au sein (et en dehors) du laboratoire.

Enfin, merci à mes parents et à ma soeur de m'avoir montrée à quel point la recherche pouvait être belle et stimulante. J'espère pouvoir être aussi présente pour vous que vous ne l'avait été pour moi.

Merci à vous tous d'avoir rendu ces six mois chaleureux !

Nomenclature

θ	Angle de contact entre la particule d'oxydant et de combustible ($^{\circ}C$)
$c_{v,m}$	Capacité calorifique à pression constante de la phase m ($J.K^{-1}$)
$H_{Al,vap}$	Chaleur latente de vaporisation de l'aluminium ($J.kg^{-1}$)
q	Chaleur molaire de combustion ($J.mol^{-1}$)
$\nu'_{i,r}$	Coefficient à droite de l'élément i dans la réaction r
$\nu''_{i,r}$	Coefficient à gauche de l'élément i dans la réaction r
H_{nm}^{cond}	Coefficient de conduction thermique entre les phases n et m ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$D_{Al,g}$	Coefficient de diffusion de l'aluminium dans la phase gazeuse ($m^2.s^{-1}$)
C_i	Concentration molaire de l'espèce i dans le gaz (mol)
C	Concentration en oxygène ($mol.m^{-3}$)
K_c	Constante d'équilibre de la réaction
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
d_1	Distance séparant le front de réduction à l'interface oxyde/combustible dans le modèle de Deal and Grove (m)
d_2	Distance séparant le front d'oxydation à l'interface oxyde/combustible dans le modèle de Deal and Grove (m)
ϵ_r	Efficacité des espèces M pour la réaction à trois corps r
$E_{a,r}$	Energie d'activation de la réaction r ($J.mol^{-1}$)
e_g	Energie de la phase gazeuse (J)
e_p	Energie de la phase particulaire (J)
$h_i^0(T)$	Enthalpie de l'espèce i à l'état de référence (J)
$s_i^0(T)$	Entropie de l'espèce i à l'état de référence ($J.K^{-1}$)
b_1	Epaisseur de la portion d'oxydant pur dans le modèle de Deal and Grove (m)
a_2	Epaisseur de la portion d'oxyde pur dans le modèle de Deal and Grove (m)
b_r	Exposant de la température dans le schéma de Swihart et Catoire
ϕ	Flux d'oxygène dans le modèle de Deal and Grove ($mol.s^{-1}$)
$q_{p \rightarrow g}^{cond}$	Flux de conduction thermique ($J.s^{-1}$)
q_{init}	Flux thermique d'initiation ($J.s^{-1}$)
$q_{p \rightarrow g}^{transfert}$	Flux de transfert d'énergie dû au déplacement de matière ($J.s^{-1}$)
$\phi_{p \rightarrow g}^{vap}$	Flux de vaporisation de l'aluminium ($kg.s^{-1}$)
Y_{Al}^s	Fraction massique de l'aluminium dans le gaz à la surface de la particule
$Y_{i,g}$	Fraction massique de l'espèce i présente en phase gazeuse
χ_j^s	Fraction molaire de l'espèce gazeuse j à la surface de l'interface
α_g	Fraction volumique de la phase gazeuse
α_p	Fraction volumique de la particule d'aluminium

W_i	Masse molaire de l'espèce i ($g.mol^{-1}$)
ρ_g	Masse volumique de la phase gazeuse ($kg.m^{-3}$)
ρ_p	Masse volumique de la phase particulaire ($kg.m^{-3}$)
Nu	Nombre de Nusselt
Δt	Pas de temps global du système (s)
$\tau_{cin,i,m}$	Pas de temps cinétique lié à la disparition de l'espèce i dans la phase m (s)
$\tau_{\Delta T_{m,max}}$	Pas de temps maximal indiqué par l'utilisateur (s)
$\tau_{th,m}^{cond}$	Pas de temps thermique de la phase m (s)
$k_{0,r}$	Pré-facteur multiplicatif de la réaction r ($mol.m^3.s^{-1}$)
P_{atm}	Pression atmosphérique (Pa)
P_g	Pression de la phase gazeuse (Pa)
$P_{Al,sat}$	Pression de vapeur saturante de l'aluminium (Pa)
γ_{Ox}	Rapport stoechiométrique de l'oxygène libéré par l'oxyde
γ_{fuel}	Rapport stoechiométrique de l'oxygène libéré par le combustible
r_p	Rayon de la particule d'aluminium (m)
R_{Ox}	Rayon de la particule d'oxydant (m)
R_{fuel}	Rayon de la particule de combustible (m)
Sh	Nombre de Sherwood
$\dot{\omega}_{i,g}$	Taux de production de l'espèce i en phase gazeuse ($kg.s^{-1}$)
$\dot{\omega}_{i,g}^r$	Taux de production de l'espèce i en phase gazeuse associée à la réaction r ($kg.s^{-1}$)
T_{ebull}	Température d'ébullition de l'aluminium à pression atmosphérique (K)
T_g	Température de la phase gazeuse (K)
T_p	Température de la phase particulaire (K)
ν	Vitesse de saut des atomes d'oxygène ($m.s^{-1}$)
V	Volume total de l'enceinte (m^3)

Table des matières

I	Introduction	7
II	Contexte et objectifs	8
II.1	Le LAAS	8
II.2	Motivations et objectifs du stage	8
II.3	L'objet d'étude : les nanothermites	8
III	Etude de la combustion Al/O_2	10
III.1	Description du problème	11
III.1.1	Cas d'étude : combustion de particules d'aluminium en présence d'oxygène gazeux	11
III.1.2	Données initiales	12
III.1.3	Equations bilans	12
III.2	Détails des mécanismes implémentés	13
III.2.1	Etude du flux de vaporisation de l'aluminium	13
III.2.2	Etude du flux de conduction thermique	14
III.2.3	Etude du transfert d'énergie relatif au transfert de matière	14
III.2.4	Réactions homogènes en phase gazeuse	14
III.3	Schéma numérique	16
III.3.1	Logigramme	16
III.3.2	Pas de temps	16
III.3.3	Intégration temporelle	18
III.3.3.1	Traitement de la phase particulaire	18
III.3.3.2	Traitement de la phase gazeuse	18
III.4	Validation et analyses des résultats	20
III.4.1	Validation : conservation de la masse totale et de l'énergie totale du système .	20
III.4.2	Cas d'étude 1 : phase gazeuse à l'équilibre	21
III.4.3	Cas d'étude 2 : cinétique homogène gazeuse prise en compte	22
IV	Etude et comparaison de la combustion de la thermite Al/Fe_2O_3 et Al/CuO en bombe manométrique	24
IV.1	Etat de l'art basé sur des publications expérimentales	24
IV.2	Code de combustion pré-existant pour la nanothermite Al/CuO	26
IV.2.1	Cas d'étude	26
IV.2.2	Détails des mécanismes réactionnels implémentés	27
IV.2.3	Choix des paramètres de ce premier code à la nanothermite Al/Fe_2O_3	28
IV.2.4	Analyse des résultats	29
IV.2.4.1	Analyse des résultats micrométriques : cas (1.)	29

IV.2.4.2	Analyse des résultats nanométriques : cas (2.)	30
IV.2.4.3	Conclusion générale des deux cas d'étude	30
IV.3	Implementation d'un flux condensé : l'approche de Deal and Grove	32
IV.3.1	Formulation du flux de Deal and Grove	32
IV.3.2	Analyse de sensibilité	33
V	Conclusion	36
VI	Annexes	37
VI.1	Cas d'étude 1 : Démonstration du flux d'ébullition	37
VI.2	Cas d'étude 1 : Influence du rayon des particules	38
VI.3	Cas d'étude 1 : Influence du couple (T,P) initial	39
VI.4	Cas d'étude 2 : Liste des réactions implémentées dans le code pré-existant de combustion <i>Al/MeO</i>	40
VI.5	Cas d'étude 2 : Résultats des simulations des nanothermites <i>Al/Fe₂O₃</i> et <i>Al/CuO</i> . .	41
	Bibliographie	49

I – Introduction

La combustion représente de nos jours environ 90 % de l'énergie produite sur terre. Ce chiffre met en avant la nécessité de caractériser, d'analyser et enfin d'optimiser ce phénomène. Par définition, la combustion est une réaction exothermique d'oxydo-réduction. Elle peut se traduire par l'apparition d'une flamme, d'une déflagration ou même d'une détonation selon sa puissance. Ainsi, l'étude de la combustion à l'échelle nanométrique nécessite un savoir-faire spécifique et des outils de modélisation puissants. L'étude expérimentale de ces mécanismes étant coûteuse et relativement dangereuse, la modélisation numérique de la combustion de nanothermites dont les applications sont potentiellement nombreuses ([1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]) est un défi majeur.

Pour répondre à cette problématique, l'équipe NEO du LAAS a lancé en 2019 un programme de recherche en collaboration avec Ariane Group visant à comprendre et modéliser les mécanismes de combustion dans les thermites à base d'aluminium. Mon stage s'insère donc dans cette dynamique et vise à étudier la combustion de deux thermites, l' Al/CuO très utilisée pour générer des actionnements puissants ([11] [12] [13] [14]) et l' Al/Fe_2O_3 plutôt utilisée pour des applications de soudures [15]. Le travail sera restitué dans le présent manuscrit qui s'articulera autour de quatre parties.

Une première partie de ce mémoire sera consacrée au contexte, motivations et objectifs de ce projet de fin d'études.

Puis, l'étude de la combustion de particules d'aluminium au sein d'une enceinte fermée remplie de dioxygène sera menée. Les modèles physiques utilisés ainsi que les méthodes numériques exploitées seront décrits. Cette partie se conclura par la mise en regard des deux traitements de la phase gazeuse ainsi que par les deux types de méthodes d'intégration choisis.

Ensuite, une troisième partie s'intéressera à la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 . Cette étude, en la comparant aux résultats obtenus pour la nanothermite Al/CuO , mettra en avant les différences de comportements observés selon le couple d'oxydo-réduction. Enfin, une comparaison entre les résultats obtenus numériquement et expérimentalement sera menée.

Enfin, une conclusion générale présentera les résultats principaux et traitera des différentes perspectives possibles.

II – Contexte et objectifs

II.1 Le LAAS

Le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) se compose de 26 équipes de recherche, organisées autour de 5 axes stratégiques : l'énergie, l'espace, l'industrie du futur, la santé/environnement et le transport/mobilités. L'informatique, la robotique, l'automatique et les micro et nano-systèmes font partis des quatre champs interdisciplinaires articulant le LAAS-CNRS depuis sa création en 1968.

Le domaine de l'énergie constitue un des défis les plus importants que notre société va devoir relever au cours des prochaines décennies, en termes d'optimisation, de stockage et de procédés. C'est pourquoi j'ai intégré dans le cadre de ce stage le département Gestion de l'Energie (GE), et plus précisément l'équipe Nano-ingénierie et intégration des oxydes métalliques et de leurs interfaces (NEO). Cette équipe s'intéresse à 3 grands axes qui sont les suivants :

- le design et l'intégration de nanothermites et PyroMEMS
- le design et l'intégration de nouveaux matériaux et nanostructures pour les micro-supercapacités et les micro-batteries
- la nano-ingénierie de nouveaux matériaux et catalyseurs pour la production d'hydrogène

II.2 Motivations et objectifs du stage

Ce stage, portant sur la modélisation CFD ([16] [17]) pour la combustion de nanothermites, s'inscrit ainsi dans le premier axe développé par l'équipe NEO. Une thermitite est un mélange d'un métal réducteur et d'un oxydant. De par leurs réactions fortement exothermiques et leurs faibles tailles, les nanothermites possèdent un domaine d'application large et varié. Il est à noter que ces dernières peuvent autant servir de carburant pour les fusées que d'explosif puissant dans le cadre de l'armement et de la défense. Cependant, la thermocinétique de la combustion de nanothermites est mal connue à cause de la rapidité et de l'abondance de processus ayant lieu lors de la réaction.

Dans ce contexte, ce stage a pour but de modéliser le plus efficacement et fidèlement possible la combustion de nanothermites à l'aide d'approches CFD. Pour ce faire, des codes réalisés sous le logiciel PYTHON ont été implémentés. Les effets numériques de résolution, le traitement de la phase gazeuse mais également les effets dû aux choix de la nanothermite ont été étudiés et analysés.

II.3 L'objet d'étude : les nanothermites

Chaque année, on estime que plus de 50 000 tonnes d'explosifs sont utilisées, tant pour extraire des minerais que pour propulser une fusée ou déclencher un airbag. [18] Cependant, les explosifs traditionnellement utilisés sont fortement dangereux, à cause notamment de la forte température gazeuse et de la vitesse extrêmement rapide qu'ils génèrent (vitesse pouvant atteindre jusqu'à 1500 km.h^{-1}). Pour améliorer la sûreté, réduire le coût de production et la toxicité des ces dispositifs, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées aux micro et nano-technologies afin de créer des nano-explosifs. Un nano-explosif est composé d'éléments de taille d'environ 100 nm et les propriétés énergétiques de ce dernier sont modulables en fonction de l'agencement des éléments. Les nano-explosifs se décomposent en plusieurs classes et l'une d'entre elles est les nanothermites, qui sont l'assemblage de poudres métalliques avec des poudres d'oxydes. La compréhension et la caractérisation d'assemblage de nanothermites, stables durant des années et pouvant libérer une grande quantité d'énergie à un instant

donné, est donc un objet d'étude d'actualité.

Ainsi, les nanothermites sont des matériaux prometteurs qui connaissent un fort développement depuis une trentaine d'année, notamment car leur faible taille s'accompagne d'une forte réactivité : en effet, une nanothermite peut atteindre, dans certaines configurations, une vitesse de combustion de l'ordre de 1000 m.s^{-1} . [19] [20] Depuis 3 décennies d'étude en laboratoire de recherche, une large gamme de métal réducteur et d'oxyde métallique existe pour les nanothermites, cependant un des couples les plus utilisés (et donc les plus étudiés) est l' Al/CuO . [21] En effet, l'aluminium est un des métaux les plus étudiés de par son abondance, sa forte enthalpie d'oxydation et son faible coût. Son mélange avec l'oxyde de cuivre est synonyme d'une forte énergie de libération, d'une réaction d'oxydo-réduction extrêmement exothermique qui forme des sous-oxydes d'aluminium rapidement. De manière générale, la réaction d'oxydation du métal par l'oxydant est un processus thermocinétique fortement exothermique et est résumée par l'expression suivante :



où

- M désigne le métal, dont MO est l'oxyde métallique
- A est le réducteur, correspondant à l'oxydant AO

La nanothermite à base d' Al/Fe_2O_3 est également un matériau qui suscite un fort intérêt : en effet, il s'agit d'une réaction très exothermique qui génère beaucoup moins de gaz que les autres thermites ($0,14 \text{ g}$ de gaz généré pour 100 g de thermite). Cependant, sa décomposition est complexe du fait qu'elle se déroule en 2 étapes mais également de par les échanges en phase condensée que cela implique. [22]

Afin de caractériser plus précisément le processus de combustion des nanothermites, de nombreux moyens expérimentaux ont été mis en place par les équipes de recherche. On peut par exemple citer les études menées à l'aide de caméra rapide ([23] [24]) et de spectromètre de masse [25] qui ont mis en avant les espèces présentes en phase gazeuse et le rôle accru de l'oxygène libéré au cours de la réaction.

Ces études expérimentales ont aussi pointé la complexité de la combustion des nanothermites de par la variété de processus mis en jeu (migrations d'espèces, réactions physico-chimiques, changement de phase, etc...) qui se produisent à des échelles de temps et d'espace très faibles (de l'ordre de la microseconde et de l'échelle submicronique) et des gammes de températures pouvant atteindre 4000 K . [26] [27] [21] Ainsi, à ce jour, très peu d'outils de modélisation de nanothermites ont été proposés, ce qui impacte le transfert de ces matériaux dans les applications. Et, la plupart des modèles existants négligent les phénomènes intermédiaires en supposant la réaction terminée ou à l'état d'équilibre ([28] [29] [30] [31] [32]) : cela permet d'obtenir des valeurs fiables pour l'énergie maximale produite par la thermite, cependant cela ne permet pas de quantifier et d'analyser précisément la cinétique de cette dernière au cours du temps.

Mon stage vise le développement d'une compréhension approfondie de la physique multiphasique décrivant la combustion de deux thermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3 , pour développer des modèles de combustion de ces thermites en bombe manométrique les plus réalistes possible. Le travail s'appuiera sur une approche "0D" décrite dans les travaux de deux thèses du LAAS, V. Baijot et E. Tichtchenko [26][21], qui considèrent une distribution des propriétés des phases particulières et gazeuse uniformes dans l'espace.

III – Etude de la combustion Al/O_2

Tout d’abord, la première étude s’est intéressée à la combustion de l’aluminium sans oxyde métallique dans une enceinte fermée remplie de dioxygène gazeux.

Cette étude a permis en premier lieu d’appréhender les mécanismes réactionnels impliqués dans la combustion d’une thermite à base d’aluminium, puis de mettre en évidence le couplage entre la phase particulaire et la phase gazeuse. De plus, un autre objectif de cette étude est la mise en avant de l’influence de l’intégration numérique utilisée. En effet, deux méthodes d’intégration ont été explorées : une méthode implicite basée sur un schéma d’Euler et la méthode de différenciation rétroactive, plus précise mais également plus coûteuse en temps de calcul. Déterminer le diamètre de la particule permettant aux deux méthodes d’être équivalentes permettra d’optimiser le temps de calcul tout en s’assurant de résultats cohérents.

La méthode de différenciation rétroactive, appelée *Backward Differentiation Formula* (BDF), est une famille de méthodes implicites de résolution. Introduite en 1952 par C.F Curtiss et J.O Hirschfelder [33], cette méthode repose sur une résolution à plusieurs étapes, qui pour une fonction et un temps donnés, approxime la dérivée de cette fonction à partir de points temporels déjà calculés. Autrement dit, pour un ordre n , la solution est déterminée à chaque étape en interpolant n points de solution précédents avec le nouveau point de solution encore inconnu (que l’on recherche), en différenciant cette interpolation et en exigeant que la dérivée corresponde à l’équation différentielle ordinaire (EDO) au nouveau point. L’ordre de précision de cette résolution (le nombre d’étapes) varie entre 1 et 5. Enfin, le pas de temps entre chaque itération est ajusté dynamiquement par la méthode : cela permet d’obtenir de petits pas de temps lorsque c’est nécessaire, et de grands pas de temps lorsque c’est possible, optimisant ainsi le temps de calcul. L’ajustement dynamique de ce pas de temps est réalisé en spécifiant une précision que l’on souhaite obtenir. Lors de notre étude, la méthode BDF utilisée sera extraite de la fonction *BDF* du module *scipy* de PYTHON.

Ainsi, afin de mener à bien cette étude, un processus à deux étapes a été mis en place :

- un premier code a été développé en considérant la phase gazeuse à l’équilibre thermodynamique et en utilisant une méthode d’intégration implicite sur les phases particulaire et gazeuse,
- un second code a été implémenté en ne considérant plus le gaz à l’équilibre mais en utilisant une méthode d’intégration implicite sur la phase particulaire et une intégration BDF pour la phase gazeuse.

III.1 Description du problème

III.1.1 Cas d'étude : combustion de particules d'aluminium en présence d'oxygène gazeux

Le système considéré est composé de poudre d'aluminium contenue dans une enceinte fermée, le gaz environnant les particules étant de l'oxygène pur.

Ainsi, deux phases sont définies et sont à étudier :

- la phase particulaire d'aluminium, qui sera désignée par l'indice p
- la phase gazeuse, désignée par l'indice g

La poudre est contenue dans une enceinte fermée de volume total V , en occupant une fraction volumique α_p , représenté sur la figure III.1 (a). Le reste de cette enceinte est occupé par le gaz, de sorte à avoir la relation sur les fractions volumiques : $\alpha_p + \alpha_g = 1$.

Afin d'étudier ce système, une étude mécanistique a été réalisée : cela signifie que chaque variable est définie par une valeur moyennée en accord avec l'approche Eulérienne. Cela implique que chaque phase est supposée se comporter de manière uniforme dans l'espace. Cette approche a l'avantage majeur de considérer un volume et un nombre de particules limité, ce qui limite par conséquent le nombre d'équations à résoudre.

Une autre hypothèse réalisée est de ne pas tenir compte de la structure coeur-coquille de l'aluminium : en effet, une particule d'aluminium possède un coeur d'aluminium pur et une coquille d'alumine (Al_2O_3) en périphérie, coquille qui a été négligée par soucis de simplicité.

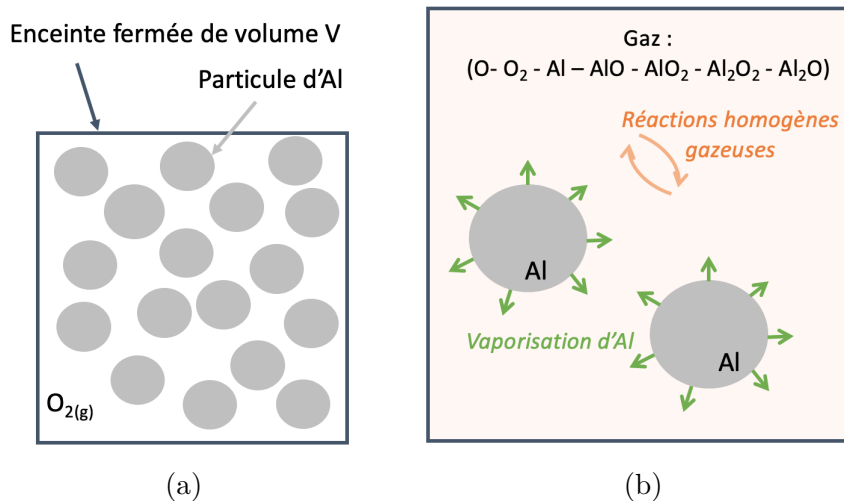


FIGURE III.1 – (a) Schéma du système Al/O_2 modélisé avec (b) les flux de matière et d'énergie entre les phases particulaire et gazeuse

Enfin, les mécanismes réactionnels physico-chimiques (III.1(b)) présents dans le modèle sont :

- la vaporisation de l'aluminium, qui entraîne un transfert de masse entre la phase condensée et la phase gazeuse ($Al_{(c)} \leftrightarrow Al_{(g)}$)
- les réactions homogènes de la phase gazeuse (prises en compte dans le code 2). En effet les espèces composées d'oxygène et/ou d'aluminium interagissent entre elles au sein de la phase gazeuse.

En parallèle, les transferts d'énergies entre les phases sont implémentés à travers :

- la conduction thermique entre les phases particulaire et gazeuse
- le transfert d'énergie relatif aux transferts de matière (dû au flux d'évaporation)

III.1.2 Données initiales

Ainsi, les données initiales sont :

- le rayon initial de la particule d'aluminium
- la température initiale du milieu (des phases particulaire et gazeuse)
- la pression initiale de la phase gazeuse
- le volume de l'enceinte
- le taux de compaction, noté %TMD, qui désigne la densité de poudre en pourcentage de la densité théorique

III.1.3 Equations bilans

Les équations de conservation de la masse et de l'énergie ont été définies pour chacune des phases. Elles sont détaillées ci-dessous respectivement.

Phase particulaire

Tout d'abord, pour la phase particulaire, les équations de conservation de la masse et de l'énergie sont données respectivement dans les équations III.1 et III.2.

$$\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p) = -\phi_{p \rightarrow g}^{vap} = -\sum_r \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p) = -q_{p \rightarrow g}^{cond} - q_{p \rightarrow g}^{transfert} + q_{init} \quad (\text{III.2})$$

Phase gazeuse

Dans un second temps, les équations de conservation de la masse, des espèces et de l'énergie pour la phase gazeuse sont présentées ci-dessous.

$$\frac{d}{dt}(\rho_g \alpha_g) = \phi_{p \rightarrow g}^{vap} = \sum_r \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_g \alpha_g Y_{i,g}) = \sum_r \dot{\omega}_{i,g}^r \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_g \alpha_g e_g) = q_{p \rightarrow g}^{cond} + q_{p \rightarrow g}^{transfert} \quad (\text{III.5})$$

où

- $\phi_{p \rightarrow g}^{vap}$ désigne le flux de vaporisation de l'aluminium (en $kg.s^{-1}$)
- $\dot{\omega}_{i,g}^r$ représente le taux de production de l'espèce i dans le gaz pour la réaction r (en $kg.s^{-1}$)
- $q_{p \rightarrow g}^{cond}$ est le flux de conduction thermique (en $J.s^{-1}$)
- $q_{p \rightarrow g}^{transfert}$ désigne le transport d'énergie dû au transfert d'espèce (en $J.s^{-1}$)
- q_{init} représente le flux d'initiation, ayant pour but d'initier la combustion (en $J.s^{-1}$)

III.2 Détails des mécanismes implémentés

III.2.1 Etude du flux de vaporisation de l'aluminium

Le flux d'évaporation de l'aluminium est une réaction de changement de phase de l'aluminium, transférant ainsi de la matière de la phase particulaire à la phase gazeuse. Ce flux peut être approximé par une loi de Spalding, notée en équation III.6.

$$\phi_{p \rightarrow g}^{vap} = -Sh \cdot \pi \cdot (2r_p) \cdot \rho_p \cdot D_{Al,g} \cdot \log\left(\frac{1 - Y_{Al,g}}{1 - Y_{Al}^s}\right) \quad (\text{III.6})$$

où

- Sh désigne le nombre de Sherwood et sa valeur est approximée à $Sh = 2$
- $D_{Al,g}$ est le coefficient de diffusion dans le gaz de l'aluminium (en $m^2 \cdot s^{-1}$)
- $Y_{Al,g}$ est la fraction massique de l'aluminium présente en phase gazeuse
- Y_{Al}^s est la fraction massique de l'aluminium dans le gaz à la surface de la particule. Son calcul est détaillé ci-dessous.

La fraction massique Y_{Al}^s est calculée en supposant l'équilibre thermodynamique entre les phases condensée et gazeuse, à la température de la particule. Cet équilibre est calculé via une loi de Clapeyron, donnée ci-dessous. Cette loi fait l'approximation d'une chaleur latente de vaporisation de l'aluminium indépendante de la température dans la gamme considérée, ce qui est une approximation importante dans notre étude.

$$P_{Al,sat} = P_{atm} \exp\left(\frac{H_{Al,vap} W_{Al}}{R} \left(\frac{1}{T_{ebull}} - \frac{1}{T_p}\right)\right) \quad (\text{III.7})$$

où

- $H_{Al,vap}$ désigne la chaleur latente de vaporisation de l'aluminium (en $J \cdot kg^{-1}$)
- T_{ebull} désigne la température d'ébullition de l'aluminium à la pression atmosphérique (en K)
- T_p désigne la température de la particule d'aluminium (en K)

Cela nous permet d'en déduire la fraction molaire de l'aluminium à la surface de la particule, définie par le ratio entre la pression de vapeur saturante et la pression du gaz.

$$\chi_{Al}^s = \frac{P_{Al,sat}}{P_g} \quad (\text{III.8})$$

Enfin, l'équation III.9 donne l'expression de la fraction massique de l'aluminium à la surface. χ_j^s désigne la fraction molaire de l'espèce gazeuse j à la surface de l'interface. Comme ces valeurs ne sont pas connues, on définit ce terme par l'approximation et on obtient finalement l'expression suivante.

$$Y_{Al}^s = \chi_{Al}^s \frac{W_{Al}}{\sum_j (\chi_j^s W_j)} \frac{\chi_{Al}^g}{\sum_j \chi_{Al}^g} (1 - \chi_{Al}^s) \frac{W_{Al}}{\sum_j (\chi_j^s W_j)} \quad (\text{III.9})$$

Cas limite de l'ébullition

D'après la loi de Clapeyron, lorsque la température de la particule d'aluminium s'approche de la température d'ébullition de cette dernière, la fraction massique d'aluminium à l'interface, notée Y_{Al}^s , tend vers 1. Cela induit un comportement asymptotique du flux de vaporisation, qui tend vers l'infini. Afin de contrer ce phénomène mathématique qui s'aggrave dans notre cas avec l'approche explicite Eulérienne d'intégration, un cas limite a été mis en place et est détaillé ci-dessous.

Afin de résoudre ce problème, la solution proposée est d'anticiper l'énergie apportée à la particule pour évaluer le transfert d'énergie relatif à la vaporisation afin que la température de la particule ne dépasse pas la température d'ébullition. Cela se traduit par la mise en place d'un flux d'ébullition

lorsque le seuil $\chi_{Al}^s = 0,9$ est dépassé. Ce flux a pour but de maintenir, à partir des différents termes du bilan d'énergie, la température de la particule constante.

L'expression de ce flux est démontrée ci-dessous en Annexe "Cas d'étude 1 : démonstration du flux d'ébullition". L'expression finale de ce flux est telle que :

$$\phi_{p \rightarrow g}^{ebul} = (-q_{p \rightarrow g}^{cond} + q_{init}) \cdot \left(\frac{1}{e_p(T_p) - e_{Al,g}(T_p)} \right) \quad (\text{III.10})$$

III.2.2 Etude du flux de conduction thermique

Le flux de conduction thermique entre la phase particulaire et la phase gazeuse est obtenu par intégration de la loi de Fourier. Ainsi, ce flux s'exprime tel que :

$$q_{p \rightarrow g}^{cond} = n_p \cdot \lambda_g \cdot 2\pi \cdot r_p \cdot Nu \cdot (T_p - T_g) \quad (\text{III.11})$$

où

- n_p désigne le nombre de particule d'aluminium
- λ_g est la conductivité thermique du gaz (en $W.m^{-1}.K^{-1}$)
- Nu désigne le nombre de Nusselt et est donné par la corrélation de Gunn : $Nu = 7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2$
- T_p et T_g désignent respectivement la température de la particule d'aluminium et la température de la phase gazeuse (en K)

III.2.3 Etude du transfert d'énergie relatif au transfert de matière

Les flux de matières induisent un transfert d'énergie. Dans notre modèle, il n'y a donc que le flux de vaporisation qui implique un changement de phase, et donc un transfert de la phase condensée à la phase gazeuse.

Pour cette réaction, l'énergie de formation de l'aluminium gazeux relatif à la réaction est prélevée à partir de la phase gazeuse, ce qui refroidit la particule. De plus, le gaz voyant apparaître une espèce dans le cas du flux de vaporisation, la température à laquelle est évaluée l'énergie de formation de l'aluminium est la température particulaire. Si cela avait été le cas contraire, soit dans le cas de la condensation, le gaz aurait vu disparaître une espèce et donc la température d'évaluation de l'énergie de formation aurait été celle du gaz.

Ainsi, le transfert d'énergie relatif au transfert de matière est présenté comme tel :

$$q_{p \rightarrow g}^{transfert} = -e_{Al,g}(T_p) \phi_{p \rightarrow g}^{vap} \quad (\text{III.12})$$

III.2.4 Réactions homogènes en phase gazeuse

Enfin, la phase gazeuse sera étudiée selon deux processus en fonction du code sélectionné :

- Tout d'abord, dans le code 1, la phase gazeuse sera traitée à l'équilibre thermodynamique signifiant que l'on suppose le temps caractéristique de la cinétique gazeuse faible devant les autres temps caractéristiques du système.
- Afin de valider cette hypothèse et de comparer les résultats, le code 2 prend en compte la cinétique homogène gazeuse de Swihart et Catoire.

Schéma de Swihart et Catoire portant sur la cinétique gazeuse

Chaque réaction gazeuse, de la forme $Al_xO_{y(g)} \leftrightarrow xAl_{(g)} + yO_{2(g)}$ pour $(x, y) = (1, 2, 3)^2$, a été décrite et renseignée par Swihart et Catoire. En effet, le taux de production de l'espèce i en phase

gazeuse, noté $\dot{\omega}_{i,g}^{R2}$ correspond à l'équation III.13.

$$\begin{aligned}\dot{\omega}_{i,g}^{R2} &= \sum_{r \in R2} \dot{\omega}_{i,g}^r \\ &= \sum_{r \in R2} k_{0,r} T^{b,r} e^{-\frac{E_{a,r}}{T}} (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) \left(\prod_j [C_j]^{\nu'_{i,r}} - \frac{1}{K_c} \prod_j [C_j]^{\nu''_{i,r}} \right) \epsilon_r W_i\end{aligned}\quad (\text{III.13})$$

où

- $k_{0,r}$ est le pré-facteur multiplicatif de la réaction r ($mol.m^3.s^{-1}$)
- $E_{a,r}$ est l'énergie d'activation de la réaction r (K)
- $\nu''_{i,r}$ et $\nu'_{i,r}$ sont respectivement les coefficients à gauche et à droite de la réaction chimique r de l'espèce i
- C_j est la concentration molaire de l'espèce j dans le gaz (mol)
- ϵ_r , défini par l'équation III.14 désigne le terme relatif à l'efficacité des espèces M pour les réactions à trois corps (cf $R2_2$ et $R2_4$)
- K_c est la constante d'équilibre de la réaction, définie dans l'équation III.15 à partir de la pression atmosphérique, de l'enthalpie et de l'entropie de l'espèce.

Comme on ne peut pas connaître l'efficacité réelle $\epsilon_{i,r}$ de toutes les espèces présentes dans les réactions à 3 corps, on les suppose égale à l'unité. Ainsi, le terme ϵ_r s'exprime tel que :

$$\begin{cases} \epsilon_r = \sum_j \epsilon_{j,r} [C_j] & \text{pour } r \in [R2_2, R2_4] \\ \epsilon_r = 1 & \text{pour } r \notin [R2_2, R2_4] \end{cases}\quad (\text{III.14})$$

$$K_c = \frac{e^{-\frac{\sum_i (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) (h_i^0(T) - T \cdot s_i^0(T))}{RT}}}{\left(\frac{RT}{P_{atm}}\right)^{\sum_i (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r})}}\quad (\text{III.15})$$

Enfin, les divers coefficients de la cinétique de Catoire et Swihart correspondants aux 9 réactions sont donnés dans le tableau III.1.

Réaction	Expression	$k_{0,r}$ ($mol.m^3.s^{-1}$)	$E_{a,r}$ (K)	b,r
$R2_1$	$Al + O \leftrightarrow AlO + O$	$9,72 \cdot 10^{13}$	80,5	0
$R2_2$	$Al + O + M \leftrightarrow AlO + M$	$3 \cdot 10^{17}$	0	-1
$R2_3$	$AlO + O_2 \leftrightarrow AlO_2 + O$	$4,62 \cdot 10^{14}$	10008	0
$R2_4$	$O_2 + M \leftrightarrow 2O + M$	$1,2 \cdot 10^{14}$	54244	0
$R2_5$	$Al_2O_2 \leftrightarrow 2AlO$	$1 \cdot 10^{15}$	$5,93357 \cdot 10^4$	0
$R2_6$	$Al_2O_2 \leftrightarrow Al + AlO_2$	$1 \cdot 10^{15}$	$7,49371 \cdot 10^4$	0
$R2_7$	$Al_2O_2 \leftrightarrow Al_2O + O$	$1 \cdot 10^{15}$	52466	0
$R2_8$	$AlO_2 \leftrightarrow AlO + O$	$1 \cdot 10^{15}$	$4,45646 \cdot 10^4$	0
$R2_9$	$Al_2O \leftrightarrow AlO + Al$	$1 \cdot 10^{15}$	$6,70357 \cdot 10^4$	0

TABLE III.1 – Réactions homogènes présentes dans la phase gazeuse

III.3 Schéma numérique

III.3.1 Logigramme

L'ensemble des codes développés suivent le logigramme présenté en figure III.2. En accord avec la partie "III.1.2 Données initiales", l'initialisation des paramètres physiques du problème est la première étape de la résolution numérique. Ensuite, une boucle temporelle est effectuée : tout d'abord, les flux hétérogènes sont calculés (section "III.2 Détails des mécanismes implémentés"), permettant la détermination du pas de temps dt (décrite dans la section suivante). Les mises à jour des phases particulaire et gazeuse correspondent aux calculs découlant des équations de conservation de la masse, de l'énergie et des espèces. Enfin, un algorithme de Newton est résolu pour en déduire la température particulaire T_p .

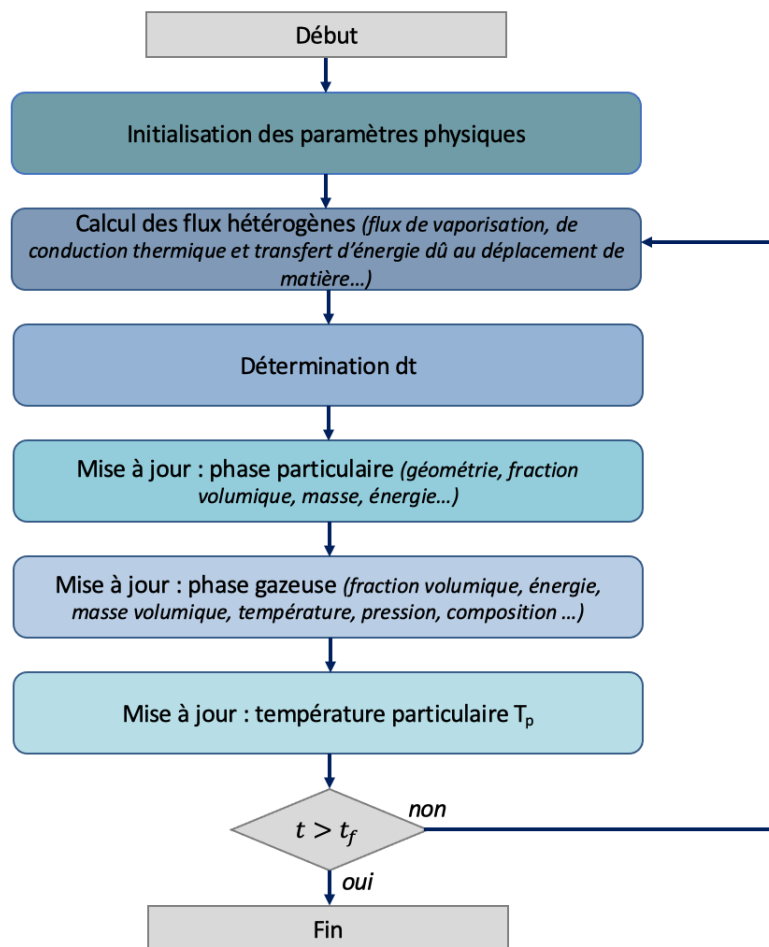


FIGURE III.2 – Logigramme pour la combustion Al/O_2

III.3.2 Pas de temps

Le pas de temps, noté Δt , est défini comme le pas de temps minimal à partir de l'ensemble des temps caractéristiques des mécanismes implémentés. Il est basé sur quatre critères de réalisabilité, relatif aux transferts de masse et aux transferts d'espèce ($\tau_{cin,i,m}$ et $\tau_{th,m}^{cond}$) pour chacune des phases.

De plus, deux critères de convergence numérique sont établis à l'aide du paramètre $\tau_{\Delta T_{m,max}}$ indiqué par l'utilisateur.

Condition relative à la composition

L'un des premiers critères sur le pas de temps consiste à s'intéresser au temps requis à l'espèce i dans la phase m pour disparaître si sa variation temporelle massique est négative. Cela se traduit numériquement par l'expression :

$$\begin{aligned} \tau_{cin,i,m} &= -\frac{(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})^{(t)}}{\frac{d}{dt}(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})^{(t)}} & \text{si } \frac{d}{dt}(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})^{(t)} < 0 \\ \tau_{cin,i,m} &= 0 & \text{si } \frac{d}{dt}(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})^{(t)} > 0 \end{aligned}$$

Condition relative à la réalisabilité de la conduction thermique

On définit le temps caractéristique de transfert thermique pour la phase m comme le temps nécessaire à cette dernière pour atteindre la température d'équilibre T_m^{eq} en supposant que la température de l'autre phase T_n est constante. Cette température est atteinte lorsque la somme des flux thermiques provenant de la phase m avec la phase n s'annule, soit :

$$\alpha_m \rho_m c_{v,m} \delta T_m = H_{mn}^{cond} (T_n - T_m) \delta t \quad (\text{III.16})$$

où H_{mn}^{cond} désigne le coefficient de conduction thermique entre les phases n et m . Dans notre cas, le problème n'ayant que deux phases, la température d'équilibre de la phase m correspond à la température de la phase n ($\delta T_m = 0$ à l'équilibre).

Ainsi, en reprenant l'équation III.16 et en remplaçant le terme δT_m par $T_n - T_m$, le temps caractéristique nécessaire à la réalisabilité de la conduction thermique peut s'écrire comme suit :

$$\tau_{th,m}^{cond} = \frac{\alpha_m \rho_m c_{v,m} (T_n - T_m)}{H_{nm}^{cond} (T_n - T_m)} = \frac{\alpha_m \rho_m c_{v,m}}{H_{nm}^{cond}} \quad (\text{III.17})$$

Critère sur la variation de température

Afin de limiter les variations trop brusques de température des phases particulaire et gazeuse, l'utilisateur règle en entrée un paramètre $\Delta T_{m,max}$ définissant la variation maximale de température de la phase m autorisée entre deux itérations consécutives. Ainsi, le temps caractéristique lié à la convergence en température est noté :

$$\tau_{\Delta T_{m,max}} = \frac{\Delta T_{m,max}}{\frac{d}{dt}(T_m)^{(t)}} \quad (\text{III.18})$$

où le gradient de température $\frac{d}{dt}(T_m)^{(t)}$ s'exprime tel que :

$$\frac{d}{dt}(T_m)^{(n)} = \frac{\frac{d}{dt}(e_m)^{(t)} - \sum_i (\frac{d}{dt} Y_{i,m})^{(t)} e_{i,m}^{(t)}}{\sum_i c_{v,i}^{(t)} Y_{i,m}^{(t)}} \quad (\text{III.19})$$

Le traitement du terme de variation temporelle des fractions massiques en phase gazeuse $\frac{d}{dt}(Y_{i,g})^{(t)}$ dépend du traitement numérique de cette dernière. Si l'équilibre thermodynamique est considéré, cette variation temporelle peut s'exprimer à partir de la différence entre deux itérations consécutives. Au contraire, en considérant la cinétique homogène gazeuse, ce terme prend en compte les variations dues à la cinétique. Ainsi, les expressions suivantes sont obtenues :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(Y_{i,g})^{(t)} &= \frac{Y_{i,g}^{(t)} - Y_{i,g}^{(t-1)}}{\Delta t} & \text{si équilibre} \\ \frac{d}{dt}(Y_{i,g})^{(t)} &= \frac{\frac{d}{dt}(\rho_g \alpha_g Y_{i,g})^{(t)} - \frac{d}{dt}(\rho_g \alpha_g)^{(t)} Y_{i,g}^{(t)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(t)}} & \text{sinon} \end{aligned}$$

III.3.3 Intégration temporelle

III.3.3.1 Traitement de la phase particulaire

Tout d'abord, les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour la phase particulaire sont intégrées comme décrit ci-dessous au temps $(n + 1)$.

$$(\rho_p \alpha_p)^{(n+1)} = (\rho_p \alpha_p)^{(n)} + \delta(\rho_p \alpha_p) \quad (\text{III.20})$$

$$(\rho_p \alpha_p e_p)^{(n+1)} = (\rho_p \alpha_p e_p)^{(n)} + \delta(\rho_p \alpha_p e_p) \quad (\text{III.21})$$

où les coefficients $\delta(\rho_p \alpha_p)$ et $\delta(\rho_p \alpha_p e_p)$ sont calculés à l'aide d'une intégration Eulérienne explicite. Ainsi, les expressions finales sont telles que :

$$(\rho_p \alpha_p)^{(n+1)} = (\rho_p \alpha_p)^{(n)} + \frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p)^{(n)} \Delta t \quad (\text{III.22})$$

$$(\rho_p \alpha_p e_p)^{(n+1)} = (\rho_p \alpha_p e_p)^{(n)} + \frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p)^{(n)} \Delta t \quad (\text{III.23})$$

III.3.3.2 Traitement de la phase gazeuse

La réaction R2 s'effectue de la phase gazeuse vers la phase gazeuse : la somme des taux de production des réactions homogènes gazeuses est ainsi nulle. La masse et l'énergie du gaz sont alors indépendantes de la prise en compte (ou non) de la cinétique homogène gazeuse. Ainsi, les équations de la conservation de la masse et de l'énergie sont intégrées au temps $(n + 1)$ par une méthode d'intégration Eulerienne implicite (identique à la méthode utilisée en phase particulaire). Seule l'intégration de l'équation de conservation des espèces est fonction de la prise en compte (ou non) de la cinétique homogène gazeuse, dont le traitement est détaillé ci-dessous.

Traitement de l'équilibre thermodynamique gazeux

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique gazeux, un état intermédiaire du gaz va être utilisé en n'intégrant que partiellement l'équation de la conservation des espèces. En effet, lors de cette intégration partielle, la cinétique homogène gazeuse représentée par la réaction R2 n'est pas prise en compte.

$$(\rho_g \widetilde{\alpha}_g \widetilde{Y}_{i,g})^{(n+1)} = \sum_{r \neq R2} \dot{\omega}_{i,g}^{r,(n)} \Delta t \quad (\text{III.24})$$

En utilisant le fait que le produit $\rho_g \alpha_g$ est indépendant de la réaction R2, les fractions massiques gazeuses intermédiaires peuvent être extraites de l'équation précédente.

$$\widetilde{Y}_{i,g}^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \widetilde{\alpha}_g \widetilde{Y}_{i,g})^{(n+1)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}} \quad (\text{III.25})$$

La fraction volumique occupée par le gaz étant entièrement définie à la suite du traitement de la phase particulaire (car $\alpha_g^{(n+1)} = 1 - \alpha_p^{(n+1)}$), la masse volumique du gaz ρ_g^{n+1} et l'énergie gazeuse e_g^{n+1} peuvent être déduites à partir de la conservation de la masse et de l'énergie.

$$\rho_g^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}}{\alpha_g^{(n+1)}} \quad (\text{III.26})$$

$$e_g^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g e_g)^{(n+1)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}} \quad (\text{III.27})$$

Ainsi, en connaissant ces trois grandeurs (la masse volumique $\rho_g^{(n+1)}$, l'énergie gazeuse $e_g^{(n+1)}$ et la composition de la phase gazeuse $\widetilde{Y}_{i,g}^{(n+1)}$), le logiciel Cantera peut être utilisé pour obtenir les

caractéristiques gazeuses (telles que la température $T_g^{(n+1)}$ la pression $P_g^{(n+1)}$ ou bien la composition finale $Y_{i,g}^{(n+1)}$) à l'équilibre énergie-volume constant.

$$T_g^{(n+1)}, P_g^{(n+1)}, Y_{i,g}^{(n+1)} = f_{cantera}^{UV=cte}(\rho_g^{(n+1)}, e_g^{(n+1)}, \widetilde{Y}_{i,g}^{(n+1)}) \quad (\text{III.28})$$

Traitement de la cinétique homogène gazeuse

Une seconde approche consiste à se placer hors-équilibre et à prendre en compte les taux de production relatifs aux réactions inter-gaz. Afin de traiter ce cas, les grandeurs dont la variation temporelle est indépendante de la réaction R2 sont maintenues constantes, tandis que les vecteurs dépendants de cette cinétique vont être actualisés à chaque sous-itération. Le pas de temps global du système est ainsi noté δt tandis que le sous-temps relatif à chaque sous-itération est noté τ de sorte à avoir $\tau = \Delta t$ au temps $t + \Delta t$.

Afin de s'adapter aux fortes non-linéarités des taux de production de la réaction R2, l'intégration est réalisée à l'aide d'une méthode d'intégration BDF implicite, obtenue en utilisant la librairie *scipy* de Python. Ainsi, la phase gazeuse est définie à l'aide du vecteur y tel que :

$$y = \begin{pmatrix} \alpha_g \\ \alpha_g \rho_g \\ \alpha_g \rho_g e_g \\ \alpha_g \rho_g Y_{i,g} \end{pmatrix} \quad (\text{III.29})$$

En parallèle, le vecteur dérivé $\frac{d}{dt}y$ s'exprime tel que :

$$\frac{d}{dt}y = \begin{pmatrix} 0 \\ \sum_r \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r \\ q_{p \rightarrow g} \\ \sum_r \dot{\omega}_{i,g}^r \end{pmatrix} \quad (\text{III.30})$$

L'équation résolue est ainsi :

$$y_{\tau=\Delta t} = \int_0^{\tau=\Delta t} \left(\frac{d}{dt}y \right) d\tau \quad (\text{III.31})$$

En sortie du module d'intégration, il est possible de remonter aux grandeurs caractéristiques en utilisant simplement la connaissance du produit $\alpha_g \rho_g$.

$$\rho_g^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}}{\alpha_g^{(n+1)}} \quad (\text{III.32})$$

$$e_g^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g e_g)^{(n+1)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}} \quad (\text{III.33})$$

$$Y_{i,g}^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g Y_{i,g})^{(n+1)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}} \quad (\text{III.34})$$

III.4 Validation et analyses des résultats

III.4.1 Validation : conservation de la masse totale et de l'énergie totale du système

Afin de valider la résolution numérique de ce problème, une étude concernant la conservation de la masse totale et de l'énergie totale du système a été menée.

Tout d'abord, la masse totale du système ainsi que l'énergie totale du système ont été définies par les équations ci-dessous.

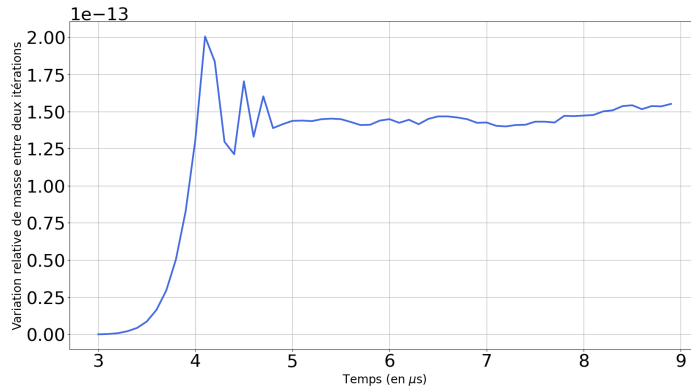
$$m_{tot} = m_p + \alpha_g \rho_g V_{systeme} \quad (III.35)$$

$$e_{tot} = e_p + \alpha_g \rho_g V_{systeme} e_g \quad (III.36)$$

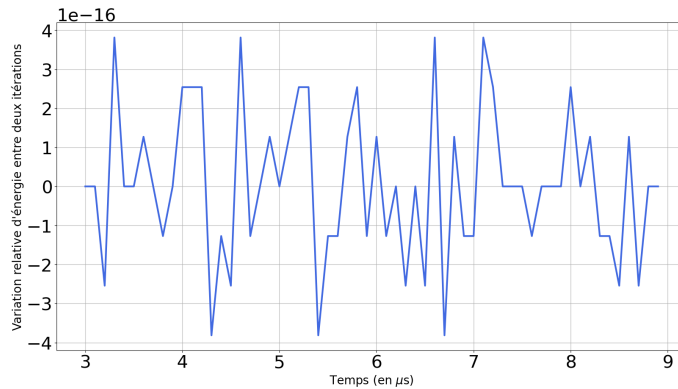
Le tracé de la variation relative de ces grandeurs en fonction du temps, en utilisant l'équation III.37, a été réalisé. Il est à noter que l'initiation de la réaction nécessite l'injection d'un flux thermique q_{init} pendant un court instant δ_t afin que les particules d'aluminium atteignent leurs températures d'initiation. Ainsi les variations relatives ont été calculées à partir du moment où l'injection de puissance cesse, et non à partir du temps initial.

$$\Delta X_{tot} = \frac{X_{tot}(t) - X_{tot}(t_0)}{X_{tot}(t_0)} \quad (III.37)$$

Comme constaté sur les figures III.3, les variations relatives de l'énergie et de la masse sont extrêmement faibles : en effet, les écarts observés correspondent aux approximations faites par le calcul numérique et n'influencent pas nos résultats à cette échelle. Ainsi, la conservation de la masse et de l'énergie totale du système est avérée.



(a)



(b)

FIGURE III.3 – Conservation (a) de la masse totale (b) de l'énergie totale du système en fonction du temps

III.4.2 Cas d'étude 1 : phase gazeuse à l'équilibre

En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux résultats obtenus en considérant la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. Les principales caractéristiques suivies sont la température (des phases particulaire et gazeuse), la pression, la masse volumique du gaz (figure III.4 (a)) et la composition de la phase gazeuse au cours du temps (figure III.4 (b)).

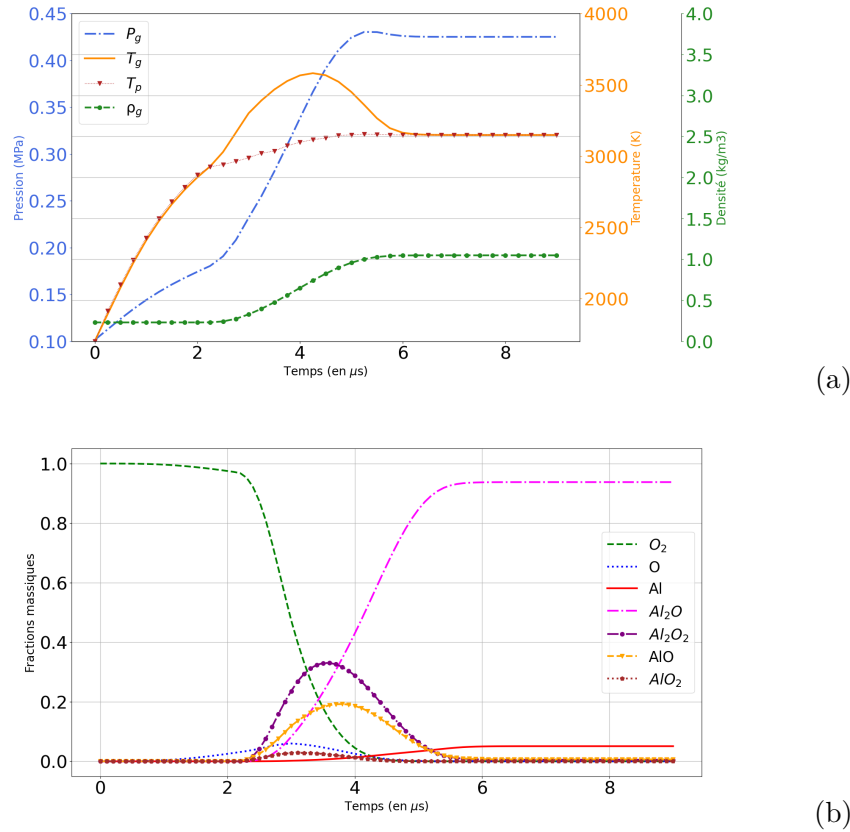


FIGURE III.4 – Evolution (a) des températures, de la pression et de la masse volumique gazeuse et (b) des fractions massiques gazeuses en fonction du temps

Ces résultats mettent en évidence la réaction très rapide de la thermité (de l'ordre de la micro-seconde). Tout d'abord, il est à observer que les températures particulaire et gazeuse ont un profil identique pour un temps de simulation inférieur à $2 \mu s$ et supérieur à $6 \mu s$, avec une stabilisation des températures autour de $3147 K$. Entre ces deux temps, un pic de température gazeuse (autour de $3581 K$) par rapport à la température particulaire apparaît : cela est dû à la non-thermalisation de la phase gazeuse par rapport à la phase particulaire, notamment car la condensation de l'aluminium n'a pas été implémentée. Plus précisément, cela indique que le pas de temps lié à la simulation est inférieur à celui déduit à partir des flux thermiques, et donc que ces derniers n'ont pas le temps de stabiliser la température gazeuse.

Sur ce même graphique, une augmentation de la pression jusqu'à une stabilisation de cette dernière autour de $4,5 \cdot 10^5 Pa$ est observée. En parallèle, la masse volumique de la phase gazeuse augmente jusqu'à un plateau proche de $1 kg.m^{-3}$. Ces deux brusques augmentations apparaissent juste après le pic de température gazeuse et sont dues à la vaporisation de l'aluminium.

D'un autre point de vue, ces phénomènes peuvent être observés avec les évolutions des fractions massiques gazeuses (figure III.4 (b)). A l'état initial, l'enceinte est composée uniquement de dioxygène. Cependant, à partir de $t = 2 \mu s$, la fraction massique de dioxygène diminue de manière conséquente :

cela est dû à la vaporisation de l'aluminium, qui une fois sous forme gazeuse, réagit avec le dioxygène afin de former des sous-oxydes Al_xO_y . En sortie de réaction, l'espèce dominante est l'oxyde Al_2O : en effet, il s'agit de l'oxyde d'aluminium le plus stable et sa présence massive en fin de réaction a été démontrée expérimentalement [34]. Il peut être à noter également une faible proportion d'aluminium sous forme gazeuse en fin de réaction, espèce restante car il n'y a plus de dioxygène ou d'oxygène lui permettant de réagir.

Afin de s'assurer que l'état final soit identique en fonction des paramètres initiaux, d'autres simulations ont été réalisées en changeant le diamètre initial des particules mais également en jouant sur le couple température-pression initial (en faisant en sorte de conserver une masse volumique de dioxygène en entrée identique). Disponibles en annexes "VI.1 Cas d'étude 1 : influence du rayon des particules" et "VI.2 Cas d'étude 1 : influence du couple (T,P) initial", il a été observé que l'état final se conserve et qu'il est atteint plus au moins rapidement en fonction des conditions initiales.

III.4.3 Cas d'étude 2 : cinétique homogène gazeuse prise en compte

La seconde étude s'intéresse aux résultats obtenus en prenant en compte la cinétique homogène gazeuse. Tout d'abord, l'enjeu est de déterminer la valeur du rayon de particule d'aluminium minimal permettant de considérer la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. En effet, ce rayon minimal est tel qu'il permet de ralentir suffisamment la cinétique du système afin que le gaz puisse s'établir entièrement, et donc par conséquent que la phase gazeuse puisse être considérée à l'équilibre.

Ainsi, l'étude du temps nécessaire pour que le gaz puisse s'établir entièrement s'est avérée pertinente. Comme montré en figure III.5 pour l' Al_2O (par soucis de synthèse, les graphiques correspondants aux autres espèces gazeuses n'ont pas été représentés mais donnent un résultat identique), le temps caractéristique de la phase gazeuse est de l'ordre de 10^{-6} s. Puis, en considérant que pour être sous l'hypothèse de phase gazeuse à l'équilibre, le temps caractéristique du système doit être inférieur ou égal à 10^{-6} s, la relation suivante a pu être utilisée pour déterminer le rayon de particule minimum équivalent.

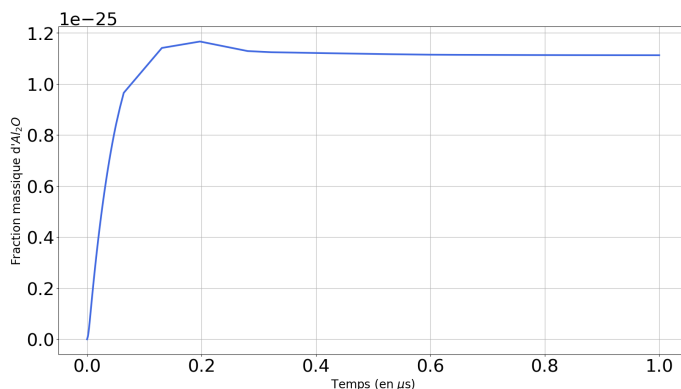


FIGURE III.5 – Evolution de la fraction massique d' Al_2O en fonction du temps

$$\tau = \frac{4r_p^2}{D} \quad (\text{III.38})$$

où

- τ désigne le temps caractéristique du système (en s)
- r_p désigne le rayon de la particule d'aluminium (en m)
- D est le coefficient de diffusion minimal du système. Dans notre modèle, le coefficient de diffusion de l'aluminium est égal à $4.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le coefficient de diffusion dû à la

conduction, défini par $D_{cond} = \frac{\lambda_G}{\rho_G C_{P,G}}$ vaut $3.10^{-4} m^2.s^{-1}$.

Ainsi, le rayon de particule minimal pour ralentir suffisamment la cinétique et permettre le traitement de la phase gazeuse à l'équilibre vaut :

$$r_p = 5 \mu m$$

Par conséquent, la comparaison des résultats obtenus avec le traitement de la phase gazeuse à l'équilibre et des résultats obtenus avec la cinétique gazeuse homogène implementée a été réalisée. Les conditions initiales sont un rayon de particule de $5 \mu m$, une température initiale de $1700 K$ et une pression initiale de $1 atm$.

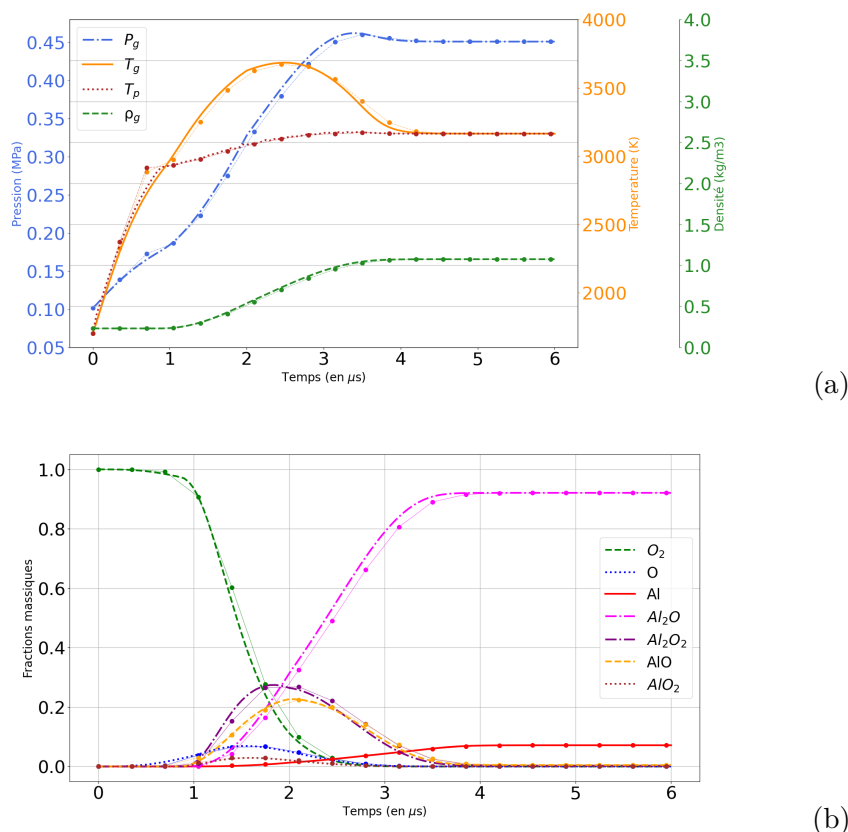


FIGURE III.6 – Evolution (a) des températures, de la pression et de la masse volumique gazeuse et (b) des fractions massiques gazeuses en fonction du temps pour des simulations à l'équilibre gazeux (traits pleins/pointillés) et avec cinétique homogène gazeuse (marqueurs)

Comme représenté en figure III.6, les résultats obtenus en supposant le gaz à l'équilibre thermodynamique sont en traits pleins/pointillés et les marqueurs de couleurs correspondants indiquent les résultats obtenus en implémentant la cinétique de Swihart et Catoire. Les résultats obtenus sont très similaires (moins de 5 % d'écart relatif entre les deux simulations pour chaque grandeur caractéristique), ce qui permet de valider l'hypothèse selon laquelle pour des particules de plus de $5 \mu m$ de rayon, la phase gazeuse peut être traitée à l'équilibre. Cela permet d'optimiser nos calculs : en effet, pour une même simulation, le temps de simulation côté utilisateur est en moyenne 5 à 10 fois moins important si l'on décide de ne pas implémenter la cinétique homogène gazeuse de Swihart et Catoire et d'utiliser directement l'équilibre thermodynamique fourni par le logiciel Cantera.

IV – Etude et comparaison de la combustion de la thermitite Al/Fe_2O_3 et Al/CuO en bombe manométrique

Dans cette troisième partie, une étude comparative entre la combustion de la nanothermite Al/CuO et de la nanothermite Al/Fe_2O_3 a été effectuée. Dans cette optique, un état de l'art basé sur des publications expérimentales a d'abord été mené. Puis, cette étude comparative de combustion de thermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO s'est appuyée sur un travail antérieur développé lors de la thèse d'E. Tichtchenko [26]. En effet, lors de ces travaux de thèse, la modélisation de la combustion de la nanothermite Al/CuO a été réalisée. Cependant, les valeurs numériques obtenues n'ont pas pu être corrélées à des données expérimentales.

Tout l'enjeu de ce chapitre est ainsi d'analyser les résultats obtenus pour l'oxyde de cuivre, d'adapter le code existant à l'oxyde de fer et de comparer ces données aux valeurs expérimentales fournies par ArianeGroup et par K. Sullivan et M.R. Zachariah [35].

IV.1 Etat de l'art basé sur des publications expérimentales

Plusieurs expériences ont été effectuées dans le but de caractériser et de mettre en avant les différences d'évolutions entre les différentes thermites.

En premier lieu, afin de quantifier les espèces restantes en fin de combustion pour les nanothermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3 , des spectrométries de masse ont été effectuées. [25] D'après ces travaux dont les figures IV.1 sont extraites, les différentes espèces présentes peuvent être analysées.

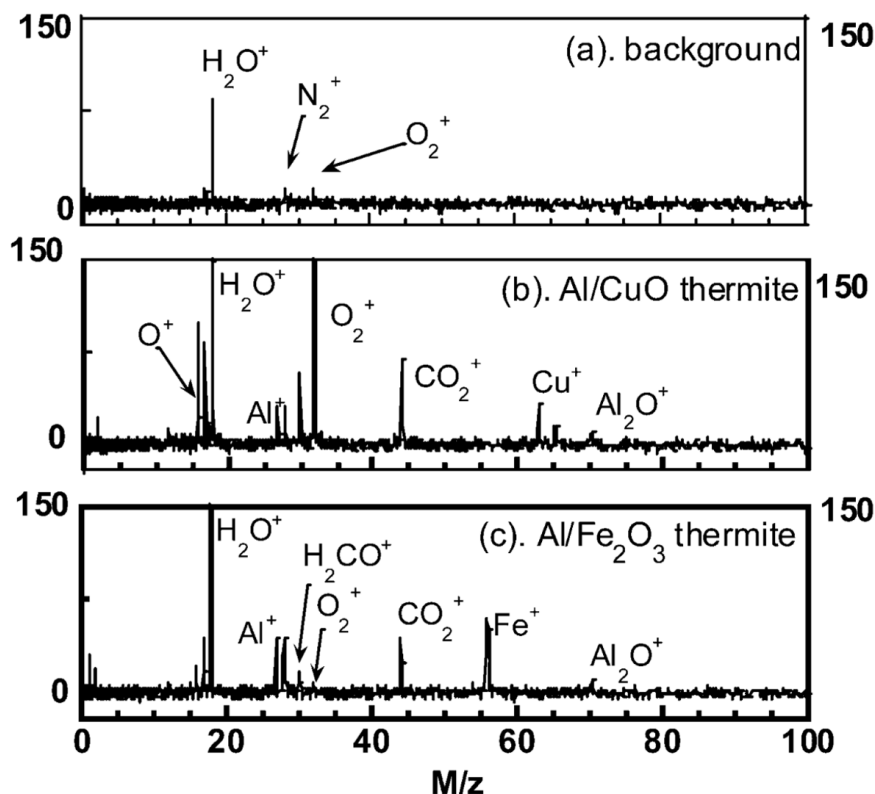


FIGURE IV.1 – Spectres de masse, issus de la référence [25], pour les nanothermites (b) Al/CuO et (c) Al/Fe_2O_3 , avec une référence à vide (a)

Comme constaté, les espèces en fin de combustion peuvent être regroupées en 3 classes :

- le premier groupe regroupe les espèces provenant directement de la réaction de la thermité, c'est-à-dire Al , Al_2O , Fe et Cu .
- le second groupe marque la présence des espèces carbonées avec H_2CO et CO_2 . Cela nous indique qu'expérimentalement des impuretés sont présentes autour des particules, et donc qu'une fine couche de carbonate s'établit à la surface des particules d'oxyde de cuivre et de fer.
- enfin, le dernier groupe concerne les espèces d'oxygène O et O_2 .

Sur le spectre de masse de la thermité Al/Fe_2O_3 , on observe une absence des espèces issues de ce troisième groupe. Cependant, des spectres de masse réalisés sur la combustion de l'oxyde de fer seul montre une forte présence d'oxygène O_2 . Ainsi, l'absence de pic d'oxygène O_2 sur le spectre de masse Al/Fe_2O_3 signifie qu' O_2 est consommé par la réaction de la thermité Al/Fe_2O_3 , et donc que cette espèce joue un rôle majeur en opposition à la thermité Al/Fe_2O_3 . D'après lesdits travaux, la libération d'oxygène est liée à la réactivité de la thermité. En effet, une présence accrue d'oxygène en fin de combustion, comme dans le cas d' Al/CuO , est synonyme d'une forte réactivité.

De plus, des résultats expérimentaux basés sur des mesures de pression et température [36] mettent en avant que la réaction Al/Fe_2O_3 est très lente en comparaison à Al/CuO : le temps de combustion pour l' Al/Fe_2O_3 est en effet de 5,5 ms tandis qu'il est de 150 μs pour Al/CuO , soit 40 fois plus long [35]. La réaction de la thermité Al/Fe_2O_3 est ainsi limitée par une lente décomposition de Fe_2O_3 en phase gazeuse (réaction IV.1).



D'après les travaux cités en [35], la décomposition de l'oxyde de fer commence autour de 1400 K et sa décomposition totale a lieu pour une température de 3200 K, soit une température supérieure à la température adiabatique de la réaction Al/Fe_2O_3 qui est de 3135 K. Cela indique que l'oxyde de fer reste sous forme condensée pendant une grande partie de la réaction, et qu'une part reste sous forme condensée en fin de combustion. Au contraire, lors de la réaction Al/CuO , l'oxyde de cuivre commence à se décomposer autour de 750 K et est entièrement décomposée à 1050 K.

Ces différences relevées expérimentalement montrent que les comportements de combustion des nanothermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO sont très différents : tandis que la combustion de la thermité Al/CuO est rapide et génère beaucoup de gaz, celle de la thermité Al/Fe_2O_3 est lente et génère peu de gaz.

IV.2 Code de combustion pré-existant pour la nanothermite Al/CuO

IV.2.1 Cas d'étude

Dans cette section, deux systèmes, représentés en figure IV.2, ont été étudiés afin de pouvoir comparer les nanothermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3 . Pour chaque système, deux simulations ont été réalisées et sont décrites ci-dessous :

- le cas d'étude (1.) représente l'échelle micrométrique. Ces données initiales nous ont été fournies par ArianeGroup, et l'enjeu de cette simulation est de voir notre capacité de prédiction avec ces données expérimentales.
- le second cas d'étude (2.) s'intéresse aux données expérimentales présentées en référence [36]. Il s'agit d'une expérience à taille nanométrique, et nous dresserons un parallèle entre les données obtenues expérimentalement et celles obtenues numériquement.

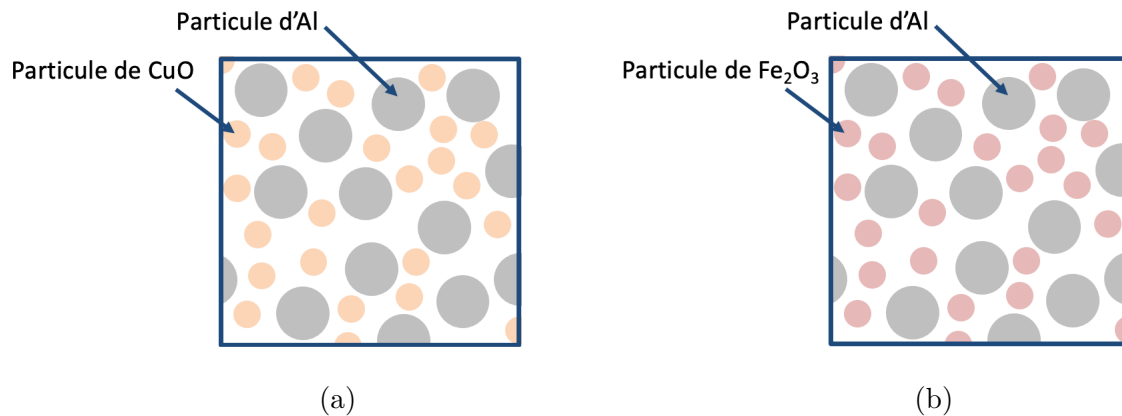


FIGURE IV.2 – Schéma des systèmes modélisés pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) Al/Fe_2O_3

Le tableau IV.1 résume les données initiales de chaque système pour les deux cas d'études. Comme constaté, il faut une énergie en moyenne 6 fois plus importante pour initier l'oxyde de fer par rapport à l'oxyde de cuivre. Il est également à noter que pour toutes les simulations, le volume de l'enceinte est égal à 19 cm^3 .

Cas d'étude	Système (a) Al/CuO		Système (b) Al/Fe_2O_3	
	cas (1.)	cas (2.)	cas (1.)	cas (2.)
Rayon des particules d'aluminium (en m)	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Rayon des particules d'oxyde métallique (en m)	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
%TMD	15	30	15	30
Energie d'initiation (en J)	$5,56 \cdot 10^5$	$5,56 \cdot 10^5$	$3,35 \cdot 10^6$	$3,35 \cdot 10^6$

TABLE IV.1 – Données initiales des nanothermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3 simulées

IV.2.2 Détails des mécanismes réactionnels implémentés

La figure IV.3 représente l'ensemble des mécanismes réactionnels implémentés dans ce modèle. Sur ce schéma, l'oxyde métallique (que ce soit l'oxyde de cuivre ou de fer) est noté MeO tandis que le métal (le cuivre ou le fer) est noté Me .

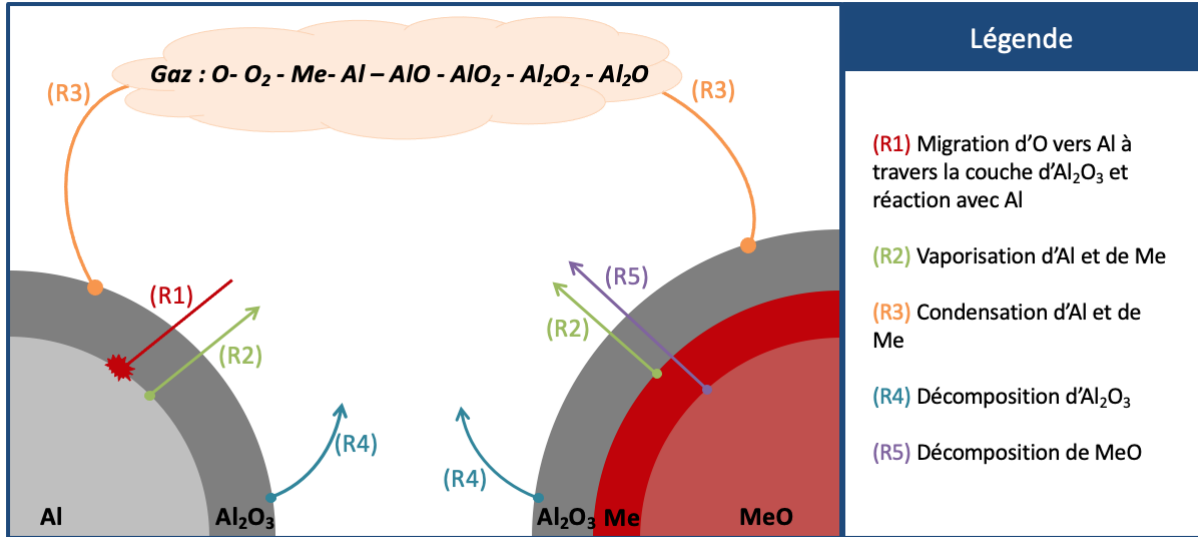


FIGURE IV.3 – Ensemble des mécanismes réactionnels implémentés lors de la combustion de la nanothermite Al/MeO

Ainsi, lors de la combustion d'une nanothermite composée d'aluminium et d'oxyde métallique, les différents mécanismes réactionnels physico-chimiques suivants ont lieu (la liste détaillée des réactions considérées est donnée en annexe).

- le transport de l'oxygène (O et O_2) du gaz vers la coquille d'aluminium à travers la couche d'aluminium, et sa réaction avec l'aluminium (réactions R_1 et R_2)
- la décomposition de l'alumine en aluminium et oxygène gazeux (réaction R_3)
- la décomposition de l'oxyde métallique en oxygène gazeux et métal condensé (réaction R_5)
- les condensations et vaporisations respectives du métal et de l'aluminium, entraînant des flux de matière entre les phases condensée et gazeuse (réactions R_4 et R_6)
- les réactions des sous-oxydes d'aluminium sur les surfaces des particules (réactions R_7 à R_{14})
- les réactions homogènes en phase gazeuse (réaction R_{15})

De plus, les transferts d'énergie sont :

- la conduction thermique entre les deux phases particulaires
- la conduction thermique entre les phases particulaires et gazeuse
- les transferts d'énergie relatifs aux transferts de matière

Une grande partie des mécanismes cités ayant déjà été traitée théoriquement dans la partie précédente "III. Etude de la combustion Al/O_2 ", leur formulation n'a pas été réécrite ci-dessous. Cependant, la décomposition des oxydes métalliques (réactions R_3 et R_5) est un élément clé de ce code pré-existant qu'il faudra adapter pour la nanothermite Al/Fe_2O_3 et qui n'a pas été étudié auparavant. Ainsi, la formulation théorique de ce mécanisme est donnée par la loi d'Arrhénius telle que :

$$\dot{\omega}_{i,p}^r = \rho_p \alpha_p Y_{i,p} k_0^r e^{-\frac{E_{a,r}}{RT_p}} \quad (IV.2)$$

où :

- k_0^r désigne un coefficient pré-multiplicateur en s^{-1}
- $E_{a,r}$ est l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Cette loi empirique va nous permettre d'accéder à la valeur du taux de production de l'alumine et de l'oxyde métallique en fonction de deux paramètres clés : l'énergie d'activation et le coefficient pré-multiplicateur, deux inconnues de notre système.

Cependant, il a été démontré qu'un grand nombre de réactions chimiques possèdent une énergie d'activation comprise entre 40 et 130 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$, ce qui nous permettra de limiter notre panel de recherche. De plus, une énergie d'activation élevée est synonyme d'une réaction se déroulant à forte température tandis qu'une énergie d'activation faible s'accompagne d'une réaction chimique à faible température. Enfin, nous ferons l'hypothèse que le coefficient pré-multiplicateur est indépendant de la température.

IV.2.3 Choix des paramètres de ce premier code à la nanothermite Al/Fe_2O_3

Afin d'obtenir les paramètres nécessaires à la simulation de la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 , deux types d'études paramétriques ont été menées :

- la première étude paramétrique a porté sur la recherche de l'énergie initiale nécessaire à l'initiation de la nanothermite.
- la seconde étude paramétrique a consisté à trouver le couple $(k_0^{R5}, E_{a,R5})$ de la loi d'Arrhénius de la décomposition de l'oxyde de fer.

Afin de trouver l'énergie d'initiation nécessaire à la combustion de la nanothermite, une première étude a consisté à rechercher l'énergie initiale nécessaire pour que la thermitte atteigne sa température d'initiation ($T_{init} = 1100 K$) [36] en absence de tous les autres flux. Un ensemble de simulations à énergie initiale variable a été lancé et l'énergie d'initiation nécessaire finale a été sélectionnée comme étant le minimum des énergies d'initiation permettant d'atteindre 1100 K .

Puis, la recherche du couple $(k_0^{R5}, E_{a,R5})$ pour la décomposition de l'oxyde de fer a été réalisée. Afin de réduire la complexité de cette recherche, une relation entre k_0^{R5} et $E_{a,R5}$ a été établie. En effet, une régression polynomiale a été effectuée entre ces deux paramètres pour réduire la complexité de notre problème à un seul paramètre. Les points permettant la régression polynomiale ont été choisis pour conserver un ordre de grandeur de la loi d'Arrhénius fixe : seule la forme de la courbe, et par conséquent la température d'activation, changent pour chaque couple. Ainsi, le graphique IV.4 représente la loi d'Arrhénius obtenue pour 4 couples de paramètres $(k_0^{R5}, E_{a,R5})$.

Au vu des résultats expérimentaux explicités précédemment, il est à noter que le temps de combustion est en moyenne 40 fois plus long pour la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 que pour la thermitte Al/CuO . C'est en tenant compte de cette observation, de la température maximale atteinte et du taux de pressurisation que le couple $(k_0^{R5}, E_{a,R5})$ a été choisi après une nouvelle étude paramétrique. Finalement, les valeurs retenues pour la décomposition de l'oxyde de fer sont :

$$k_0^{R5} = 5,5 \cdot 10^5 s^{-1} \qquad E_{a,R5} = 70 kJ.mol^{-1}.K^{-1} \qquad (IV.3)$$

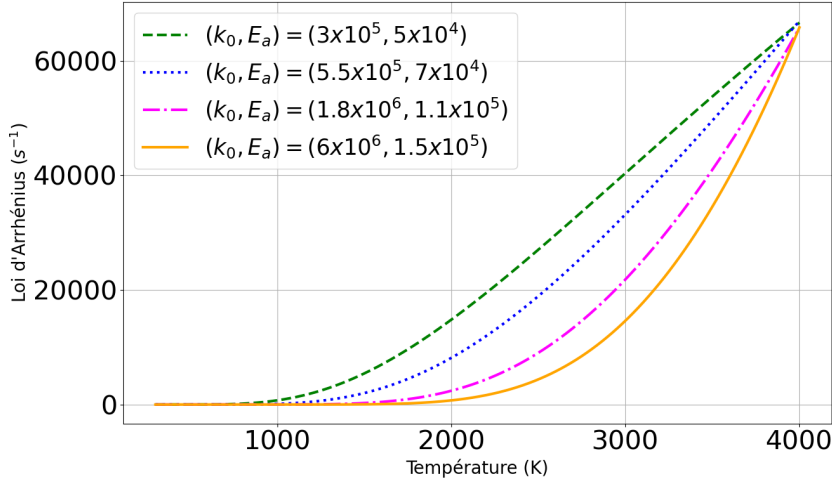


FIGURE IV.4 – Evolution de la cinétique de décomposition du Fe_2O_3 en fonction de la température et pour 4 couples $(k_0^{R5}, E_{a,R5})$ en $(s^{-1}, J.mol^{-1}.K^{-1})$

IV.2.4 Analyse des résultats

Ainsi, les évolutions des grandeurs caractéristiques pour la phase gazeuse, pour la phase particulaire d'aluminium et pour la phase particulaire de l'oxyde métallique ont été obtenues pour les cas micrométrique et nanométrique. Par clarté, les graphiques relatifs aux nanothermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO sont disponibles en annexes "Cas d'étude 2 : Résultats des simulations des nanothermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO ".

IV.2.4.1 Analyse des résultats micrométriques : cas (1.)

Tout d'abord, l'étude des paramètres à l'échelle micrométrique en comparaison avec les données expérimentales fournies par ArianeGroup a été effectuée.

Le temps de combustion nécessaire à la combustion de la nanothermite Al/CuO est environ 8 fois inférieur au temps de combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 , ce qui est cohérent avec les observations expérimentales d'une combustion plus lente pour l' Al/Fe_2O_3 . Puis, la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 atteint une température maximale de 3259 K tandis que celle de la nanothermite Al/CuO génère une température maximale de 4963 K. Ceci peut paraître étonnant car c'est le même métal, l'aluminium, qui brûle, mais cette différence vient de l'énergie de décomposition (endothermique) de l'oxyde de cuivre plus élevée que celle de l'oxyde de fer.

Concernant la pression générée par les deux thermites, nous remarquons que la pression générée par la combustion de la nanothermite Al/CuO est 20 fois supérieure à celle de la nanothermite Al/Fe_2O_3 . D'après les expériences menées, un tel résultat était attendu : ce dernier peut être traduit à travers le taux de pressurisation. Il est en effet de 3278 $psi/\mu s$ pour Al/CuO et de 14,51 $psi/\mu s$ pour Al/Fe_2O_3 soit un ratio de 300. Enfin, il a déjà été démontré expérimentalement que la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 générerait très peu de gaz, en opposition à la nanothermite Al/CuO , mais il existe peu de valeurs qualitatives sur ce sujet. Les résultats simulés indiquent que la fraction massique occupée par le gaz est 20 fois supérieure pour la nanothermite Al/CuO que pour Al/Fe_2O_3 , étant ainsi en accord avec les observations expérimentales.

Finalement, les compositions finales des différentes phases peuvent être comparées et analysées. La phase gazeuse finale de la nanothermite Al/CuO est composée de 67 % de cuivre, 30 % d'aluminium

et 3 % d'azote tandis qu' Al/Fe_2O_3 est composée au final de 47 % d'azote, 33 % d'aluminium et 20 % de fer. Ces chiffres soulignent le fait que l'azote est le gaz majoritaire en sortie de combustion pour l' Al/Fe_2O_3 . D'après la liste des réactions implémentées, l'azote n'est ni produit ni consommé en phase gazeuse : ainsi, cela indique à nouveau que peu de gaz est créé pour la nanothermite Al/Fe_2O_3 et c'est pourquoi la fraction massique d'azote reste haute.

Concernant les particules d'aluminium, leur composition finale est de 91 % d'alumine et 9 % d'aluminium pour Al/CuO alors qu'elle est de 65 % d'alumine, 22 % d'aluminium et 13 % de fer pour Al/Fe_2O_3 . La présence du métal autour des particules d'aluminium dans le cas Al/Fe_2O_3 et son absence pour Al/CuO signifie que le fer reste plus longtemps en phase condensée que le cuivre, et donc que sa vaporisation est plus lente. Cela est en accord avec le fait que la température de décomposition de l'oxyde de fer est nettement supérieure à celle de l'oxyde de cuivre (3200 K vs 1050 K). [36]

Enfin, la composition des particules d'oxyde métallique est relativement similaire, avec une légère prépondérance de l'alumine dans le cas de la nanothermite Al/Fe_2O_3 en comparaison à la nanothermite Al/CuO (12 % d'alumine dans la phase particulaire d'oxyde métallique pour Al/CuO en opposition à 43 % d'alumine pour Al/Fe_2O_3).

IV.2.4.2 Analyse des résultats nanométriques : cas (2.)

Puis, des simulations en conditions nanométriques ont été réalisées, en accord avec les travaux de Jacob, Kline et Zachariah. [36] Les résultats obtenus numériquement sont donnés en annexe, et le tableau ci-dessous récapitule les principales observations faites entre les nanothermites à base d'oxyde de cuivre et à base d'oxyde de fer.

Paramètres	Nanothermite Al/CuO	Nanothermite Al/Fe_2O_3
Temps de combustion (μs)	1, 2	65
Température maximale (K)	4443	3548
Pression maximale (MPa)	22	3
Taux de pressurisation (psi/ μs)	11754	38
Fraction massique finale occupée par le gaz (%)	1, 4	0, 2

TABLE IV.2 – Principales observations des simulations nanométriques pour les thermites Al/CuO et Al/Fe_2O_3

En accord avec les résultats en référence [36], les températures maximales atteintes sont en cohérence avec les données expérimentales. Le temps de combustion est en moyenne 10 fois plus long pour la nanothermite à base d'oxyde de cuivre que pour l'oxyde de fer. Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui obtenu expérimentalement, mais diffère légèrement : les travaux expérimentaux avaient estimé que le temps de combustion de la nanothermite Al/CuO était en moyenne 40 fois plus rapide que celui de l' Al/Fe_2O_3 . On remarque également que la pression maximale atteinte est 10 fois inférieure pour la nanothermite à base d'oxyde de fer que pour celle à base d'oxyde de cuivre. Ce ratio est strictement identique à celui obtenu expérimentalement, bien que les données expérimentales aient annoncé une pression maximale de 741 kPa pour l'oxyde de cuivre et de 70 kPa pour l'oxyde de fer. Il est également à noter que la nanothermite à base de cuivre dégage en moyenne 10 fois plus de gaz que la nanothermite à base de fer, comme montré par la fraction massique finale occupée par le gaz.

IV.2.4.3 Conclusion générale des deux cas d'étude

En conclusion, ces modélisations de la combustion des thermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO en bombe manométrique mettent en évidence les évolutions temporelles des principales caractéristiques gazeuses

et particulières. En comparant avec des données expérimentales, quelles soient fournies par Ariane-Group dans le cas micrométrique ou issues des travaux de Zachariah en étude nanométrique, il a été constaté que les paramètres simulés ont un ordre de grandeur comparable aux paramètres expérimentaux.

De même, les rapports de ces caractéristiques en fonction de la nanothermite choisie sont conservés. Cependant, un aspect de ces simulations n'a pas été abordé : tous les flux modélisés passent par la phase gazeuse et non par la phase condensée. Cela a pour conséquence que la montée en température s'accompagne de la montée en pression, cependant, comme représenté en figure IV.5, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. Ainsi, il est nécessaire de rajouter au code de combustion développé un flux en phase condensée (basé sur le flux de Deal and Grove) pour décorrélérer le pic de pression du pic de température.

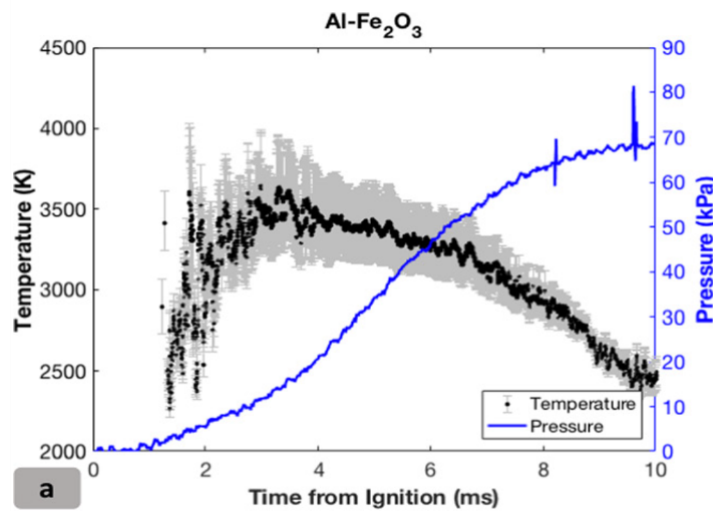


FIGURE IV.5 – Résultats expérimentaux issus de la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 : évolution temporelle de la température et de la pression, issu de la référence [36]

IV.3 Implementation d'un flux condensé : l'approche de Deal and Grove

IV.3.1 Formulation du flux de Deal and Grove

Afin de modéliser le flux condensé entre les particules d'oxyde métallique et celles d'aluminium, le modèle de Deal and Grove basé sur la diffusion de l'oxygène a été utilisé. [22] Ce modèle considère une particule de combustible appareillée à une particule d'oxydant, lié par un angle de contact θ .

Comme représenté en figure IV.6 pour l' Al/Fe_2O_3 , la réaction implique la coalescence des deux particules : la distance $(d_1 + d_2)$ sépare les centres des deux particules. Le processus suivi par ce modèle est le suivant : l'oxygène, libéré par la décomposition de l'oxydant, migre de l'oxydant vers le combustible où il réagit dans un second temps. Cela implique la propagation de la surface S_{Ox} , surface sur laquelle se produit la réaction d'oxydation. Ainsi, la portion de particule d'épaisseur a_2 , compris en amont de ce front d'oxydation, est composée uniquement d'oxyde. De manière identique, un front de réduction (noté S_{reduc}) se propage dans la particule d'oxydant, créant une portion d'épaisseur b_1 composée uniquement d'oxydant.

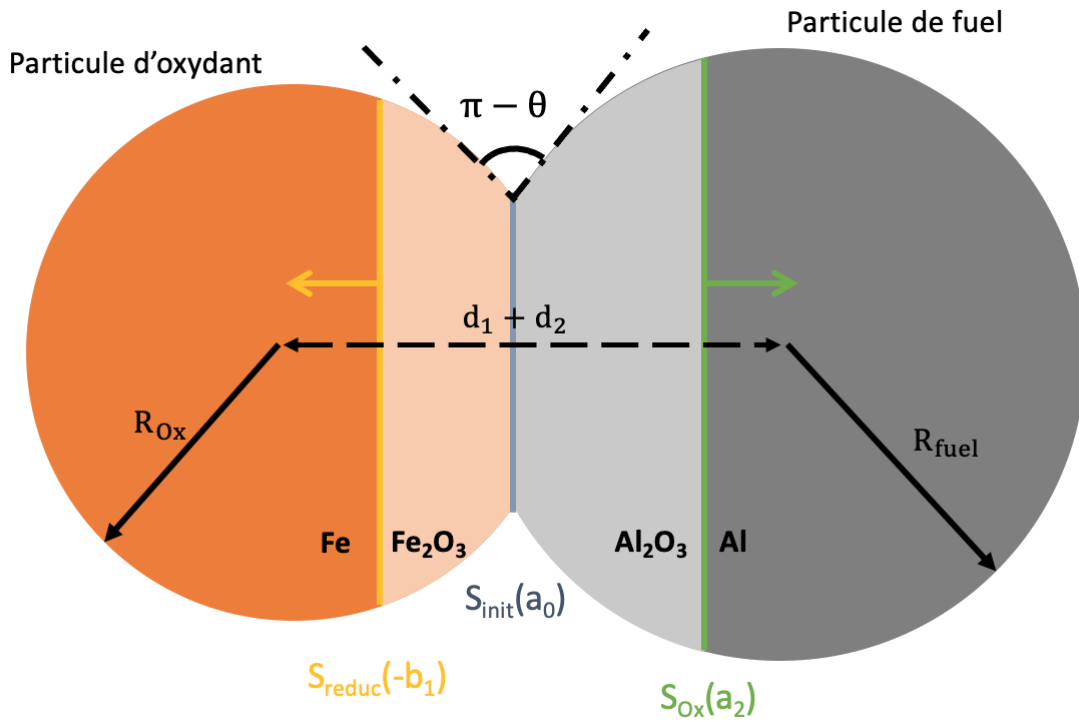


FIGURE IV.6 – Schéma représentant le modèle de Deal and Grove utilisé pour la nanothermite

Ce modèle fait l'hypothèse que les particules restent sphériques lors de l'ensemble du processus. Aussi, ce modèle a été établi pour des matériaux denses en présence de peu de gaz. Dans le cas de la combustion de la nanothermite Al/Fe_2O_3 , l'aluminium liquide mouille entièrement la particule d'oxyde métallique, ne permettant qu'une faible diffusion directe de l'oxygène vers l'extérieur : ainsi, l'hypothèse selon laquelle la diffusion de l'oxygène passe à travers l'intérieur des particules est valide.

En supposant les interfaces planes, le flux d'oxygène à travers l'interface peut s'écrire tel que :

$$\phi = -DS(x) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (IV.4)$$

où :

- D représente le coefficient de diffusion (en $m.s^{-1}$). Ce coefficient de diffusion peut être approximé par une loi d'Arrhénius en écrivant $D(T) = D_0 e^{-E_a/(RT)}$ avec D_0 le coefficient préfacteur (en $m.s^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$).
- $S(x)$ représente la surface interfaciale à la position x , s'exprimant telle que $S(x) = \pi(R^2 - x^2)$ (en m^2).
- C représente la concentration en oxygène (en $mol.m^{-3}$).

Dans cette approche, le flux d'oxygène ϕ est considéré constant à travers chaque interface : cela permet notamment la déduction des concentrations d'oxygène à partir des concentrations précédentes. A l'issue de la première étape de réaction, l'oxyde se décompose en libérant de l'oxygène qui se diffuse ensuite à travers ce produit. Ainsi, la concentration d'oxygène à ce point a_0 correspond à l'équation IV.5, où C_s est la concentration d'oxygène correspond à la solubilité limite.

$$C_0 = C_s - \frac{\phi}{D_{Ox}(T)} \cdot \frac{1}{2\pi R_{Ox}} \cdot \ln\left[\left(\frac{R_{Ox} + d_1}{R_{Ox} + d_1 - b_1}\right)\left(\frac{R_{Ox} - d_1 + b_1}{R_{Ox} - d_1}\right)\right] \quad (IV.5)$$

Ensuite, l'oxygène libéré précédemment arrive à l'interface entre les deux particules et diffuse à travers le matériau combustible oxydé. La concentration obtenue est ainsi :

$$C_1 = C_0 - \frac{\phi}{D_{fuel}(T)} \cdot \frac{1}{2\pi R_{fuel}} \cdot \ln\left[\left(\frac{R_{fuel} - d_2 + a_2}{R_{fuel} - d_2}\right)\left(\frac{R_{fuel} + d_2}{R_{fuel} + d_2 - a_2}\right)\right] \quad (IV.6)$$

La deuxième partie de la réaction d'oxydo-réduction est l'oxydation du carburant. En notant ν la vitesse de saut des atomes d'oxygène ($\nu = 3000 m.s^{-1}$), [37] le flux d'oxygène à l'interface, donné par une loi d'Arrhénius, s'exprime tel que :

$$\phi = \nu\pi(R_{fuel}^2 - a_2^2)C_1 \quad (IV.7)$$

La résolution de ces équations permet d'en déduire le flux d'oxygène à chaque itération temporelle, et ainsi qu'en déduire l'évolution des interfaces b_1 et a_1 , respectivement pour le front de réduction et d'oxydation. Enfin, l'évolution temporelle de la température est obtenue avec l'équation de la chaleur suivante :

$$C_v \frac{dT(t)}{dt} = \phi(t)q \quad (IV.8)$$

où

- q désigne la chaleur molaire de combustion (en $J.mol^{-1}$)
- C_v est la capacité calorifique totale à volume constant des deux particules appareillée (en $J.K^{-1}.m^{-3}$)

IV.3.2 Analyse de sensibilité

Ainsi, une première étude a consisté à se placer dans la configuration étudiée par S. Brotman [22] ($r_{Al} = 40 nm$ et $r_{Ox} = 25 nm$) pour comparer les températures initiales minimales pour lancer la combustion pour l'oxyde de cuivre et de fer. D'après ces travaux, la combustion de l'oxyde de cuivre était possible à partir d'une température initiale de $1000 K$. Ci-dessous est représenté pour l'oxyde de fer l'évolution de la température en fonction du temps pour une température initiale de $2100 K$, température initiale minimale pour lancer la combustion de l'oxyde de fer (Figure IV.7). Il est à noter que la température initiale nécessaire au lancement de la combustion pour l'oxyde de fer est nettement supérieure à celle nécessaire pour l'oxyde de cuivre : cela est cohérent avec les études expérimentales menées, qui rapportent une initiation plus lente à température plus forte pour l'oxyde de fer que pour l'oxyde de cuivre.

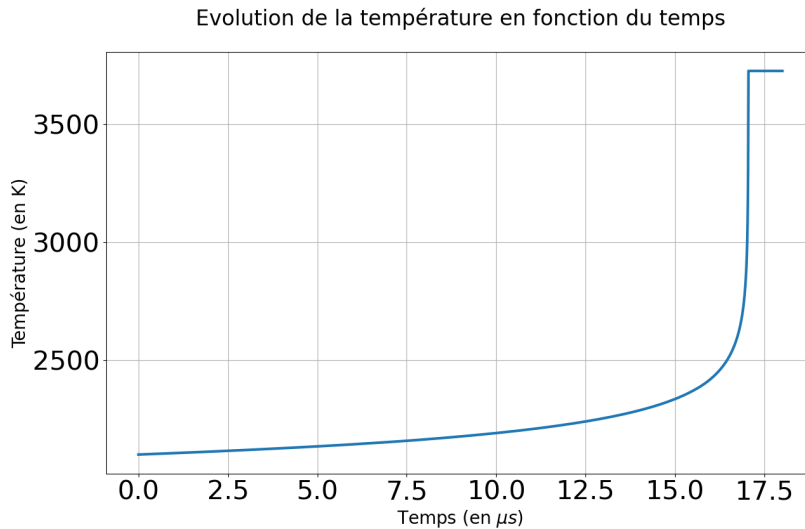


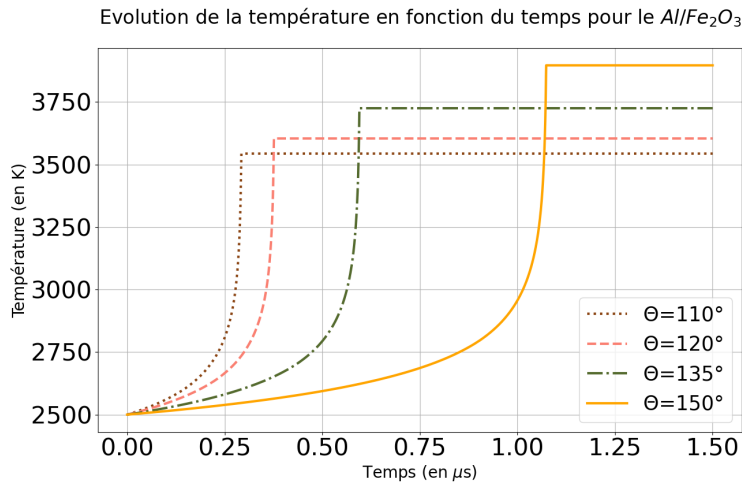
FIGURE IV.7 – Evolution de la température en fonction du temps pour la thermitte Al/Fe_2O_3 pour différentes températures initiales

De plus, ce graphique révèle que le temps nécessaire à ce flux pour s'établir est très court (de l'ordre de la microseconde) et inférieur au temps de combustion trouvé précédemment. Ainsi, ce flux condensé est un élément clé dans la modélisation de la combustion de la thermitte Al/Fe_2O_3 . Par la suite, l'influence de trois paramètres (l'angle de contact θ , le rayon de la particule d'aluminium et le rayon de la particule d'oxyde de fer) va être étudiée.

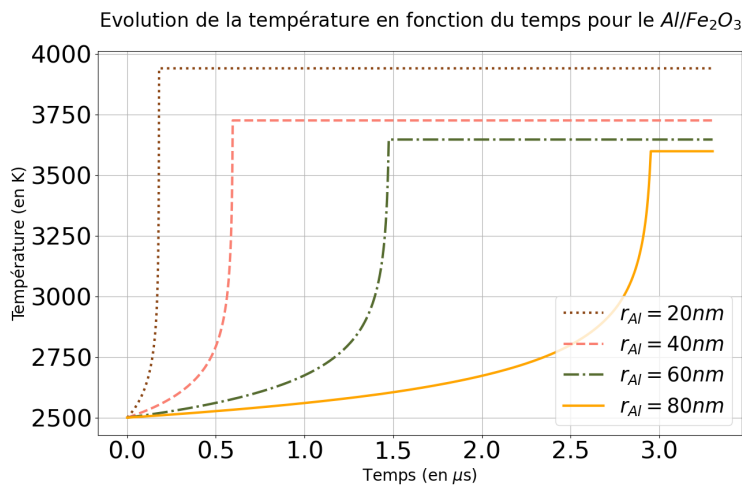
La figure IV.8 (a) s'intéresse à l'influence de l'angle de contact pour une particule d'aluminium de rayon 40 nm , une particule d'oxyde de rayon 25 nm et une température initiale de 2500 K . Il est à constater que plus l'angle de contact est faible, plus le temps pour atteindre la température finale est faible : en effet, pour un angle plus faible, la surface de contact est de plus en plus grande, ce qui favorise les échanges entre les deux particules. Il est également à noter que plus l'angle de contact s'approche de 90° , plus on tend vers un plateau de température à 3500 K avec un temps d'établissement de $0,25\text{ }\mu\text{s}$: cela semble être un cas limite de notre étude.

Quant-à-elle, la figure IV.8 (b) s'intéresse à l'influence du rayon de la particule d'aluminium pour une particule d'oxyde de rayon 25 nm , un angle de contact de 135° et une température initiale de 2500 K . Plus la particule d'aluminium est petite, plus le plateau de température est atteint rapidement : en effet, le temps de combustion étant lié à la quantité de matière injectée, plus cette dernière est faible, plus la combustion se termine rapidement. Un écart notable de température final est à relever : une particule d'aluminium de faible rayon a une température finale supérieure à 3900 K alors qu'une particule d'aluminium de 80 nm de rayon atteint une température finale uniquement de 3600 K au bout d'un temps 15 fois plus long.

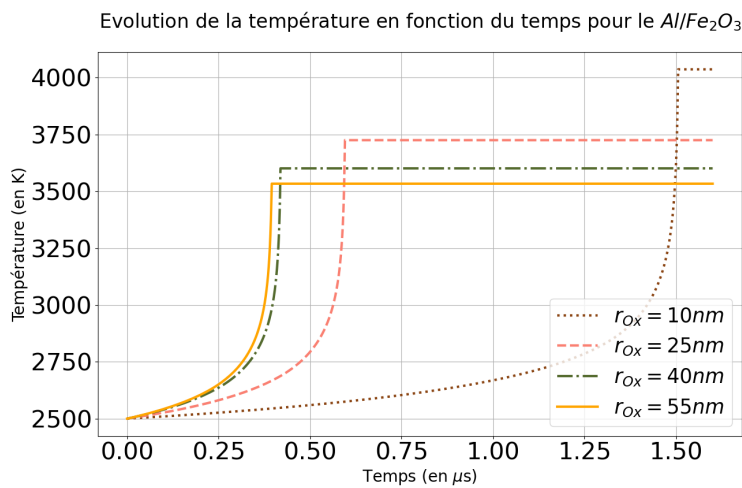
Enfin, la figure IV.8 (c) met en avant l'influence du rayon de la particule d'oxyde de fer pour une particule d'aluminium de rayon 40 nm , un angle de contact de 135° et une température initiale de 2500 K . Cette fois-ci, on remarque d'une faible taille d'oxyde de fer implique un fort plateau de température mais également un temps long de combustion. En effet, la forte différence de taille entre l'oxyde de fer et l'aluminium favorise peu les échanges, et donc ralentit le phénomène condensé. Au contraire, il est à observer un faible écart pour la particule d'oxyde de fer de rayon 40 nm et 50 nm : cela peut signifier que pour une taille de particule d'oxyde supérieure à celle de la particule d'aluminium, les écarts observés sont très faibles. Ainsi, dans ce cas-là, la particule d'aluminium joue un rôle limitant dans ce flux condensé.



(a)



(b)



(c)

FIGURE IV.8 – Evolution temporelle de la température pour la thermite Al/Fe_2O_3 pour (a) différents angles de contact, (b) différents rayons de particules d'aluminium et (c) différents rayons de particules d'oxyde de fer

V – Conclusion

Ainsi, ce projet long s'est articulé principalement autour de deux axes.

En premier lieu, l'étude de la combustion de particules d'aluminium en présence d'oxygène gazeux dans une enceinte fermée a été menée. Les mécanismes réactionnels ont été formulés théoriquement, puis ont été modélisés à travers un code PYTHON. Le premier code, traitant la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique, a permis de mettre en avant les principales tendances. Il est notamment à noter que la phase gazeuse a une température finale équivalente à la phase condensée, bien qu'une période de non-thermalisation ait lieu en amont. De plus, l'espèce majoritaire en fin de réaction gazeuse est l'oxyde Al_2O : cela est en accord avec les données expérimentales, qui indique qu'il s'agit de l'oxyde d'aluminium le plus stable.

Par la suite, un second code a été développé, en prenant en compte cette fois-ci la cinétique homogène gazeuse en utilisant le schéma cinétique de Swihart et Catoire. Pour ce faire, la méthode de différenciation rétroactive (BDF) a été préférée à l'intégration implicite utilisée précédemment pour la phase gazeuse. Il a été déterminé que pour un rayon de particule supérieur à $5 \mu m$, les deux codes fournissent des résultats équivalents. Cela indique que pour un rayon de particule supérieur à cette limite, la phase gazeuse peut être traitée à l'équilibre, permettant de réduire le temps de simulation d'un facteur 10.

Une perspective intéressante, qui par manque de temps n'a pas pu être réalisée, serait de traiter l'ensemble des intégrations en utilisant la méthode de différenciation rétroactive (BDF). Cela permettrait de voir l'importance de cette méthode d'intégration d'un point de vue global, et non plus uniquement centrée sur la phase gazeuse comme vue dans le second code.

Une fois familiarisée avec les mécanismes réactionnels, un second axe d'étude a pu être mis en place : il s'agit de la comparaison de la combustion de la thermitite Al/Fe_2O_3 avec la thermitite Al/CuO en bombe manométrique. Un bref état de l'art basé sur des études expérimentales a mis en évidence la forte différence de comportement entre les deux thermites : tandis que l' Al/CuO est une réaction rapide générant beaucoup de gaz, l' Al/Fe_2O_3 est une réaction très lente avec peu de dégagement gazeux. En s'appuyant sur un code de combustion développé pour Al/CuO par le doctorant E. Tichtchenko, un système micrométrique (système (a), en corrélation avec les données expérimentales fournies par ArianeGroup) et un système nanométrique (système (b), en corrélation avec les données expérimentales de Jacob, Kline et Zachariah) ont été étudiés. Cependant, une forte différence entre les modèles numériques et expérimentaux a été souligné : la montée en température est décorrélée de la montée en pression expérimentalement, ce qui n'est pas le cas numériquement. Ainsi, le rajout d'un flux en phase condensée entre les particules d'aluminium et celles d'oxyde de fer est nécessaire : une approche de Deal and Grove, basée sur la diffusion de l'oxygène, a été choisie. En comparant le temps caractéristique à ce flux pour s'établir au temps caractéristique de la décomposition de l'oxyde métallique, il a été observé que ce flux condensé est essentiel à la modélisation de la thermitite Al/Fe_2O_3 . Des études paramétriques portant sur l'angle de contact, le rayon de la particule d'aluminium ou encore le rayon de la particule d'oxyde ont montré l'influence de ces différents paramètres.

Par la suite, une caractérisation de la combustion de nanothermites à une échelle différente pourrait être envisagée : en effet, appliquer la CFD à l'échelle microscopique permettrait de s'intéresser aux transferts de matière et d'énergie à l'échelle de quelques particules uniquement, pour caractériser plus précisément les phénomènes en cours, avant de les extrapoler pour un ensemble de particules.

De manière globale, ce projet long m'a permis de me familiariser et de me former avec les mécanismes réactionnels impliqués dans la combustion de nanothermites, de mettre en place des codes numériques de combustion sous PYTHON mais également d'adapter des outils numériques déjà existants à d'autres nanothermites. Cela a été également été l'occasion de découvrir le monde de la recherche à travers la pluridisciplinarité et les nombreux échanges qui l'anime.

VI.1 Cas d'étude 1 : Démonstration du flux d'ébullition

Le point de départ du calcul du flux d'ébullition est l'équation de la conservation de l'énergie de la particule d'aluminium, rappelée ci-dessous.

$$\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p) = -q_{p \rightarrow g}^{cond} - q_{p \rightarrow g}^{transfert} + q_{init} \quad (\text{VI.1})$$

Or, le terme $\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p)$ peut se décomposer tel que :

$$\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p) = \rho_p \alpha_p \frac{d}{dt}(e_p) + e_p \frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p)$$

Cependant, si l'on considère la température de la particule constante, la variation temporelle d'énergie particulaire est nulle. De plus, la variation de masse de la particule est uniquement due au flux de vaporisation. Ainsi, nous avons simplement :

$$\frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p e_p) = e_p(T_p) \frac{d}{dt}(\rho_p \alpha_p) = e_p(T_p) \phi_{p \rightarrow g}^{ebul}$$

De plus, comme expliqué dans la partie "II.2.3 Etude du transfert d'énergie relatif au transfert de matière", le flux d'énergie dû au déplacement de matière provoqué par le flux de vaporisation peut s'exprimer tel que suivant.

$$q_{p \rightarrow g}^{transfert} = -e_{Al,g}(T_p) \phi_{p \rightarrow g}^{ebul}$$

Ainsi le bilan d'énergie VI.1 devient finalement l'équation VI.2.

$$e_p(T_p) \phi_{p \rightarrow g}^{ebul} = -q_{p \rightarrow g}^{cond} + e_{Al,g}(T_p) \phi_{p \rightarrow g}^{ebul} + q_{init} \quad (\text{VI.2})$$

Ceci nous permet d'isoler l'expression du flux d'ébullition, donnée en équation VI.3.

$$\phi_{p \rightarrow g}^{ebul} = (-q_{p \rightarrow g}^{cond} + q_{init}) \cdot \left(\frac{1}{e_p(T_p) - e_{Al,g}(T_p)} \right) \quad (\text{VI.3})$$

VI.2 Cas d'étude 1 : Influence du rayon des particules

Les figures VI.1 (a) et (b) ont été réalisées dans des conditions initiales identiques aux figures III.4 à l'exception du rayon de particule qui a été divisé par 5. En effet, pour un rayon de particule initiale de $1 \mu m$, il est à noter que l'état final est atteint pour $t \approx 2,5 \mu s$ soit un temps 2,4 fois inférieur à celui nécessaire pour des particules de rayon $5 \mu m$. On peut également remarquer sur ces figures que l'état final est identique pour les deux simulations : en effet, les conditions thermodynamiques sont inchangées et garantissent tous le même état final. Ces résultats sont en accord avec les travaux cités en [38], qui soulignent un temps de combustion plus long pour des particules de rayon plus important, mais garantissent un même état final.

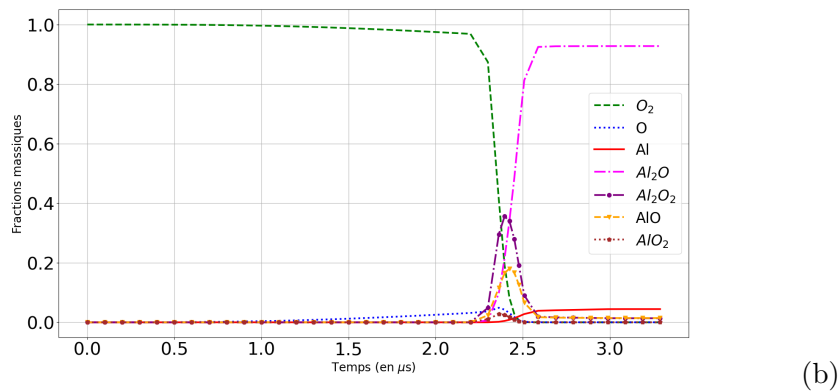
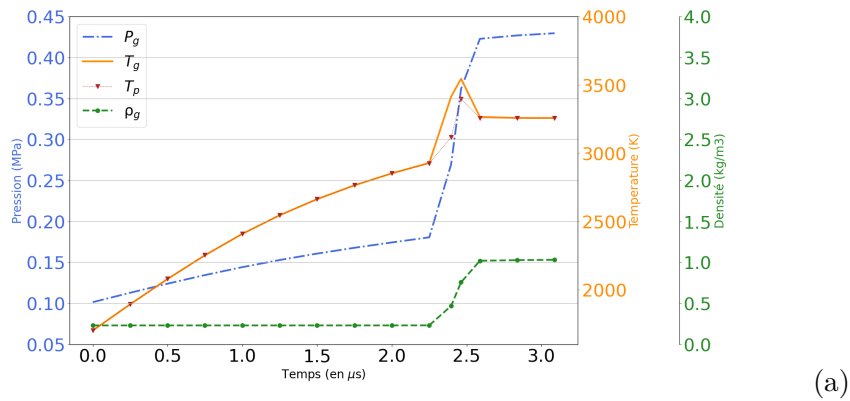


FIGURE VI.1 – Evolution (a) des températures, de la pression et de la masse volumique gazeuse et (b) des fractions massiques gazeuses en fonction du temps

VI.3 Cas d'étude 1 : Influence du couple (T,P) initial

De plus, il est pertinent de s'intéresser à l'influence du couple température/pression initial. Ainsi, les figures VI.2 (a) et (b) représentent la comparaison des résultats obtenus pour un couple (T,P) de 1700 K et 1 atm en trait plein, et pour un couple 1800 K et 1,07285 atm en trait fin. Ces deux simulations sont telles que la fraction massique de dioxygène initiale est identique. Afin de comparer les valeurs d'état final, les valeurs thermodynamiques doivent être identiques, ce qui n'est pas le cas ici. En effet, nous comparons deux simulations qui possèdent une énergie initiale différente. Or, la variation de température initiale est relativement faible, ce qui implique une variation d'énergie initiale entre les deux simulations de l'ordre de 5%. Ceci permet d'obtenir le même état final pour les deux couples (T,P) initiaux. Cependant, si l'écart de température (et donc de pression) initial était plus important, l'état final serait alors différent.

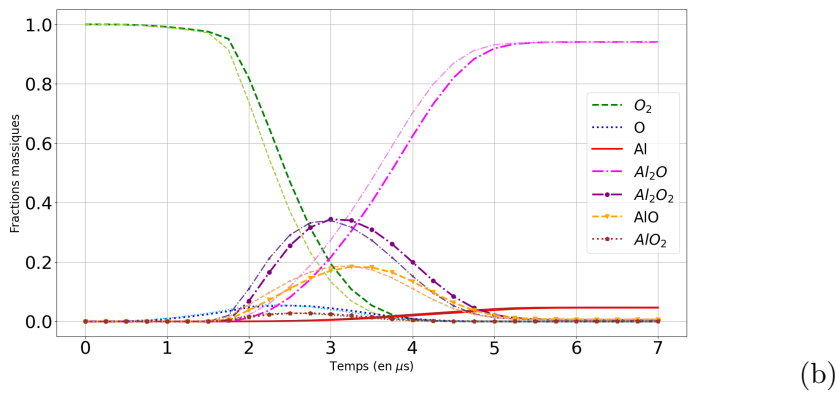
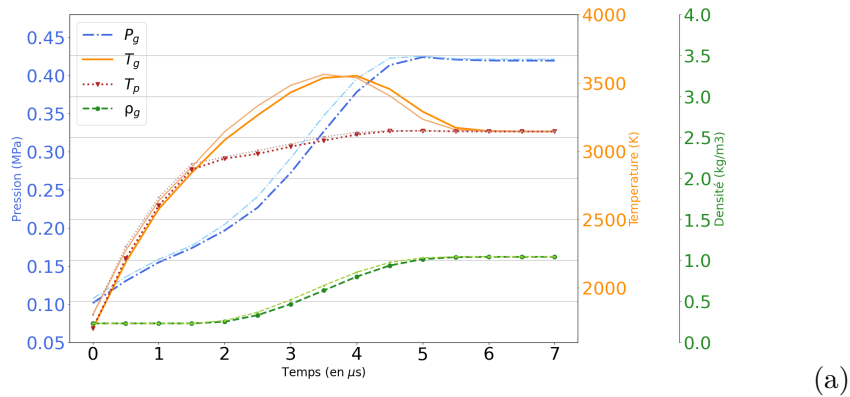


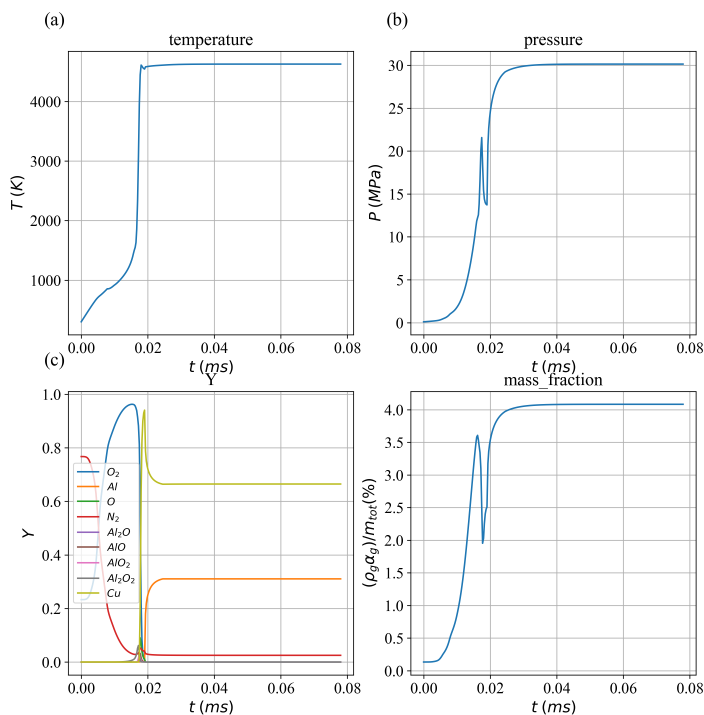
FIGURE VI.2 – Evolution (a) des températures, de la pression et de la masse volumique gazeuse et (b) des fractions massiques gazeuses en fonction du temps

VI.4 Cas d'étude 2 : Liste des réactions implémentées dans le code pré-existant de combustion *Al/MeO*

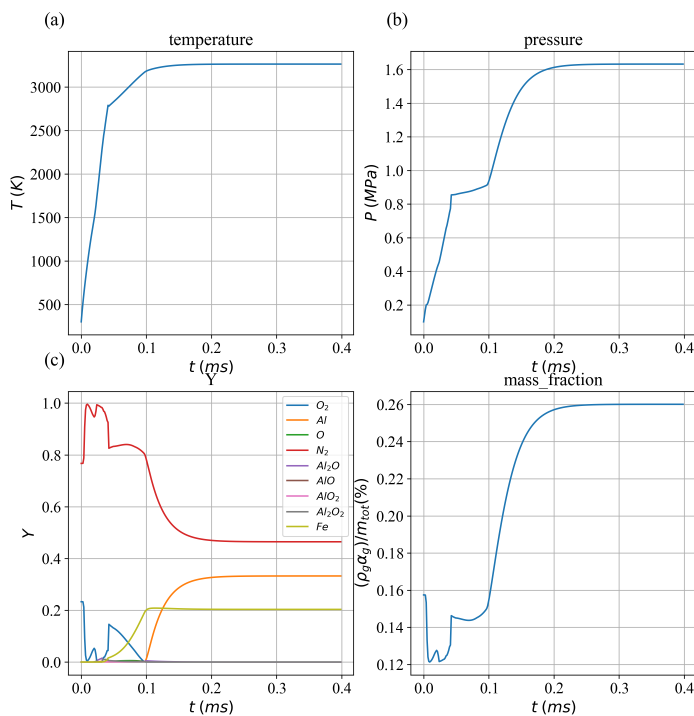
	Réaction physico-chimique
R_1	$2Al_{(c)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(g)}$
R_2	$2Al_{(c)} + 3O_{(g)} \rightarrow Al_2O_{3(g)}$
R_3	$Al_2O_{3(c)} \rightarrow 2Al_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$
R_4	$Al_{(c)} \leftrightarrow Al_{(g)}$
R_5	$MeO_{(c)} \rightarrow Me_{(c)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$
R_6	$Me_{(c)} \leftrightarrow Me_{(g)}$
R_7	$Al_2O_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$
R_8	$AlO_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$
R_9	$Al_2O_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$
R_{10}	$AlO_{2(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$
R_{11}	$Al_2O_{(g)} \rightarrow \frac{4}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$
R_{12}	$AlO_{(g)} \rightarrow \frac{1}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$
R_{13}	$Al_2O_{2(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_{(g)} + \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$
R_{14}	$AlO_{2(g)} + \frac{1}{3}Al_{(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$
R_{15}	$Al_xO_{y(g)} \rightarrow xAl_{(g)} + yO_{(g)}$

TABLE VI.1 – Ensemble des réactions physico-chimiques implémentées dans le modèle pré-existant de combustion

VI.5 Cas d'étude 2 : Résultats des simulations des nanothermites Al/Fe_2O_3 et Al/CuO

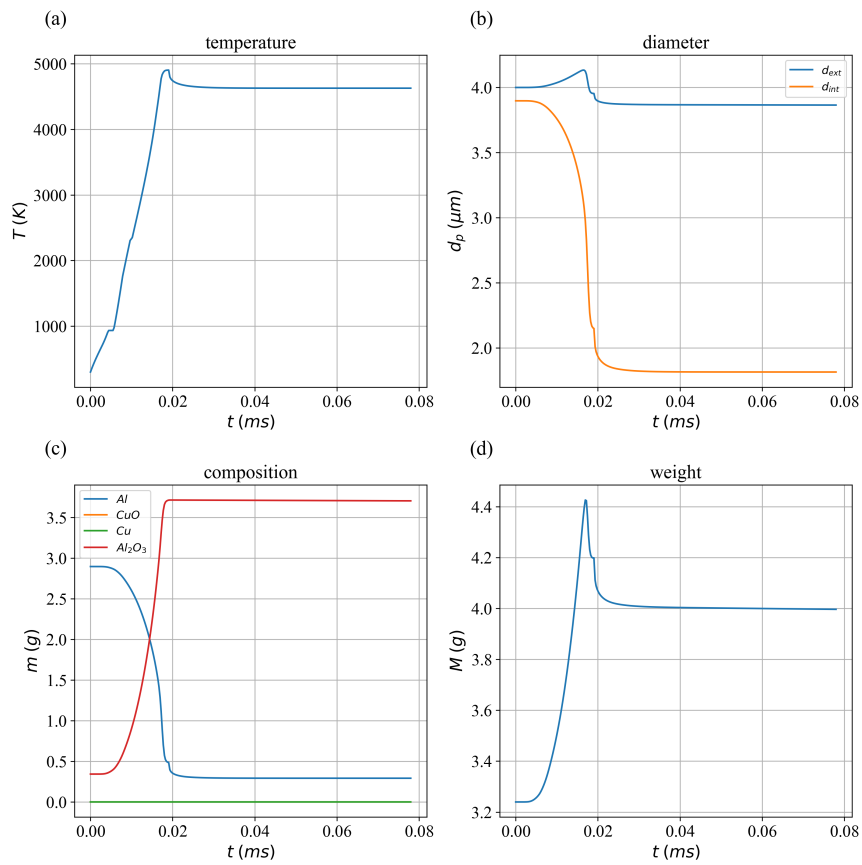


(a)

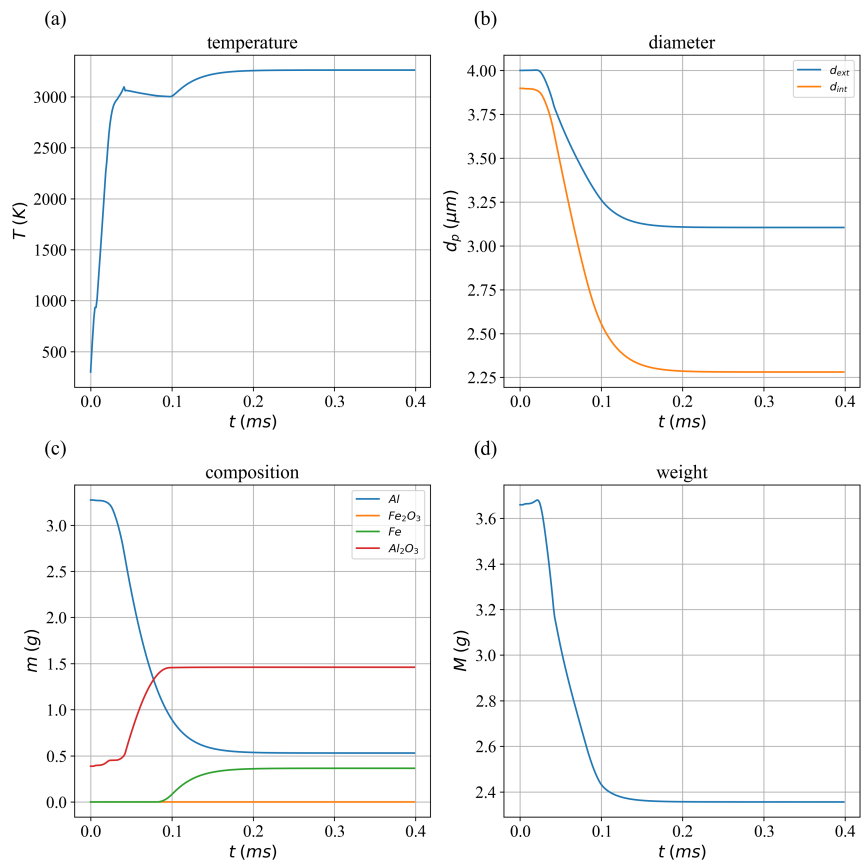


(b)

FIGURE VI.3 – Cas micrométrique (1.) Résultats obtenus pour la phase gazeuse pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) Al/Fe_2O_3



(a)



(b)

FIGURE VI.4 – **Cas micrométrique (1.)** Résultats obtenus pour la phase particulaire d'aluminium pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) Al/Fe_2O_3

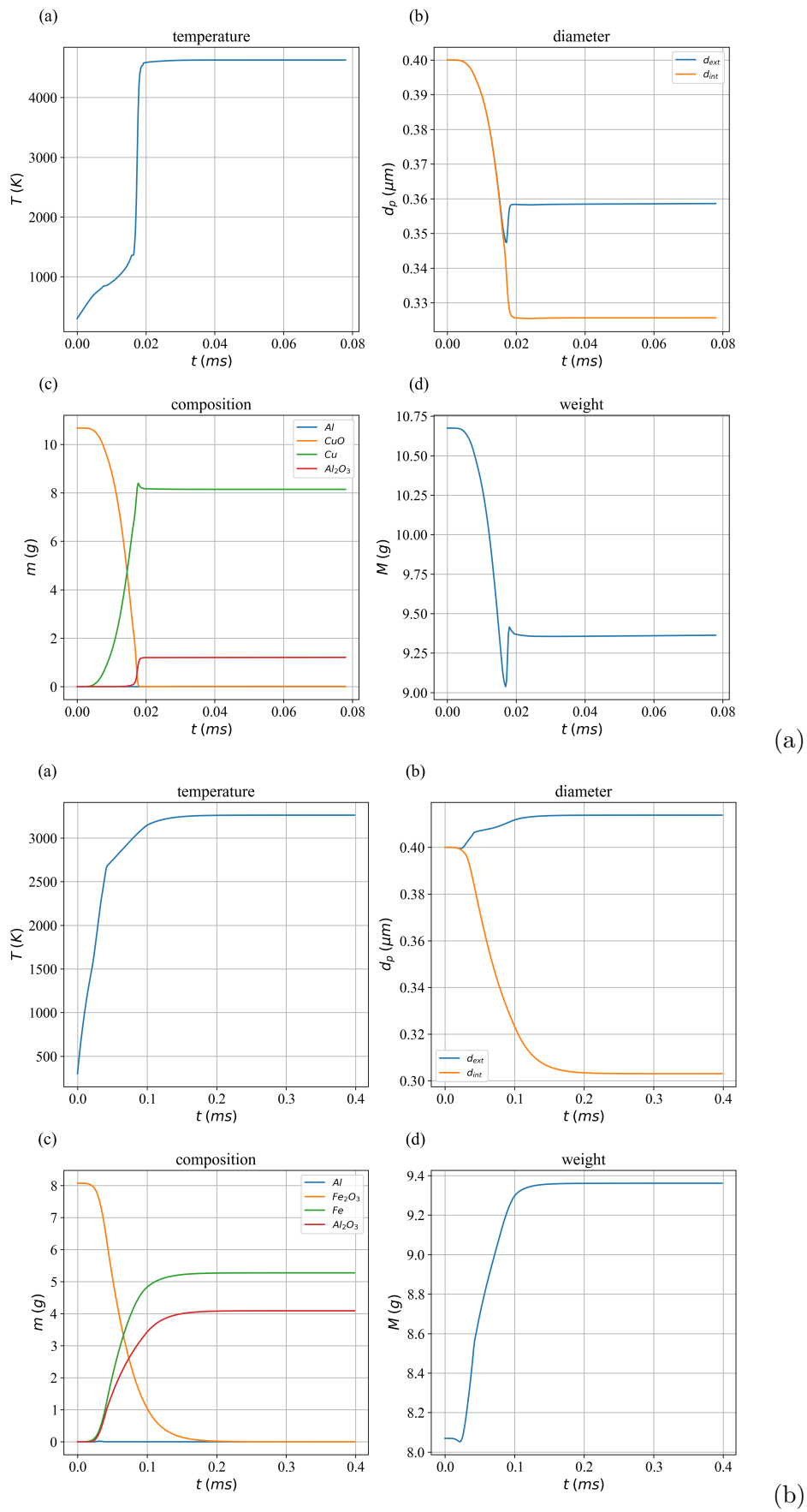
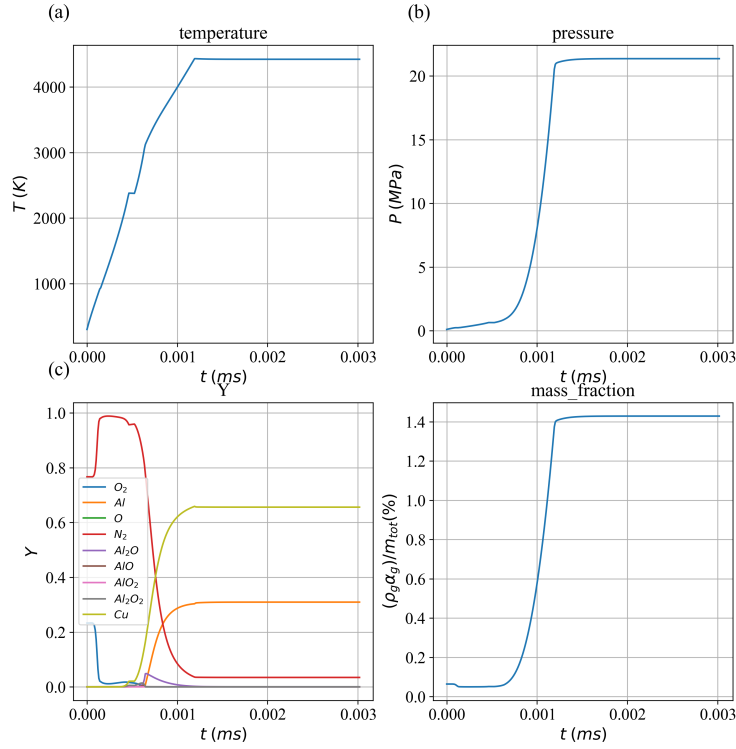
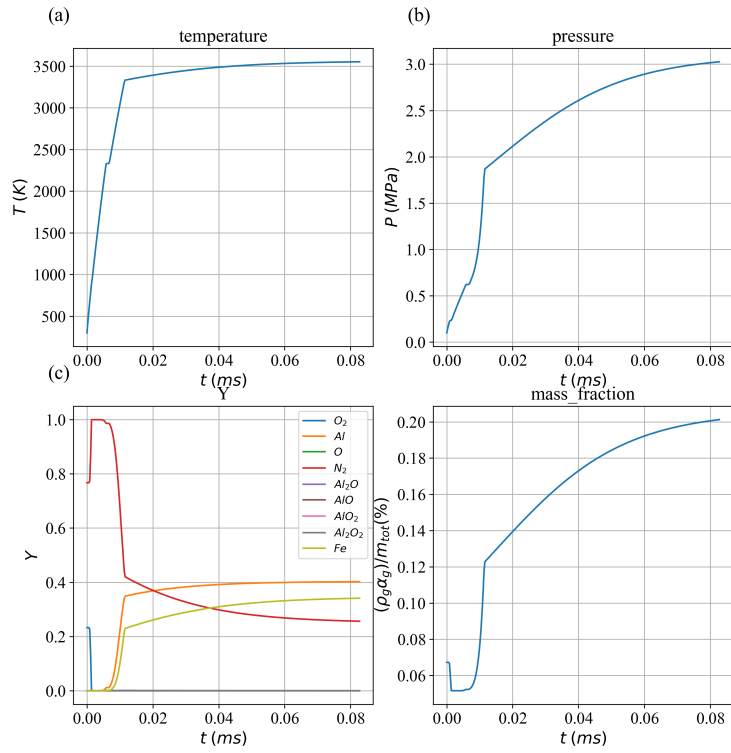


FIGURE VI.5 – **Cas micrométrique (1.)** Résultats obtenus pour la phase particulaire d'oxyde métallique pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

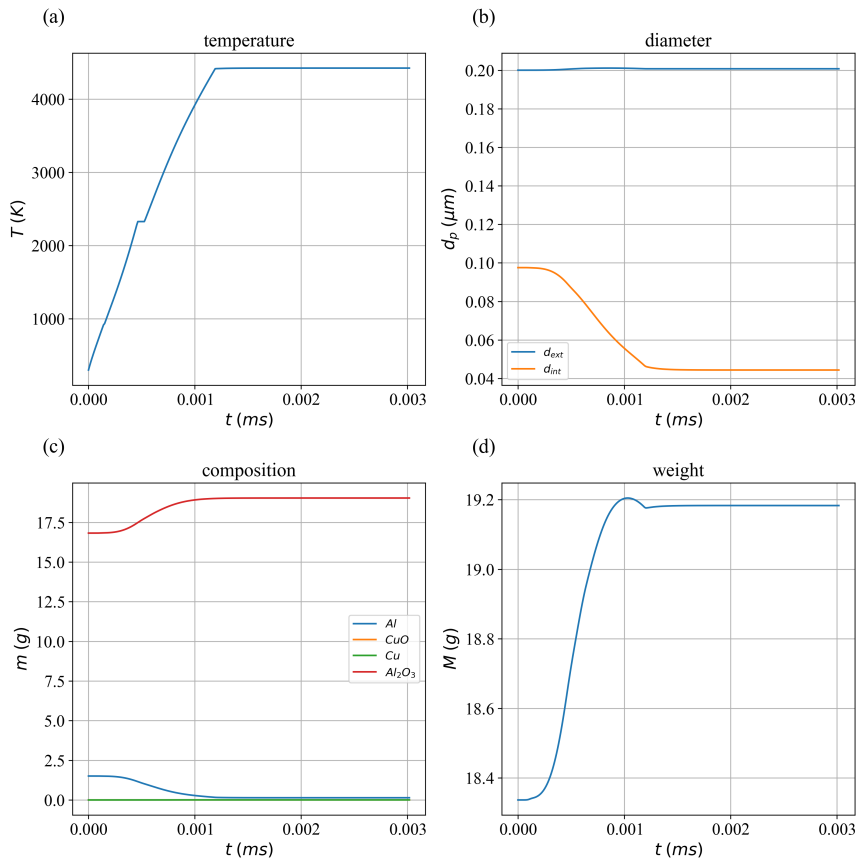


(a)

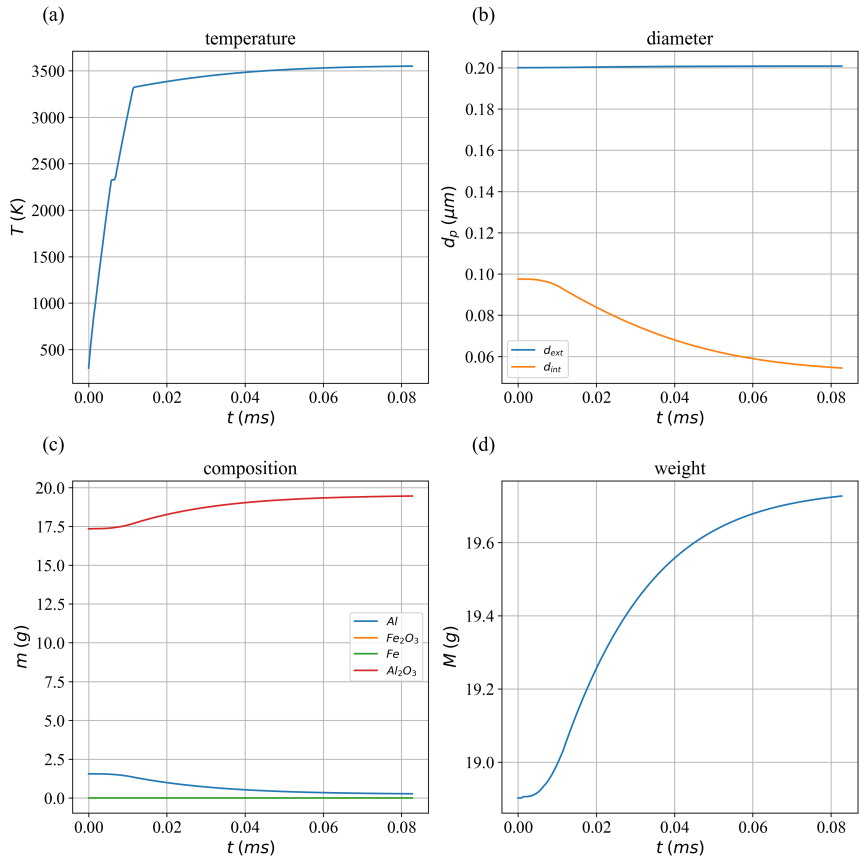


(b)

FIGURE VI.6 – **Cas nanométrique (2.)** Résultats obtenus pour la phase gazeuse pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) Al/Fe_2O_3



(a)



(b)

FIGURE VI.7 – **Cas nanométrique (2.)** Résultats obtenus pour la phase particulaire d'aluminium pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

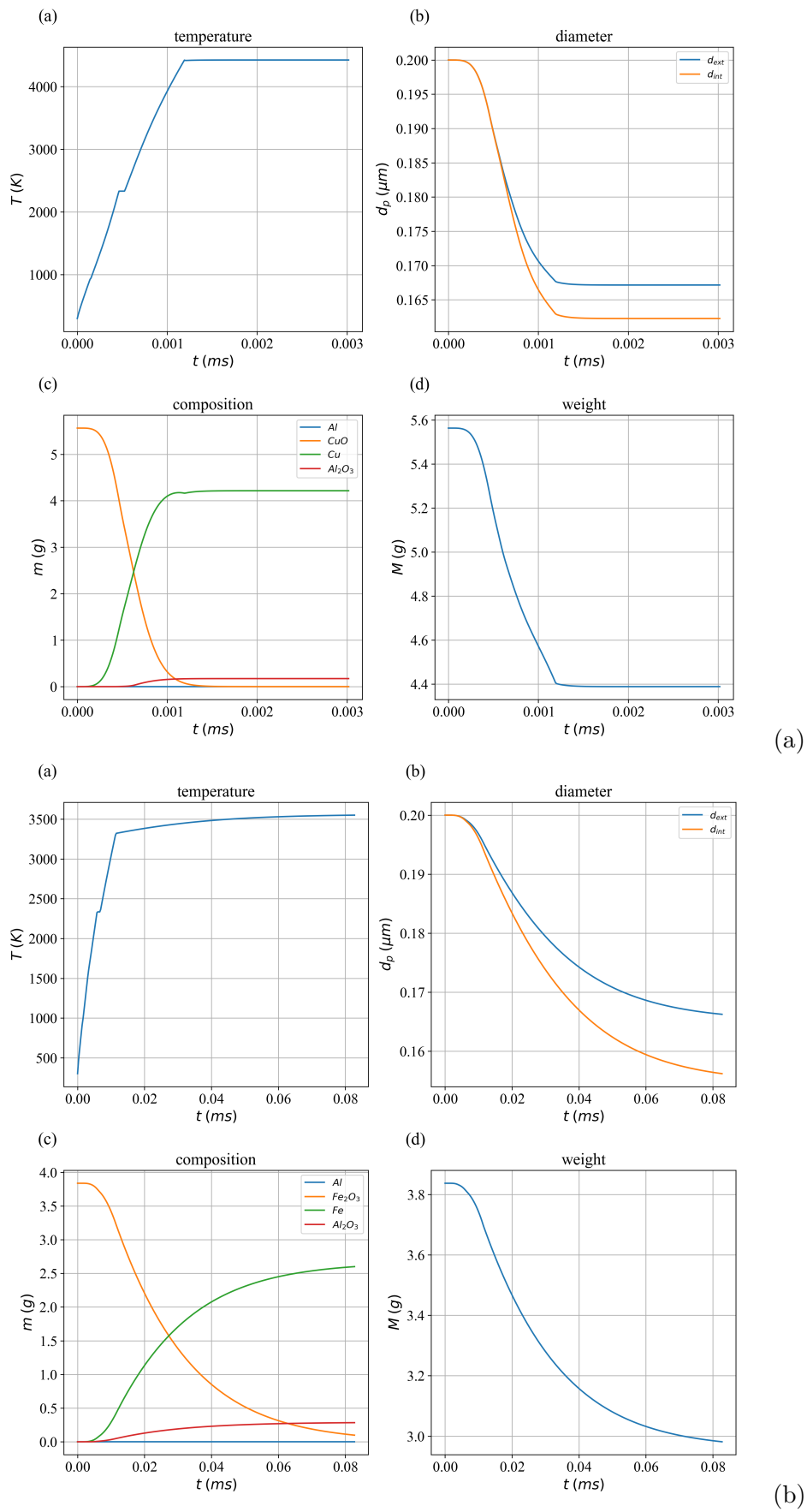


FIGURE VI.8 – **Cas nanométrique (2.)** Résultats obtenus pour la phase particulaire d'oxyde métallique pour les nanothermites (a) Al/CuO et (b) $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Bibliographie

- [1] C. Rossi. Metallized reactive materials – a road to clean and sustainable pyrotechnics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 48, 2023.
- [2] B. Larangot C. Rossi T. Camps A. Berthold P. Pham D. Briand M. Puig-Vidal P. Miribel D. Esteve N.D. Rooij E. Montanes G. Macias J. Samitier. Solid propellant micro rockets - towards a new type of power mems in : Aiaa (ed.). *NanoTech 2002 - "At the Edge of Revolution"*, Houston, Texas, 2002.
- [3] C. Rossi B. Larangot D. Esteve Y. Guelou F. Bourrieres C. Kaiser D. Dilhan. New generation of silicon based microthrusters for space application. *Esa Sp Publ*, 465, 229-233, 2000.
- [4] S. Suhard P. Fau B. Chaudret S. Sabo-Etienne M. Mauzac A.F. Mingotaud G. Ardila-Rodriguez C. Rossi M.F. Guimon. When energetic materials, pdms-based elastomers, and microelectronic processes work together : Fabrication of a disposable microactuator. *Chem Mater*, 21 1069-1076, 2009.
- [5] D.A. de Koninck F. Molina-Lopez D. Briand N.F. de Rooij. Foil-level inkjet-printed pyromems balloon actuators : Fabrication, modeling, and validation. *J Microelectromech S*, 23, 1417- 1427, 2014.
- [6] C.S. Staley K.E. Raymond R. Thiruvengadathan S.J. Apperson K. Gangopadhyay S.M. Swaszek R.J. Taylor S. Gangopadhyay. Fast-impulse nanothermite solid-propellant miniaturized thrusters (vol 29, pg 1400, 2013). *J Propul Power*, 31, 483-483, 2015.
- [7] C. Ru F. Wang J. Xu J. Dai Y. Shen Y. Ye P. Zhu R.Q. Shen. Superior performance of a mems-based solid propellant microthruster (spm) array with nanothermites. *Microsystem Technologies*, 1-14, 2016.
- [8] F. Sevely T. Wu F.S.F. de Sousa L. Segulier V. Brossa S. Charlot A. Esteve C. Rossi. Developing a highly responsive miniaturized security device based on a printed copper ammine energetic composite. *Sensor Actuat a-Phys*, 346, 2022.
- [9] L. Glavier A. Nicollet F. Jouot B. Martin J. Barberon L. Renaud C. Rossi. Nanothermite/rdx-based miniature device for impact ignition of high explosives. *Propell Explos Pyrot*, 42, 307- 316, 2017.
- [10] D.M.B. Dombroski A.Q. Wang J.Z. Wen M. Alfano. Joining and welding with a nanothermite and exothermic bonding using reactive multi-nanolayers - a review. *J Manuf Process*, 75, 280-300, 2022.
- [11] M. Mursalat H. McCann M. Schoenitz E.L. Dreizin. Effect of particle morphology on characteristics of pressed aluminum-boron reactive powders. *J Energ Mater*, 2022.
- [12] C. Wang J. Xu Y. Shen Y. Wang T. Yang Z. Zhang F. Li R. Shen Y. Ye. Thermodynamics and performance of al/cuo nanothermite with different storage time. *Def Technol*, 2020.
- [13] L. Salvagnac S. Assie-Souleille C. Rossi. Layered al/cuo thin films for tunable ignition and actuations. *Nanomaterials (Basel)*, 10, 2020.
- [14] T. Wu F. Sevely B. Julien F. Sodre J. Cure C. Tenailleau A. Esteve C. Rossi. New coordination complexes-based gas-generating energetic composites. *ombust Flame*, 219, 478-487, 2020.
- [15] S. Singh G. Singh N. Kulkarni V.L. Mathe S.V. Bhoraskar. Synthesis, characterization and catalytic activity of al/fe2o3 nanothermite. *J Therm Anal Calorim*, 119, 309-317, 2015.
- [16] J.L Estivalezes O. Simonin E. Climent S. Vincent J.C Brandle De Motta A. Sartho. A lagrangian vof tensorial penalty method for the dns of resolved particle-laden flows. *Journal of Computational Physics*, 256, 582-614, 2014.
- [17] S. Subramaniam. Lagrangian–eulerian methods for multiphase flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39, 215-245, 2013.

- [18] C. Rossi. Les nano-thermites, un concentré d'énergie. *Le petit illustré, regards croisés de chercheur.es*, 2022.
- [19] V.E. Sanders B.W. Asay T.J. Foley B.C. Tappan A.N. Pacheco S.F. Son. Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (al/moo₃, al/wo₃, al/cuo, and bi₂o₃). *J Propul Power*, 23, 707-714, 2007.
- [20] L. Glavier G. Taton J.M. Ducere V. Bajjot S. Pinon T. Calais A. Esteve M.D. Rouhani C. Rossi. Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers : Comparison of al/bi₂o₃, al/cuo, al/moo₃ nanothermites and al/ptfe. *Combust Flame*, 162, 1813-1820, 2015.
- [21] V. Bajjot M.D. Rouhani C. Rossi A. Esteve. A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminium based thermite reaction. *Combustion and Flame*, 2017.
- [22] S. Brotman M.D. Rouhani S. Charlot A. Estève C. Rossi. A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model. *Applied Sciences*, 2021.
- [23] T. Wu B. Julien H.Y. Wang S. Pelloquin A. Esteve M.R. Zachariah C. Rossi. Engineered porosity-induced burn rate enhancement in dense al/cuo nanothermites. *Acs Applied Energy Materials*, 5, 3189-3198, 2022.
- [24] H.Y. Wang B. Julien D.J. Kline Z. Alibay M.C. Rehwoldt C. Rossi M.R. Zachariah. Probing the reaction zone of nanolaminates at similar to μ s time and similar to μ m spatial resolution. *J Phys Chem C*, 124, 13679-13687, 2020.
- [25] L. Zhou N. Piekiet S. Chowdurry and M.R. Zachariah. Time-resolved mass spectrometry of the exothermic reaction between nanoaluminium and metal oxides : the role of oxygen release. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol 114, No. 33, 2010.
- [26] E. Tichtchenko V. Folliet O. Simonin et al. Combustion model for thermite materials integrating explicit and couplet treatment of condensed and gas phase kinetics. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2022.
- [27] S. Kim A.A. Johns J.Z. Wen et al. Burning structures and propagation mechanisms of nanothermites. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2022.
- [28] V. Bajjot L. Glavier J.M. Ducere M.D. Rouhani C. Rossi A. Esteve. Modeling the pressure generation in aluminum-based thermites. *Propell Explos Pyrot*, 40, 402-412, 2015.
- [29] G. Lahiner A. Nicollet J. Zapata L. Marín N. Richard M.D. Rouhani C. Rossi A. Estève. A diffusion-reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in al/cuo multilayered thin films. *J Appl Phys*, 122, 2017.
- [30] A. Nicollet G. Lahiner A. Belisario S. Souleille M.D. Rouhani A. Esteve C. Rossi. Investigation of al/cuo multilayered thermite ignition. *J Appl Phys*, 121, 2017.
- [31] E. Tichtchenko A. Estève C. Rossi. Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media : Application to al/cuo thermite. *Combust Flame*, 228, 173-183, 2021.
- [32] J.M. Epps J.-P. Hickey J.Z. Wen. Modelling reaction propagation for al/cuo nanothermite pellet combustion. *Combust Flame*, 229, 2021.
- [33] U.M Ascher L.R Petzold. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations. *SIAM*, 1998.
- [34] M. W. Beckstead Y. Liang K. V. Pudduppakkam. Numerical simulation of single aluminum particle combustion (review). *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 41, No. 6, pp. 622-638, 2005.
- [35] K. Sullivan and M.R. Zachariah. Simultaneous pressure and optical measurements of nanoaluminium thermites : investigating the reaction mechanism. *Journal of propulsion and power*, Vol. 26, No. 3, 2010.
- [36] R.J. Jacob D.J. Kline and M.R. Zachariah. High speed 2-dimensional temperature measurements of nanothermites composites : Probing thermal vs. gas generation effects. *Journal of Applied Physics*, 2018.

- [37] S. Brotman M.D. Rouhani C. Rossi A. Estève. A condensed phase model of the initial al/cuo reaction stage to interpret experimental findings. *Journal of Applied Physics*, 2019.
- [38] E.B. Washburn J.A. Webb M.W. Beckstead. The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with oxygen and carbon dioxide. *Combustion and Flame* 157, 2010.