



**HAL**  
open science

# Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium.

Pablo Escot Bocanegra

► **To cite this version:**

Pablo Escot Bocanegra. Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium.. Milieux fluides et réactifs. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT : 2007ORLE2079 . tel-00347592

**HAL Id: tel-00347592**

**<https://theses.hal.science/tel-00347592v1>**

Submitted on 16 Dec 2008

**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.



THÈSE PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**

Discipline : MÉCANIQUE DES FLUIDES – ÉNERGETIQUE – THERMIQUE – COMBUSTION – ACOUSTIQUE

PAR

**Pablo ESCOT BOCANEGRA**

Études expérimentales et modélisation  
de la combustion des nuages de particules micrométriques  
et nanométriques d'aluminium

*Soutenue publiquement*

*le 14 décembre 2007 à 14h30 heures,*

*salle de conférence ICARE,*

*devant le jury composé de :*

<b>Luigi DE LUCA</b>	<i>Rapporteur / Professeur à Politecnico di Milano, Italie.</i>
<b>Mikhael GOROKHOVSKI</b>	<i>Rapporteur / Professeur à l'École Centrale de Lyon, France.</i>
<b>Iskender GÖKALP</b>	<i>Directeur de thèse / Directeur de Recherche à l'ICARE, Orléans, France.</i>
<b>Gabrielle DUPRÉ</b>	<i>Présidente du jury / Professeur à l'Université d'Orléans, France.</i>
<b>Olivier ORLANDI</b>	<i>Examineur / Docteur-Ingénieur SNPE.M.E., Vert le Petit, France.</i>
<b>Jean-François TRUBERT</b>	<i>Examineur / Ingénieur O.N.E.R.A., Palaiseau, France.</i>



## Remerciements

Les lignes suivantes font l'éloge des personnes qui ont participées de près ou de loin à cette thèse.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse Iskender Gökalp, directeur de l'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement du CNRS. Il m'a fait confiance dès le début de mon épopée scientifique en 2001, lors de mon stage de maîtrise, en m'accueillant dans son équipe Combustion Turbulente. Il m'a donné dès lors les moyens de réaliser tous les projets entrepris dans de très bonnes conditions. Je le remercie de m'avoir fait découvrir le monde « scientifique » par l'intermédiaire des congrès internationaux.

Je remercie Professeur Luigi De Luca (Politecnico di Milano) et Professeur Mikhael Gorokhovski (École Centrale de Lyon). Je suis honoré qu'ils acceptèrent d'être rapporteurs. Je leur suis très reconnaissant non seulement d'avoir émis des critiques constructives sur le manuscrit mais aussi de s'être libérés pour assister à ma soutenance.

Je remercie les examinateurs d'avoir respecté mon travail en passant du temps à le lire consciencieusement. Gabrielle Dupré, professeur à l'Université d'Orléans, qui m'a fait l'honneur de présider le jury et qui a examiné mon rapport de thèse avec tant de minutie. Olivier Orlandi, Docteur-Ingénieur SNPE M.E., qui fut mon référent industriel. Ta confiance et ta patience m'ont permis d'honorer notre collaboration. Jean-Francois Trubert, Ingénieur O.N.E.R.A., qui fut la vision industrielle de ce travail.

Je me permets de placer quelques remerciements pour Mauricette Rat, Geneviève Lacroix et Jean-Francois Guéry responsables SNPE M.E. du projet nanoAl.

Je remercie bien évidemment Dmitri Davidenko pour sa rigueur et ses compétences scientifiques sans égales. Sans lui cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est devenue. Je n'oublierai jamais.

Je remercie le spécialiste de la combustion de l'aluminium, « the Bright Star », Vincent Sarou-Kanian. Son expérience scientifique a été très précieuse et son aide indispensable. Les discussions diverses que l'on a eues lors des deux dernières années ont fait que je garderai un très bon souvenir du temps passé à travailler (expériences et rédaction).

Je tiens également à remercier Christian Chauveau pour son aide et ses encouragements. Grâce à ses compétences techniques, un dispositif expérimental digne de ce nom a été conçu. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait découvrir la sensation exceptionnelle du ZeroG.

Je ne peux oublier dans ces remerciements, Henri Peyroux et Stéphane Jolivet de l'atelier mécanique pour leur patience et leur rapidité d'exécution des pièces ou modifications que je leur ai demandé de faire ; Mais aussi Alain Quilgars, le verrier du laboratoire qui m'a fabriqué avec tant de précision des tubes de toutes sortes. Merci à vous trois pour ce que vous avez fait pour moi. Je voudrais aussi remercier Jacques Sabatier et Fabrice Peyroux, les électroniciens qui ont su faire preuve de patience et d'ingéniosité pour concevoir la fameuse « boîte ».

Je pense aussi à Caroline Andreazza, Dominique Jalabert et Annie Richard qui m'ont permis de présenter de superbes images en microscopie électronique.

Je remercie Joël Pagé pour son aide typographique, pour nos collaborations « logoïques » et pour tout le reste.

J'ai une pensée pour Thierry L., qui m'a donné le goût de la recherche lors de mon stage de maîtrise et Romain G. collègue stagiaire de l'époque.

Je glisse quelques mercis pour Claude F. et Marilyn S. pour les recherches bibliographiques.

J'ai aussi une grande gratitude envers l'équipe administrative qui m'a beaucoup facilité la vie au cours de ces années passées au laboratoire, Murielle, Paquerette, Maribelle, Janine.

Je veux aussi remercier les stagiaires Katrina, François, Julie, Yohan et Samir pour l'autonomie dont ils ont fait preuve quand cela s'imposait.

On ne passe pas sept années dans un même endroit sans se lier d'amitiés. Je commencerai bien évidemment par citer Fabien H., une rencontre exceptionnelle. Géraldine S. et Nicolas P. qui furent mes fidèles compagnons de soirées. Merci Sandro G., je n'oublierai jamais notre voyage. Je tiens à remercier aussi Homan C. et Jeremy M. de m'avoir permis de finir ma rédaction dans de très bonnes conditions. Fabien J. merci pour ton amitié, je savais que je pouvais compter sur toi. Fabien L., j'apprécie beaucoup nos longues discussions. Mohamed A., une très belle rencontre. Je n'oublie pas non plus les autres thésards ou post-doctorants avec qui j'ai partagé de très bons moments, Andrea O., Emmanuel C., Guillaume D., Nicolas B., Ludivine G., Antoine O., Angélique G., Ludovic P., Mayuresh S., Baris I., Thomas G., Mohamed Y., Caroline M., Thomas D. (même bureau), Thomas D., Bouchra S., Fouzi T., Emmanuel B., Kevin A., Karim M., Remi M., Annaïk L. .

Je tiens également à remercier les « grands » du laboratoire, en particulier Laurent C., Brahim S., Christian V., Wahid M., Philippe D., Georges L., Jean-Louis D., Yuri B., Ivan F., Laure P., Sandra J., Stéphane M., Pascale G., Jérôme J., Pascal D., Alain A., Anne C., Michel R. .

Je garde un très bon souvenir aussi de Phiphi le plombier, de Phiphi le concepteur du fameux BBQ, de Henrique l'électricien et de Joël le peintre, ils m'ont aidé d'une façon ou d'une autre.

Je remercie également Gérald Guillaumet et Luc Morin-Allory pour les expériences qu'ils m'ont permis de vivre.

Je pense aussi à l'ISTO, Mat, Seb, Manu, Priscille, Pierre, Jérôme, Marina, ... ; au CBM, Pauline pour les merveilleux moments passés ensemble ; Simon, Vanessa, Patrick, François, Yann-Vai, Marie-Laure, ... ; au CRMD, Romain, José, Yassine, ... ; au LME, Titine, Fabrice, Christophe, Ludo, Antony, ... ; et au CEMHTI, Maïke, Manu, Hector, Sabine, ...

Je tiens à remercier Hervé P., Jacques B., Yohan C., Fabien R., Gaëtan G., Youss D., Tony S. et Julien de Blois, ils m'ont tous apporté quelque chose à un moment de ma vie. Merci Laura pour le temps passé la veille de ma soutenance à cuisiner des petits fours sucrés/salés.

Je terminerai en remerciant mes grands-parents, ma mamie, ma mère, mon père et Véronique pour leur soutien permanent, aussi bien financier que moral. Ils m'ont permis d'être dans une situation privilégiée pour réaliser mes projets ; Mes frères Orian et Guillaume pour leur aide, leur compréhension et leur présence ; Mon oncle et ma tante pour leur vision germanique.





# **TABLES DES MATIÈRES**

<b>Motivations et objectifs.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 Analyse bibliographique.....</b>	<b>7</b>
1.1. Particules isolées ( $d_p > 10\mu\text{m}$ ).....	7
1.2. Groupe de particules.....	13
1.2.1. <i>Particules dans une ambiance propergol.....</i>	13
1.2.2. <i>Nuages de particules en conditions contrôlées.....</i>	17
1.3. Résidus de combustion.....	23
1.4. Températures de flamme .....	24
1.5. Modélisation.....	26
1.6. Conclusion de l'analyse bibliographique.....	28
<b>CHAPITRE 2 Techniques expérimentales.....</b>	<b>31</b>
2.1. Dispositif expérimental .....	31
2.1.1. <i>Essais préliminaires.....</i>	31
2.1.2. <i>Dispositif définitif .....</i>	36
2.2. Diagnostics mis en œuvre .....	40
2.2.1. <i>Moyens de caractérisation des vitesses de propagation</i> <i>et de la température .....</i>	40
2.2.1.1. <i>Caméra Phantom V5 .....</i>	40
2.2.1.2. <i>Spectromètre HR 4000.....</i>	41
2.2.1.3. <i>Granulomètre Helos .....</i>	42
2.2.2. <i>Moyens de caractérisation des poudres initiales et des résidus de combustion</i>	44
2.2.2.1. <i>Le Microscope Électronique à Balayage .....</i>	44
2.2.2.2. <i>Le Microscope Électronique à Transmission.....</i>	44
2.2.2.3. <i>Spectrométrie à dispersion d'énergie.....</i>	45
2.2.2.4. <i>Diffraction des électrons.....</i>	45
2.3. Les produits utilisés .....	45

2.3.1. L'aluminium micrométrique .....	46
2.3.1.1. Alu 5456.....	46
2.3.2. L'aluminium nanométrique .....	50
2.3.2.1. Alu nano A.....	50
2.3.2.2. Alu nano D.....	52
2.3.2.3. Alu nano SteaC .....	53
2.3.2.4. Alu nano Sedoy .....	56
2.3.2.5. Alu nano L-Alex.....	58
2.3.3. Bilan de la caractérisation des poudres utilisées .....	60
<b>CHAPITRE 3 Analyse des résultats expérimentaux.....</b>	<b>61</b>
3.1. Granulométrie.....	61
3.1.1. Quelques rappels sur les théories de Fraunhofer et de Mie.....	61
3.1.1.1. La théorie de Fraunhofer .....	61
3.1.1.2. La théorie de Mie .....	62
3.1.2. Mises en suspension sans combustion .....	64
3.1.2.1. Résultats avec le granulomètre .....	64
3.1.2.1.1. Courbe type représentative d'une mesure .....	65
3.1.2.1.2. Variations des paramètres de mise en suspension .....	67
3.1.2.2. Résultats avec le piège à particules .....	72
3.2. Vitesse de propagations expérimentales.....	79
3.2.1. Calcul de la masse des particules mises en suspension .....	79
3.2.2. Inflammation basse avec réceptacle cylindrique.....	81
3.2.3. Inflammation basse avec réceptacle conique.....	86
3.2.4. Inflammation haute avec réceptacle conique .....	88
3.2.5. Analyse des produits de combustion .....	92
3.2.5.1. Poudre Alu nano SteaC.....	93
3.2.5.1. Poudre Alu micro 5456 .....	98
3.3. Simulation des spectres d'émission pour l'estimation de la température ....	104
3.3.1. Analyse préliminaire des spectres d'émission .....	104
3.3.2. Estimation de la température de la phase gazeuse .....	110
3.3.3. Estimation de la température de la phase condensée.....	114
3.3.4. Synthèse .....	118
3.4. Synthèse des résultats expérimentaux .....	120
<b>CHAPITRE 4 Modélisation .....</b>	<b>123</b>
4.1. Modèle de flamme en limite moléculaire .....	123
4.2. Modèles globaux de combustion de particules d'Al.....	138
4.2.1. Approche chimico-thermo-physique pour les modèles globaux.....	139

4.2.2. <i>Modèle de combustion basé sur le temps de combustion expérimental</i> .....	144
4.2.2.1. <i>Application du modèle de combustion 0D</i> .....	147
4.2.2.2. <i>Limites du modèle basé sur le temps de combustion</i> .....	150
4.2.3. <i>Modèle de combustion à deux étapes</i> .....	151
4.2.3.1. <i>Mécanisme d'oxydation des particules</i> .....	152
4.2.3.2. <i>Modèle de flamme et choix des paramètres</i> <i>du modèle de combustion</i> .....	153
4.2.3.3. <i>Résultats de simulation de flammes pour la richesse et la taille</i> <i>des particules variables</i> .....	156
4.2.4. <i>Modèle de combustion à trois étapes</i> .....	160
4.2.4.1. <i>Mécanisme d'oxydation des particules agglutinées</i> .....	161
4.2.4.2. <i>Modèle de flamme</i> .....	163
4.2.4.3. <i>Choix des paramètres du modèle et résultats des simulations</i> .....	164
4.2.4.4. <i>Bilan de la modélisation</i> .....	176
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	<b>177</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>181</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>187</b>



## **Motivations et objectifs**

Ces dernières années un regain d'intérêt pour la conquête spatiale, avec l'exploration du système solaire, comme par exemple la conquête de Mars et la reconquête de la Lune, a donné un nouvel essor aux études sur les systèmes de propulsion spatiaux. Le moyen de propulsion utilisé communément est l'association de deux systèmes de propulsion. Le premier est la propulsion solide représentée par les moteurs à poudre (MPS 230 d'Ariane 5 ou SRB de la navette américaine) et le second est la propulsion liquide symbolisée par les moteurs hydrogène-oxygène (Vulcain d'Ariane 5, ou SSME de la navette américaine). En effet, le moteur à poudre intervient généralement dans les premières phases du lancement d'engins spatiaux ; de par sa forte poussée au décollage, il permet d'extraire le lanceur assez rapidement de l'attraction terrestre pour ensuite passer le relais au moteur à propulsion liquide dont le rendement et la durée de fonctionnement sont bien meilleurs. Les impulsions spécifiques rendent compte des performances de deux types de propulsions. Elles sont respectivement de 270s et 470s.

La combustion des particules métalliques, plus particulièrement des particules micrométriques d'aluminium est étudiée depuis plus d'une cinquantaine d'années. En effet l'intérêt montré par les scientifiques et industriels pour ces particules peut s'expliquer par le fait qu'elles sont devenues un combustible essentiel des propergols solides. Cependant certains problèmes subsistent comme des combustions incomplètes, l'agglutination et/ou l'agglomération des particules avant et/ou pendant la combustion et la haute température d'allumage de ces particules.

Le premier problème entraîne bien évidemment un surcoût important. Cet excès de masse d'imbrûlés implique que, non seulement pour une même énergie fournie par la combustion il faut consommer plus de combustible, mais aussi, une diminution des performances du véhicule spatial.

Le second problème provoque quant à lui une augmentation de la taille des particules ; ce qui change les paramètres de combustion des particules, et fait augmenter le temps de combustion. Les particules finiront alors de brûler en dehors de la zone haute pression, ce qui a pour conséquence de ne pas récupérer toute l'énergie dégagée par la combustion et donc d'entraîner une diminution de la charge utile.

Le dernier problème mentionné est la haute température d'allumage de ces particules. Celui-ci impose d'initier la combustion par une source de chaleur. Cette combustion ne peut donc pas

## Motivations et objectifs

se faire de façon autonome, il faut un processus déclencheur qui amène le système à la température d'allumage de la particule. Il peut arriver également que la température d'allumage du métal soit plus grande que la température de combustion du système étudié.

Une solution pour résoudre ces problèmes serait d'utiliser des particules, non plus de taille micrométrique comme c'est généralement le cas, mais de taille nanométrique. Si à cela s'ajoute un intérêt industriel grandissant pour les nanotechnologies, il est utile d'étudier des particules de taille nanométrique. Comme le montre l'analyse bibliographique ci-après, les nanoparticules d'aluminium sont un élément prometteur et extrêmement énergétique des propergols ; il en est de même pour une utilisation avec des explosifs et des compositions pyrotechniques. Aujourd'hui, plus d'une douzaine de sociétés développe et fabrique des particules de métal à des échelles nanométriques. L'amélioration des performances pour les compositions énergétiques contenant des nanoparticules d'Al est actuellement expliquée par la haute réactivité des nanopoudres, qui est en partie due à leur surface spécifique plus importante. Les analyses thermiques montrent le comportement insolite des nanopoudres d'Al. Elles montrent en particulier un maximum fortement exothermique dans l'air à des températures significativement plus faibles que la température de fusion de l'Al ; ce phénomène est uniquement observé avec des nanopoudres (Kwok et al., 2002). La combustion de propergols solides contenant des nanoparticules d'Al a été étudiée récemment par quelques chercheurs tels que Chong et Shufen (2002), Kwok et al. (2002), Dokhan et al. (2002), De Luca et al. (2005), Stephens et al. (2005), Galfetti et al. (2007). Tous ont rapporté que le taux de combustion était plus grand si les particules conventionnelles étaient remplacées par des nanoparticules. Ainsi les études expérimentales sur la combustion de propergols solides avec des nanoparticules d'Al confirment les espoirs d'amélioration des performances caractéristiques des moteurs de fusées. La réduction de la température d'allumage et l'augmentation de la surface spécifique des nanoparticules d'Al permettent ainsi le développement de nouvelles compositions énergétiques.

Ces quelques nouveaux résultats représentant la littérature internationale montrent que les nanopoudres d'Al peuvent améliorer significativement certains matériaux énergétiques, surtout pour les applications de propulsion. Cependant, il y a un écart significatif entre les expériences sur la caractérisation de la nanopoudre d'Al et les expériences sur la combustion/détonation des compositions contenant ces poudres. Les premières incluent différentes méthodes d'analyse (DSC, TG-DTA, ARC) pour caractériser leur comportement

thermique, et d'autres méthodes telles que la microscopie (TEM, ESEM) et la spectroscopie (AAS, XPS, AES) pour caractériser leur microstructure, leur morphologie, le comportement et la chimie de surface (Kwok et al., 2002). Les dernières incluent typiquement des mesures de vitesse de combustion ou de vitesse de détonation. Les expériences de caractérisation sont effectuées dans des conditions différentes de celles sur les ondes de combustion (ou de détonation). Par exemple, la vitesse de préchauffage dans l'analyse thermique est typiquement moins importante de plusieurs ordres de grandeur que la vitesse de préchauffage dans une onde de combustion, même pour des propergols à combustion lente. Les expériences de combustion ou de détonation ne fournissent que des paramètres macroscopiques (la vitesse par exemple) mais ne donnent pas d'information détaillée sur les mécanismes de combustion ou de détonation. Les expériences effectuées dans des conditions proches des conditions réelles de combustion sont nécessaires afin d'extraire un maximum d'informations sur les mécanismes de réaction. Dans la recherche sur les applications des propergols solides métallisés, la combustion de particules ou de gouttelettes isolées est souvent choisie comme un système modèle pratique. Malheureusement, il est trop difficile d'étudier la combustion de nanoparticules isolées à cause du temps de combustion trop court (temps inférieur à la milliseconde) et des échelles spatiales peu communes (échelle nanométrique).

L'étude de la combustion de nuages de particules d'Al est intéressante à plusieurs titres. Tout d'abord, pendant la combustion des propergols solides aluminés dans les moteurs de fusée, il y a formation d'un nuage de particules d'Al dans la chambre, il est donc nécessaire de connaître les paramètres de combustion afin d'optimiser le fonctionnement du moteur. Par ailleurs, des moteurs utilisant des poudres métalliques comme combustible sont envisagés pour certaines applications, telles que les missions sur Mars. Enfin, les études sur la combustion des nuages de particules d'Al sont utiles pour réduire et empêcher les risques d'explosion de poussières d'Al. Finalement, il y a une raison de plus pour étudier la combustion de nuages de nanoparticules d'Al. L'allumage et les paramètres de propagation de flamme des nuages de particules dépendent des paramètres d'allumage et de combustion des particules isolées. Ainsi, la connaissance des caractéristiques et des mécanismes de combustion pour les nuages donne aussi des informations sur les particules isolées.

L'étude de la combustion des particules métalliques a fait l'objet à l'ICARE de nombreuses thèses dont celles de Marion (1996), de Legrand (2000) et de Sarou-Kanian (2003). Ces thèses ont révélé des caractéristiques de combustion jusque-là inobservées pour les particules

## Motivations et objectifs

micrométriques. Cependant aucune thèse à l'ICARE n'avait encore été consacrée à l'étude de particules de taille nanométrique.

Pour toutes ces raisons, l'étude expérimentale et la modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium ont été entreprises dans le cadre de ce travail. L'objectif principal de cette thèse consiste donc à identifier les paramètres de combustion des particules de taille nanométrique et de les comparer aux particules micrométriques. Ces données permettront d'estimer l'influence de la réduction de la taille des particules sur le temps de combustion.

Pour faire un état des lieux sur le sujet, le premier chapitre présente une analyse bibliographique des études expérimentales et numériques sur la combustion de particules d'aluminium. Elle révèle la complexité de la combustion de particules nanométriques. Plus précisément, Il est mentionné que l'agglutination ou l'agglomération des particules nanométriques devient un paramètre important pour l'interaction entre les différents régimes de combustion.

L'étude expérimentale a nécessité la conception d'un système de mise en suspension des particules d'aluminium afin de déterminer le temps de combustion des particules d'une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . De ce fait, le deuxième chapitre aborde les différents dispositifs expérimentaux développés et le montage expérimental de mesure de la vitesse de propagation et de la température. Les diagnostics de granulométrie laser et de microscopie électronique qui ont été employés pour la caractérisation des poudres initiales et des résidus de combustion sont décrits dans ce même chapitre. Après les analyses microscopiques, deux types de particules, nanométriques et micrométriques (cas test pour confronter les résultats aux données de la littérature) ont été sélectionnées.

Le troisième chapitre traite des nombreuses expériences de mise en suspension puis de combustion des nuages de particules. Ces expériences ont permis l'obtention des vitesses de propagation de la flamme et les températures de la phase gazeuse et de la phase condensée. La caractérisation des poudres sélectionnées pour cette étude (micrométrique et nanométrique) a été effectuée avant et après la combustion afin d'élaborer un schéma de combustion.

Le dernier chapitre aborde naturellement le développement des modèles numériques de combustion des particules d'aluminium. Le premier modèle présenté est une flamme à prévaporisation où la combustion est entièrement contrôlée par la chimie dans la phase gazeuse. La vitesse de propagation et la température sont excessivement supérieures par

rapport aux mesures expérimentales et à la littérature, malgré le mécanisme chimique plutôt détaillé employé dans le calcul. Pour pallier ce problème, la modélisation intègre l'information acquise dans la partie expérimentale. La première approche est d'imposer le taux global de combustion d'une particule et la durée de sa combustion, obtenus expérimentalement, dans la modélisation de type 0D. Une seconde alternative, maintenant en 1D, est d'ajuster les paramètres d'un modèle cinétique global à trois étapes (oxydation d'aluminium  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  plus fusion/solidification de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) afin de représenter les résultats de mesures de la vitesse de propagation de la flamme et de sa température. Ces paramètres sont la surface active des particules (estimée à partir des données expérimentales), la chaleur spécifique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide en fonction de la température, l'émissivité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les constants cinétiques des réactions chimiques. La modélisation d'une flamme en 1D, avec une cinétique globale à trois étapes et avec la prise en compte d'hétérogénéité dans le cadre d'un milieu continu, a permis d'évaluer les tendances de la loi de combustion pour des particules submicroniques.

## Motivations et objectifs

## 1. Analyse bibliographique

De nombreuses études expérimentales et numériques ont eu pour objectif de décrire et comprendre les processus de combustion des particules d'aluminium dans différents milieux gazeux. Le sujet a été intensément étudié durant les cinq dernières décennies. Friedman et Maček (1962), Bruzustowski et Glassman (1964), Brulard (1967), Prentice (1970, 1974), Wilson et Williams (1971), Merzanov et al. (1977), Hermesen (1981), Turns et Wong (1990), Olsen et Beckstead (1995), Marion (1996), Dreizin (1996, 1999), Bucher et al. (1999), Melcher et al. (2000, 2002), Legrand (2000), Servaites et al. (2001), Orlandi (2002), Dreizin et al. (2002), Sarou-Kanian et al. (2005, 2006, 2007) constituent une liste non exhaustive des nombreuses contributions à la connaissance de la combustion des particules d'aluminium. Toutes ces études ont porté sur des particules d'aluminium dont le diamètre était supérieur à 10  $\mu\text{m}$ . De fait, une description précise des processus de combustion a été effectuée plus particulièrement sur des particules isolées. Or le présent travail a pour objectif de comprendre les mécanismes de combustion des particules nanométriques. La diminution significative de la granulométrie se heurte à l'impossibilité expérimentale d'étudier, pour l'heure, la combustion de particules isolées. Par contre l'étude de nuages de particules qu'elles soient micrométriques ou nanométriques a d'ores et déjà été amorcée. Pour cette raison il sera abordé brièvement la littérature portant sur la combustion des particules isolées alors que l'analyse bibliographique sur la combustion d'un groupe de particules sera ici approfondie.

### 1.1. Particules isolées ( $d_p > 10 \mu\text{m}$ )

Les études expérimentales présentes dans la littérature portant sur la combustion des particules isolées n'ont été entreprises qu'avec des diamètres moyens de particule supérieurs à dix micromètres. Les études traitant des particules isolées ont fait l'objet de plusieurs thèses menées au laboratoire ou en partenariat avec celui-ci. Les études sur les particules isolées ont été effectuées successivement par Marion (1996) puis par Legrand (2000) et par Sarou-Kanian (2003). Un résumé de l'analyse bibliographique détaillée présent dans chaque thèse est présenté ici, ainsi que l'apport des travaux effectués durant celles-ci.

L'analyse bibliographique de Marion (1996) sur la combustion de l'aluminium montre que les particules de quelques dizaines de microns brûlent avec une flamme enveloppe en quelques millisecondes. La présence d'un résidu d'oxyde en contact avec la goutte d'aluminium est

## Analyse bibliographique

également observée. C'est à cet oxyde que sont attribués les phénomènes tels que la fragmentation ou la microexplosion des gouttes durant leur combustion. Son travail montre qu'une flamme enveloppe s'établit rapidement autour de la particule. Lorsque cette combustion se fait sous pression, la luminance de la flamme est suffisamment élevée pour ne pas permettre la distinction de la goutte présente en son centre. Le temps de préchauffage est indépendant de la taille et des conditions environnant la particule ; ceci est dû au rayonnement du laser  $\text{CO}_2$  utilisé et aux variations importantes du coefficient d'absorption des particules. L'étude confirme aussi la dépendance du temps de combustion avec le carré du diamètre initial pour des particules d'aluminium d'un diamètre supérieur à  $30 \mu\text{m}$ . Les particules d'aluminium s'enflamment dans un mélange  $\text{O}_2/\text{N}_2$  avec une concentration minimale d' $\text{O}_2$  de 20 %. Le temps de combustion normalisé diminue avec la pression. Sous pression constante, celui-ci diminue fortement avec la concentration en oxygène. La combustion des particules d'aluminium est aussi observée dans le dioxyde de carbone mais reste incomplète. Le temps de combustion est constant pour une concentration volumique supérieure ou égale à 70 % en dioxyde de carbone, et ce quelle que soit la pression. L'ajout de 10 % d'oxygène dans les mélanges  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  permet d'augmenter les temps de combustion. L'augmentation du pourcentage en dioxyde de carbone dans ce mélange trois gaz permet d'augmenter sensiblement le temps de combustion jusqu'à ce que le taux de 50 % en dioxyde de carbone soit atteint pour ensuite diminuer.

L'analyse bibliographique de Legrand (2000) n'en est pas moins détaillée et montre que le processus d'inflammation des particules d'aluminium n'est pas établi de façon claire, même si il est relativement bien modélisé. L'influence des réactions de surface n'a toujours pas été démontrée et quantifiée ; par contre la présence simultanée de réactions en phase gazeuse et de surface semble établie. Les réactions de surface entraînent des modifications de la composition et de la forme de la particule. De plus le phénomène ne présente une symétrie sphérique que durant les premiers instants de la combustion. La grande disparité des résultats démontre aussi la complexité des phénomènes de combustion des particules métalliques. Étant donné que les phénomènes principaux sont encore mal connus, il est difficile de modéliser complètement la combustion des particules métalliques. Les différents modèles énoncés retranscrivent assez bien l'évolution du temps de combustion et parfois la taille du résidu dans des domaines restreints de composition de mélanges gazeux et de pression. De plus la combustion dans une atmosphère propergol met en jeu un grand nombre d'espèces chimiques pouvant réagir avec l'aluminium. En atmosphère contrôlée, les espèces oxygénées

ont été les plus étudiées, mais l'influence du chlorure d'hydrogène, constituant en quantité non négligeable, ne l'avait jamais été. Les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse ne sont pas toutes bien connues et seulement certaines ont été étudiées expérimentalement. Toutes les réactions de surface et les processus menant à la formation de l'alumine liquide étaient encore inconnus. Une meilleure compréhension des paramètres régissant la combustion de l'aluminium dans un propulseur a donc été l'objectif de la thèse de Legrand (2000). Pour cela, la combustion des particules d'aluminium dans un lévitateur électro-dynamique a été étudiée. Ce dispositif permet d'étudier des particules de taille représentative de celles utilisées dans les systèmes de propulsion. Un autre dispositif de lévitation similaire a été utilisé pour les études en atmosphère de chlorure d'hydrogène. Un mécanisme de cinétique chimique a été développé pour la combustion des particules d'aluminium. Les résultats expérimentaux obtenus révèlent que le temps de combustion d'une particule augmente pour un mélange  $O_2/HCl$ . Les résultats sont en accord avec le modèle cinétique développé. La présence de chlorure d'hydrogène diminue la température de flamme et la consommation de l'aluminium. Les expériences effectuées lors de cette thèse apportent de nouveaux éléments à la compréhension de la structure de la zone de combustion qui entoure la particule d'aluminium en fonction de la composition et de la pression du mélange gazeux. Ces différents paramètres influencent fortement la structure de flamme. Dans certaines conditions, le modèle de combustion en phase vapeur classique n'est plus valable. Il est observé que dans un environnement de dioxyde de carbone à haute pression, la flamme se positionne très près de la particule, ce qui suggère que des réactions de surface sont prépondérantes. Pour les tailles de particules étudiées lors de ce travail, il semble que le régime de combustion soit contrôlé à la fois par la cinétique chimique et par la diffusion.

L'influence des paramètres expérimentaux tels que la taille des particules, l'atmosphère gazeuse, la pression et le chauffage, sur les différents critères et phénomènes caractérisant l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium est largement évoquée dans la thèse de Sarou-Kanian (2003). Il ressort de son étude bibliographique que le processus d'inflammation dépend essentiellement du mode de préchauffage, c'est-à-dire de la densité de puissance absorbée par la particule. Plus cette densité sera forte, plus les réactions de surface seront susceptibles d'apparaître. La réaction de surface la plus réactive est la rupture thermomécanique de la croûte, ce qui engendre une baisse de la température d'inflammation et donc facilite l'allumage. Seules les études expérimentales sur les particules brûlant dans des gaz de décomposition d'un propergol à haute pression peuvent décrire les conditions réelles

## Analyse bibliographique

d'inflammation. Ce qui implique que les autres types de chauffage tels que le chauffage radiatif et le chauffage par effet joule ne sont pas représentatifs des conditions réelles d'inflammation. La combustion de la particule dépend principalement de l'atmosphère gazeuse et dans une moindre mesure de la pression. En effet les deux critères majeurs de comparaison que sont le temps de combustion et le taux de combustion évoluent fortement selon la nature des gaz environnant la particule d'aluminium. La manifestation plus ou moins intense des phénomènes de surface tels que la formation d'un lobe d'alumine, la fragmentation de la particule ou la dissolution d'éléments dépend du gaz environnant. Les processus homogènes, présents en phase gazeuse, sont caractérisés par le temps de combustion et par le taux de combustion tandis que les processus hétérogènes représentés par les réactions de surface sont fonction du gaz environnant. V. Sarou-Kanian résume par un tableau explicite les observations expérimentales des différents auteurs ayant étudié la combustion des particules d'aluminium (Tableau 1).

	Inflammation		Combustion									
			Flamme				Particule					
	$\tau_{in}$	$T_{in}$	Géométrie	Phase gazeuse	Fumées	$T_{flamme}$	Lobe alumine	Autres réactions de surface	Fragmentation	$T_{particule}$	$t_c$	$\beta$
Diamètre de la particule	++	-	+	-	-	-	+	-	-	-	++	-
Atmosphère gazeuse	-	+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++
Pression	+	+	+	+	+	++	+	-	+	+	+	+
Chauffage	++	++	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+

Légende : - aucune influence ; + légère influence ; ++ forte influence

*Tableau 1 : Récapitulatif de l'influence de la taille des particules, de l'atmosphère gazeuse, de la pression, et du mode de chauffage, sur les différents critères et phénomènes caractérisant l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium d'un diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$*

*(Source : thèse de V. Sarou-Kanian, 2003).*

## Analyse bibliographique

Le travail effectué lors de cette étude apporte de nouveaux éléments à la compréhension des phénomènes se déroulant pendant la combustion des gouttes d'aluminium aussi bien en phase gazeuse qu'à leur surface. L'influence des trois réactifs caractéristiques des conditions réelles de combustion de propergols solides que sont la vapeur d'eau, l'azote et le dioxyde de carbone ont été étudiés lors de ces travaux. Les échantillons testés de taille millimétrique ne représentent pas la taille caractéristique des particules utilisées généralement, mais conservent les mêmes processus mis en jeu. Les différentes informations sont obtenues grâce à la mise en place autour du lévitateur aérodynamique, d'une caméra rapide, de la pyrométrie optique et de la spectrométrie rapide. La récupération des résidus permet après analyse une meilleure compréhension des différents phénomènes mis en jeu lors de la combustion. Les observations montrent que chaque espèce étudiée joue un rôle différent lors de la combustion de l'aluminium. La production d'hydrogène qui facilite la diffusion de la chaleur et de la matière entre la flamme et la particule liquide est majoritairement due à l'action de la vapeur d'eau en phase gazeuse. La molécule d'azote est, quant à elle, impliquée dans les réactions de surface avec la formation de nitrure d'aluminium et d'oxynitrure d'aluminium. La formation de ces composés peut aboutir dans certains cas au recouvrement complet de la goutte et à l'arrêt de la combustion en phase gazeuse. Le dioxyde de carbone a un effet double, il brûle dans la flamme au même titre que la vapeur d'eau mais les propriétés de transport de chaleur et de matière du monoxyde de carbone (provenant de la décomposition du dioxyde de carbone) sont moins efficaces que celles de l'hydrogène (provenant de la décomposition de l'eau). De plus il se produit un phénomène de dissolution du carbone dans la goutte d'aluminium pendant la combustion qui peut atteindre des concentrations importantes (20 à 25 % molaire) et qui peut engendrer un rejet de carbone à la surface aboutissant à l'arrêt de la combustion en phase gazeuse.

Pour conclure sur la combustion des particules isolées, il est nécessaire de citer la publication de Beckstead (2005) qui résume la majorité des travaux effectués sur le sujet en se focalisant plus particulièrement sur le temps de combustion. Les phénomènes fondamentaux contrôlant la combustion de l'aluminium sont abordés, avec une attention plus particulière pour la loi en  $D^n$ . La quantité importante de données recueillies (400 résultats expérimentaux) donne une certaine confiance de l'approche générale de la combustion individuelle des particules d'aluminium. Les expériences ont été effectuées dans des conditions très diverses, ce qui implique des résultats compris dans une large gamme de valeurs. Cependant l'évaluation des données les plus pertinentes montre que la meilleure corrélation donne une valeur de

l'exposant  $n$  de la loi en  $D^n$  comprise entre 1,5 et 1,8. Toutefois la valeur  $n = 1,8$  semble sensiblement mieux corrélérer l'ensemble des données expérimentales que la valeur 1,5. L'analyse du gaz environnant a aussi été étudiée et révèle que l'oxygène est un oxydant plus puissant que le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, du point de vue du taux de combustion. Le dioxyde de carbone est cinq fois moins performant que l'oxygène, tandis que l'eau l'est seulement deux fois moins. Il a aussi été remarqué qu'une décroissance de la masse moléculaire du gaz environnant réduit le temps de combustion de la particule d'aluminium. L'effet de la pression et de la température initiale a très peu d'influence sur le temps de combustion. Seul l'effet à faible pression est notable en-dessous de 20 bars.

## **1.2. Groupe de particules**

Les travaux traitant des particules isolées mettent en évidence le manque de données expérimentales sur les particules nanométriques. Les études ayant pour but de caractériser la combustion des particules nanométriques ont dû s'orienter vers l'étude de nuages de particules. L'analyse bibliographique distinguera donc les travaux en fonction des différents types de dispositifs expérimentaux. La combustion d'un groupe de particules peut se faire sous différentes formes, les particules sont soit incorporées initialement dans un propergol solide, soit à l'état libre dans un environnement gazeux.

### **1.2.1. Particules dans une ambiance propergol**

La première forme de combustion qui sera abordée traite non seulement des particules de taille micrométrique mais aussi des particules de taille nanométrique contenues dans les propergols solides.

L'étude bibliographique menée par Orlandi (2002) montre que l'allumage des particules de taille micrométrique semble être contrôlé par l'échauffement de la particule jusqu'à la température de fusion de la couche d'alumine. Certains auteurs énoncent une possible oxydation de l'aluminium par diffusion des oxydants à travers la couche protectrice d'alumine avant que celle-ci ne fonde. Les phénomènes de fragmentation apparaissent pour une concentration d'oxygène supérieure à 40 %. La limite inférieure permettant l'allumage des particules est de 20 %. L'utilisation de l'argon en remplacement de l'azote comme gaz diluant

## Analyse bibliographique

limite la formation d'oxyde à la surface de la particule. La valeur de l'exposant  $n$  de la loi en  $D^n$  est comprise entre 1,5 et 2. Jusqu'à 20 bars l'effet de la pression tend à diminuer le temps de combustion ; ensuite celle-ci n'a plus d'influence notable. La présence de vapeur d'eau dans les gaz oxydants est ici aussi évoquée : celle-ci génère de vives réactions. La décomposition de la vapeur d'eau crée de l'hydrogène et de l'oxygène, ce qui provoque la formation de bulles d'oxyde sur la particule. En présence d'eau, la flamme est plus proche de la surface de la particule. Le dernier oxydant évoqué est le dioxyde de carbone mais semble le moins réactif des trois cités. Les moyens de calcul étant de plus en plus puissants et les techniques expérimentales de plus en plus perfectionnées, les nouvelles informations en découlant permettent de clarifier certaines hypothèses. La mise en œuvre par Orlandi (2002) d'un modèle de combustion en ambiance de gaz de propergol a permis de mettre en évidence la dépendance du temps de combustion qui est fonction du carré du diamètre de la goutte. L'influence de la pression sur le temps de combustion est peu remarquable bien que le temps de combustion diminue légèrement avec l'augmentation de la pression. La zone de flamme s'épaissit avec l'augmentation de la pression, ce qui semble confirmer les données expérimentales. La composition des gaz oxydants est un paramètre des plus influents de la combustion. Le calcul montre que l'oxydant le plus efficace est l'oxygène suivi par la vapeur d'eau et loin derrière par le dioxyde de carbone. Deux calculs, l'un simulant la combustion dans un gaz de butalite (mélange de perchlorate d'ammonium et de polybutadiène carboxylé ou hydroxylé) et l'autre dans un gaz de butalane (butalite contenant de l'aluminium) ont montré que le taux de vaporisation est plus faible dans le second cas. Ceci implique que si la particule a dans son environnement proche d'autres particules, celle-ci subit l'influence de ses voisines, ce qui a pour conséquence d'augmenter son temps de combustion.

Au vu des difficultés d'observation des phénomènes de combustion d'une particule nanométrique isolée, l'idée de remplacer dans les propergols solides les particules de taille conventionnelle de l'ordre d'une trentaine de micromètres par des particules nanométriques a été envisagée par quelques auteurs. C'est ainsi que Chong et Shufen (2002) montrent que le remplacement de l'aluminium classique contenu dans les propergols de type « Nitrate Ester Plasticized polyEther » par de l'aluminium nanométrique améliore les caractéristiques des propergols NEPE. Ils expliquent cet effet par les propriétés thermochimiques différentes des particules de taille nanométrique en comparaison avec les particules de taille micrométrique. Les particules de taille nanométrique brûlent très près de la surface du propergol, ce qui

augmente de façon importante du fait de pertes thermiques moindres, la chaleur dégagée durant la décomposition thermique du propergol NEPE.

D'autres auteurs tels que Kwok et al. (2002) ont caractérisé les compositions contenant de l'aluminium nanométrique. Le comportement thermique de deux poudres d'aluminium nanométrique a été comparé à une poudre d'aluminium micrométrique avant de les comparer mélangées à diverses compositions. Les différentes techniques d'analyse ont montré que la réactivité des poudres d'aluminium dans l'air dépend de la taille des particules mais aussi de l'histoire des particules, depuis leur création jusqu'à leur utilisation. En présence d'eau, les particules d'aluminium de taille nanométrique sont plus réactives que celles de taille micrométrique. L'ajout des particules nanométriques dans les mélanges énergétiques accélère la décomposition de ceux-ci et donc les rend réactifs à une température plus faible que d'ordinaire. Cela induit une augmentation du taux de décomposition du système. Ces mélanges contenant de l'aluminium de taille nanométrique rendent sensibles ces compositions énergétiques aux décharges électrostatiques. Des tests d'explosivité ont montré que les particules nanométriques représentent des poussières hautement explosives.

Dokhan et al. (2002) compare lui aussi l'effet du remplacement des particules de taille micrométrique conventionnelle par des particules d'une centaine de nanomètres. L'allumage de ces propergols contenant des nanoparticules se fait à de plus faibles températures. La combustion se déroule à une moindre distance de la surface du propergol. Le couplage des particules micrométriques et nanométriques facilite l'allumage des particules de taille micrométriques qui sont préchauffées à la surface du propergol par la combustion des particules nanométriques.

De Luca et al. (2005) montrent l'effet bénéfique sur le taux de combustion du remplacement de l'aluminium conventionnel par de l'aluminium de taille nanométrique. Ils expliquent l'augmentation d'un facteur deux du taux de combustion par l'énergie dégagée par l'oxydation des particules nanométriques proche de la surface de combustion. L'augmentation de la surface spécifique d'un facteur supérieur à 100 pour les particules nanométriques entraîne une augmentation de la réactivité malgré la diminution de la quantité d'aluminium réactif. L'augmentation de la pression a, par contre, peu d'influence sur le taux de combustion.

## Analyse bibliographique

Stephens et al. (2005) ont étudié 19 compositions différentes permettant de confirmer les remarques d'autres auteurs. Le taux de combustion augmente avec la diminution de la taille des particules ; ceci est confirmé par la comparaison entre un mélange type contenant des particules conventionnelles de taille micrométrique et cette même composition en remplaçant les particules initiales par des particules dont le diamètre est plus important. La composition cumulant deux tailles de particules montrent une augmentation du taux de combustion.

Wang et al. (2006) exposent le premier modèle tridimensionnel permettant de simuler la combustion des particules d'aluminium en surface d'un propergol. Cela permet d'examiner l'évolution temporelle des particules d'aluminium au voisinage de la surface du propergol. Ce modèle permet d'évaluer le temps de chauffage des particules et la hauteur au-dessus de la surface de la composition énergétique lors de l'allumage. Un suivi temporel et spatial de la température de la particule peut aussi être effectué. Wang et al. montrent que plus le diamètre diminue plus le temps de chauffage est court, donc plus la distance parcourue avant allumage est faible et donc plus la particule brûle proche de la surface. Ce qui a pour effet d'augmenter la température lorsque l'on diminue la taille des particules.

Yagodnikov et al. (2006) étudient dans leurs travaux de modélisation l'enrobage par un fluoropolymère des particules d'aluminium présentes dans les propergols. Cet enrobage a pour effet de réduire le temps de chauffage des particules. L'utilisation de ce type de particules présagerait donc l'amélioration des performances des propergols solides.

Galfetti et al. (2007) présentent des travaux expérimentaux sur l'utilisation de particules de taille nanométrique en remplacement des particules de taille micrométrique. Ils observent que la combustion des particules nanométriques est plus réactive et se fait plus proche de la surface du propergol, ce qui implique une augmentation du taux de combustion. L'augmentation de la surface spécifique active dans le cas de l'utilisation des particules nanométriques contribue fortement à cette augmentation. Les produits de combustion sont récupérés et analysés. Il est observé que la combustion du propergol est meilleure dans le cas de l'utilisation de particules nanométriques. Mais aussi que la pression modifie beaucoup la composition chimique, la taille et la morphologie des produits de combustion. De plus l'utilisation de polypropylène glycol dans le propergol diminue fortement la quantité d'aluminium imbrûlé et augmente donc la quantité d'alumine présente dans les résidus de combustion.

### **1.2.2. Nuages de particules en conditions contrôlées**

Les travaux expérimentaux sur la combustion des nuages de particules d'aluminium sont très variés de par les différentes techniques de mise en suspension développées jusqu'à présent.

On distinguera les dispositifs expérimentaux suivant : le réacteur, l'enceinte sphérique à volume constant, le tube de combustion, le brûleur, le brûleur avec particules chargées.

#### **Réacteur**

Malinin et al. (2002) proposent une méthode pour stabiliser une flamme dans un réacteur. Elle permet d'étudier l'allumage et la combustion de particules d'aluminium de tailles nanométrique et micrométrique dans l'air en fonction de la dispersion, les conditions de mélange et de la pression dans la chambre de combustion. L'efficacité de la combustion est accrue par l'augmentation de la pression dans la chambre de combustion et par la diminution de la taille des particules.

#### **Enceinte sphérique à volume constant**

Ilin et al. (2002) étudient la combustion dans l'air de particules nanométriques d'aluminium ( $<0,6 \mu\text{m}$ ) dans une enceinte sphérique de 2,235 L à pression constante. Ils comparent l'effet de l'agglutination (agglutinats de 50–250  $\mu\text{m}$ ) sur la réactivité pour des faibles pressions. Ils montrent ainsi que l'agglutination diminue la réactivité des particules nanométriques. Les résidus sont aussi analysés et révèlent que pour une faible pression la quantité de nitrures est plus faible pour les agglutinats que pour les particules isolées. Cependant c'est le contraire qui est observé pour des hautes pressions, la quantité de nitrures étant plus grande dans le cas des particules agglutinées.

Également dans une enceinte sphérique à volume constant, Eapen et al. (2004) étudient non seulement les particules qui sont principalement sphériques mais aussi les particules sous forme de paillettes plus ou moins planes. Les poudres sont caractérisées par la détermination de leur surface spécifique (méthode de Brunauer-Emmett-Teller), ce qui est utilisé comme élément de comparaison. Le taux de combustion et l'augmentation de pression sont plus importants pour les particules sphériques (2-5  $\mu\text{m}$ ) que pour les particules en paillettes bien que celles-ci aient une surface spécifique plus importante. Les vitesses de flamme sont plus importantes dans le cas des particules sphériques, ce qui est en accord avec les observations

## Analyse bibliographique

précédentes. Les moins bonnes performances de combustion pour les particules d'aluminium en paillette sont supposées dues à la tendance à l'agglutination lors de la mise en suspension, en comparaison avec les particules sphériques.

### **Tube de combustion**

La propagation d'une flamme au travers d'un nuage de particules métalliques dans un tube est étudiée dans des conditions de microgravité par Ballal (1983). Il montre que la vitesse de propagation d'une flamme dans un nuage de particules d'aluminium augmente avec la diminution de la taille des particules, avec l'augmentation de la concentration jusqu'à la stœchiométrie, avec l'augmentation du taux d'oxygène ( $0,11 \text{ m.s}^{-1}$  pour 21 % d' $\text{O}_2$  pour particules de  $38 \mu\text{m}$  de diamètre) et avec la diminution des pertes de chaleur par radiation des particules en combustion. Un modèle simple est élaboré afin d'évaluer l'importance des pertes de chaleur. Les résultats numériques révèlent que pour une combustion d'un nuage de particules d'aluminium de  $10 \mu\text{m}$  dans de l'air, les pertes par radiation peuvent réduire jusqu'à 25 % la vitesse de propagation.

Aslanov et al. (1993) étudient le phénomène d'oscillation de la flamme lors de la combustion d'un nuage de particules métalliques. Les oscillations sont en grande partie dues aux phénomènes acoustiques produits à l'intérieur de l'enceinte. La combustion dans un tube d'un nuage de particules d'aluminium de diamètre moyen de  $6 \mu\text{m}$  a été effectuée lors de cette étude. Les vitesses de propagation du front de flamme lors de la combustion dans de l'air ont été estimées comprises entre  $0,17$  et  $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ .

Yagodnikov et al. (1995) étudient la combustion de particules d'aluminium de diamètre de  $25 \mu\text{m}$  en suspension dans un tube carré de section  $80 \times 80 \text{ mm}$ . La vitesse de propagation diminue linéairement avec la diminution de la pression. La température maximale de la flamme enregistrée varie en fonction de la concentration en oxygène. Pour une concentration de plus 10 %, la température atteint  $2\,600 \text{ K}$  alors que pour 70 % d' $\text{O}_2$  la température augmente jusqu'à  $3\,300 \text{ K}$ .

Boichuck et al. (2002) étudient la propagation d'une flamme dans un mélange de particules de différents métaux. Lors de ces expériences, la combustion d'un nuage de particules métalliques a été effectuée. Les particules sont soit de l'aluminium seul, soit de l'aluminium

mélangé à du bore. Les vitesses de propagation de flamme pour les particules d'aluminium seules passent de 0,185 à 0,3 m.s<sup>-1</sup> pour 100 et 400 g.m<sup>-3</sup> respectivement. L'ajout de bore peut réduire ces vitesses de flamme d'un facteur 5.

Chen et Fan (2005) étudient la propagation d'une flamme au travers d'un nuage de particules d'aluminium de 6 µm de diamètre en suspension dans un tube horizontal. Une vingtaine de systèmes de dispersion a été testée afin d'obtenir la meilleure homogénéité possible. Ceci confirme la complexité de mettre en suspension des particules de faible diamètre. Les résultats de cette étude montrent que la flamme peut être accélérée par différents facteurs tels que la turbulence créée par la mise en suspension des poudres et l'effet des parois lors de la combustion. Cependant d'autres facteurs comme la masse initiale de particules, les caractéristiques morphologiques des particules et l'énergie initiale permettant l'allumage du nuage n'ont pas été étudiés lors de ces travaux.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'agglutination des particules nanométriques lors des expériences de combustion de nuage. Kalitan et Petersen (2007) caractérisent par la méthode SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) l'agglutination des particules nanométriques d'aluminium d'un diamètre moyen de 100 nm en fonction du temps pour leur système de mise en suspension. Ils montrent que la taille moyenne des particules augmente avec le temps. Ceci est dû à l'agglutination des particules. Des particules de diamètre moyen de 100 nm s'agglutinèrent jusqu'à atteindre un diamètre moyen palier de 250 nm après 25 min de suspension.

### **Brûleur**

D'autres systèmes ont été utilisés pour brûler des particules d'aluminium afin de caractériser les mécanismes de combustion de telles particules. Goroshin et al. (1996) utilisent un brûleur type Bunsen. Les particules utilisées ont un diamètre moyen de 5,4 µm. Ils ont montré que pour des concentrations élevées, le taux de combustion n'est pas influencé par une évolution de cette quantité. Par ailleurs, contrairement aux faibles concentrations qui sont soumises à la forte influence de la présence d'oxygène, les fortes concentrations ne sont pas sensibles aux variations de la concentration en oxygène. Les vitesses de propagation de flamme varient de 0,13 m.s<sup>-1</sup> à 0,32 m.s<sup>-1</sup> pour une augmentation de 11 % à 30 % en oxygène. Le gaz neutre complétant le mélange a une grande influence sur les vitesses de combustion qui varient de 0,2 m.s<sup>-1</sup> à 0,65 m.s<sup>-1</sup> en remplaçant l'argon par de l'hélium.

## Analyse bibliographique

Risha et al. (2005) utilisent le même procédé pour estimer les vitesses de propagation de flamme pour des particules de tailles micrométrique et nanométrique. La concentration varie de 263 à 448 g.m<sup>-3</sup> ( $0,81 \leq \phi \leq 1,62$ ) et les particules nanométriques sont mélangées jusqu'à 30 % aux particules micrométriques de 5-8 μm. Les vitesses de propagation sont indépendantes de la concentration de particules due en partie à la faible variation de la température maximale de combustion. Les vitesses dépendent cependant beaucoup de la fraction massique d'O<sub>2</sub> dans le gaz oxydant, elles varient de 0,13 m.s<sup>-1</sup> pour 11 % d'O<sub>2</sub> à 0,32 m.s<sup>-1</sup> pour 30 % d'O<sub>2</sub>, en passant par 0,22 m.s<sup>-1</sup> pour 21 % d'O<sub>2</sub> à la stœchiométrie. La vitesse de propagation d'une flamme lors d'une combustion de particules micrométriques à la pression atmosphérique pour une richesse de 1,2 est de 0,12 m.s<sup>-1</sup>. Cette vitesse est triplée lors de l'ajout de 30 % de particules nanométriques. L'ajout de 6 % volumique d'hydrogène dans le gaz oxydant augmente de 177 % la vitesse de flamme. Cet effet est dû à la conductivité thermique de l'hydrogène sept fois supérieure à celle de l'air.

Un autre type de système est élaboré par Sun et al. (2006) ; il consiste à mettre en suspension par un effet aérodynamique un amas de poudre disposé dans le fond d'un tube. La combustion de ce nuage permet d'étudier la structure de la flamme lors de sa propagation. Les particules composant le nuage ont une taille moyenne de 6 μm. La structure de la propagation d'une flamme de ce type se compose d'une zone de chauffage de 3 mm puis d'une zone de combustion en phase gazeuse de 5-7 mm.

Egorov et Pavlov (2006) étudient l'effet de la turbulence initiale sur l'allumage, la combustion et la stabilisation de la flamme. La turbulence a un effet positif sur l'allumage du mélange mais aussi sur la température de combustion qui augmente avec l'augmentation de la turbulence. Cependant l'augmentation de la turbulence peut avoir un effet positif ou négatif sur la stabilité de la combustion.

Huang et al. (2007) continuent d'étudier les particules nanométriques d'aluminium mélangées aux particules micrométriques d'aluminium. Ils orientent leur étude expérimentale non seulement sur les vitesses de flamme mais aussi sur la température maximale de flamme en phase gazeuse. Le mélange de deux tailles de particules crée deux types de flamme. Soit la flamme créée par les particules nanométriques se superpose à la flamme créée par les particules micrométriques, ce qui crée une flamme unique, avec une zone de chauffage, une

zone de combustion et une zone de refroidissement des produits de combustion ; Soit les deux flammes sont distantes l'une de l'autre et dans ce cas il existe une première zone de chauffage, la zone de combustion des nanoparticules et ensuite la seconde zone de chauffage, la zone de combustion des microparticules et enfin la zone de refroidissement des produits de combustion. Ils compilent les données expérimentales et numériques présentes dans la littérature relatant la température d'allumage et le temps de combustion en fonction de la taille des particules. L'analyse globale montre que la température d'allumage est de 1 000 K pour les particules de 50 nm de diamètre ; elle augmente jusqu'à 2 200 K pour les particules de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre ; pour des particules plus grandes, la température d'allumage n'évolue plus et se stabilise à 2 200 K. Pour les temps de combustion, trois tendances de la loi en  $D^n$  sont proposées suivant la classe de taille de particules. Les trois classes de diamètre de particule s'articulent autour de la valeur de 10  $\mu\text{m}$  ; pour des diamètres inférieurs, la loi prend une valeur de  $n=0,3$  alors que pour des diamètres supérieurs où  $n=1,8$ . Il existe suivant leur analyse une zone de transition pour des diamètres compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  où  $n=1$ . Ils expliquent ces tendances en disant que, pour les grosses particules, la combustion est contrôlée par la diffusion alors qu'elle est contrôlée par la cinétique pour les plus petites et que l'état intermédiaire serait une combinaison des deux. Un modèle est proposé pour suivre l'effet du mélange de particules nanométriques et micrométriques. Le mélange de particules nanométriques et de particules micrométriques modifie les températures et les vitesses de flamme. L'ajout de particules nanométriques diminue la distance séparant les gaz frais (zone à température ambiante) de la zone la plus chaude de la flamme. La vitesse de flamme augmente avec la richesse mais aussi avec l'augmentation de la fraction massique de particules nanométriques. A partir des résultats, ils évaluent la relation entre la vitesse de flamme et la taille des particules comme une fonction de  $d^n$  où  $n=-0,59$  pour les particules dont le diamètre est inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et où  $n=-0,98$  pour des particules dont le diamètre est supérieur. La vitesse limite atteinte de 5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  correspond à la vitesse maximale calculée en limite moléculaire pour une flamme de ce type.

### **Brûleur avec particules chargées**

Shoshin et Dreizin (2002) ont élaboré un nouveau procédé de mise en suspension des particules métalliques. Il permet sous l'effet d'un champ électrique continu de charger les particules. Ainsi sous l'effet de forces électrostatiques, elles se placent en suspension à l'intérieur du champ. Par l'effet d'un gaz vecteur oxydant ou non, elles sont expulsées par un orifice permettant la formation d'un jet de particules. La concentration maximale de poudre

## Analyse bibliographique

pouvant être mise en suspension représente  $20 \text{ kg.m}^{-3}$  et la taille des particules pouvant être mise en suspension est comprise entre  $1 \mu\text{m}$  et  $1\text{mm}$ . Les expériences effectuées donnent, pour les concentrations de  $2,2 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $3,5 \text{ kg.m}^{-3}$  pour des particules de diamètre  $10\text{-}14 \mu\text{m}$  et  $17\text{-}30 \mu\text{m}$ , des vitesses de propagation de  $0,3 \text{ m.s}^{-1}$  et  $0,15 \text{ m.s}^{-1}$  respectivement. Ils estiment d'autre part la température de flamme à  $2\ 800 \pm 200 \text{ K}$ .

Shoshin et Dreizin (2003) essayent deux autres types de particules de diamètre moyen  $15$  et  $30 \mu\text{m}$ . Ils montrent que la combustion des particules d'aluminium est caractérisée par une loi en  $D^1$ . Cependant les temps de combustion d'une particule semblent plus longs lors de la combustion du nuage que lors de la combustion isolée.

Shoshin et Dreizin (2004) étudient l'effet de la concentration d'aluminium dans la flamme pour des richesses comprises entre  $1,2$  et  $4$ . La vitesse de flamme est peu modifiée pour des richesses comprises entre  $1,2$  et  $2$  mais diminue de  $25 \%$  pour une richesse  $4$ . Des alliages entre l'aluminium et différents métaux tels que le magnésium, le titane, le zirconium, le lithium, l'hydrure de magnésium et le carbone ont été effectués et étudiés en combustion. Il apparaît que, quelque soit l'alliage, les performances en terme de vitesse de flamme sont meilleures à hauteur de  $200 \%$  que dans le cas d'une combustion d'aluminium pur. Il a été étudié, dans un alliage Al-Mg, l'effet de l'augmentation de la concentration en magnésium et ce, jusqu'à  $30 \%$  de Mg. Les résultats montrent une augmentation de la vitesse de flamme jusqu'à  $30 \%$  permettant un gain de vitesse de  $300 \%$ .

Shoshin et Dreizin (2006) étudient un alliage composé d'aluminium et de titane en faisant varier la concentration en titane jusqu'à  $25 \%$ . Les résultats présentent une valeur constante supérieure de deux fois à la vitesse de flamme de l'aluminium pur et ce, pour toutes les concentrations étudiées.

Rai et al. (2006) proposent une explication au mécanisme d'oxydation des particules nanométriques. L'oxydation de l'aluminium se fait selon deux régimes. Pour des températures inférieures à la température de fusion de l'aluminium, une lente oxydation apparaît due à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Puis pour des températures supérieures à la température de fusion, une oxydation rapide a lieu avec la diffusion simultanée de l'aluminium et de l'oxygène favorisée par la rupture ou l'amincissement de la couche d'oxyde.

La compréhension des mécanismes de combustion ne peut pas se faire seulement avec la détermination des taux de combustion particuliers ou des vitesses de propagation de flamme. D'autres données telles que la caractérisation des produits de combustion et l'estimation de la température dans la flamme sont nécessaires. Pour cela une analyse bibliographique complémentaire sur les résidus de combustion, les températures de flamme et sur la modélisation sera effectuée.

### 1.3. Résidus de combustion

Certains auteurs comme Kwon et al. (2003) évoquent la présence de AlN dans les résidus de combustion de particules nanométriques. Ils expliquent cela par le fait qu'à de faibles températures  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O$  et AlN sont créés alors qu'à hautes températures seule  $Al_2O_3$  l'est ; ainsi lorsque la température de combustion est faible, l'AlN peut être créé en phase gazeuse, à partir du moment où l'oxygène est entièrement consommé.

Karasev et al. (2006) étudient la formation des produits de combustion lors de la combustion d'un mélange pyrotechnique constitué de perchlorate d'ammonium et d'un liant (HTPB ou composition organique) et de particules d'aluminium de diamètre variant de 4-350  $\mu m$ . La formation des particules nanométriques d'alumine lors de la combustion se fait à une distance égale au rayon de la goutte et les particules nanométriques produites ont une taille variant de 5-150 nm. Ensuite lorsque la concentration de ces particules nanométriques d'alumine est importante, celles-ci s'agglutinent et forment des agglutinats de taille importante, de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

Glotov et al. (2007) détaillent la taille et la forme des produits de combustion d'un mélange énergétique. Ils montrent que, plus la taille de la goutte est petite, plus les produits de combustion seront en quantité importante et plus leurs tailles seront petites. Cela favorise l'agglutination des particules produites, puisque présentes en plus grand nombre, et donc la formation de particules plus grosses et donc en moins grand nombre. Un parallèle peut être fait entre les produits de combustion analysés pour des mélanges énergétiques contenant des particules de grande taille et des particules nanométriques. Les tailles des résidus de

## Analyse bibliographique

combustion sont semblables. Cependant la géométrie et la taille des résidus de combustion sont très variées en fonctions des conditions initiales.

### 1.4. Températures de flamme

Arnold et al. (1969) proposent une méthode afin de déterminer le spectre d'émission résultant des transitions électroniques des molécules diatomiques ou des atomes. Le programme produit un spectre résultant du calcul des contributions des lignes spectrales rotationnelles et atomiques.

Partridge et al. (1983) utilisent la méthode citée précédemment pour mettre au point une méthode permettant d'étudier de façon théorique la bande spectrale correspondant au système AIO. Les forces de bande du système AIO sont prises en compte au même titre que les temps de vie radiatifs des faibles niveaux vibrationnels. Les temps de vie radiatifs augmentent régulièrement et très faiblement avec l'augmentation du nombre quantique vibrationnel.

Dors et al. (1998) déterminent la température à partir de la spectroscopie d'émission lors de l'ablation par radiation laser à 266 nm. Le spectre obtenu pour les raies d'AIO sur la gamme de longueur d'onde 430-540 nm est ajusté par la simulation afin de déterminer les températures de la phase gazeuse. Les températures obtenues sont de 3432 K et de 3329 K en prenant en compte deux hypothèses différentes.

Bucher et al. (2000) étudient la structure de la flamme de particules d'aluminium de 200  $\mu\text{m}$  dans différents environnements gazeux à pression atmosphérique. Ils focalisent leur étude sur les profils de température et de concentration des espèces AIO (technique Planar Light Induced Fluorescence) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (technique Electron Probe Micro Analysis) en fonction de la distance depuis la surface de la goutte. L'analyse des mesures révèle que les pics de concentration de l'AIO et de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont distincts et que la température globale varie de 2280 à 3250 K.

Sarou-Kanian et al. (2005) calculent la température de combustion de particules d'aluminium de taille millimétrique en suspension aérodynamique dans le  $\text{CO}_2$ . La température de

combustion est obtenue par l'utilisation de pyromètres optiques. Elle est estimée à 2600 K pour un mélange  $H_2O/CO_2$  et à 2450 K pour un mélange  $H_2O/CO_2/N_2$ .

Glumac et al. (2005) étudient la combustion de particules de 10  $\mu m$  de diamètre à l'intérieur d'un tube à choc. La combustion se fait à haute pression dans un mélange  $CO_2/Ar$  et  $CO_2/N_2$ . Les températures sont obtenues en utilisant la spectroscopie d'absorption et d'émission de AIO et la pyrométrie trois couleurs. Le spectre d'AIO est ajusté avec une distribution de Boltzmann et donne une température comprise entre 3 000 et 3 200 K dans les états excités et fondamentaux. La température calculée par pyrométrie donne une valeur comprise entre 3 000 et 3 100 K. Les températures trouvées par les deux méthodes sont inférieures à la température adiabatique de flamme et à la température de vaporisation de l'alumine mais sont très proches de la valeur de la température de vaporisation de l'aluminium à des pressions élevées. Ces résultats sont en accord avec la structure de flamme qui se situe à proximité ou à la surface de la particule.

Bazyn et al. (2006) présentent l'étude expérimentale de la combustion de particules nanométriques (80 nm) dans un tube à choc. Ces expériences sont effectuées à haute pression (4-32 bar) et haute température (1 200-2 100 K) dans des mélanges pouvant contenir de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'azote. L'émission lumineuse est enregistrée afin de déterminer la température du mélange par spectrométrie et par pyrométrie. Les temps de chauffage diminuent de 1,6 à 4 fois quand la pression augmente de 8 à 32 bar. Les temps de combustion pour les particules nanométriques varient de façon importante suivant les conditions d'expérience : ils couvrent la gamme 100-450  $\mu s$ . Ils diminuent en fonction de l'augmentation de la température initiale et en fonction de l'augmentation de la fraction d'oxygène. Il en est de même pour la température de flamme qui varie beaucoup selon les conditions d'expérience. Elle atteint un maximum de 3 500 K pour les conditions de combustion suivantes : une température initiale élevée de 2 000 K, une pression importante de 32 bars et une fraction massique de 50 % d'oxygène. Les températures de flamme augmentent avec l'augmentation de la température initiale du mélange et avec l'augmentation de la fraction d'oxygène.

Goroshin et al. (2007) étudient dans un brûleur type Bunsen la combustion de particules d'aluminium (5,6  $\mu m$ ) brûlant dans l'air ou dans un mélange  $O_2/Ar/He$  (richesse de 1,6). Les températures des phases gazeuses et condensées de la flamme sont étudiées respectivement à

## Analyse bibliographique

l'aide de la simulation des raies d'AlO comparée avec le spectre émis par la flamme et à l'aide de l'ajustement de la loi de Planck sur le spectre continu. Les températures obtenues sont semblables pour la phase gazeuse et pour la phase condensée, situées aux alentours de 3250 K dans l'air et de 3350 K dans le mélange O<sub>2</sub>/Ar/He.

Bazyn et al. (2007) présentent un travail expérimental mettant en évidence la transition entre la combustion contrôlée par la diffusion et la combustion contrôlée par la cinétique hétérogène. Ils estiment que cette limite apparaît pour des particules d'aluminium de 10 μm de diamètre pour une pression de 8,5 bars. La température mesurée lors de la combustion de particules dans l'oxygène par spectroscopie de l'AlO et par pyrométrie s'approche de la température de vaporisation de l'aluminium lorsque la taille de la particule atteint 10 μm. La réduction de la taille de la particule indique que les réactions d'oxydation de l'aluminium en phase gazeuse ont tendance à diminuer avec la taille des particules puisque la température diminue et donc que moins d'aluminium est vaporisé. Les réactions apparaissent donc à proximité ou en surface de la particule plutôt que loin de la surface en phase gazeuse. Les observations sont similaires pour la combustion dans le CO<sub>2</sub> mais pour une taille de particules de 40 μm de diamètre. Les temps de combustion des particules de taille 10 μm et 2,8 μm indiquent qu'ils suivent une loi en  $D^n$  où  $n=1$ . Les temps de combustion dépendent aussi de la pression : ils diminuent de 3 fois pour une augmentation de la pression de 4 fois.

Les observations et les données recueillies lors des différents travaux constituent une quantité importante d'informations nécessaires à une modélisation reproduisant fidèlement les mécanismes de combustion. Bien évidemment les modèles analytiques ne peuvent être que simplifiés à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu. Seule une modélisation numérique peut permettre d'appréhender le processus global.

### 1.5. Modélisation

Swihart et Catoire (2000) sont les seuls à proposer les propriétés thermochimiques des espèces aluminées pour la modélisation de la combustion de telles espèces en phase vapeur. La validité des méthodes employées par Swihart et Catoire (2000) a été vérifiée sur un grand nombre d'espèces par Petersson et al. (1998). Les enthalpies de formation à 298,15 K sont

calculées et comparées aux données expérimentales de la littérature pour un grand nombre d'espèces contenant de l'aluminium. Les résultats obtenus révèlent un bon accord avec les données expérimentales de la littérature.

Orlandi (2002) a étudié la structure de la flamme autour d'une particule en combustion à la surface du propergol solide. Il a utilisé une approche numérique 2D de la combustion pour déterminer la localisation de la flamme de diffusion autour de la particule dans une ambiance propergol et air. Les résultats mis en évidence lors de ce travail sont : le temps de combustion est proportionnel au carré du diamètre de la goutte ; lorsque la pression augmente, le temps de combustion diminue et l'épaisseur de la zone de flamme augmente ; le gaz oxydant influençant principalement le temps de combustion est l'oxygène suivi par la vapeur d'eau et par le dioxyde de carbone.

Catoire et al. (2003) proposent un mécanisme cinétique contenant Al/H/C/O pour évaluer l'effet de la pression de vapeur de l'aluminium liquide sur la réactivité de  $H_2/O_2/CO_2$ . Cela est appliqué à la propulsion d'un projectile en aluminium. Il est montré lors de cette étude que la pression de vapeur de l'aluminium liquide entre 1 000-1 300 K et entre 30-200 bars, même en faible quantité, peut réduire jusqu'à trois fois les temps de réaction des molécules citées précédemment.

Huang et al. (2005) utilisent les données obtenues par Swihart et Catoire (2000) sur les espèces aluminées pour modéliser la combustion dans un environnement contenant du carbone de l'oxygène et de l'hydrogène. Un modèle utilisant ce sous-mécanisme cinétique en phase vapeur et la résolution de l'équation du bilan énergétique couplée aux flux de chaleur permet d'évaluer les différentes contributions des espèces en phase vapeur lors de la combustion de particules d'aluminium mais aussi de déterminer en limite moléculaire la valeur maximale de la vitesse de flamme. De plus les vitesses de flamme sont comparées suivant l'environnement gazeux : elles sont donc plus importantes dans le cas d'une combustion dans l'air que dans la vapeur d'eau. Par contre, l'effet inverse est constaté pour des particules micrométriques : la vitesse de flamme est légèrement supérieure dans le cas où l'environnement gazeux est de la vapeur d'eau en comparaison avec le cas de l'air.

Trunov et al. (2006) étudient le mécanisme d'oxydation de l'aluminium et développent un modèle simple pour évaluer l'allumage des particules. Le modèle décrit l'allumage d'une

## Analyse bibliographique

particule insérée dans un environnement oxygéné à température élevée, ce qui correspond à la combustion dans un tube à choc. L'allumage des particules débute lorsque la température dépasse la température de fusion de l'alumine. Le modèle analyse simultanément les processus de croissance et de changements de phase lors de l'oxydation. Les paramètres cinétiques pour la croissance de l'alumine et le changement de phase de celle-ci ont été déterminés par des analyses thermiques. Le modèle prédit que les particules de taille différente s'allument pour différentes températures ambiantes initiales dépendant de la taille de la couche d'oxyde initiale. Cependant en général, plus la taille est petite, plus la température d'allumage est faible.

Aita et al. (2006) proposent un modèle numérique expliquant les phénomènes de combustion d'une particule nanométrique d'aluminium dans de l'oxygène. Les hypothèses principales du modèle sont la taille constante de la particule et une cinétique en une étape. Le taux de diffusion de l'oxygène à travers la couche externe de la particule est choisi comme le paramètre contrôlant le taux de combustion. Une étude paramétrique a permis d'évaluer les temps caractéristiques de la combustion. Différents diamètres de la particule et taux de diffusion de l'oxygène sont étudiés. Le modèle étudié évalue que les temps de combustion suivent une loi en  $D^2$ . En utilisant ce modèle, les temps de combustion évalués pour des particules micrométriques sont inférieurs aux temps déterminés dans les études expérimentales. Cela évoque une discontinuité du mode de combustion quand la taille de la particule diminue. Les différences révélées lors de la comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux suggèrent un phénomène supplémentaire intervenant dans la combustion des particules nanométriques qui ne serait pas pris en compte dans l'élaboration de ce modèle.

### **1.6. Conclusion de l'analyse bibliographique**

Les données expérimentales et numériques mettent en évidence la multitude des mécanismes contrôlant la combustion des particules d'aluminium. Cela est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit de particules de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , ce qui est illustré par le peu de résultats sur les caractéristiques de combustion des particules nanométriques. Cette analyse bibliographique montre aussi la complexité de l'analyse et de la connaissance des caractéristiques de combustion des particules micrométriques et encore plus des particules

nanométriques. Il est notable que deux mécanismes sont en compétition lors de la combustion, la diffusion en phase gazeuse et la cinétique hétérogène. Cependant l'inconsistance des résultats expérimentaux dans le domaine nanométrique ne permet pas de déterminer la domination de tel ou tel processus. Si pour la combustion des particules isolées, le temps de combustion est la principale donnée expérimentale, ce n'est pas le cas pour les nuages de particules nanométriques. Dans ce cas, la vitesse de propagation de flamme est généralement évaluée. Une des tâches principales de la modélisation est donc d'estimer indirectement le temps de combustion d'une particule nanométrique à partir de la vitesse de propagation de flamme. Cette analyse bibliographique permet de ne pas omettre les paramètres indispensables qui seront obtenus expérimentalement lors de ce travail afin de les utiliser dans le modèle comme données d'entrée.



## 2. Techniques expérimentales

### 2.1. Dispositif expérimental

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps de combustion de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . L'étude de ce type de particules est délicate d'un point de vue expérimental du fait des contraintes spatio-temporelles (faible diamètre et temps de combustion très court) mais aussi au vu des nombreuses causes d'agglutination entre les particules nanométriques, dépendant majoritairement de leur fabrication, stockage, transport, mode de suspension. Un dispositif de lévitation électrodynamique a été développé au laboratoire (Marion (1996), Legrand (2000)) permettant de mesurer les temps de combustion d'une particule isolée. Cependant, d'un point de vue technique, la gamme des diamètres étudiés est limitée entre 30 et 150  $\mu\text{m}$ . Ce dispositif permet de piéger une particule chargée dans un champ électrostatique en compensant l'effet de la gravité. Une particule de taille nanométrique est peu soumise à cette force compte-tenu de sa faible masse, ce qui rend impossible l'équilibre des forces qui s'exercent sur celle-ci. La conception d'un nouvel appareillage a donc été lancée pour permettre l'étude de particules dont la granulométrie varie entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.1. Essais préliminaires

Aucun dispositif expérimental existant ne permet d'observer la combustion d'une particule unique (inférieur à 10  $\mu\text{m}$ ). La combinaison d'un temps de combustion très faible et d'une taille de particule très petite est contraignant par de nombreux aspects technologiques. Le choix s'est donc porté sur l'étude de la combustion d'un nuage de particules nanométriques. Plusieurs techniques ont été développées et sont décrites dans la littérature pour l'étude de la combustion de nuages de particules micrométriques : la bombe sphérique, le tube de combustion, le brûleur de type Bunsen (voir chapitre 1 : Analyse bibliographique). Les principales conditions imposées pour l'élaboration du dispositif sont d'utiliser la masse minimale de particules en suspension pour chaque combustion et de pouvoir suivre la propagation du front de flamme. Le choix s'est porté dans un premier temps sur le tube de Hartmann car il offre le meilleur compromis pour ces deux conditions. Ce dispositif est

présent sur le site de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Bourges (ENSIB), et a été utilisé pour effectuer des tests préliminaires. Les expériences ont montré que l'obtention d'une combustion nécessite quelques grammes de poudre. Cette quantité était trop importante vis-à-vis de la masse totale de poudre disponible pour chaque échantillon. De plus, la combustion était turbulente et la propagation de la flamme n'était pas homogène. La conception d'un tube de Hartmann « modifié » a donc été décidée.

Le dispositif expérimental conçu au laboratoire et permettant d'étudier la combustion du nuage de nanoparticules a connu de nombreuses évolutions au cours des différents essais qui ont été réalisés durant cette thèse. Parallèlement à la conception du tube, le système électronique de contrôle de l'injection d'air pour la mise en suspension du nuage et de l'étincelle initiatrice de la combustion a été développé. La génération d'un nuage de particules nanométriques à l'intérieur d'un tube en quartz sous la simple action de la gravité représente les premiers essais réalisés avec le tube de combustion. Les particules sont introduites dans le tube par la section supérieure. L'inflammation des particules s'est effectuée au moyen d'un fil chauffé par effet Joule. La Figure 2.1 présente une visualisation de l'inflammation de particules obtenue dans une telle configuration. On distingue une zone en combustion constituée de gros agglomérats et de particules plus fines. Il est possible de distinguer des objets de taille inférieure sur la même image. Les objets visualisés représentent au minimum un pixel, étant donné que la résolution de la caméra rapide est de 5  $\mu\text{m}$  par pixel, leur taille est estimée à quelques micromètres.

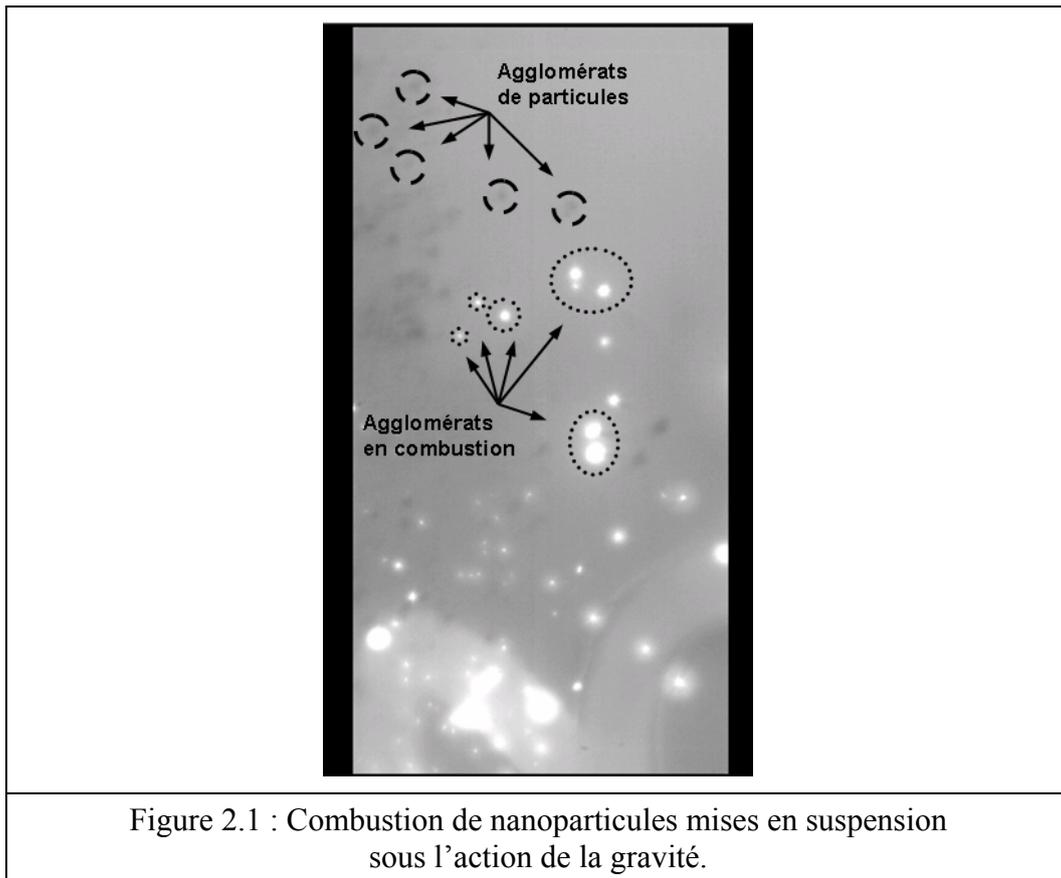


Figure 2.1 : Combustion de nanoparticules mises en suspension sous l'action de la gravité.

La combustion étant possible sans contact direct entre les particules et le fil chauffant, la suite logique de ces essais est de mettre dans un premier temps les particules en suspension puis de les enflammer. Le premier protocole suit donc cette démarche, introduire des particules dans un tube de quartz maintenu entre deux disques d'aluminium, l'un est plein tandis que l'autre est percé du diamètre du tube. La mise en suspension a été faite initialement grâce à l'utilisation d'un agitateur mécanique de fréquence de vibration modulable. Les particules introduites précédemment dans le tube devaient sous l'action de l'agitation mécanique se mettre en suspension. Nos premières expériences ont montré l'inefficacité du système ; en effet les nanoparticules introduites s'agglutinent très rapidement, avec des tailles d'agglutinats couvrant la gamme du micromètre au millimètre. Les temps de sédimentation résultant de tels agglutinats sont alors beaucoup trop courts pour pouvoir obtenir une suspension convenable.

Le protocole a ensuite été repensé afin de créer un nuage de particules par « lit fluidisé ». Pour construire ce dispositif, une arrivée continue d'air est raccordée à un tube de 14 mm de diamètre et de 150 mm de longueur. Deux disques de type fritté « *poral* » en acier inoxydable placés de part et d'autre du tube permettent de garder les particules à l'intérieur du tube lors de la traversée du gaz. La taille des pores de ces disques est de l'ordre de 100 nm.

## Techniques expérimentales

Des essais sans combustion ont été réalisés avec des particules micrométriques (de diamètre moyen 40  $\mu\text{m}$ ) et des particules nanométriques (Alu nano D). La mise en suspension des particules micrométriques ne pose *a priori* pas de problème. On observe sur la Figure 2.2 un nuage relativement homogène, les particules étant entraînées par le flux d'air. L'utilisation des nanoparticules est beaucoup plus problématique. Les Figures 2.3a et 2.3b mettent en évidence la formation d'agglutinats dont les dimensions tendent à s'accroître avec le temps. La Figure 2.3a présente une configuration quelques secondes après le déclenchement de l'arrivée d'air alors que la Figure 2.3b se rapporte à un état d'agglutination au bout de 30 s. Le constat résultant de cette expérience est que la taille des agglutinats atteint le demi-millimètre. Les plus gros d'entre eux ne pouvant plus être portés par l'écoulement d'air, ils retombent au fond du tube et forment alors de petites « billes » de quelques millimètres de diamètre. L'agglutination des nanoparticules est préoccupante pour la suite de l'étude. Pour y remédier, le jet d'air continu a été remplacé par un jet d'air ponctuel mis sous pression et contrôlé dans un réservoir.

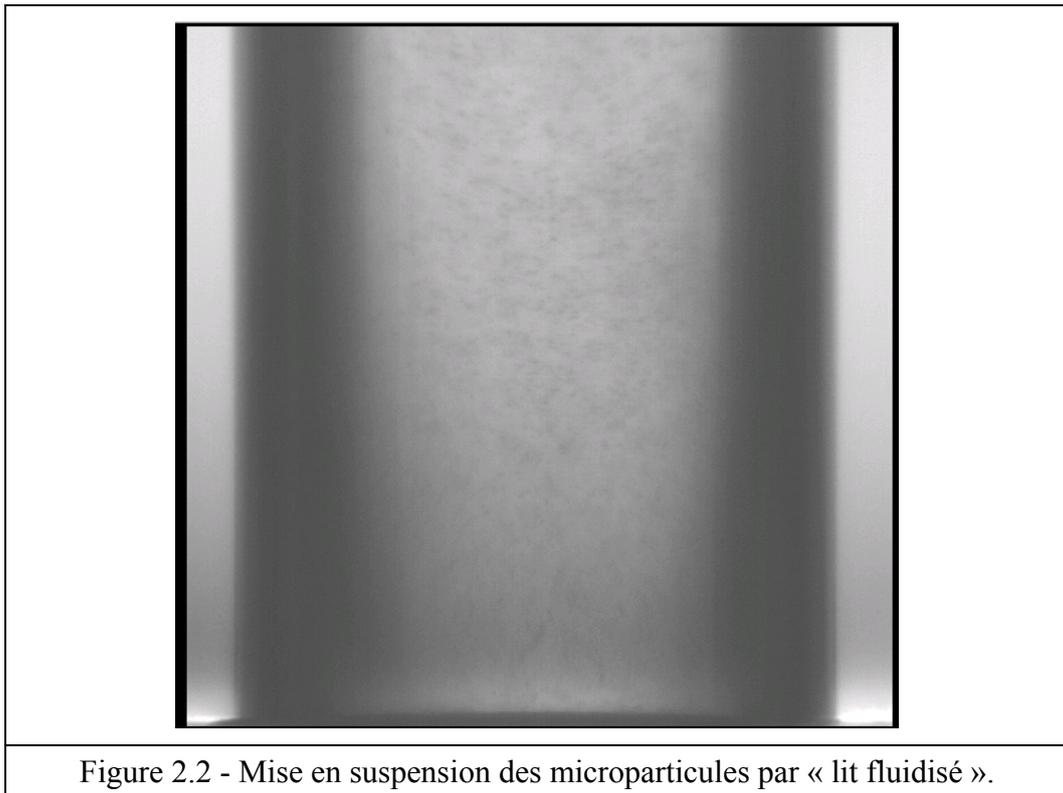
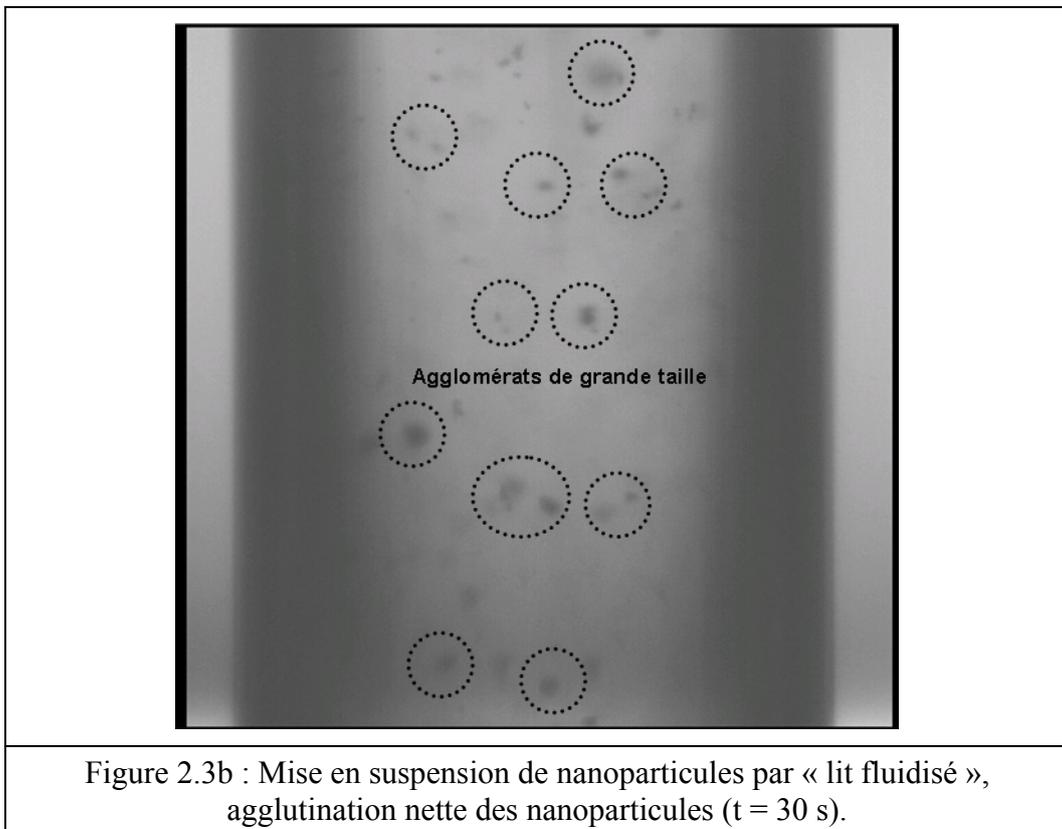
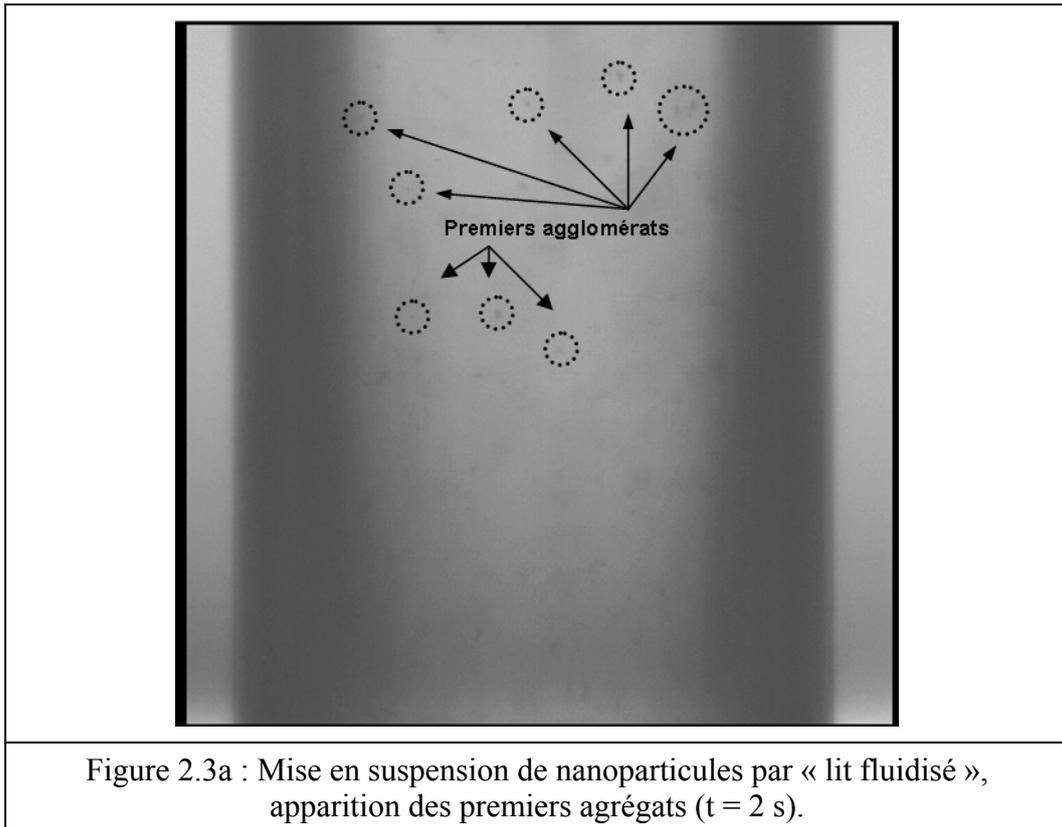
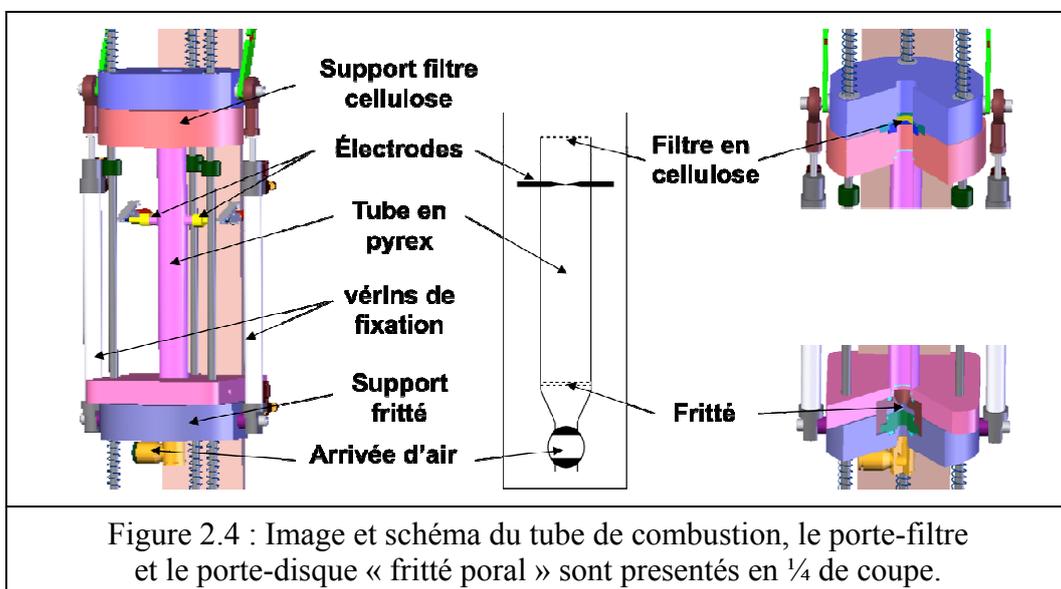


Figure 2.2 - Mise en suspension des microparticules par « lit fluidisé ».



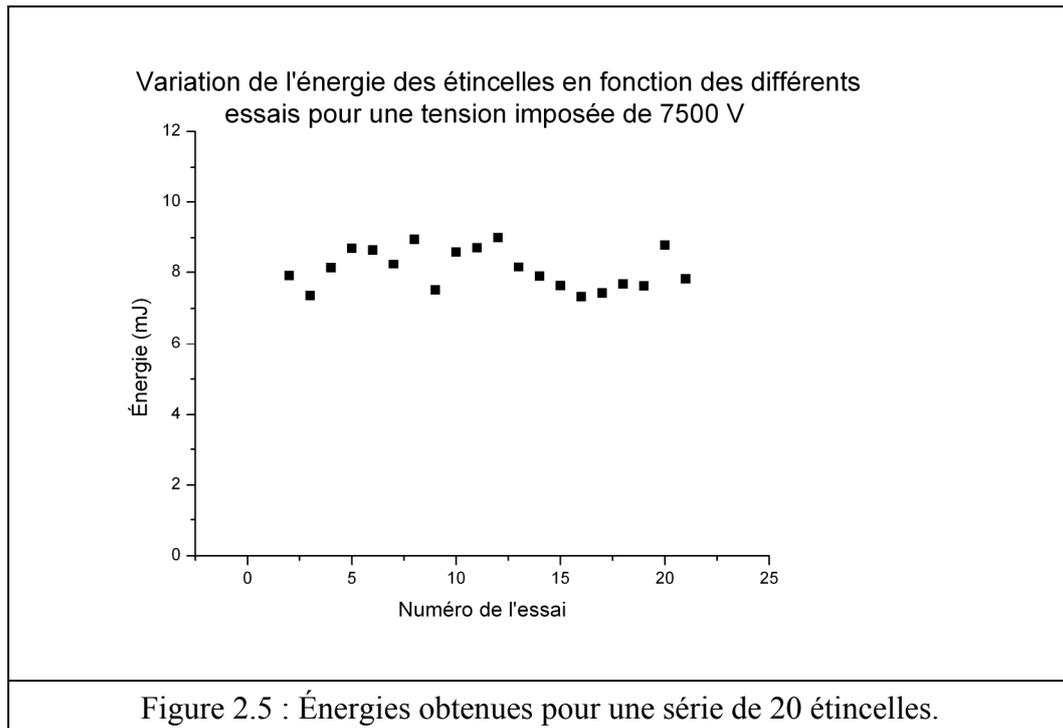
### 2.1.2. Dispositif définitif

Le tube de combustion conçu au laboratoire a été utilisé dans sa configuration finale après avoir subi les nombreuses modifications citées précédemment qui ne sont pas exhaustives. Les ultimes modifications ont été effectuées sur le tube, à savoir que l'emplacement du dépôt des poudres sur le disque « *poral* » a été modifié de façon à ce que la poudre soit déposée premièrement dans un cylindre puis dans une seconde approche dans un cône. Une disposition uniforme des particules sur le disque « *poral* » avant la mise en suspension est ainsi obtenue et permet une suspension plus homogène des particules. La Figure 2.4 montre le dispositif tel qu'il est utilisé pour les expériences effectuées lors de cette étude. Il est constitué d'un tube de *Pyrex* en position verticale dont la base est fermée par un disque « *poral* » en acier inoxydable et la partie supérieure est obstruée par un filtre en papier de cellulose prédécoupé. Les dimensions du tube sont de 14 mm de diamètre intérieur et de 180 mm de longueur. Les proportions stœchiométriques pour une réaction de combustion de l'aluminium avec de l'air représentent, pour un volume utile de  $27,7 \text{ cm}^3$ , une concentration de  $335 \text{ g/m}^3$ , ce qui correspond à une masse d'aluminium de 9,3 mg. Les concentrations en aluminium métallique utilisées lors des expériences couvrent la gamme variant de 200 à  $2\,000 \text{ g/m}^3$ .



Le système d'allumage présenté sur ce schéma est composé de deux électrodes positionnées aux  $7/9^{\text{ème}}$  de la hauteur du tube soit à une hauteur de 140 mm (deuxième configuration utilisée). Les premières expériences avec le précédent système d'allumage (fil chauffant) ne permettant pas d'avoir une source d'allumage ponctuelle, le choix des électrodes a été

déterminant. La quantité d'énergie dégagée par les électrodes est contrôlée grâce à deux paramètres. Le premier est la distance entre les deux électrodes, intervalle fixé de façon mécanique ; le second concerne la modulation de la tension imposée aux condensateurs. L'énergie de la seule étincelle créée peut atteindre 20 mJ, au maximum de la tension imposée (12 kV). La Figure 2.5 confirme que les étincelles ainsi obtenues pour une tension donnée sont bien maîtrisées avec une faible variation de l'énergie au cours des différents essais.



L'optimisation du système de production d'air pulsé a permis de contrôler le maximum de paramètres au cours des expériences effectuées. La surpression choisie peut atteindre 5 bars dans le réservoir. Les temps d'ouverture ont été réduits en utilisant une électrovanne de temps de réponse rapide afin de détenir un réglage fin du temps d'ouverture compris entre 10 et 120 ms, et donc un ajustement fin de la quantité d'air déplacée. Le retard imposé entre 0,2 et 3 s depuis l'instant où l'électrovanne se déclenche et l'instant où l'étincelle est initiée permet la stabilisation du nuage de particules avant l'inflammation. Le dispositif actuel ainsi obtenu est la combinaison des nombreuses observations effectuées lors des tests préliminaires. Ces améliorations ont été réalisées dans un souci de répétabilité et de maîtrise des variables du système. Les paramètres obtenus après optimisation sont, pour les poudres utilisées, une surpression variant de 1,3 à 2,3 bar, un temps d'ouverture de l'électrovanne réglé sur 12 ms

pour la mise en suspension des poudres et un retard de 1 s entre l'ouverture de l'électrovanne et la création de l'étincelle pour l'inflammation du nuage.

Le protocole final suit le mode opératoire déterminé ci-après. Les critères d'optimisation qui ont permis la détermination du protocole sont : le maximum de la masse déposée initialement doit être mise en suspension, le minimum de cette masse en suspension doit rester à l'intérieur du tube, le minimum de cette poudre doit être récupérée sur le papier en cellulose positionnée sur la partie supérieure du tube, l'homogénéité du nuage et la répétitivité des mises en suspension. La poudre pesée est positionnée dans le fond du tube sur le disque « *poral* » en acier inoxydable. L'ouverture de l'électrovanne entraîne la formation d'un nuage de particules à l'intérieur du tube. Le tube est bouché par un filtre en cellulose qui, telle une soupape, s'ouvre au passage de la flamme ascendante. Le temps de suspension des particules est fonction de leur taille ; plus la taille des particules est faible plus leur vitesse de sédimentation diminue (Tableau 2.1) et donc plus celles-ci resteront en suspension. Les vitesses de sédimentation ont été calculées selon la loi de Stokes :

$$w = \frac{(\rho_p - \rho_f) \times g \times r^2}{4,5 \times \mu}$$

Avec  $w$  la vitesse de sédimentation ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\rho_p$  et  $\rho_f$  les densités de la particule et du fluide respectivement,  $g$  la constante de gravité terrestre ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $r$  le rayon de la particule (m) et  $\mu$  la viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Rayon de la particule ( $\mu\text{m}$ )	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Vitesse de sédimentation ( $\mu\text{m/s}$ )	0,01	0,04	0,09	0,15	0,24	0,95	2,14	3,8	5,94	23,76

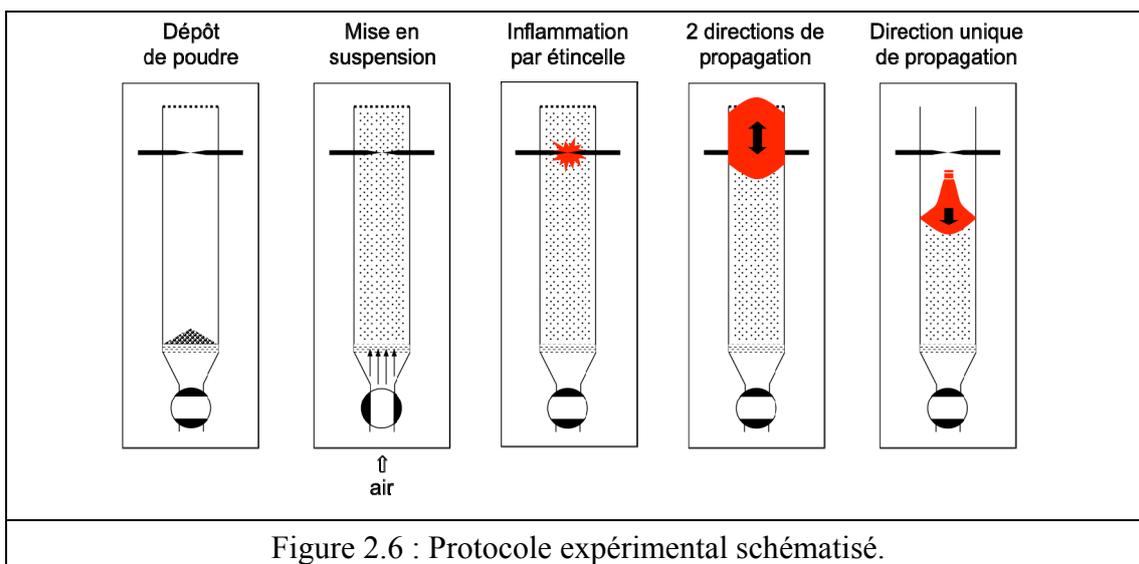
Tableau 2.1 : Vitesse de sédimentation des particules en fonction de leur taille.

La mise en suspension optimale des particules permet d'obtenir un nuage homogène et stable. Après un délai choisi en fonction des particules étudiées et donc en fonction du temps de sédimentation, une étincelle dont l'énergie est contrôlée initie l'inflammation du nuage. La flamme ainsi créée se propage dans un premier temps de façon sphérique à partir du point d'inflammation jusqu'à ce que la flamme arrive au niveau des parois. Ensuite, sous la contrainte de la géométrie du cylindre, la flamme se propage suivant l'axe du tube vers le haut et vers le bas.

Deux configurations de la position des électrodes ont été étudiées. La première correspond à des électrodes positionnées au premier tiers de la hauteur du tube, tandis que dans la seconde configuration les électrodes sont situées aux  $7/9^{\text{ème}}$  de la hauteur du tube.

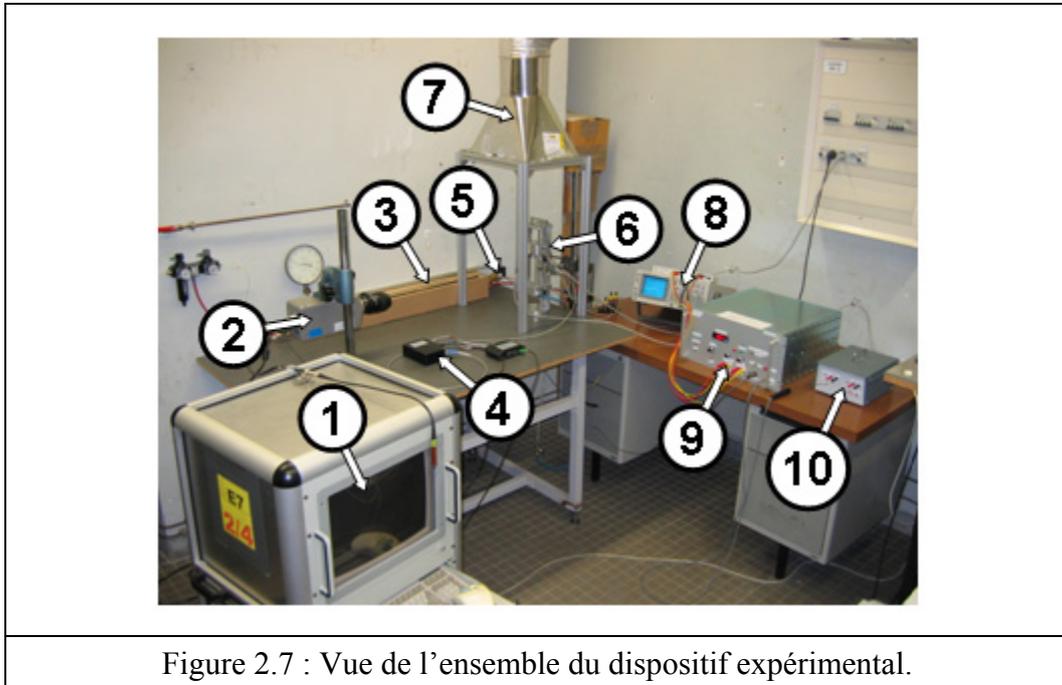
Dans la première configuration, deux réceptacles d'injection ont été testés. La poudre est déposée soit dans un cylindre, soit dans un cône posé sur le fritté. Lors de l'utilisation du cylindre la flamme se propage essentiellement vers le haut et très peu vers le bas. Les résultats générés ont montré que la vitesse de flamme n'est pas constante au cours de sa propagation dans le tube. De ce fait, le second réceptacle (cône) a été testé. Il a permis l'observation d'une propagation semblable de la flamme dans les deux sens.

Dans la seconde configuration, seul le réceptacle cône a été testé car il donnait une meilleure répartition de la poudre dans le tube. Cette configuration permet quant à elle de créer une étincelle en haut du tube. L'étincelle génère de ce fait une flamme se propageant rapidement vers le haut, ce qui permet l'ouverture rapide du filtre en cellulose situé en sortie de tube. Dans le même temps une flamme dotée d'une vitesse plus faible continue sa propagation vers le bas du tube. L'ouverture rapide du papier filtre permet une combustion en milieu semi-ouvert. Les produits de combustion peuvent ainsi s'évacuer vers l'extérieur. Cela entraîne un équilibrage instantané de la pression interne avec la pression extérieure au tube. La combustion se fait alors à pression constante. Les expériences sont donc effectuées dans l'air dans les conditions de pression isobares.



## 2.2. Diagnostics mis en œuvre

### 2.2.1. Moyens de caractérisation des vitesses de propagation et de la température



L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2.6 ; les différents appareils de mesure sont clairement identifiables. Sont représentés de gauche à droite le système d'acquisition informatique des films et des spectres d'émission pour la mesure de température<sup>1</sup>, la caméra rapide<sup>2</sup>, le réservoir de surpression<sup>3</sup>, le spectromètre et sa fibre optique<sup>4</sup>, l'électrovanne<sup>5</sup>, le système tube de combustion<sup>6</sup> sous la hotte aspirante<sup>7</sup>, l'oscilloscope<sup>8</sup>, le contrôleur<sup>9</sup> des temps d'injection des particules, du délai d'étincelle et de l'énergie de l'étincelle, et pour finir le contrôleur<sup>10</sup> des vérins de maintien du système tube de combustion.

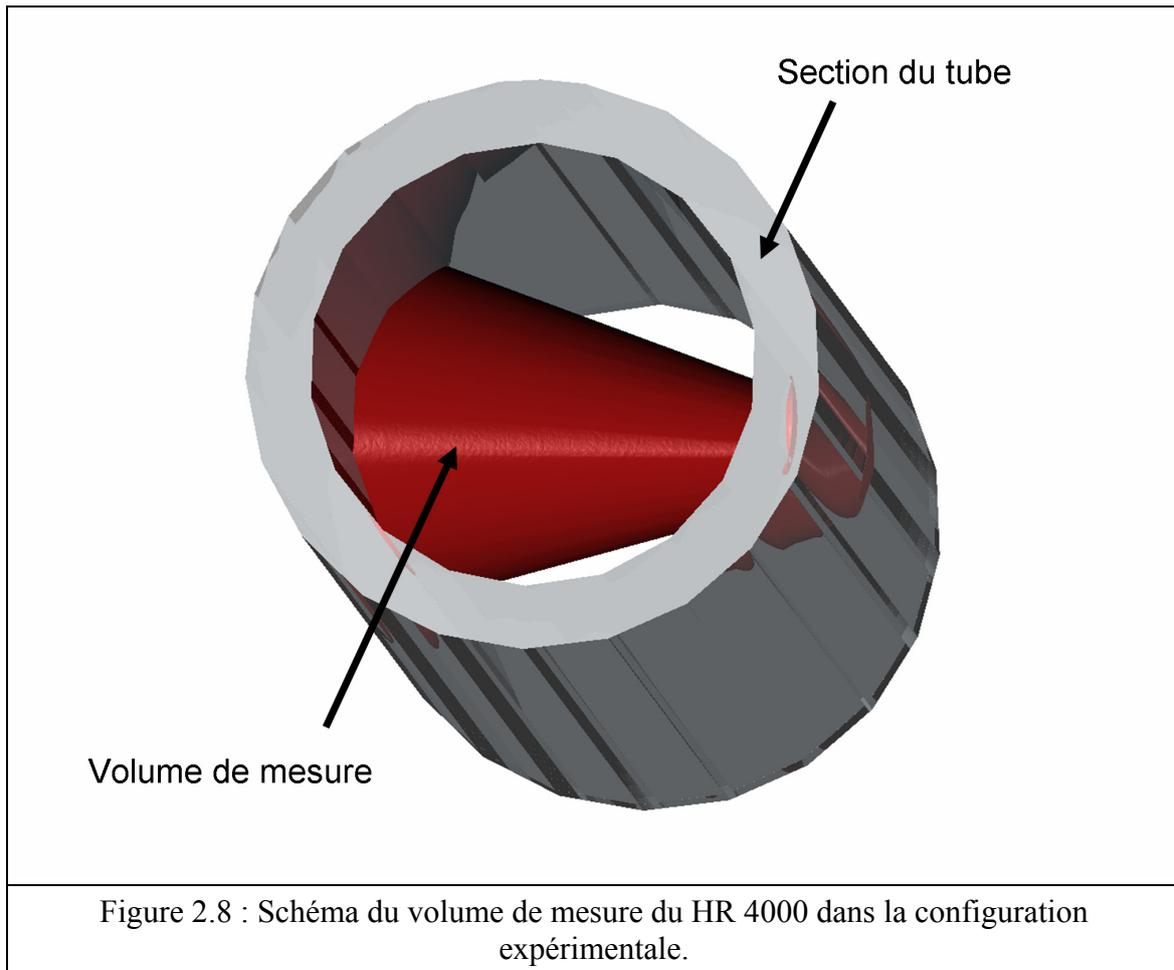
#### 2.2.1.1. Caméra Phantom V5

La visualisation de la combustion est assurée par la camera vidéo numérique rapide Phantom V5. La fréquence d'acquisition est de 3 100 images par seconde au maximum de la résolution du capteur CCD, soit  $1024 \times 256$  pixels<sup>2</sup>. L'expérience est filmée dans sa totalité et

enregistrée dans la mémoire interne de la caméra. Seule la partie du film correspondant à la combustion, depuis l'apparition de l'étincelle jusqu'à l'extinction de la flamme, est sauvegardée sur le disque dur du système d'acquisition informatique. Ce film est ensuite transformé en images TIFF pour effectuer une analyse numérique permettant la détermination de la vitesse de propagation du front de flamme.

#### **2.2.1.2. Spectromètre HR 4000**

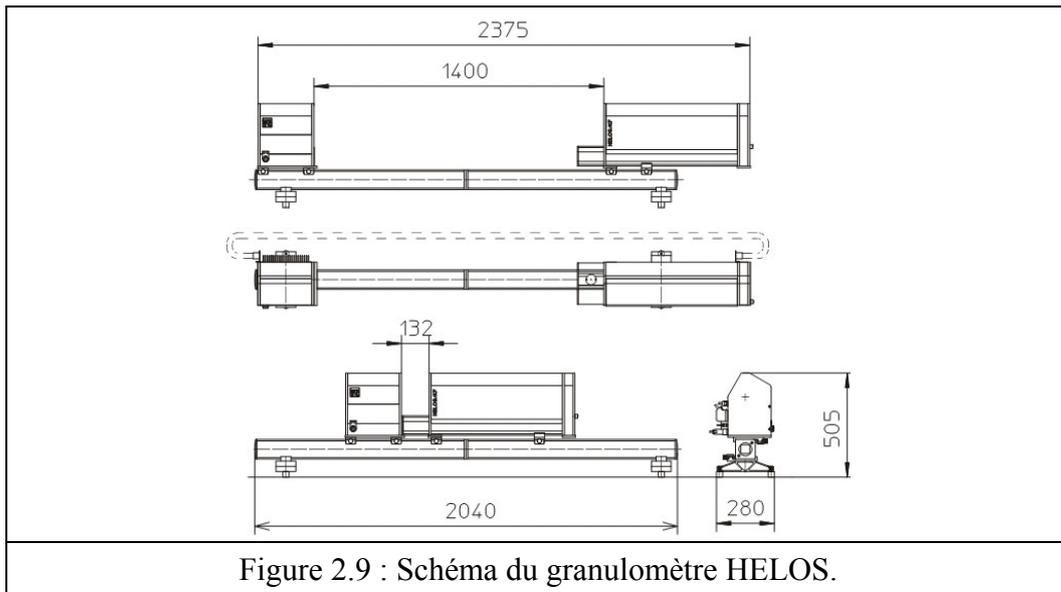
L'enregistrement du rayonnement émis lors de la combustion permettant les mesures de la température en phase gazeuse et en phase condensée est effectuée par le spectromètre compact ultra-violet – visible de type HR 4000 fabriqué par *Ocean Optics*. La gamme spectrale couverte par ce type de spectromètre est comprise entre 250 et 700 nm et sa résolution spectrale de 0,46 nm. Il est constitué d'un boîtier contenant l'instrumentation optique, d'un câble USB pour le relier à un ordinateur et d'une fibre optique de 1 mm de diamètre permettant de capturer le rayonnement lumineux émis par la flamme. Cette fibre est placée à une distance de 9 mm du centre du tube et à une hauteur de 110 mm, ce qui la situe 30 mm en-dessous des électrodes. De cette façon la fibre ne capte pas la lumière émise par l'étincelle créée pour initier l'inflammation. L'angle solide décrit par la fibre à cette position est de 0,36 sr. Le volume de mesure correspondant est estimé à 630 mm<sup>3</sup> (Figure 2.8).



Des filtres neutres ont été utilisés pour éviter la saturation du signal lumineux sur le capteur lors de la mesure. Les densités optiques des filtres neutres sont de 0,5, 1,0 et 1,5, ce qui correspond respectivement à une transmission de 33, 10 et 3 % du signal. La fréquence d'acquisition est de 250 Hz.

### 2.2.1.3. Granulomètre HELOS

Des tests de mise en suspension ont été effectués pour connaître la répartition et la concentration relative des poudres dans le tube après l'injection. L'appareil qui a été utilisé pour connaître la granulométrie relative dans le tube lors de la mise en suspension est un granulomètre de type HELOS qui a été loué à la société *Sympatec*. Il s'agit d'un banc de détection optique composé d'un émetteur et d'un récepteur (Figure 2.9).



Le récepteur est constitué d'un capteur composé de 32 détecteurs disposés circulairement. Le faisceau laser, ayant deux diamètres possibles de 13 mm ou de 2 mm, est généré par un laser hélium-néon (632,8 nm) de 5 mW. Le système utilise plusieurs lentilles de Fourier permettant d'obtenir une plus grande efficacité et une erreur minime, chaque lentille étant étudiée pour une gamme de taille de particules. La méthode de mesure réside dans l'analyse de la diffraction du faisceau laser par les particules de taille variant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 8750  $\mu\text{m}$  présentes sur le trajet optique. La distance focale entre la lentille et le point maximum de mesure est de 96 mm. Les différentes lentilles existantes sont listées ci-après avec les gammes de mesure respectives.

- \_ Lentille R1 : de 100 nm à 35  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R2 : de 250 nm à 87,5  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R3 : de 500 nm à 175  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R4 : de 500 nm à 350  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R5 : de 500 nm à 875  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R6 : de 500 nm à 1 750  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R7 : de 500 nm à 3 500  $\mu\text{m}$  ;
- \_ Lentille R8 : de 500 nm à 8 750  $\mu\text{m}$  ;

Parmi les lentilles disponibles (R3, R5, R8) lors des essais, seule la lentille R3 (500 nm à 175  $\mu\text{m}$ ) correspond à la gamme de diamètre des particules étudiées (100 nm à 10  $\mu\text{m}$ ).

## **2.2.2. Moyens de caractérisation des poudres initiales et des résidus de combustion**

### **2.2.2.1. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)**

Installé au Centre de Microscopie Électronique du CRMD du campus universitaire d'Orléans, ce microscope, de type Hitachi S4200, permet l'observation topographique de la surface des échantillons. En effet, ceux-ci ne subissent aucune modification lors de la préparation, et leur organisation générale peut être observée sans altération. L'observation de l'échantillon est rendue possible grâce à un canon à émission de champ (*FEG*) de tension réglable de 0,5 à 30 kV. L'interaction entre le canon à émission et l'échantillon génère des électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont décelés par deux détecteurs. L'intensité du signal électrique généré par l'interaction avec le matériau dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, mettent en évidence les contrastes chimiques. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir la topographie de la zone balayée et donc de la zone observée. Le grandissement maximal atteint est de 200 000 fois avec une résolution de 1,6 nm à 20 kV.

### **2.2.2.2. Le Microscope Électronique en Transmission (MET)**

Dans les mêmes locaux (CME) que le MEB, de type Philips CM20, il permet d'observer l'échantillon avec un grandissement plus important que le MEB. L'échantillon analysé est dispersé soit par des ultrasons, soit manuellement dans l'alcool ou dans l'eau suivant sa nature. Le microscope électronique en transmission utilise le rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur l'échantillon extrêmement fin. Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image il est possible, par transparence, d'observer grâce à un capteur CCD à bas niveau de lumière une image de la zone irradiée. Ce mode d'observation permet de connaître la géométrie en deux dimensions de l'échantillon, mais aussi les distances précises comme par exemple l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le grandissement maximal atteint est de 750 000 fois avec une résolution de 0,27 nm.

L'association des deux techniques de microscopie est intéressante car elles sont complémentaires. Le MEB permet l'observation de l'échantillon sans effectuer aucune modification et permet une vision avec un grandissement maximal de 200 000 fois (50 000 fois pour nos échantillons), tandis que le MET permet de visualiser plus précisément les détails avec un grandissement maximal de 750 000 fois (100 000 fois pour nos échantillons).

#### **2.2.2.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive Spectrometer = EDS*)**

C'est une technique d'analyse qui est couplée au MEB ; le faisceau incident d'électrons du MEB ionise les couches profondes des atomes et produit l'émission de rayons X d'énergie caractéristique de chaque élément. Elle permet de connaître la nature des atomes présents en surface de l'échantillon sur une zone présélectionnée visualisée au MEB. C'est une analyse qualitative mais aussi quantitative relative au nombre d'atomes comptés. Cette analyse est donc locale et n'est pas représentative de l'ensemble de l'échantillon.

#### **2.2.2.4. Diffraction des électrons (*Low Energy Electron Diffraction = LEED*)**

Cette technique permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces et donc d'obtenir une analyse qualitative des différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon observé. Celle-ci est globale dans ce cas contrairement à l'EDS. Cependant, l'analyse ne peut révéler que les phases cristallines (atomes organisés suivant une structure déterminée et répétitive) et non pas les phases amorphes (matériau dont la structure est désordonnée).

### **2.3. Les produits utilisés**

Les différentes expériences ont été effectuées avec de la poudre d'aluminium provenant des lots Alu 5456, Alu nano A, Alu nano D et Alu nano StéaC pour les poudres fournies par la Société Matériaux Energétiques du groupe Société Nationale des Poudres et Explosifs. A ceux ci s'ajoutent le lot Alu nano Sedoy fourni par V. Sedoy de l'« Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences », Tomsk,

Russie, et le lot de type Alu nano L-Alex provenant de « Advanced Powder technologies Ltd », Tomsk, Russie.

### **2.3.1. L'aluminium micrométrique**

#### **2.3.1.1. Alu 5456**

C'est une poudre dite de type micrométrique de diamètre moyen 4,8  $\mu\text{m}$ . Cette poudre est composée de particules d'aluminium (Figure 2.10) recouvertes de leur couche naturelle d'oxyde d'une épaisseur moyenne de 3 nm. Les particules contenues dans la poudre sont de formes diverses (Figure 2.11) La poudre n'est pas composée seulement de particules sphériques mais aussi de petits cônes tronqués (Figures 2.13-2.16) creux ressemblant à des copeaux. L'analyse EDS (Figure 2.12) donne les résultats suivants pour l'ensemble de l'échantillon analysé : 87,2 % d'atomes d'Al, 5 % d'atomes d'O et de 7,8 % d'atomes de C, ce qui montre le caractère très peu oxydé de la poudre. Les atomes de C révélés par l'analyse centésimale montrent une contamination de la poudre. Des diagrammes de diffraction des électrons ont aussi été réalisés afin de connaître la répartition des atomes et leur nature. Il a été seulement décelé les plans cristallins d'aluminium pur. Ceci montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde est très peu importante ou que l'oxyde d'aluminium présent est sous forme amorphe, sans structure cristalline ordonnée.

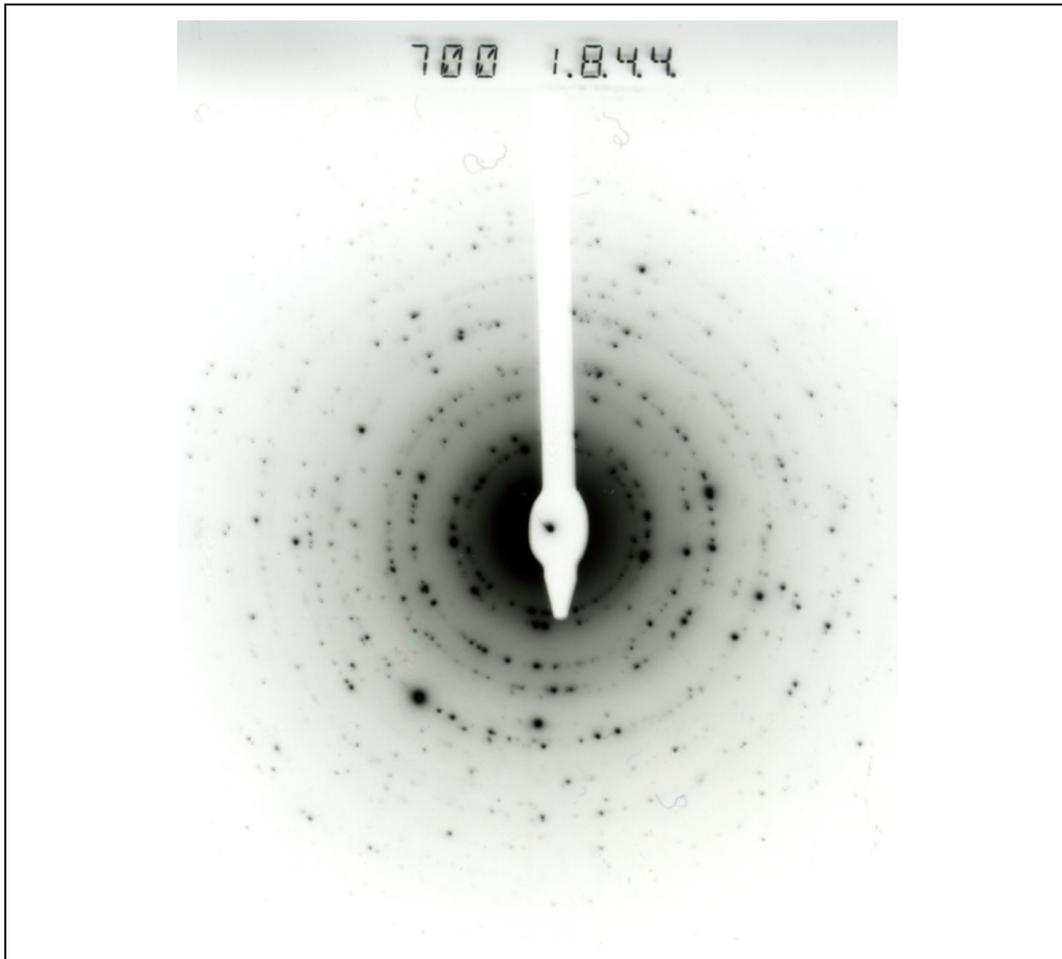


Figure 2.10 : Diagramme de diffraction de l'Alu 5456.

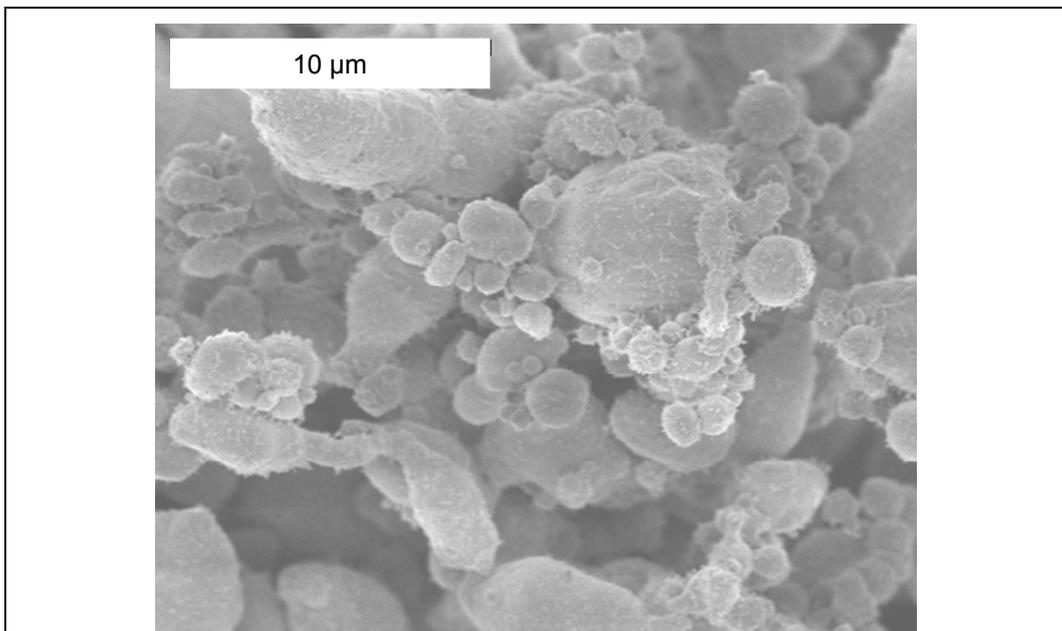
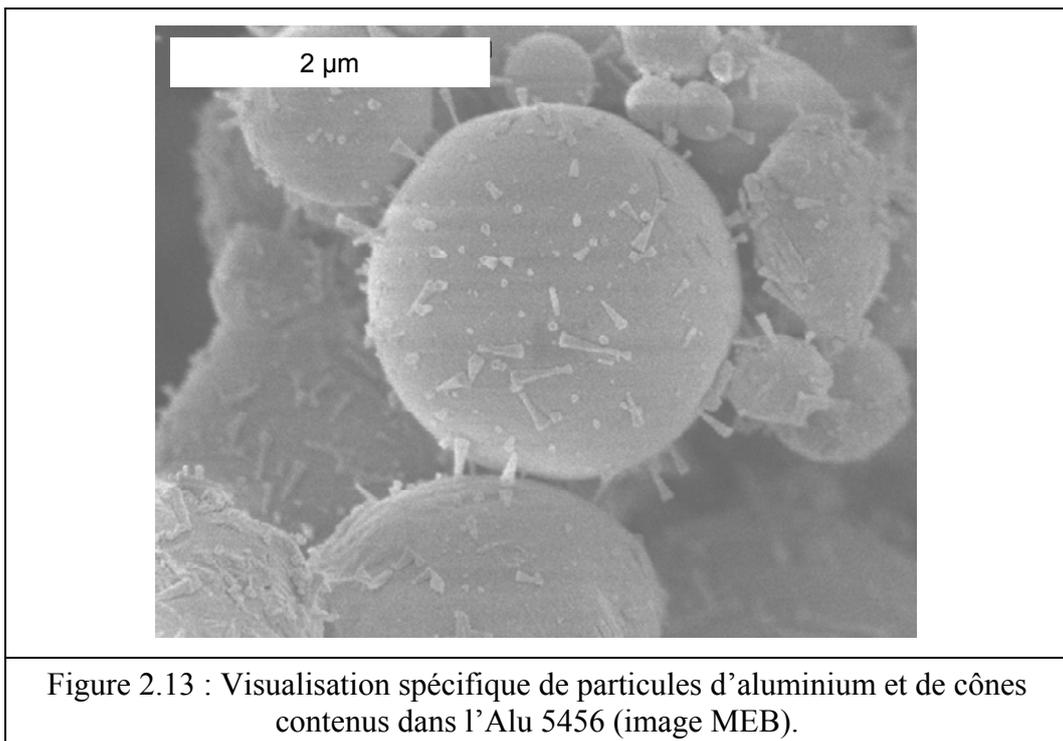
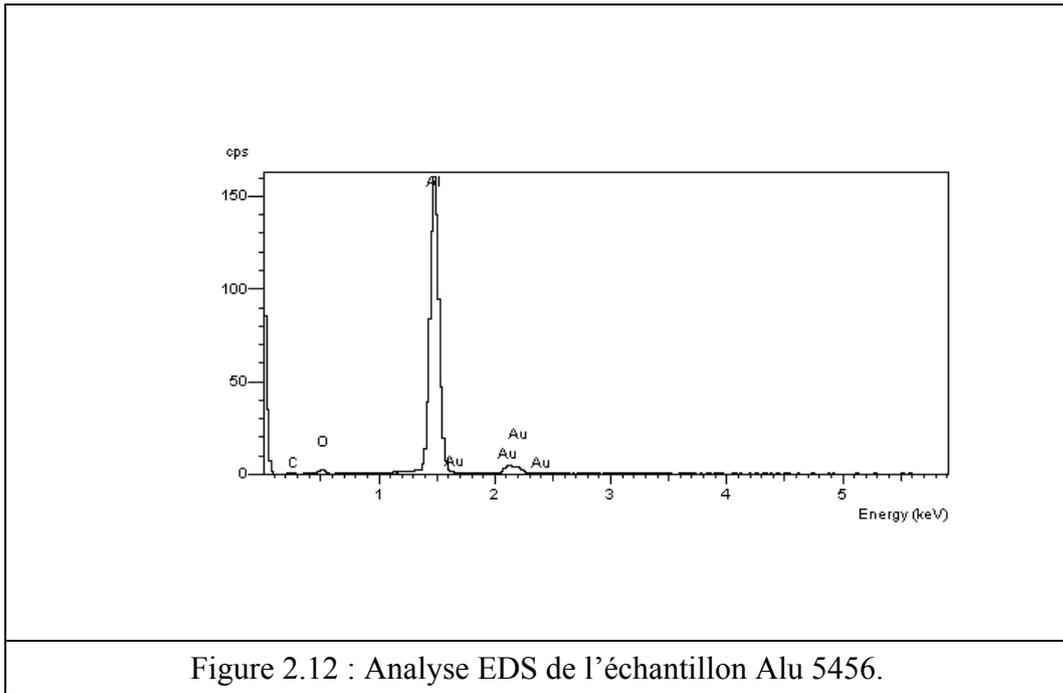


Figure 2.11 : Visualisation générale de l'Alu 5456 (image MEB).



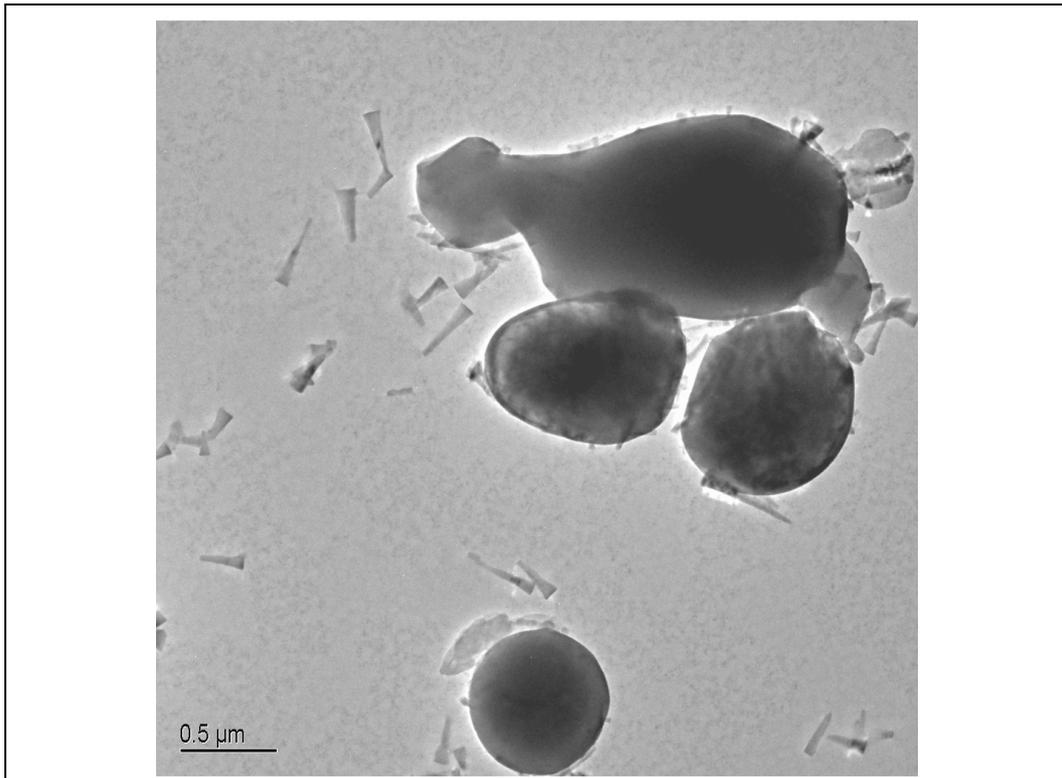


Figure 2.14 : Visualisation générale de l'Alu 5456 (image MET).

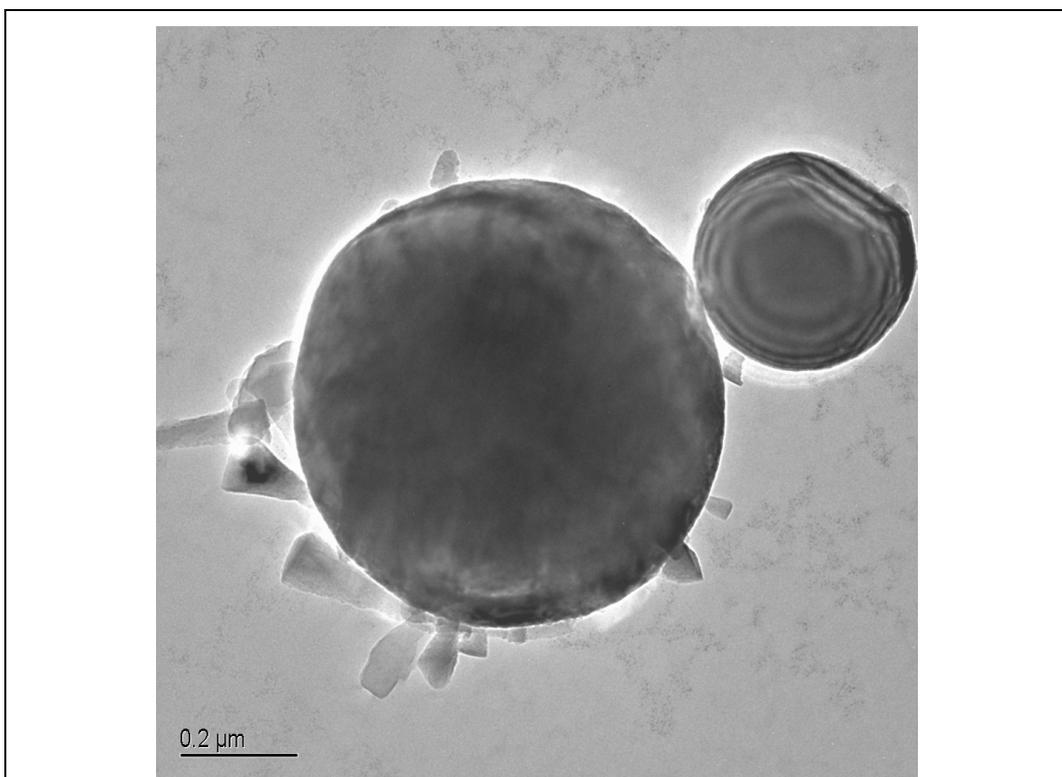
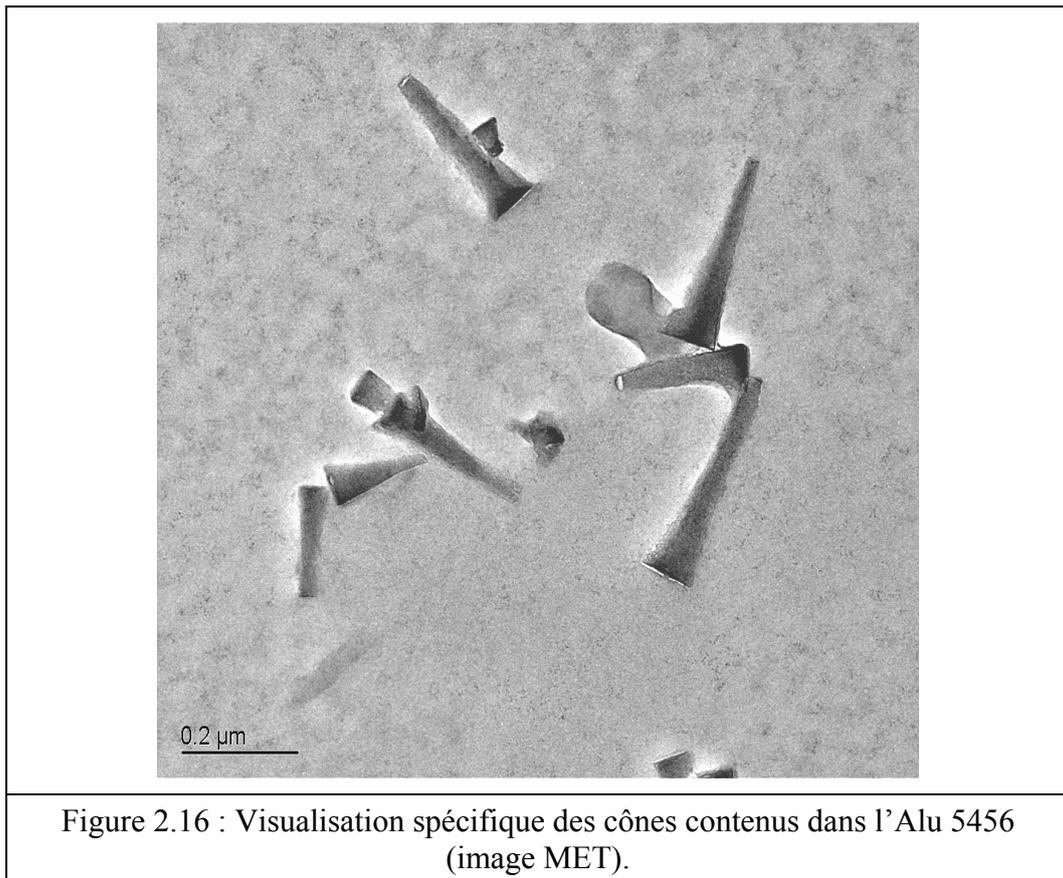


Figure 2.15 : Visualisation spécifique d'une particule d'aluminium et des cônes contenus dans l'Alu 5456 (image MET).



### 2.3.2. L'aluminium nanométrique

#### 2.3.2.1. Alu nano A

C'est une poudre dite de type nanométrique de diamètre moyen 155 nm. Cette poudre est composée de particules d'aluminium recouvertes d'une couche hydrophobe. Une couche de revêtement est visible sur les particules visualisées au MET (Figure 2.17). Son épaisseur moyenne est de 3 nm. Les particules sont relativement bien homogènes au niveau de la géométrie et au niveau de la répartition de la taille. Cependant elles sont regroupées en amas bien qu'aucune liaison issue de la fabrication ne soit visible (Figure 2.18). Une origine possible de ces amas peut être la préparation de l'échantillon avant l'analyse au MET ou un effet électrostatique des forces de Van der Waals. La première hypothèse pourrait être écartée car tous les échantillons subissent la même procédure avant l'analyse. Cependant, ce phénomène ne se retrouve pas pour tous les échantillons analysés. Dans ce cas, seuls l'effet de

la nature de la particule, l'enrobage particulier hydrophobe ou des impuretés présentes dans l'échantillon sont susceptibles d'être à l'origine de ce phénomène.

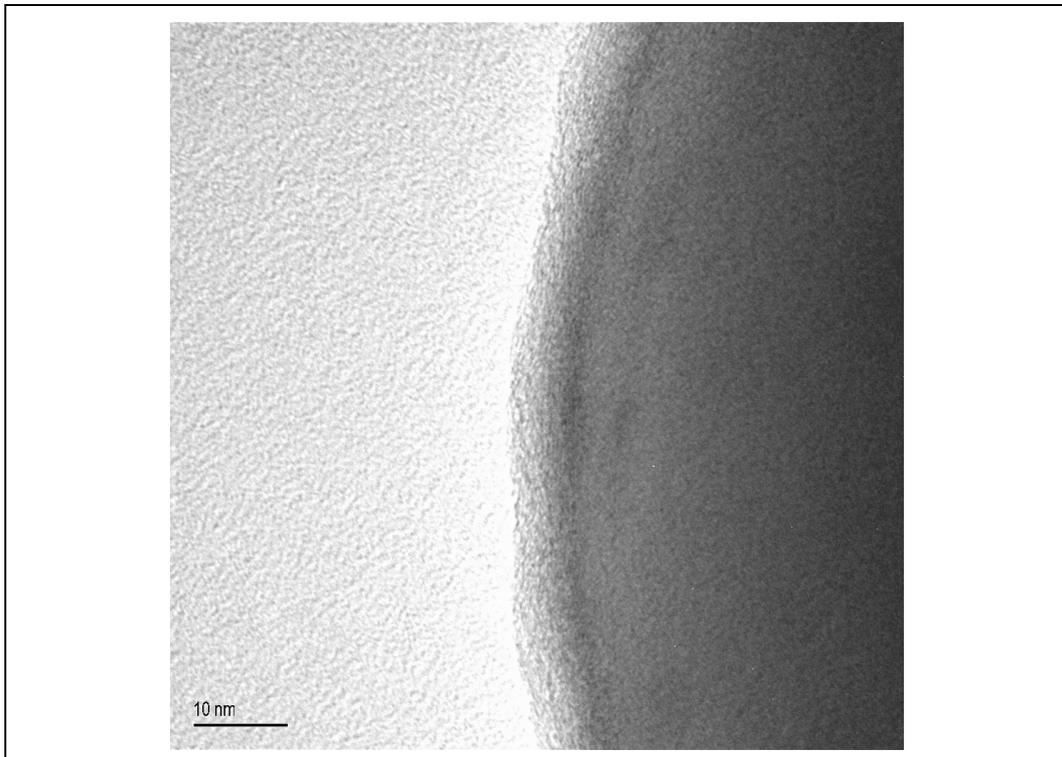


Figure 2.17 : Visualisation de la couche externe de l'Alu nano A (image MET).

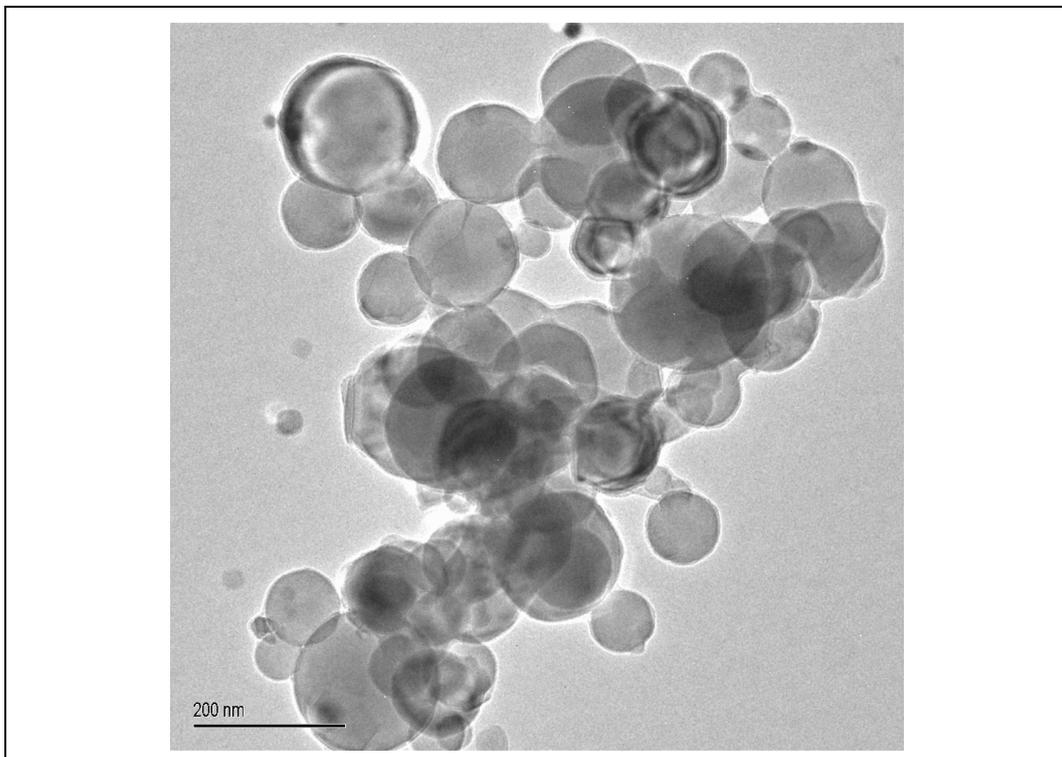
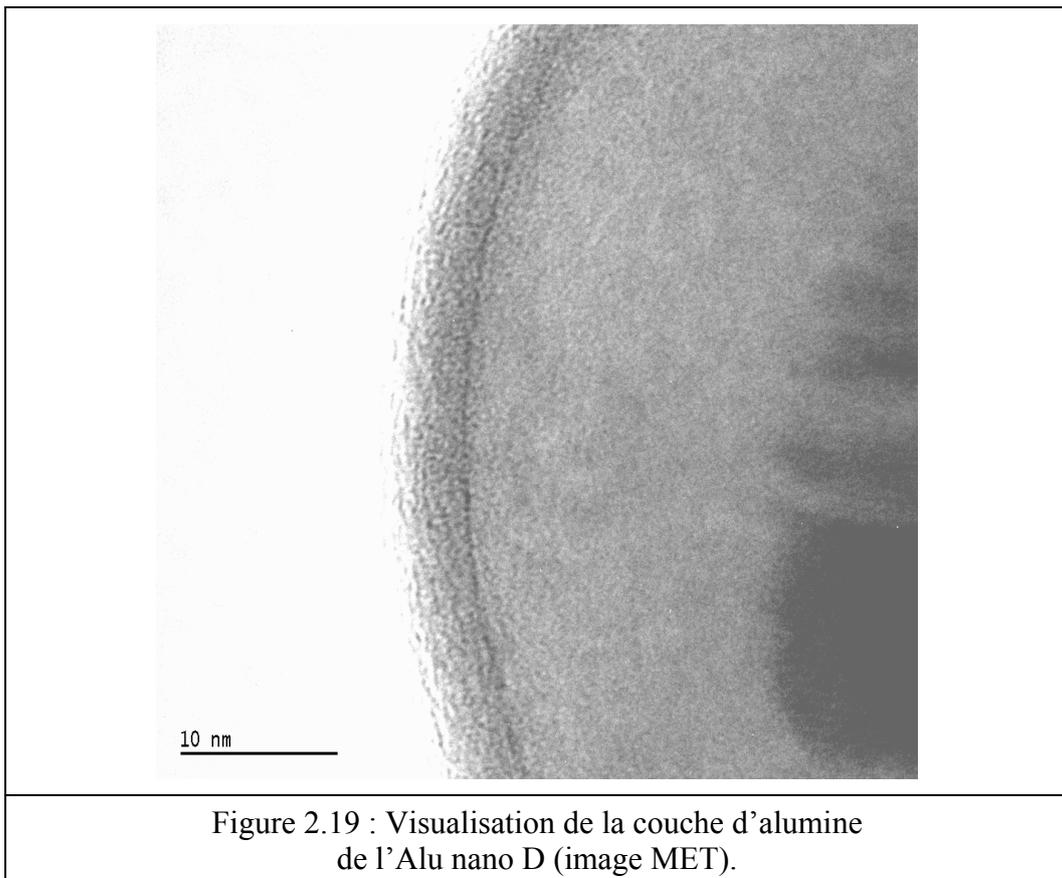
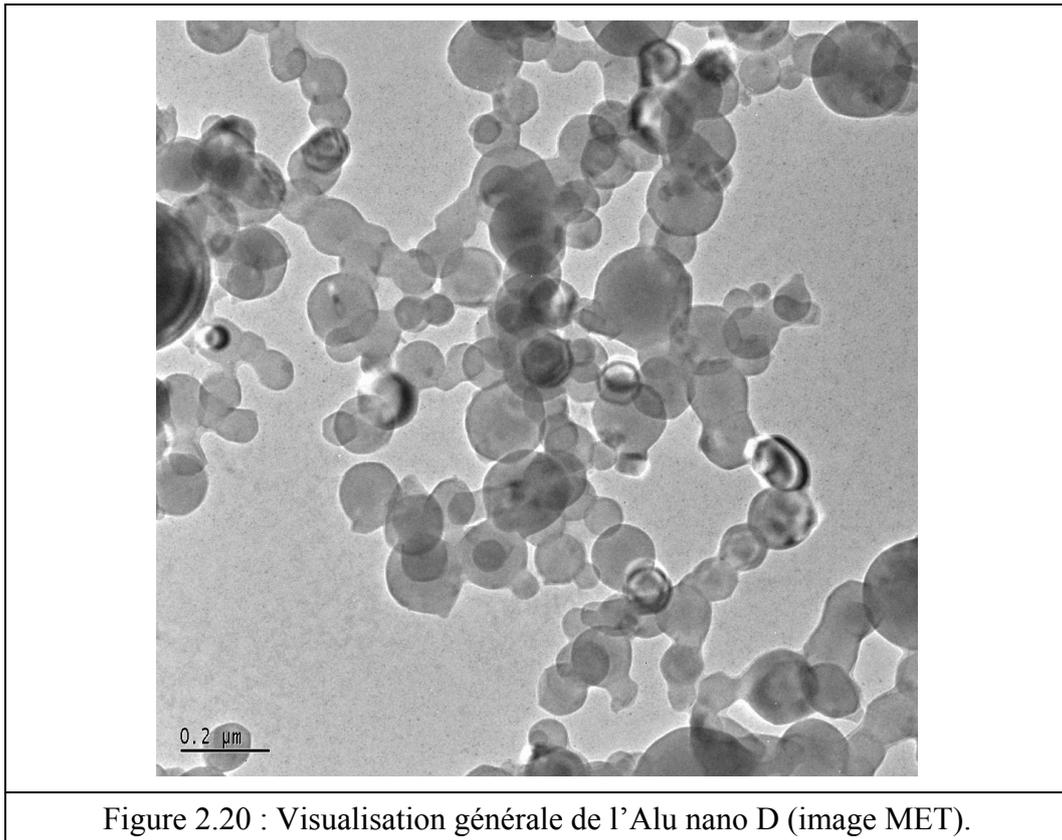


Figure 2.18 : Visualisation générale de l'Alu nano A (image MET).

### 2.3.2.2. Alu nano D

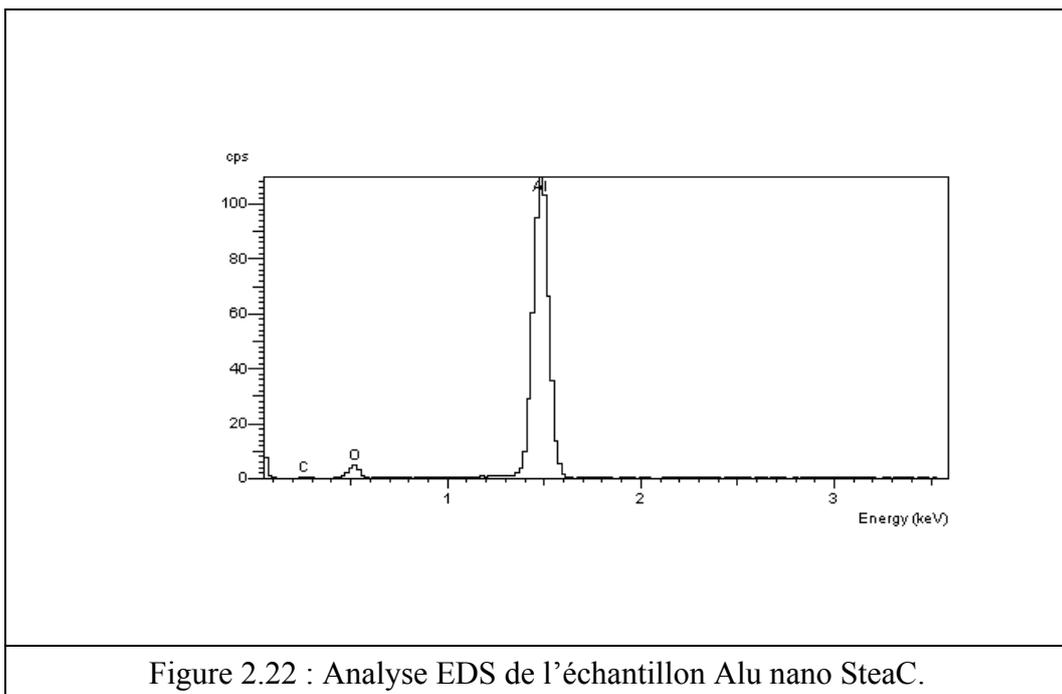
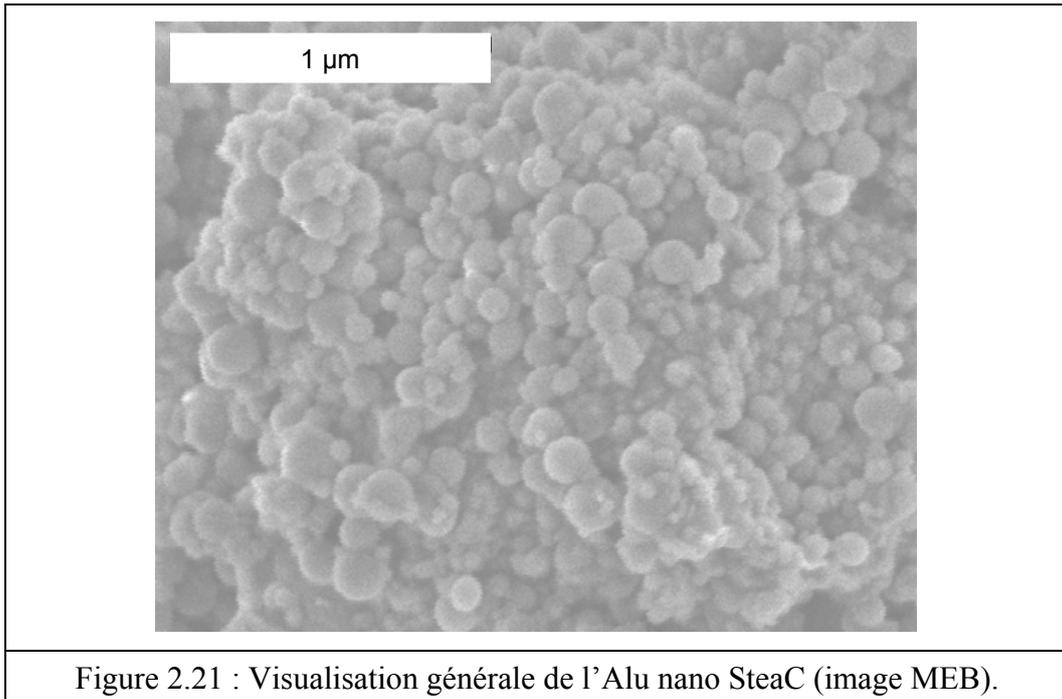
C'est une poudre dite de type nanométrique de diamètre moyen 170 nm. Cette poudre est composée de particules d'aluminium recouvertes de leur couche naturelle d'oxyde d'une épaisseur moyenne de 3 nm (Figure 2.19). Les particules ne sont pas sphériques mais composées de plusieurs particules liées entre elles par des ponts de fusion dits « chapelets » (Figure 2.20).





### 2.3.2.3. Alu nano SteaC

C'est une poudre dite de type nanométrique de diamètre moyen 187 nm (Figures 2.21 et 2.23). Cette poudre est composée de particules d'aluminium recouvertes d'une couche d'acide octadécanoïque aussi appelée acide stéarique,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . L'analyse EDS donne les résultats suivant pour l'ensemble de l'échantillon analysé, 77,5 % d'atomes d'Al, 13,3 % d'atomes d'O (provenant de l'acide stéarique et de l'alumine) et de 9,2 % d'atomes de C, ce qui montre que la poudre est oxydée (Figure 2.22). Le pourcentage d'atomes d'O reste relativement important malgré la couche d'acide stéarique sensé le diminuer. Une couche de revêtement est visible sur les particules visualisées au MET (Figure 2.24). Son épaisseur moyenne est de 3 nm.



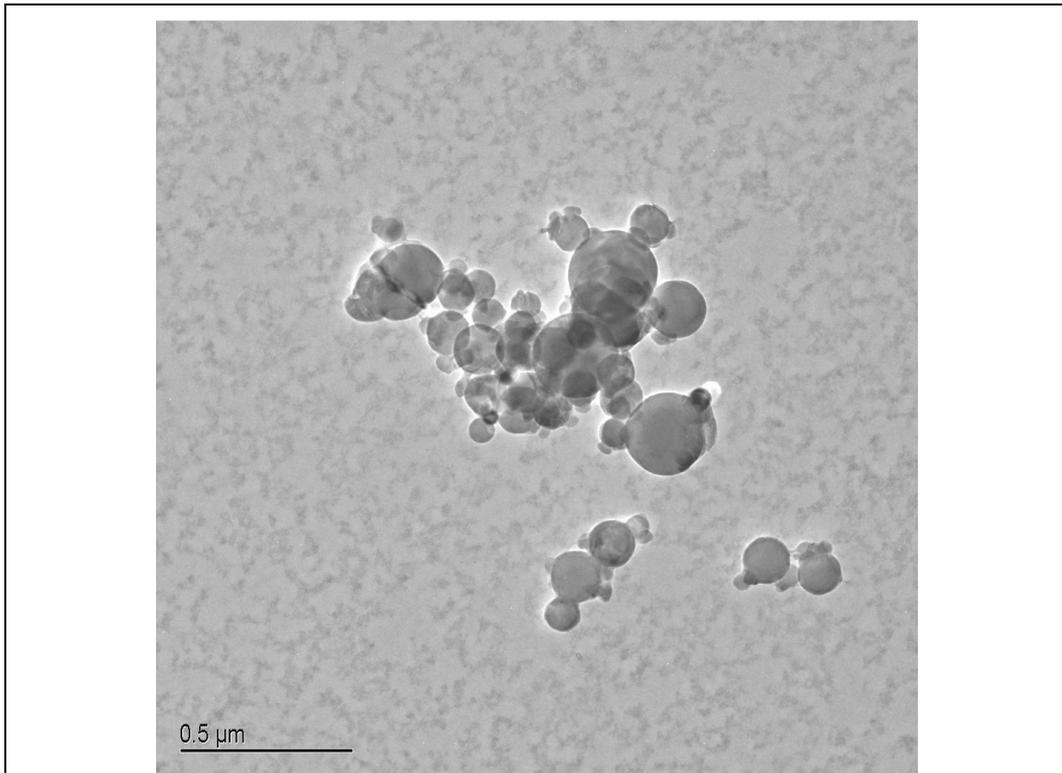


Figure 2.23 : Visualisation générale de l'Alu nano SteaC (image MET).

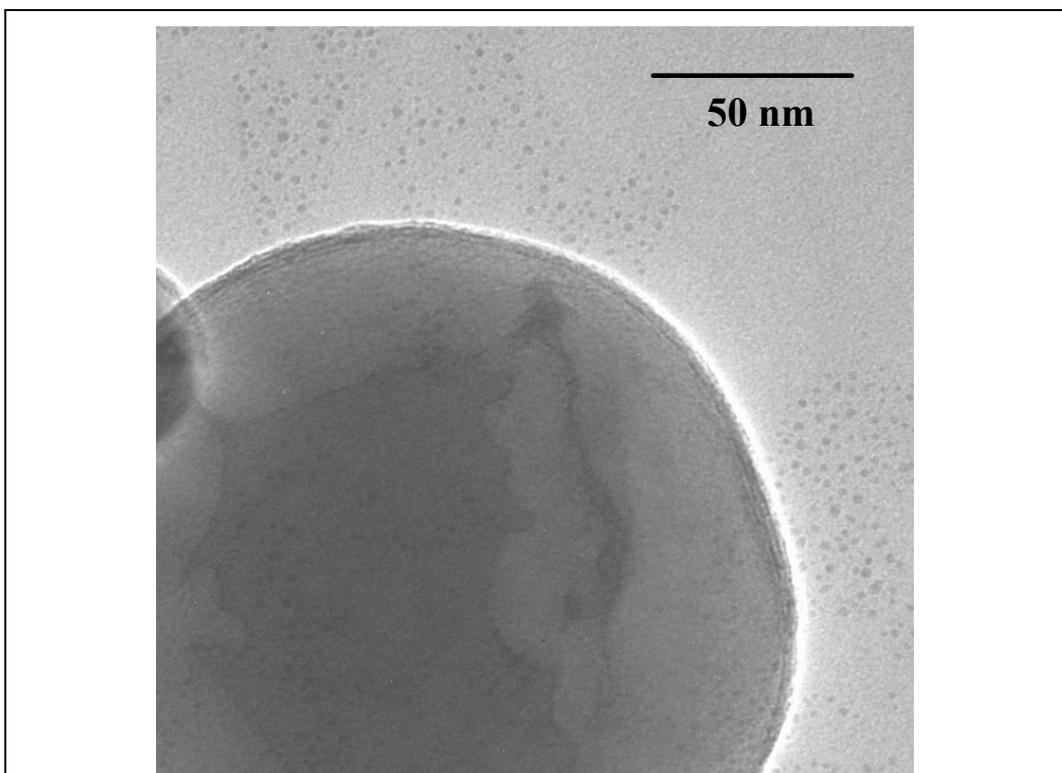


Figure 2.24 : Visualisation de la couche externe de l'Alu nano SteaC (image MET).

#### 2.3.2.4. Alu nano Sedoy

C'est une poudre dite de type nanométrique de diamètre moyen 758 nm. Cette poudre est composée de particules d'aluminium recouvertes de leur couche naturelle d'oxyde d'une épaisseur moyenne de 5 nm (Figure 2.25). Les particules sont majoritairement sphériques mais la granulométrie de celles-ci n'est pas homogène, une répartition bimodale (Figures 2.26 et 2.27) de la taille des particules est observée (diamètres de Sauter pour les deux tailles 826 nm et 89 nm).

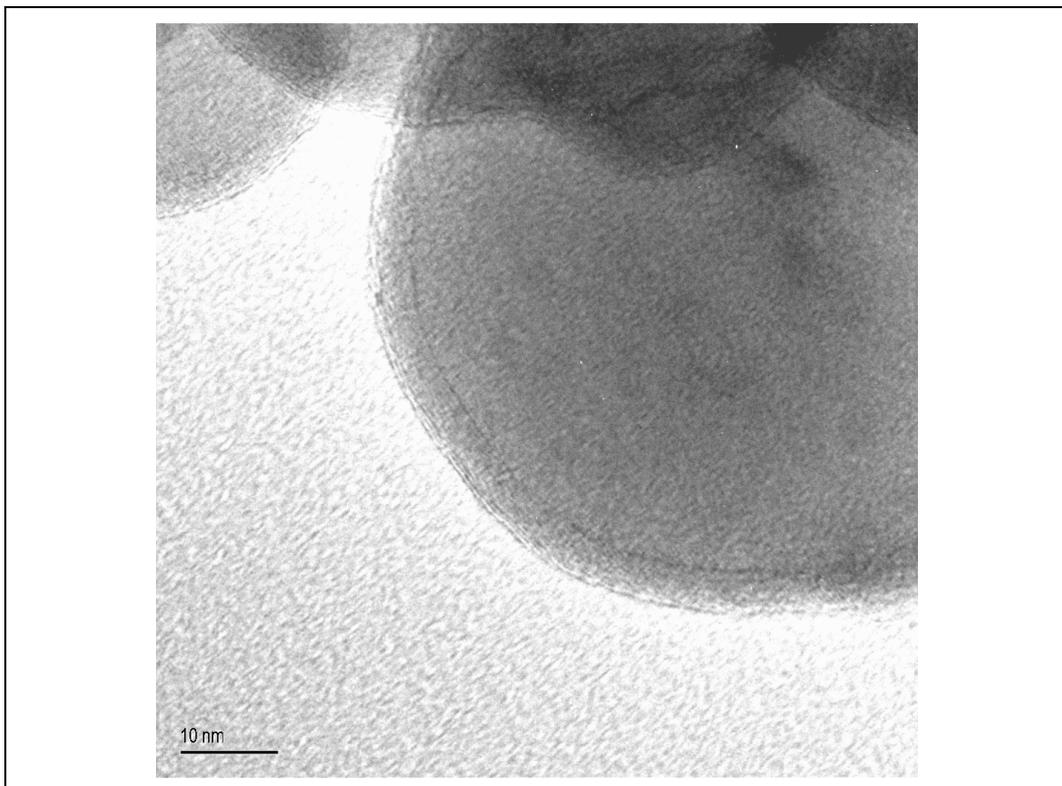


Figure 2.25 : Visualisation de la couche d'alumine de l'Alu nano Sedoy (image MET).

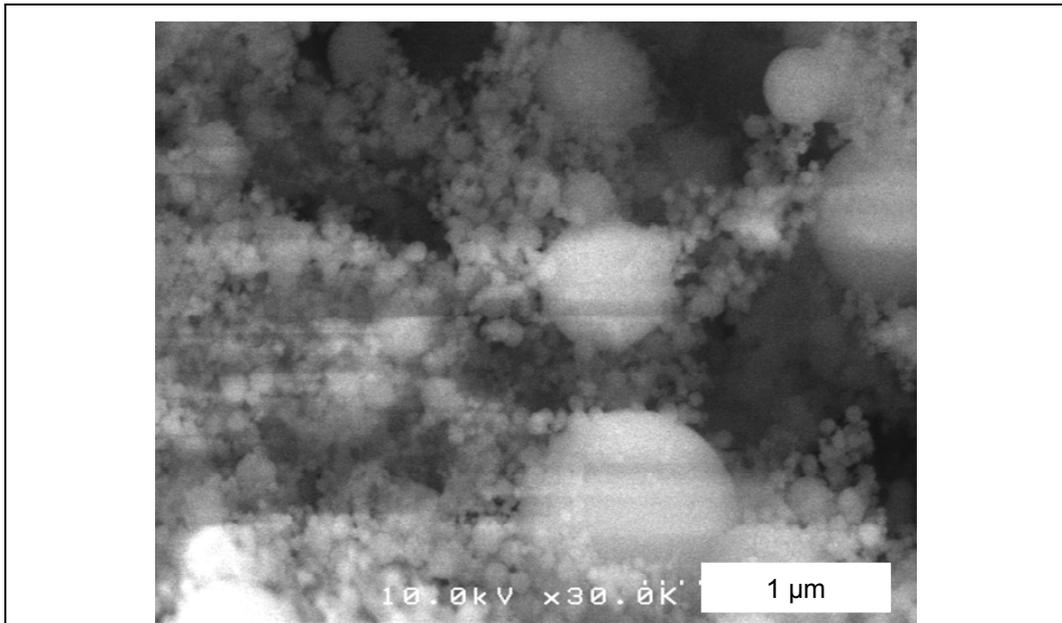


Figure 2.26 : Visualisation générale de l'Alu nano Sedoy (image MEB).

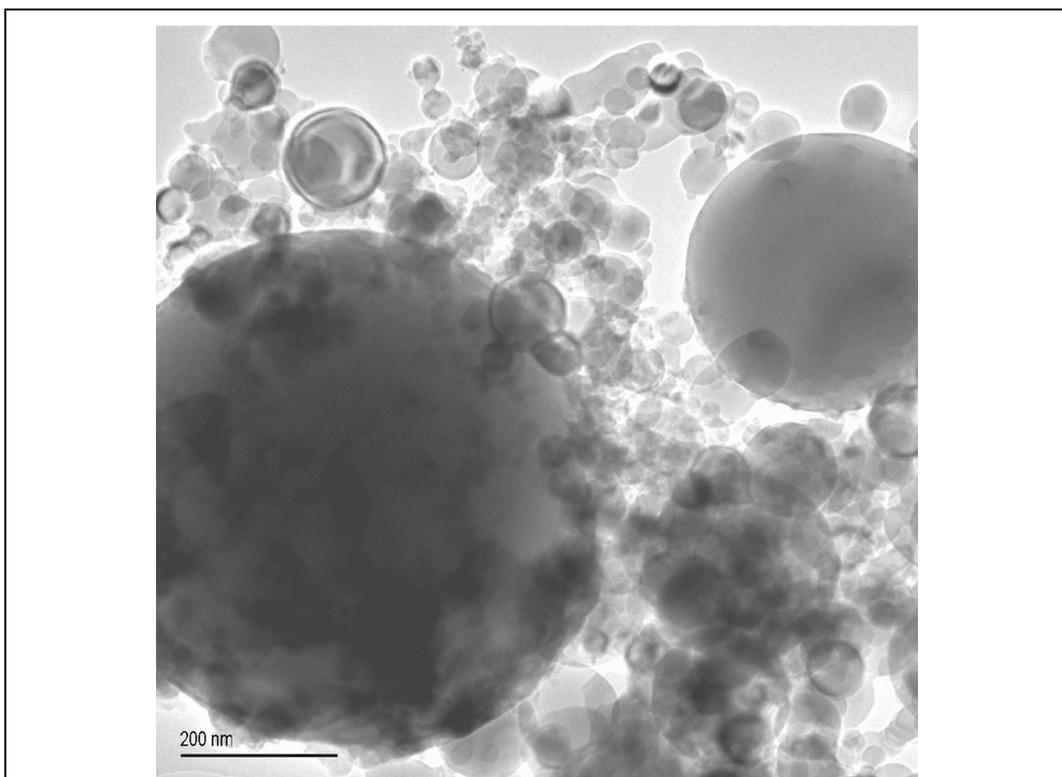
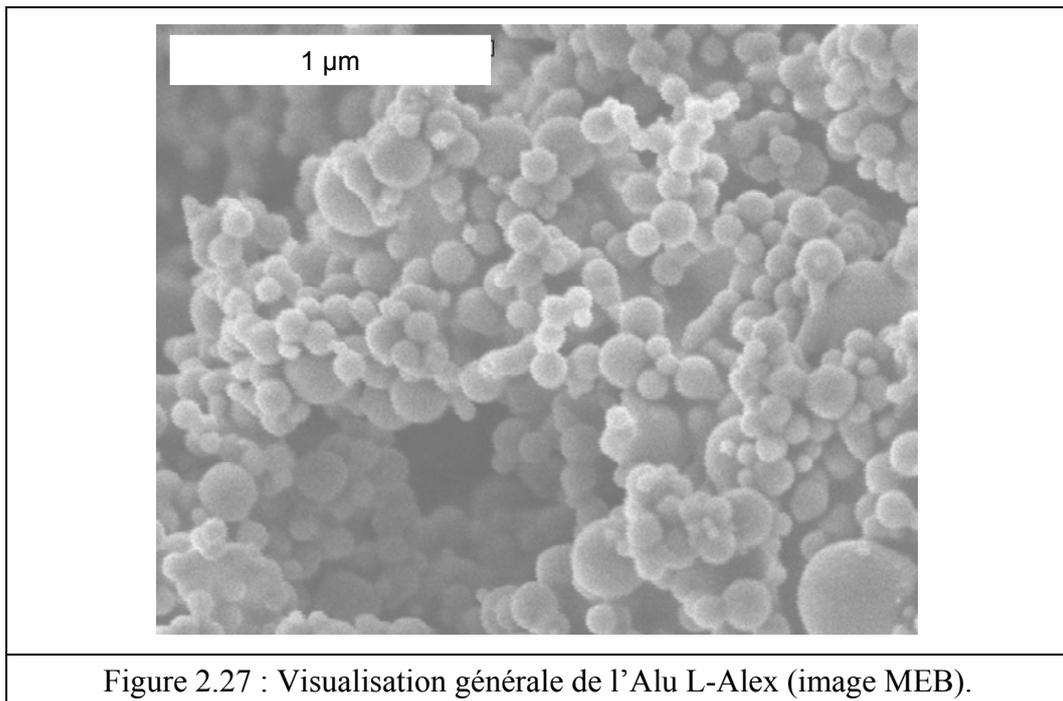


Figure 2.27 : Visualisation générale de l'Alu nano Sedoy (image MET).

### 2.3.2.5. Alu nano L-Alex

C'est une poudre dite de type nanométrique de diamètre moyen 117 nm (Figures 2.27 et 2.28). Elle est composée de particules d'aluminium recouvertes d'une couche d'acide hexadécanoïque aussi appelée acide palmitique,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ . Une couche de revêtement est visible sur les particules visualisées au MET (Figure 2.29). Son épaisseur moyenne est de 2 nm.



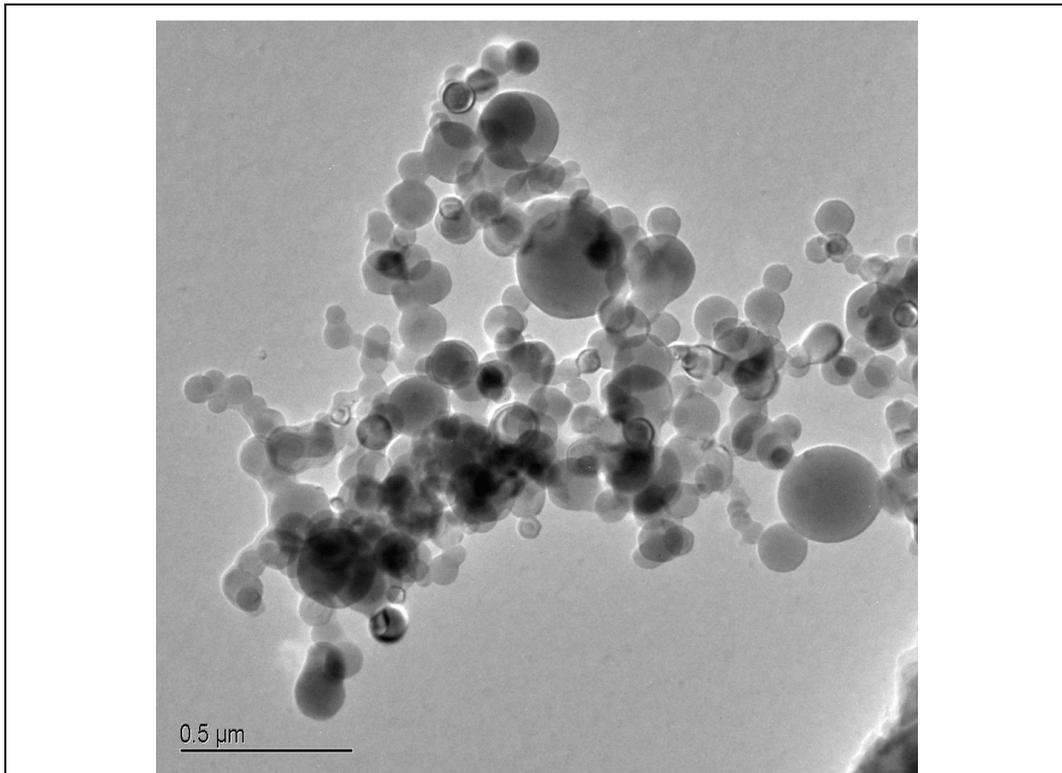


Figure 2.28 : Visualisation générale de l'Alu L-Alex (image MET).

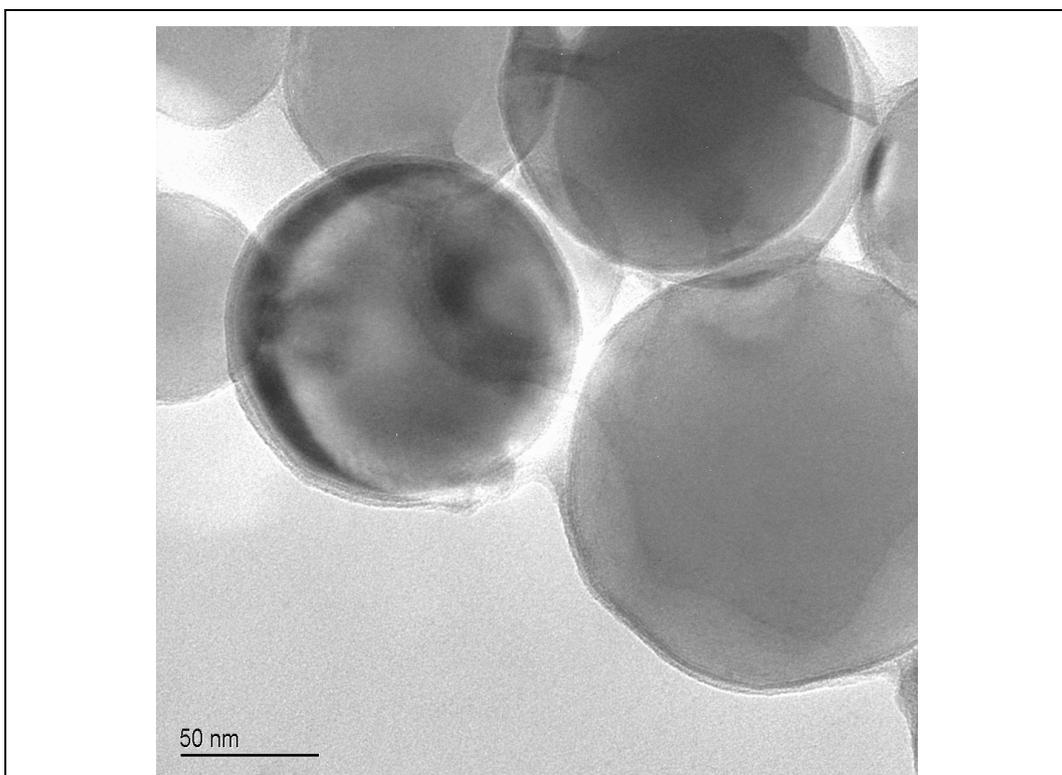


Figure 2.29 : Visualisation de la couche externe de l'Alu L-Alex (image MET).

**2.3.3. Bilan de la caractérisation des poudres utilisées**

Type de poudre	% Atome Al	% Atome O	% atome C	Diamètre moyen de Sauter (nm)	Épaisseur de la couche externe (nm)	% Al métallique
Alu 5456	87,2	5	7,8	4800	3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	99,7
Alu nano A	n.d	n.d	n.d	155	3	91,3
Alu nano D	n.d	n.d	n.d	170	3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	92,1
Alu nano SteaC	77,5	13,3	9,2	187	3	92,9
Alu nano Sedoy	n.d	n.d	n.d	758 (826 / 89)	5 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	97,1
Alu nano L-Alex	n.d	n.d	n.d	117	2	92,4

n.d : caractéristiques non disponibles. Les poudres n'ont pas pu être analysées.

Tableau 2.2 : Bilan des caractéristiques des poudres utilisées.

Les analyses microscopiques ont montré que la poudre nano StéaC possède les meilleures caractéristiques initiales pour l'utilisation dans le tube de combustion. Elle est la moins agglutinée, la plus sphérique, la plus homogène et la moins oxydée. La poudre micrométrique permet quant à elle de comparer les résultats expérimentaux avec la littérature. D'autres poudres ayant des caractéristiques différentes ont été testées afin de comparer leurs réactivités.

### **3. Analyse des résultats expérimentaux**

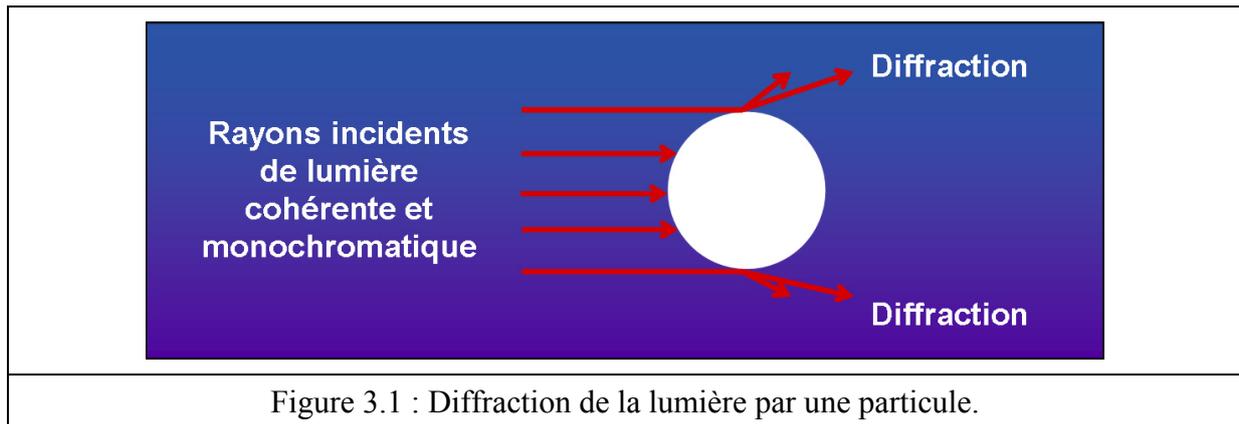
#### **3.1. Granulométrie**

La granulométrie permet de déterminer la taille des particules élémentaires qui constituent les poudres utilisées. L'objectif de ces expériences est de connaître l'état d'agrégation des particules lors de la mise en suspension. Deux techniques sont utilisées dans ce but : la granulométrie laser et la microscopie électronique. La granulométrie laser utilise deux principes optiques fondamentaux de la lumière monochromatique, la diffraction et la diffusion du faisceau laser. Ces deux notions sont utilisées dans la caractérisation de la taille des particules par la théorie de Mie et de Fraunhofer. Le granulomètre choisi pour cette utilisation est un granulomètre laser du type HELOS (*Sympatec*). Les deux principes d'analyse seront expliqués brièvement avant d'énoncer les résultats obtenus lors des différents essais de mise en suspension. La microscopie électronique à balayage est complémentaire de la granulométrie laser, en effet elle permet de visualiser l'état morphologique des poudres après piégeage lors de leur mise en suspension. Ces observations feront l'objet du dernier paragraphe de cette partie.

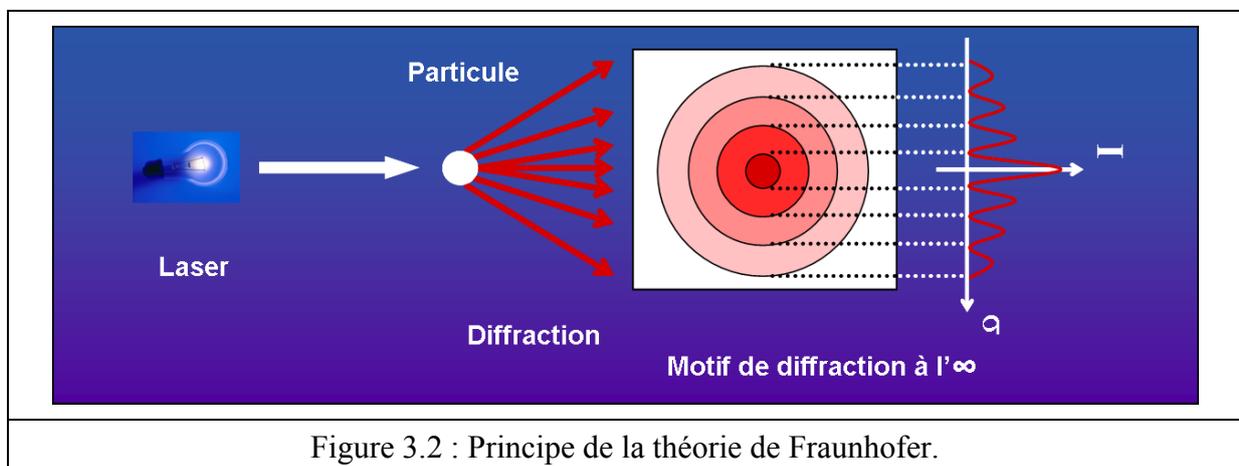
##### **3.1.1. Quelques rappels sur les théories de Fraunhofer et de Mie**

###### **3.1.1.1. La théorie de Fraunhofer**

La théorie de Fraunhofer nécessite pour son application quelques hypothèses à prendre en compte. Les particules doivent être non poreuses et opaques. Leur répartition dans le nuage créé est idéale et leur mouvement aléatoire. Le diamètre de celles-ci doit être non seulement sphérique mais aussi supérieur à la longueur d'onde du laser employé. Il est aussi essentiel que les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelque soit leur taille. La particule est éclairée par le faisceau laser, lumière cohérente et monochromatique (Figure 3.1).



Un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres est créé, cette « structure » lumineuse est nommée tache d'Airy (Figure 3.2).



Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules à l'origine de cette diffraction. Les changements de couleur des anneaux constituent les points d'annulation du motif de diffraction. Le premier point d'annulation définit l'angle de diffraction. Il est d'autant plus grand que les particules sont petites. La limite inférieure de validité de cette technique est atteinte pour la mesure de diamètres de particules de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du laser utilisé. Il n'est pas nécessaire de connaître les caractéristiques optiques de la particule lors de l'utilisation de cette théorie.

### 3.1.1.2. La théorie de Mie

La théorie de Mie est utilisée lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde de la source de lumière employée. La diffusion de Mie est due à des particules dont le

diamètre est inférieur ou voisin de la longueur d'onde de la radiation diffusée. En effet, lors de l'interaction de l'onde lumineuse avec la particule, la lumière est non seulement diffractée par la particule mais aussi réfléchi et diffusée. Le faisceau laser traversant le milieu d'analyse va se propager sans modification jusqu'à ce qu'il rencontre sur son trajet une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice du milieu dans lequel elle se trouve. Le changement d'indice induit une réfraction du faisceau incident. Ce faisceau traverse la particule en étant soumis aux mêmes lois de réflexion et de réfraction dues à la différence d'indice des milieux. Le faisceau lumineux sera collecté par le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation (Figure 3.3)

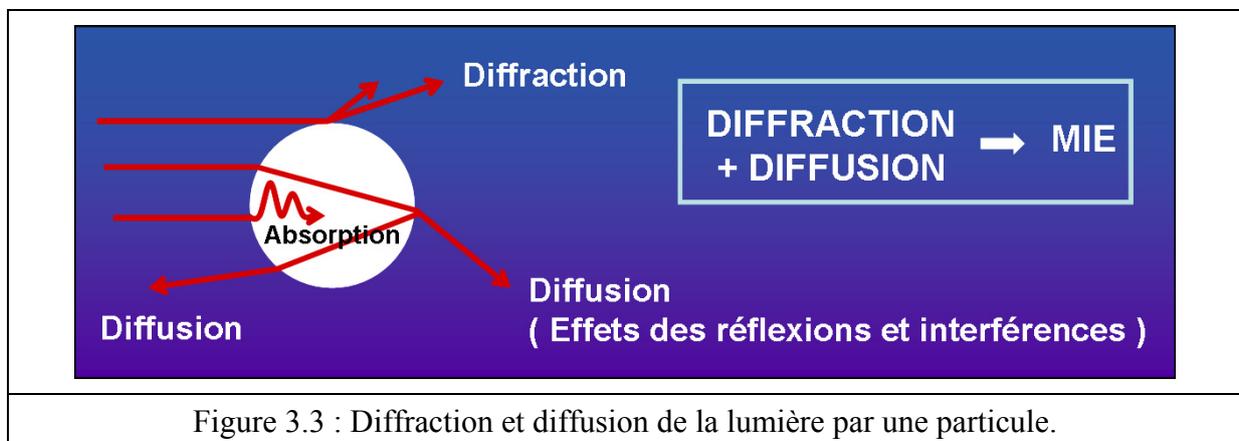
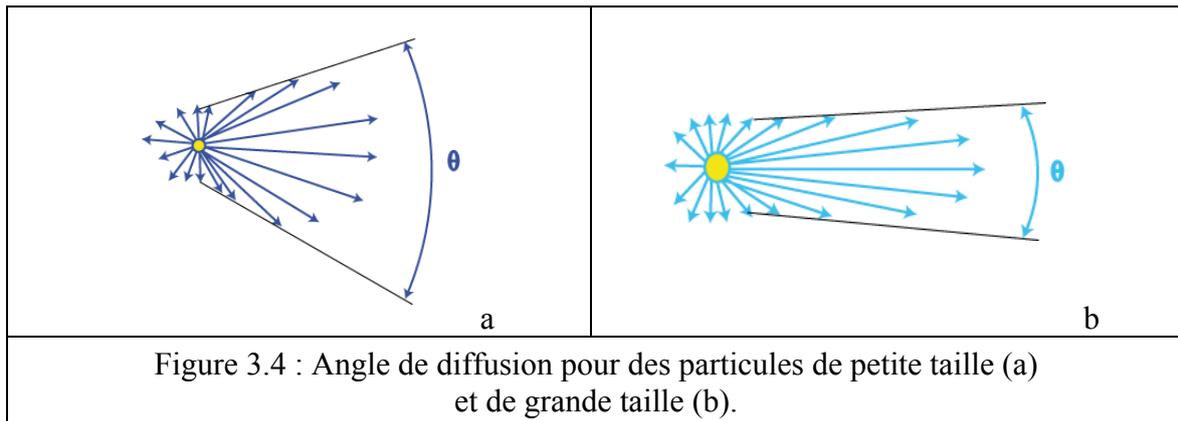


Figure 3.3 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

Le modèle de Mie tient compte de la diffraction et de la diffusion de la lumière par la particule dans son milieu. Pour employer la théorie de Mie, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques de la particule et du milieu de dispersion. L'indice de réfraction est un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau. Si les particules sont petites, la diffusion concerne surtout les courtes longueurs d'onde et elle s'étale avec un angle relativement large (Figure 3.4a). Par opposition, si les particules sont de plus grande taille, l'angle diminue fortement et la lumière diffusée tend de plus en plus vers le blanc (Figure 3.4b).



### 3.1.2. Mises en suspension sans combustion

Les expériences ont été conduites dans le but de connaître l'état d'agglutination des particules mises en suspension avant l'inflammation.

#### 3.1.2.1. Résultats avec le granulomètre

Les expériences sont effectuées avec le granulomètre HELOS mis à disposition par la société Sympatec. Le granulomètre est disposé de part et d'autre du système de mise en suspension. La géométrie du tube a été modifiée afin de permettre au faisceau laser de traverser le tube avec le moins de déformations possibles. Pour cela, deux faces parallèles ont été créées le long de l'axe vertical du tube de combustion. Deux lames minces en quartz d'épaisseur inférieure à 1 mm sont collées et diamétralement opposées de chaque côté du tube. Cela permet la création de deux faces parallèles sans modifier fortement la cylindricité intérieure du tube.

Chaque mesure dure 2 s, ce qui correspond à un enregistrement de 40 spectres successifs avec une fréquence d'acquisition d'un spectre toutes les 50 ms. Plusieurs essais ont été effectués dans des conditions d'injection différentes. La masse des particules déposées initialement dans le tube, la surpression d'air dans le réservoir et la taille des particules sont les paramètres de mise en suspension qui ont été testés.

### 3.1.2.1.1. Courbe type représentative d'une mesure

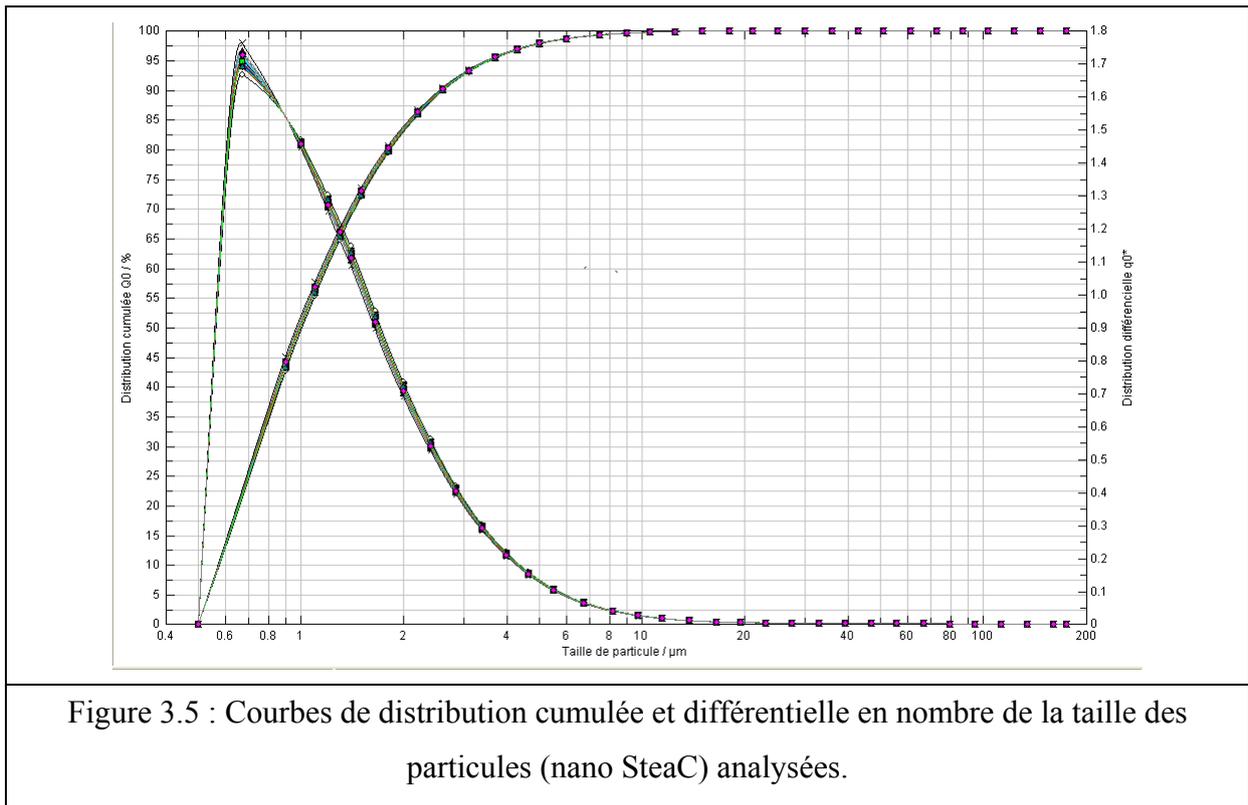
Les conditions d'injection pour cet essai sont une surpression dans le réservoir d'air de 1,5 bar et un temps d'ouverture de l'électrovanne de 12 ms.

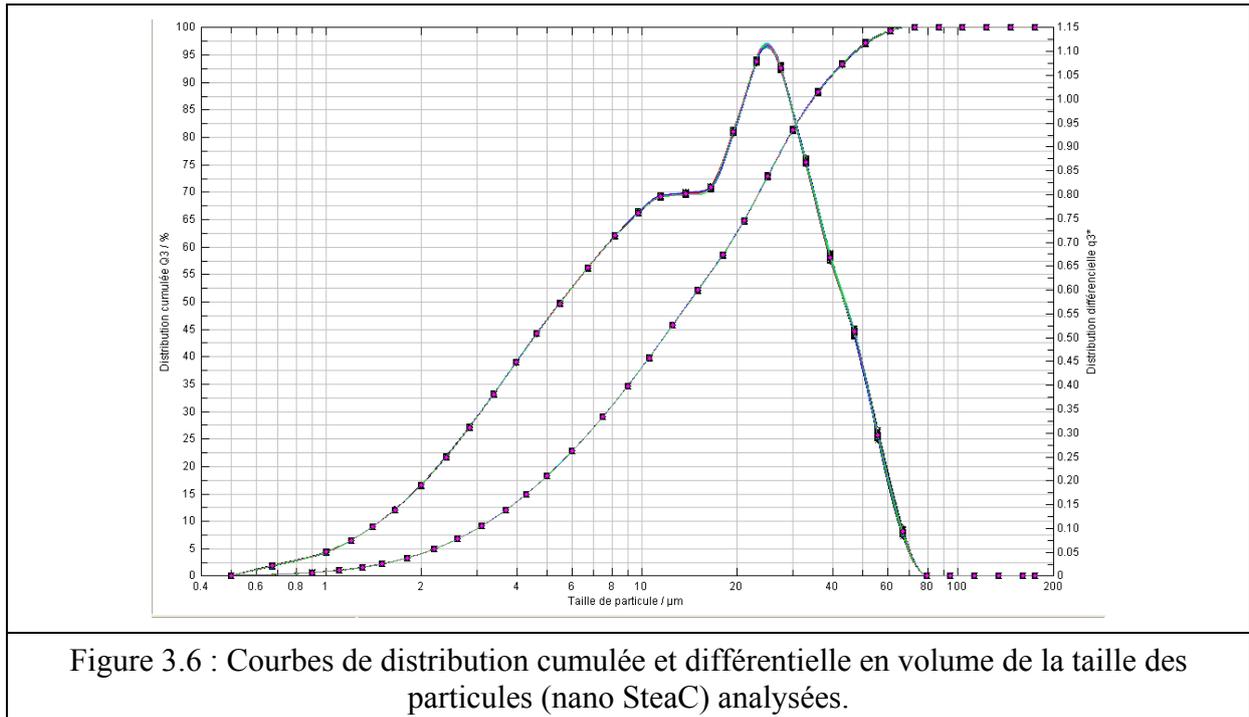
La distribution des poudres est mesurée à 50 mm au-dessus du fond du tube. Le volume de mesure est représenté par le diamètre du faisceau laser, soit 2,2 mm, sur une distance équivalente au diamètre intérieur du tube, soit 14 mm. La mesure est faite 10 min après l'injection des particules. Les mesures sont effectuées durant 2 s, 40 spectres sont enregistrés à raison d'un spectre toutes les 50 ms. Deux graphiques sont disponibles lors de la mesure, le premier représente les courbes de distribution cumulée et différentielle en nombre de la taille des particules analysées (Figure 3.5) et le second les courbes de distribution cumulée et différentielle en volume de ces mêmes particules analysées (Figure 3.6). Le test s'effectue avec une masse initiale de particules de 60 mg de type nano SteaC. Ces courbes ne sont pas représentatives des essais effectués en combustion car l'inflammation a lieu non pas 1 min après la mise en suspension mais 1 s. Cependant ces courbes révèlent la présence de nanoparticules en grand nombre en suspension dans le tube 10 min après la mise en suspension. Ce qui montre que toutes les particules ne sont pas agglutinées les unes aux autres lors de l'injection. Notre système de mise en suspension est donc un dispositif performant de dispersion des particules. La tendance globale remarquable des Figures 3.5 et 3.6 est la superposition des 40 courbes enregistrées lors de la mesure. Ceci montre que très peu de mouvements sont décelés 10 min après la mise en suspension. Les particules sont quasiment immobiles à l'intérieur du tube. L'observation visuelle des particules présentes à l'intérieur du tube révèle une opacité uniforme, ce qui indique une répartition homogène dans le volume du tube. Les Figures 3.5 et 3.6 mettent en évidence que bien que la mesure soit faite 10 min après l'injection, les particules ne sont pas des particules isolées. Si les particules étaient isolées, aucune ne serait détectée par le système de mesure dont la limite inférieure de mesure est 500 nm. Les tailles mesurées montrent donc que des agglutinats sont présents lors de la mise en suspension. La Figure 3.6 met en évidence les limites de la lentille R3 disponible avec l'appareil. La courbe de distribution en nombre des particules ou agglutinats est saturée en limite inférieure de détection de l'appareil. Cette même courbe représentant les particules comptées révèle une grande quantité de particules ou agglutinats dont la taille est submicronique. En effet 50 % des particules ou agglutinats comptés ont une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . La majorité des particules, soit 85 % des particules ou agglutinats, ont une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Cette information permet de montrer que les particules sont très peu

## Analyse des résultats expérimentaux

agglutinées, puisqu'un agglutinat détecté de  $1\ \mu\text{m}$  représente moins de dix particules agglutinées.

La distribution en volume (Figure 3.6) met en évidence la présence d'agglutinats de taille micrométrique dans le volume de mesure. Cependant, la quantité de ces agglutinats n'est pas significative vis-à-vis de la quantité importante des particules ou agglutinats détectés, notamment visible sur la courbe de distribution en nombre (Figure 3.5).





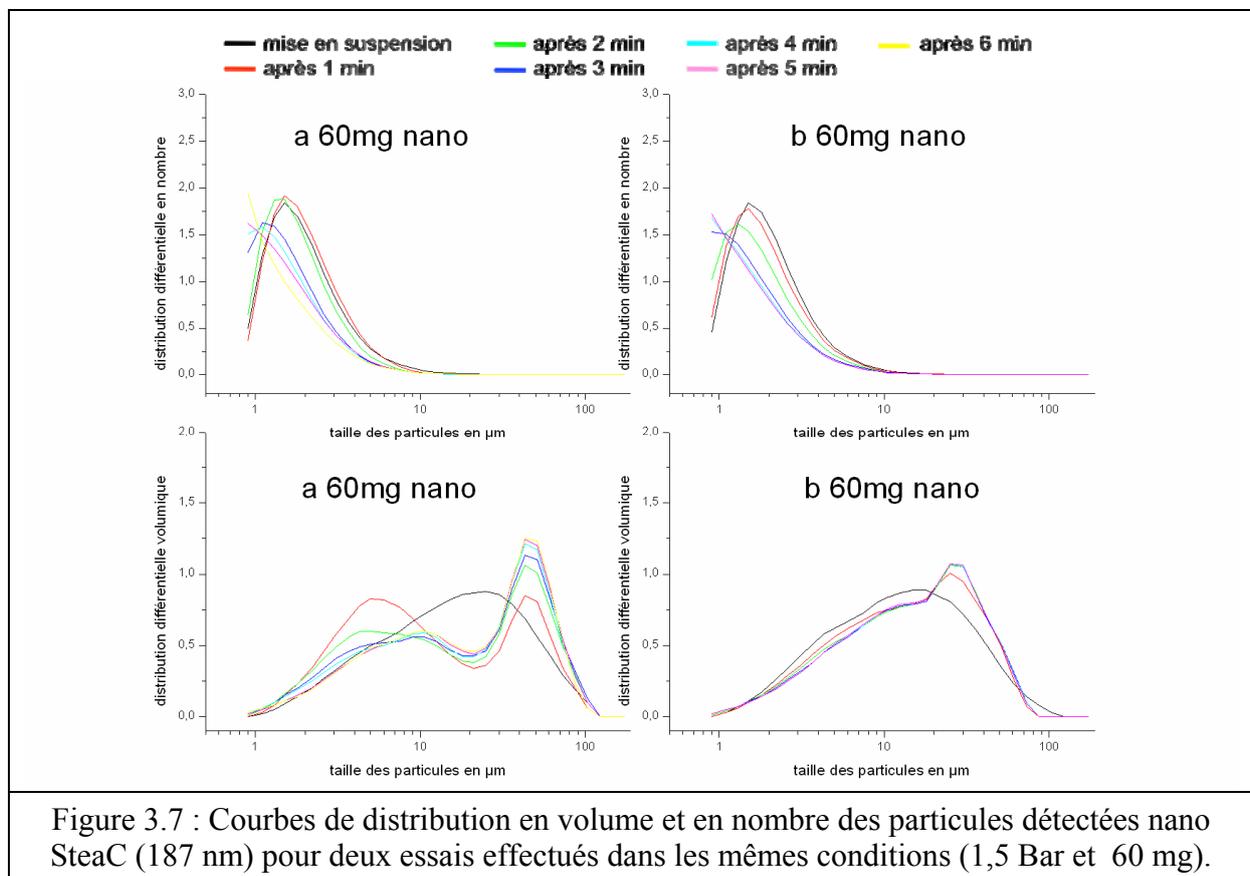
### 3.1.2.1.2. Variations des paramètres de mise en suspension

Les mesures effectuées ci-après permettent de comparer les différents paramètres de mise en suspension que sont la masse des particules déposées initialement dans le tube, la surpression d'air dans le réservoir et la taille des particules. Le temps d'ouverture de l'électrovanne reste fixé à 12 ms pour tous les essais. Les mesures sont effectuées avec les mêmes caractéristiques que précédemment soit un spectre toutes les 50 ms pendant 2 s. Une courbe moyennée de ces 40 spectres est calculée. C'est cette courbe qui est représentée sur les graphiques bilans (Figures 3.7-3.11). Il est fait de même à intervalle de temps régulier, soit toutes les minutes pour connaître l'évolution des particules en suspension en fonction du temps. La première série de 40 spectres est effectuée à l'injection puis les suivantes toutes les minutes. La mise en suspension correspond à la courbe noire, ensuite après une minute la courbe rouge, après deux minutes la courbe verte, après trois minutes la courbe bleue, après quatre minutes la courbe turquoise, après cinq minutes la courbe rose et après six minutes la courbe jaune.

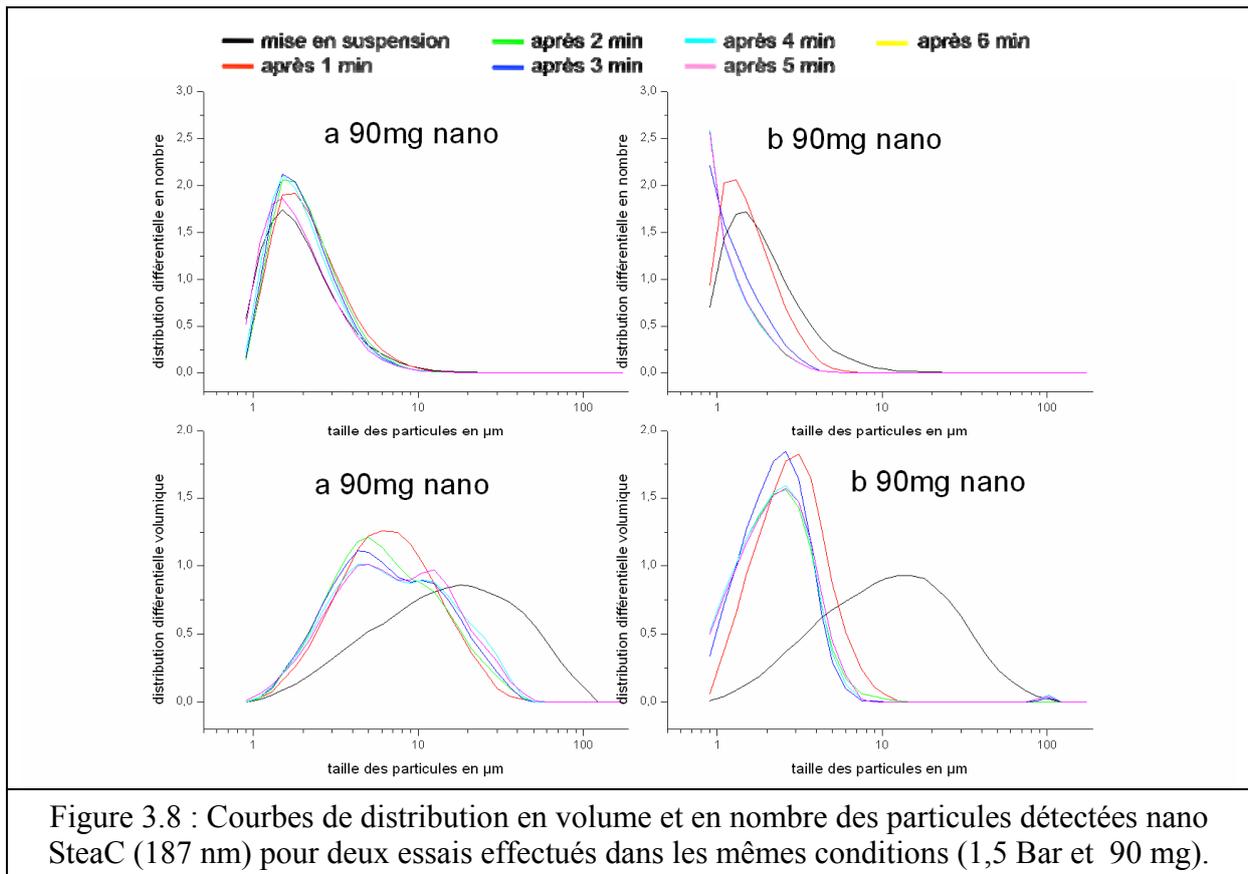
La Figure 3.7 représente deux essais effectués dans les mêmes conditions de mise en suspension. La surpression de l'air à injecter est de 1,5 bar, la poudre utilisée est la nano SteaC de diamètre moyen 187 nm, et la masse utilisée est de 60 mg. Ces paramètres sont identiques pour les deux essais. Il est notable que les deux séries de mesures montrent une bonne répétabilité de la mise en suspension. En effet, la première courbe de distribution

## Analyse des résultats expérimentaux

différentielle qui représente la mesure à l'injection est identique quelque soit l'essai ; la taille moyenne est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  pour la distribution en nombre et de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  pour la distribution en volume. Les courbes de distribution suivantes, donc pour une durée après injection plus importante, dévoilent une sédimentation différente des poudres. En effet, il est notable que dans l'essai (a) les particules s'agglutinent avec une tendance bimodale alors que dans l'essai (b) la tendance est plus uniforme. Cela implique une agglutination différente au sein même de la poudre initiale. Cette observation montre que l'état initial des premiers agglutinats est variable et conditionne la formation des agglutinats après quelques minutes de suspension.



Les deux essais suivants (Figure 3.8) sont effectués dans les mêmes conditions de mise en suspension avec la surpression d'air à injecter de 1,5 bar, avec la poudre nano SteaC de diamètre moyen 187 nm et avec une masse de poudre initiale déposée de 90 mg. Les mêmes observations peuvent être faites. La première mesure faite à l'injection donne des diamètres moyens de particules identiques. Avec le temps, deux tendances se distinguent au niveau des différents essais. La répartition est bimodale dans un cas alors qu'elle est plutôt uniforme dans le second.



Les mesures suivantes sont directement liées aux courbes précédentes, après l'étude de la répétitivité des essais dans les mêmes conditions de mise en suspension. La variation de l'un des paramètres modifiables a été effectuée.

Le premier paramètre testé est l'effet de la masse initiale déposée dans le tube avant la mise en suspension (Figure 3.9). Les deux masses déposées sont de 60 mg et de 90 mg. Les autres paramètres sont fixés à 1,5 bar pour la surpression d'air à injecter et la poudre utilisée est la nano SteaC de diamètre moyen 187 nm. Les suspensions des nanoparticules montrent deux tendances. Pour une faible masse mise en suspension (60 mg), une répartition bimodale s'installe et il apparaît que les agglutinats ont tendance à disparaître par sédimentation après quatre minutes pour laisser place à un grand nombre de nanoparticules. Pour une masse plus importante (90 mg), la répartition montre une tendance différente : la répartition est initialement monomodale mais a tendance à se modifier avec une tendance à devenir une distribution bimodale. En effet, pour un même volume, plus la quantité de poudre est importante, plus la distance entre les particules sera faible et plus la possibilité d'agglutination par contact est grande. Ceci explique que, pour une faible masse mise en suspension, la distribution reste plus ou moins identique dans le temps en fonction de la sédimentation alors

## Analyse des résultats expérimentaux

que, si la masse est plus importante, la taille des agglutinats est modifiée de par la proximité des particules entre elles.

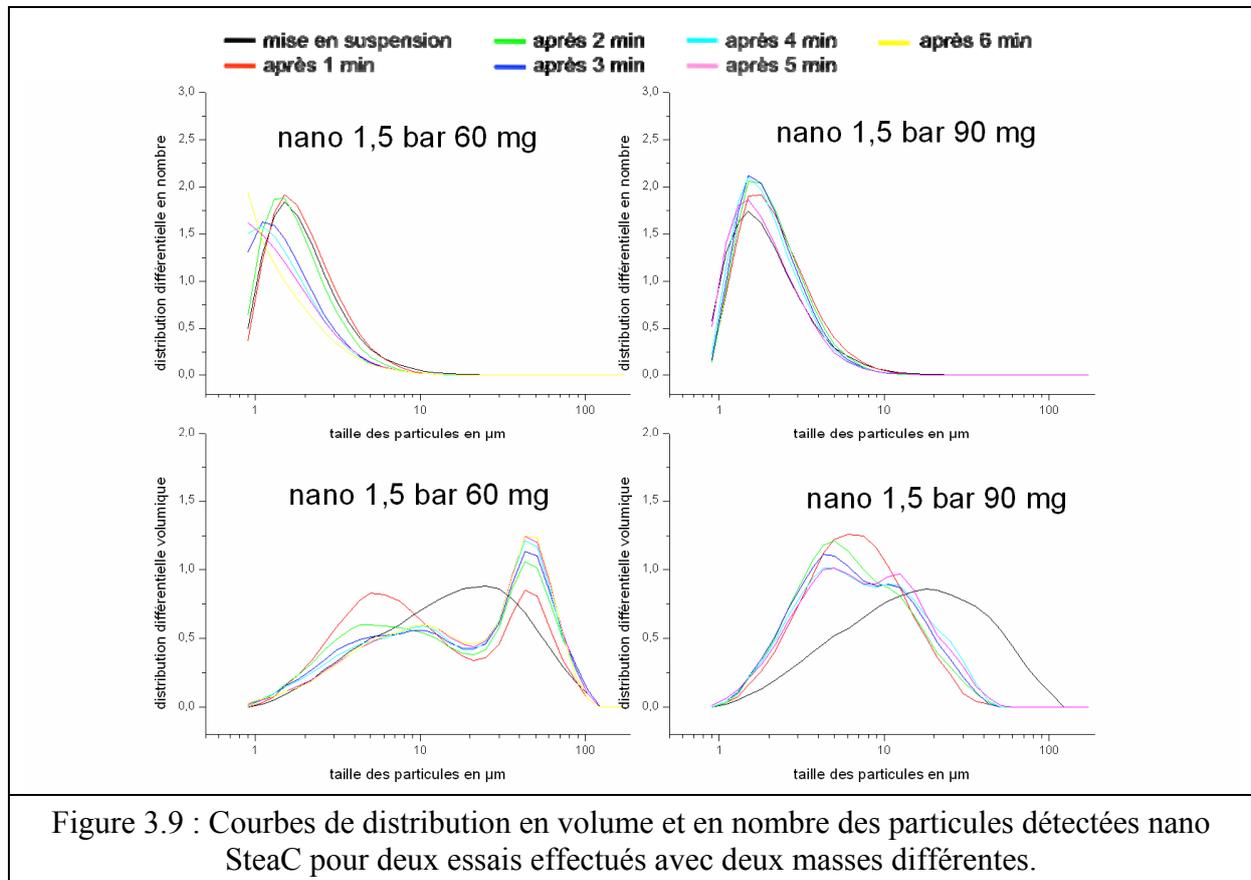


Figure 3.9 : Courbes de distribution en volume et en nombre des particules détectées nano SteaC pour deux essais effectués avec deux masses différentes.

Le deuxième paramètre testé est la surpression dans le réservoir (Figure 3.10). Les deux surpressions imposées sont de 1,3 bar et de 1,7 bar. Les autres paramètres sont fixés à 30 mg de poudre déposée initialement et la poudre utilisée est la nano SteaC de diamètre moyen 187 nm. Les suspensions des nanoparticules montrent aussi dans ces conditions deux tendances. Plus la surpression imposée lors de la suspension des nanoparticules est importante, plus la distribution est proche des nanoparticules mais a tendance à former des agglutinats dans les minutes qui suivent la mise en suspension. La tendance est inversée pour une faible surpression, la distribution se décale vers les nanoparticules sans former d'agglutinats. Ceci pourrait s'expliquer par la turbulence créée par les électrodes lors de la mise en suspension. En effet plus la vitesse du gaz « vecteur » est importante, plus les électrodes produisent de la turbulence et donc l'apparition de plus de frictions entre les particules, ce qui expliquerait une augmentation des agglutinats au cours du temps.

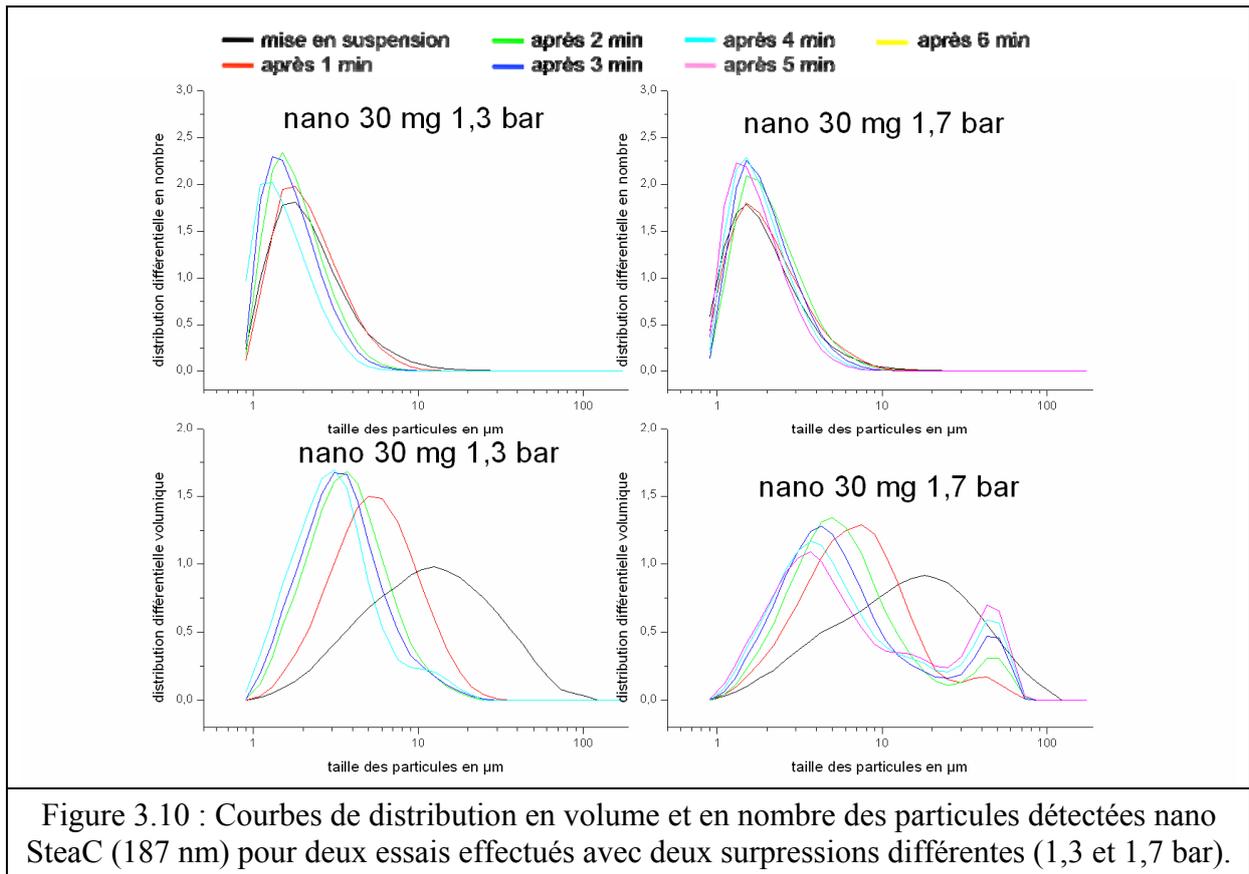
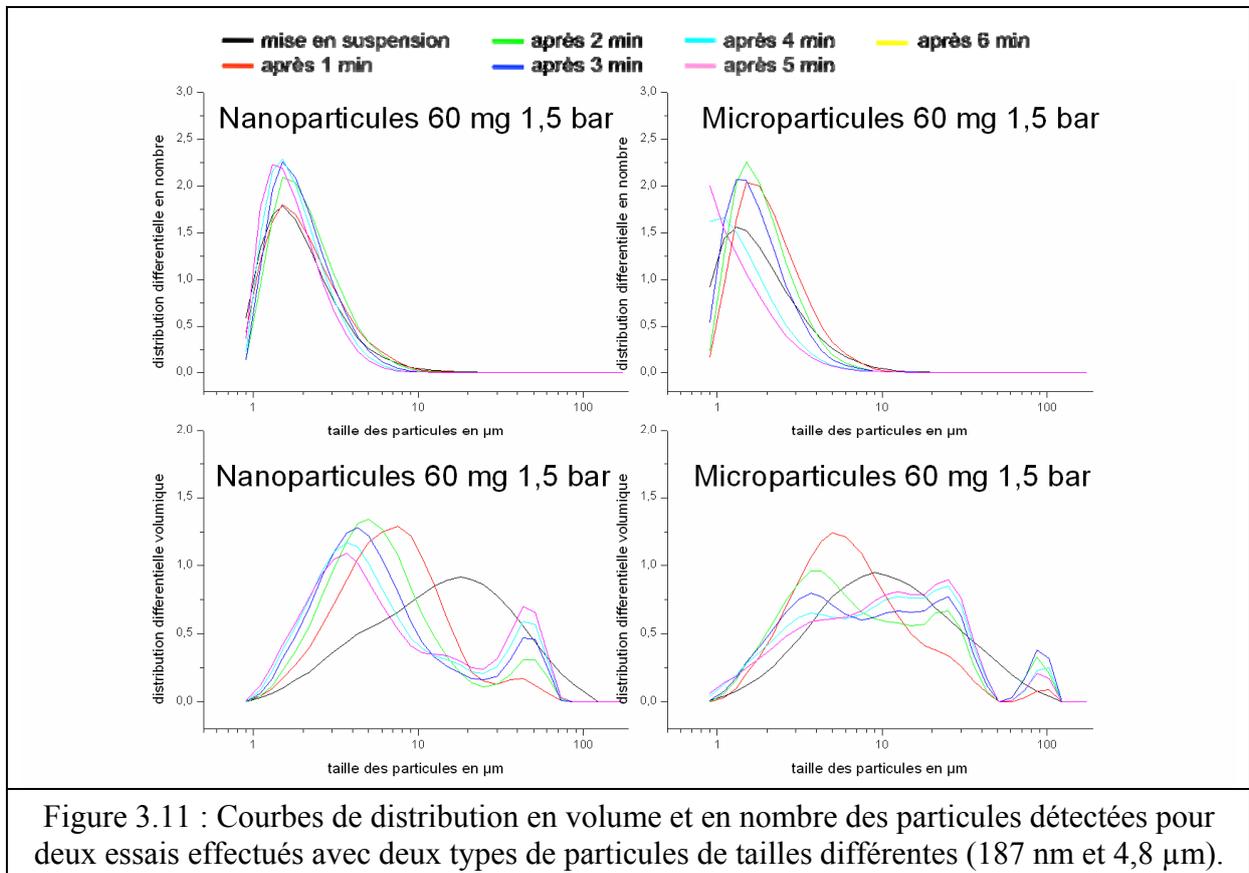


Figure 3.10 : Courbes de distribution en volume et en nombre des particules détectées nano SteaC (187 nm) pour deux essais effectués avec deux surpressions différentes (1,3 et 1,7 bar).

Le troisième paramètre testé est la taille des particules utilisées (Figure 3.11). Les deux types de particules employées sont les particules du lot micro 5456 de diamètre moyen de  $4,8 \mu\text{m}$  et les particules du lot nano SteaC de diamètre moyen 187 nm. Les autres paramètres tels que la masse de poudre déposée initialement et la surpression imposée sont fixés respectivement à 30 mg et à 1,5 bar. Les mises en suspension des particules nanométriques et micrométriques montrent deux tendances différentes. La mise en suspension des particules nanométriques montre une distribution en nombre qui reste stable dans le temps alors que celle des particules micrométriques montre une sédimentation des plus grosses particules dès la troisième minute. Les nanoparticules ont une répartition plus homogène et stable dans le temps, tandis qu'elle ne l'est pas pour les particules micrométriques qui ont une distribution ayant tendance à s'homogénéiser après deux minutes. La mise en suspension des particules nanométriques montre que les agglutinats présents disparaissent après sédimentation dès la première minute. Leur sédimentation entraîne la formation de plus gros agglutinats. Pour la suspension des particules micrométriques, il est notable que les grosses particules restent en suspension en grand nombre et une homogénéisation se produit autour de  $10 \mu\text{m}$ . Les particules ou agglutinats sont répartis autour de  $3 \mu\text{m}$  pour les particules nanométriques, alors qu'ils sont

## Analyse des résultats expérimentaux

répartis autour de  $10\ \mu\text{m}$  pour les particules micrométriques avec une largeur de distribution bien plus importante.

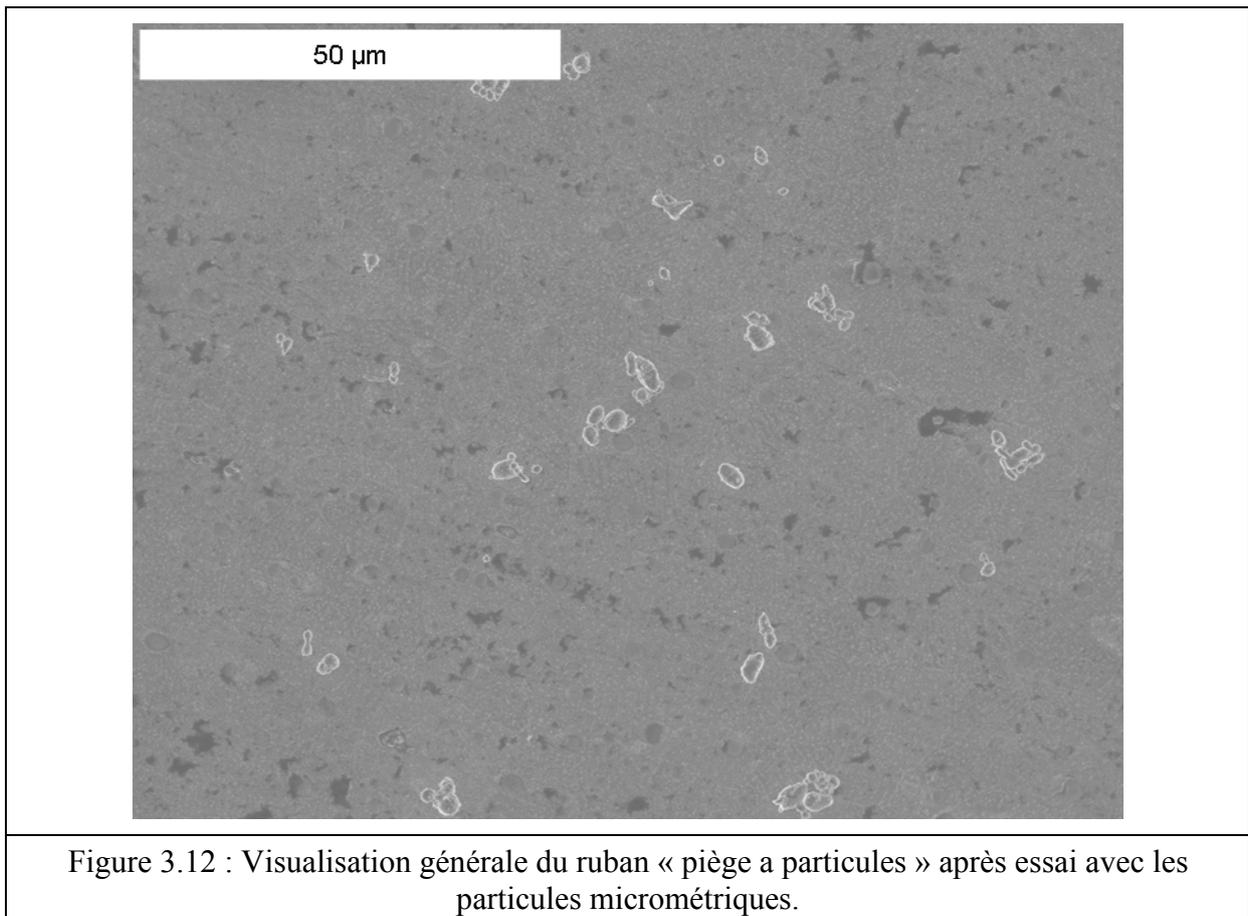


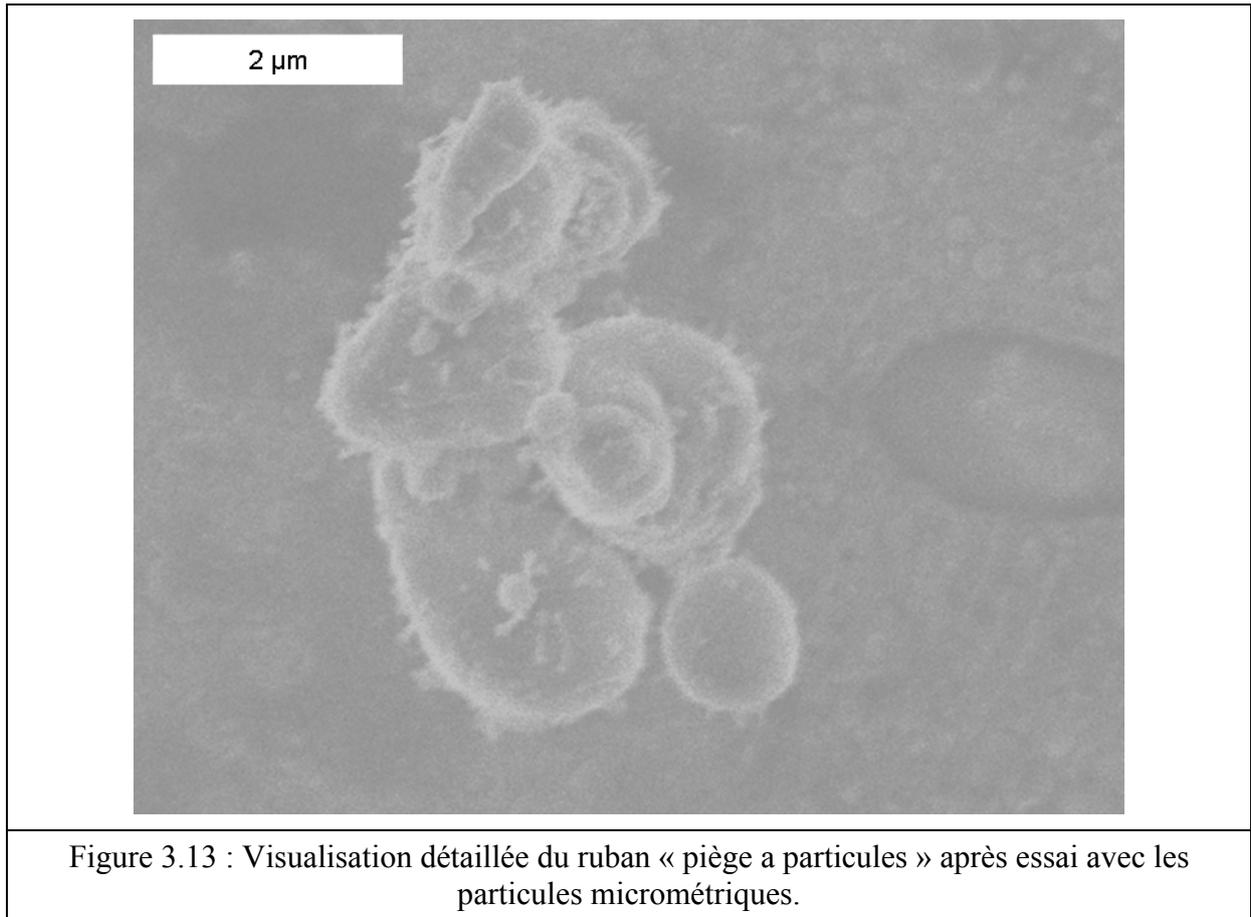
L'analyse granulométrique montre une bonne répétitivité jusqu'à 1 s après la mise en suspension quelque soit le type de particules choisies. Les particules nanométriques ont tendance à s'agglutiner plus rapidement et plus facilement que les particules micrométriques. Les agglutinats créés ont une taille variant de  $1$  à  $2\ \mu\text{m}$  en nombre et de  $10$  à  $20\ \mu\text{m}$  en volume. Les conditions limitant la formation d'agglutinats lors de la mise en suspension sont une faible surpression et une faible masse initiale de particules.

### 3.1.2.2. Résultats avec le piège à particules

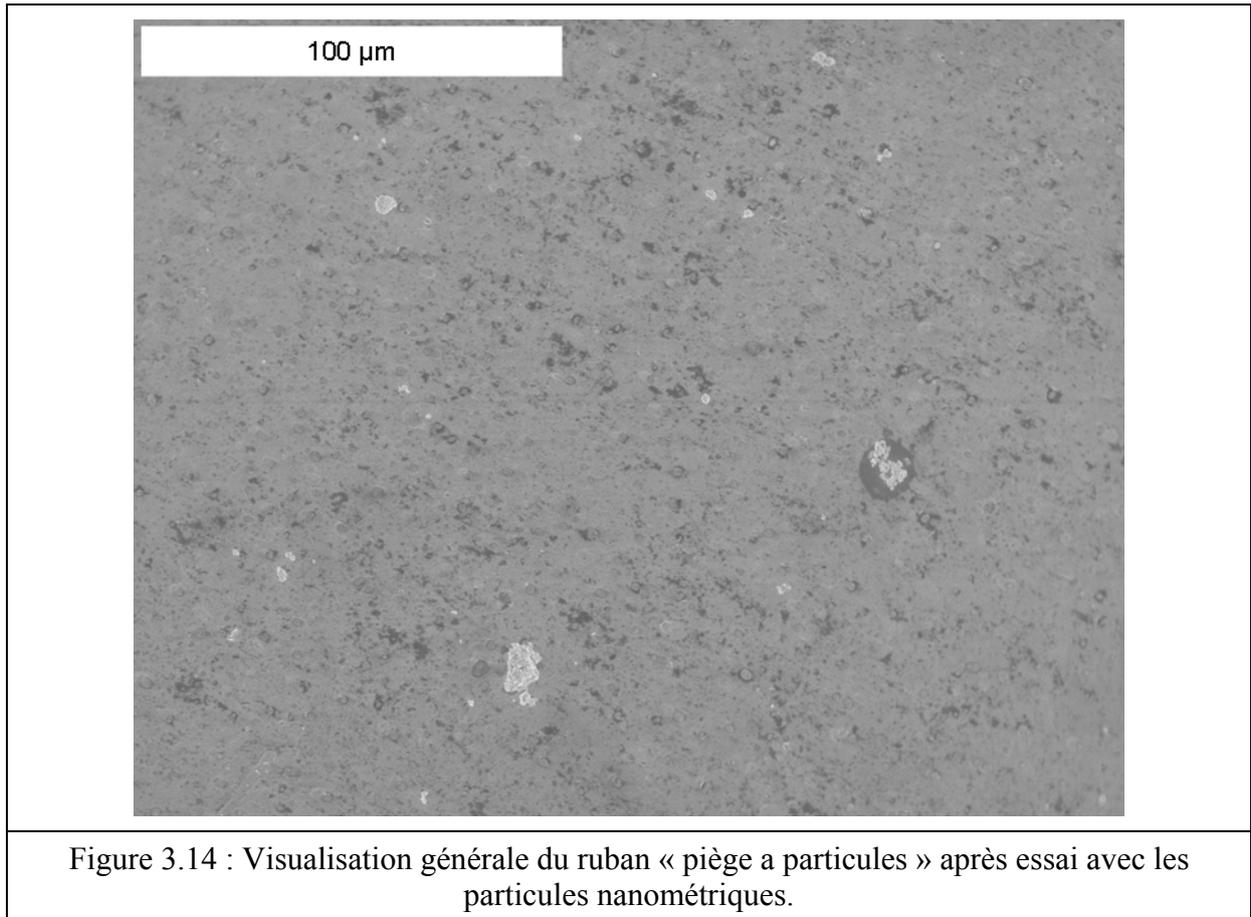
Cette technique a été utilisée pour permettre de visualiser les analyses effectuées avec le granulomètre. Le piège à particules n'est en réalité qu'un simple ruban métallique en Nichrome d'une largeur de  $1\ \text{mm}$ . Les électrodes sont remplacées par le ruban dont la largeur est très proche du diamètre des électrodes, ce qui permet de rester dans une même

configuration expérimentale type. Le ruban est déplacé mécaniquement au cours de l'injection afin de récupérer les agglutinats au cours du temps. Ces expériences ont été effectuées pour deux types de particules : celles du lot micro 5456 de diamètre moyen de 4,8  $\mu\text{m}$  et celles du lot nano SteaC de diamètre moyen 187 nm. La surpression choisie est de 1,5 bar et une masse de particules de 90 mg. La visualisation du ruban après la mise en suspension montre que les particules de taille micrométrique sont réparties sur le ruban de façon assez régulière et homogène (Figure 3.12) avec des agglutinats composés de peu de particules (Figure 3.13).





Par contre, les particules de taille nanométrique sont réparties de façon beaucoup plus hétérogène (Figure 3.14).



Lors de la même mise en suspension, les agglutinats peuvent être composés de très peu de particules disposées les unes à coté des autres (Figure 3.15) et d'agglutinats de grande taille composés d'un très grand nombre de particules (Figures 3.16 et 3.17).

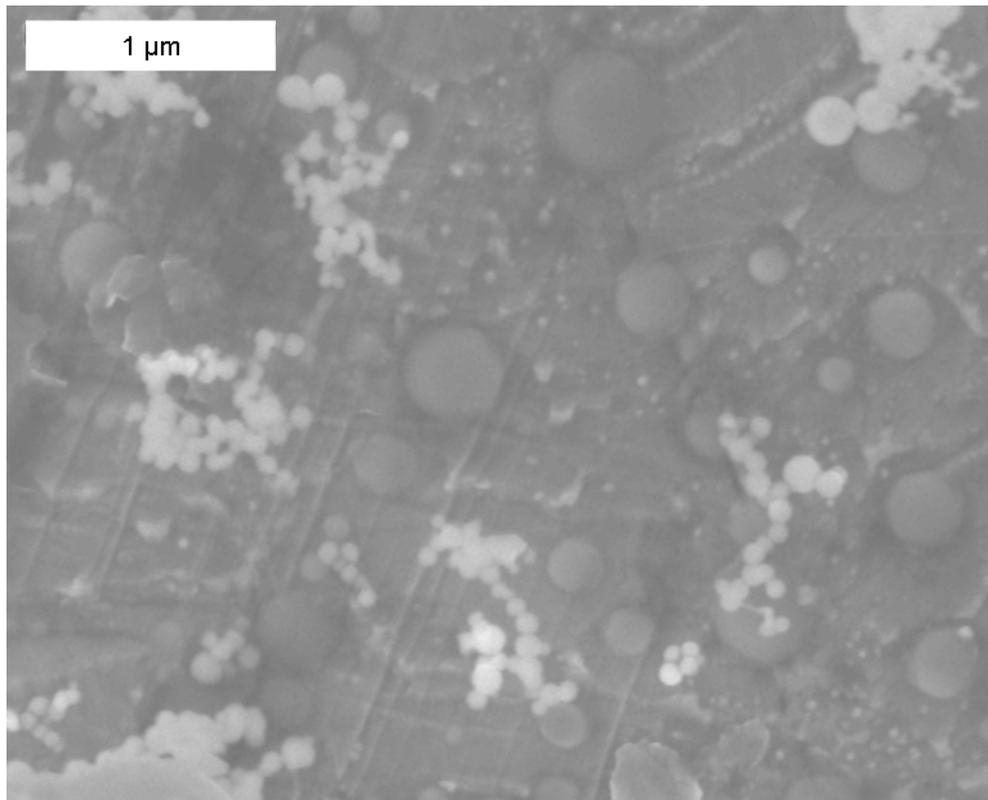


Figure 3.15 : Visualisation détaillée du ruban « piège a particules » après essai avec les particules nanométriques représentées par les sphères blanches.

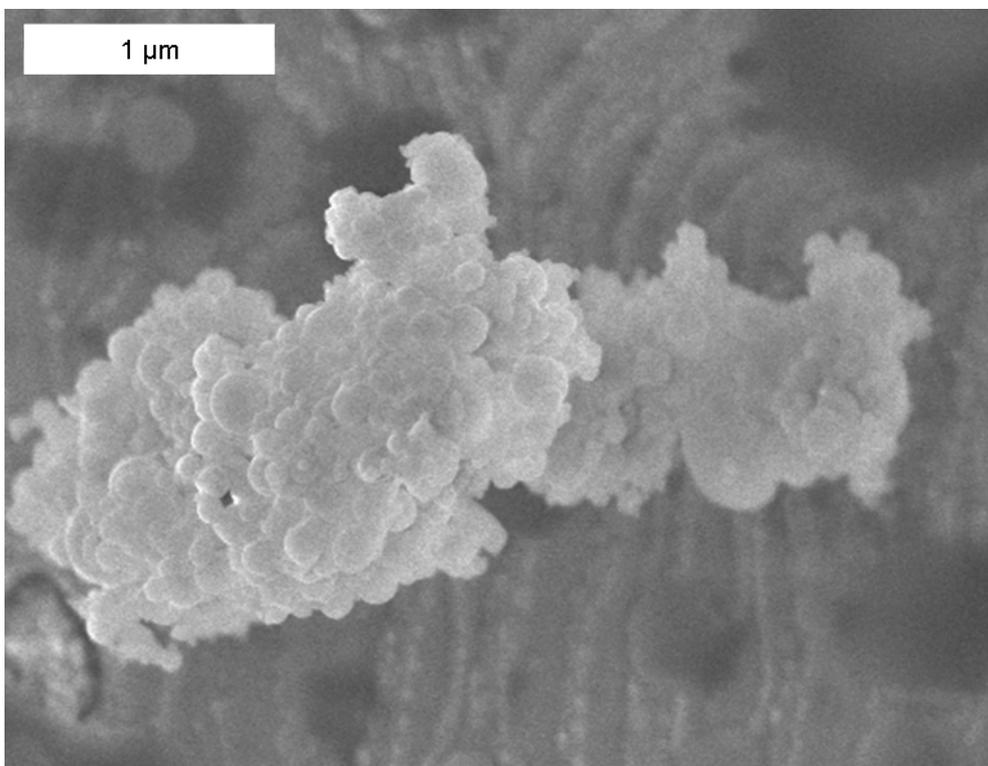
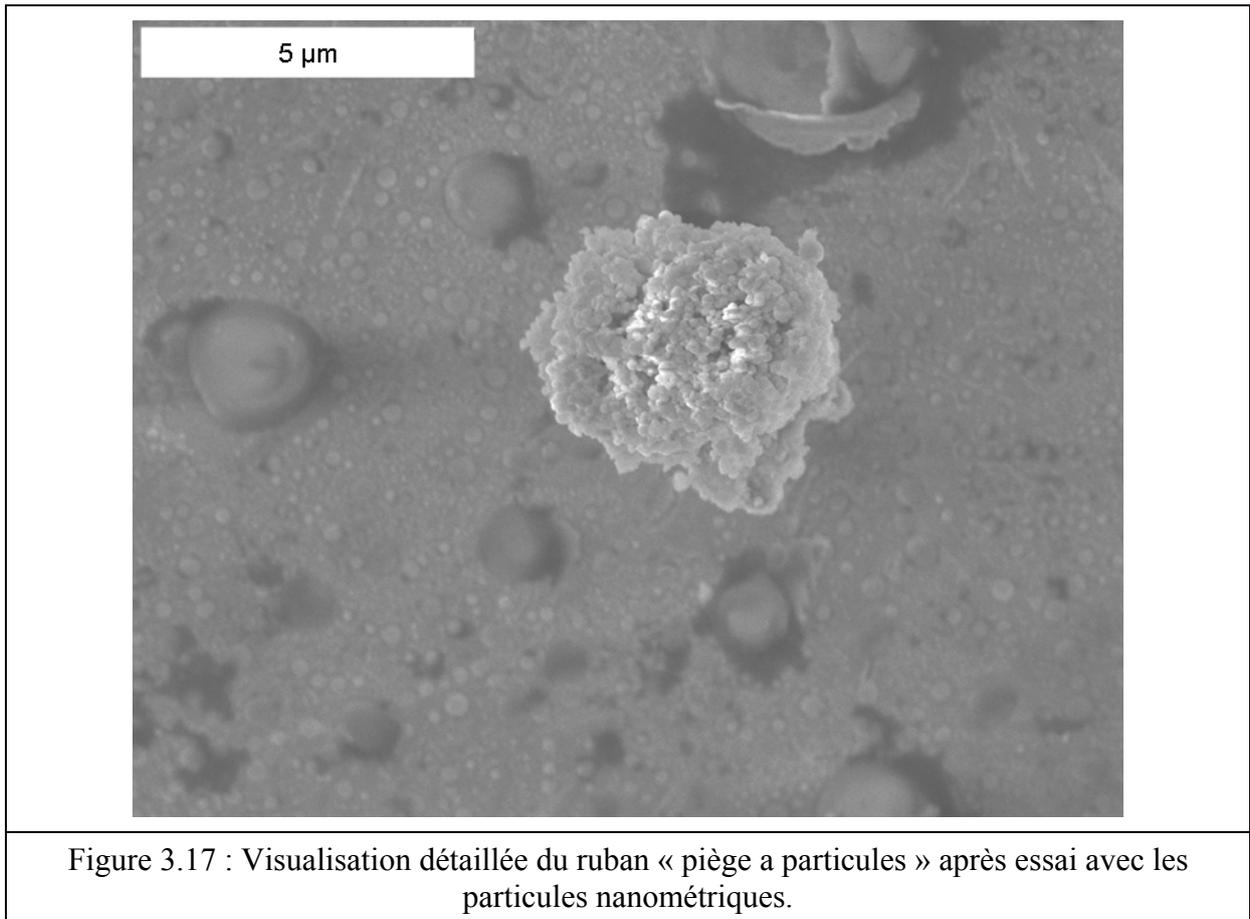
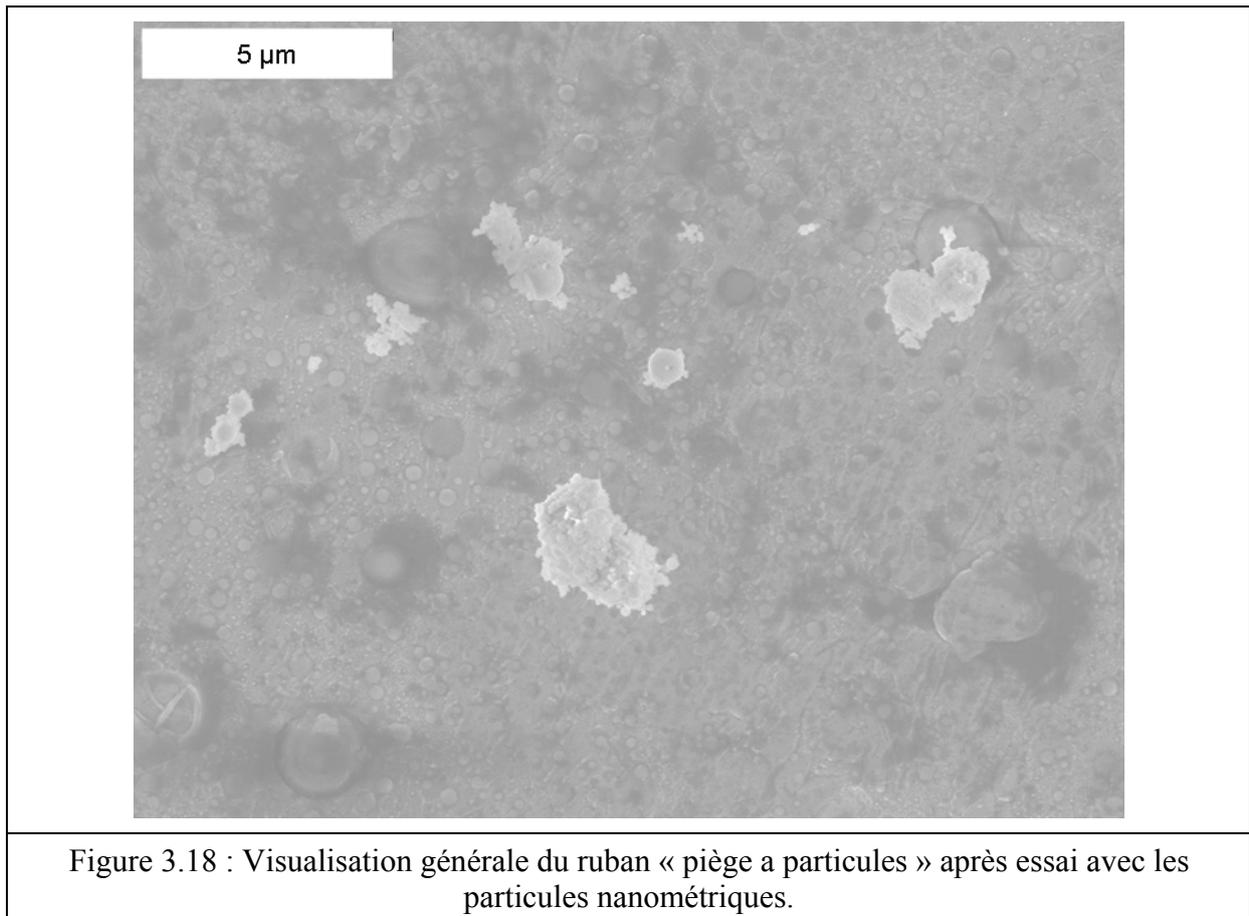


Figure 3.16 : Visualisation détaillée du ruban « piège a particules » après essai avec les particules nanométriques.



La disparité des tailles d'agglutinats peut être remarquée en comparant les Figures 3.15 et 3.16 et les Figures 3.17 et 3.18 qui ont le même grandissement. En effet, les tailles des objets observés sont totalement différentes d'une photographie à l'autre. La disparité notable confirme les mesures effectuées avec le granulomètre.



La visualisation microscopique des particules capturées lors de la mise en suspension conforte les observations effectuées lors de l'analyse granulométrique. Les particules nanométriques s'agglomèrent plus que les particules micrométriques. D'autre part, il est notable que l'estimation de la taille des agglutinats de particules nanométriques donnée par l'analyse granulométrique soit confirmée par l'observation microscopique donnant une taille avoisinant les deux micromètres.

### 3.2. Vitesses de propagation expérimentales

Les expériences suivantes ont été réalisées dans le tube de combustion conçu au laboratoire. Celui-ci est utilisé dans sa version finale dans deux configurations différentes.

Les deux configurations utilisent un allumage par une étincelle après la mise en suspension du nuage. Cependant, la position des électrodes diffère, ce qui modifie les caractéristiques de propagation de la flamme.

La première série d'expériences permet d'étudier la propagation du front de flamme ascendant, initié par les électrodes positionnées à 50 mm à partir du bas du tube. Dans cette configuration, deux réceptacles ont été utilisés. Un cylindre a dans un premier temps été employé mais, au vu des résultats, un cône tronqué a remplacé l'élément précédemment cité.

La seconde série d'expériences permet d'analyser la propagation du front de flamme descendant initié par les électrodes positionnées à 100 mm à partir du bas du tube.

#### 3.2.1. Calcul de la masse des particules mises en suspension

La masse de particules mises en suspension représente le paramètre indispensable pour calculer la concentration massique de particules actives lors de la combustion. En effet une erreur sur la quantité de particules mises en suspension peut être préjudiciable pour la suite de l'étude. Pour la calculer il a été créé un protocole qui est suivi rigoureusement à chaque expérience. De cette façon, les erreurs d'estimation de la masse mise en suspension sont minimales. Le protocole suivi pour chaque expérience est le suivant :

- \_ Le porte-disque « poral » est positionné sur une balance de type *Sartorius CP224S*.
- \_ La balance est tarée afin de connaître directement la masse de poudre à peser.
- \_ La poudre est déposée dans le récipient cylindre ou cône qui est intégré au porte-disque « poral ».
- \_ La balance indique la masse initiale de poudre.
- \_ La mesure est faite avec une précision de 0,1 mg.
- \_ L'ensemble est ensuite positionné sous le tube de combustion.
- \_ Les vérins sont activés afin que la poudre reste bien positionnée dans son récipient, ce qui évite l'envol d'un grand nombre de particules par des mouvements d'air possibles aux alentours du dispositif.
- \_ L'expérience est ensuite effectuée.

## Analyse des résultats expérimentaux

- \_ La poudre brûlée est évacuée vers l'extérieur par l'effet d'expansion des gaz.
- \_ L'ensemble porte-disque « poral » et récipient contenant le reste de poudre qui n'a pas été mis en suspension est repositionné sur la balance.
- \_ La balance indique la masse finale de poudre.
- \_ La masse mise en suspension est obtenue par la simple soustraction masse initiale moins masse finale.

L'estimation de la masse de poudre mise en suspension peut être erronée. En effet cette estimation ne tient pas compte de deux sources d'erreurs possibles : la poudre déposée sur les parois intérieures du tube et sur le papier filtre lors de la mise en suspension. Il est considéré que cette masse ne participe pas à la combustion. Elle est difficilement quantifiable lors d'un essai avec combustion. L'intérieur du tube est couvert de résidus de combustion après le passage de la flamme. De plus, le papier filtre fait office de clapet et s'ouvre après le passage de la flamme ascendante, ce qui le recouvre lui aussi de produits de combustion. Il a donc été nécessaire de prendre comme hypothèse que la masse de poudre collée aux parois et sur le papier filtre est maximale lorsque la mise en suspension est effectuée sans combustion. La masse de poudre a été estimée dans des conditions extrêmes de mise en suspension c'est-à-dire après une durée de 24 h. De cette façon, un maximum de poudre est déposé sur les parties à analyser. Le tube est pesé avant et après la mise en suspension, la masse collée sur les parois après 24 h est déterminée pour différentes conditions de mise en suspension. La masse dite inactive déterminée lors de ces différents essais représente au maximum 1,9 mg. Le papier filtre est pesé avant et après l'injection. Malgré la dizaine d'essais effectués, la masse résultante est inférieure à 0,2 mg.

Une correction de 2,1 mg peut donc être faite sur la valeur de la masse de poudre mise en suspension. Cette correction représente plus une incertitude qu'une correction de la masse mise en suspension à proprement parler. En effet, cette masse est déposée dans des conditions extrêmes et ne représente pas nécessairement la masse ne participant pas à la combustion lors des expériences de combustion. Cependant, il est nécessaire de connaître cette valeur pour fixer un ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure de la masse mise en suspension.

### 3.2.2. Inflammation basse avec réceptacle cylindrique

Cette partie de l'étude propose d'analyser la propagation ascendante du front de flamme suivant l'axe vertical du tube. Les particules sont injectées dans le tube et allumées par une étincelle ( ) après la formation du nuage. Les particules testées présentent des caractéristiques différentes. Les lots de particules testés dans cette partie sont l'Alu micro 5456 et l'Alu nano Sedoy. Les paramètres de mise en suspension tels que la surpression et le temps d'ouverture de l'électrovanne ont été modifiés afin de déterminer les variations de vitesse de propagation du front de flamme.

La combustion est filmée et les informations collectées sont stockées dans un ordinateur pour l'analyse ultérieure. Le film créé lors de la combustion est ensuite transformé en images TIFF. Les Figures 3.19 présentent deux images successives extraites du film pris pendant la combustion du nuage de particules micrométriques du type Alu micro 5456 (Figure 3.19a) et ces deux mêmes images après le traitement numérique (Figure 3.19b). Ces deux images sont espacées de  $322 \mu\text{s}$ . La position du front de flamme est déterminée par le traitement numérique. La distance depuis l'inflammation est donc déduite de cette position. Le même processus est effectué avec le nuage de particules nanométriques.

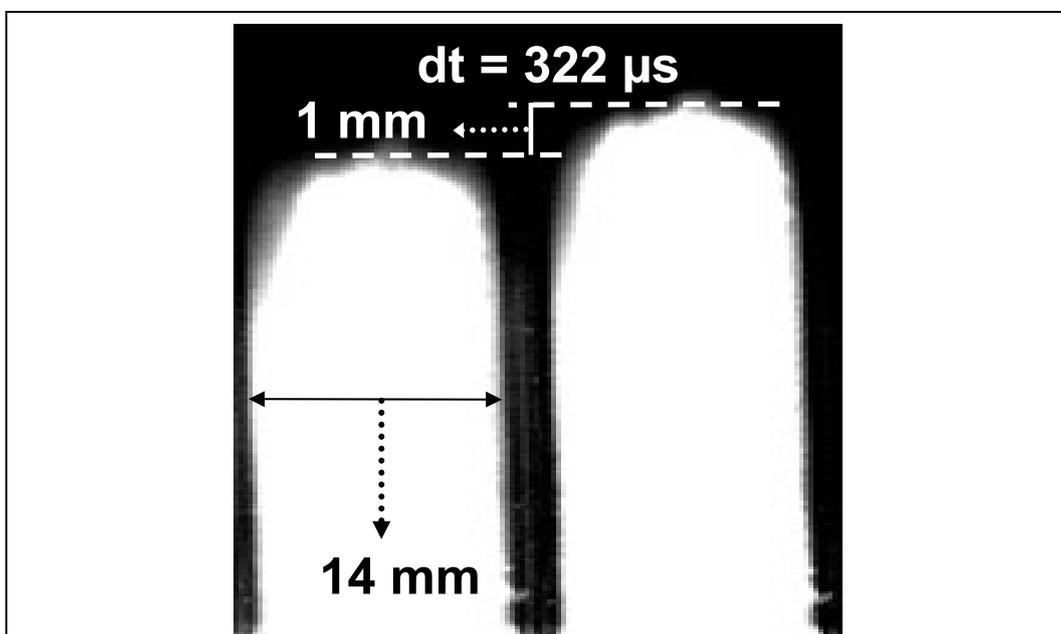
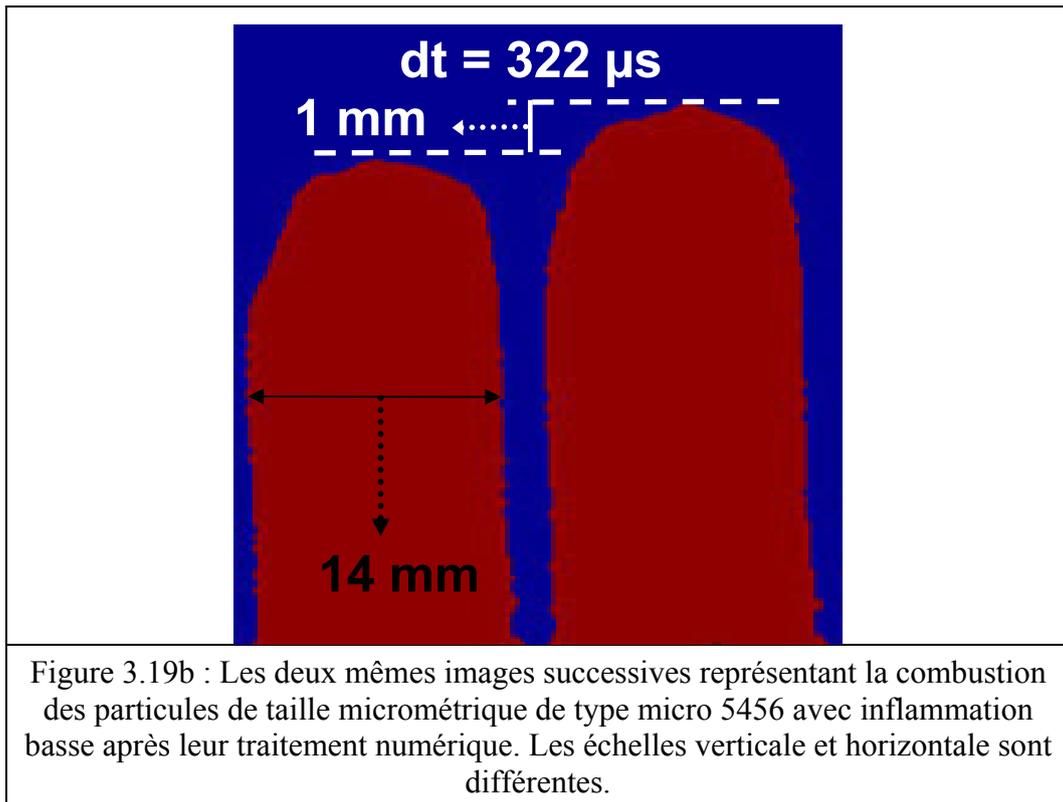


Figure 3.19a : Deux images successives représentant la combustion des particules de taille micrométrique de type micro 5456 avec inflammation basse. Les échelles verticale et horizontale sont différentes.



Une courbe est ensuite tracée représentant la distance en fonction du temps. La pente de cette courbe représente donc la vitesse de propagation du front de flamme. Comme les courbes ne sont pas linéaires, alors la vitesse peut être déterminée par la dérivée de cette courbe à chaque instant. La vitesse de propagation maximale du front de flamme est ainsi déterminée pour chaque courbe. La distance a été corrigée en tenant compte du facteur d'expansion thermique entre les gaz chauds issus de la combustion et les gaz frais initiaux. Le facteur d'expansion est le rapport entre la densité des gaz frais et celle des gaz brûlés. La température de flamme adiabatique calculée pour un mélange gazeux d'aluminium et d'air à une température initiale de 300 K est de 3 600 K. Dans ce cas l'expansion thermique des gaz est égale à 9,48.

Les Figures 3.20 présentent les courbes de déplacement du front de flamme pour les particules nanométriques en fonction du temps pour une propagation ascendante du front de flamme.

La forme globale des courbes est la même pour toutes les conditions expérimentales. L'allure générale présente une augmentation de la vitesse en fonction du temps écoulé depuis l'allumage du nuage jusqu'à ce que celle-ci diminue. La vitesse passe par un maximum qui est représenté par le point d'inflexion de la courbe. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce phénomène.

Premièrement, la position du point d'allumage qui se situe dans le premier tiers bas du tube est relativement proche du réceptacle contenant les particules. Une vitesse résiduelle due à l'injection initiale des particules pourrait générer des modifications de la vitesse. Ce phénomène pourrait avoir une influence non négligeable sur les résultats si le délai entre la mise en suspension et l'inflammation est court. En effet, les particules n'auraient pas le temps de se stabiliser dans le tube avant l'inflammation. Ceci impliquerait donc des variations de la vitesse estimée. Il est donc peu probable que ce phénomène soit à l'origine de l'évolution de la vitesse puisque le délai est optimisé afin que l'inflammation débute lorsque les particules sont stabilisées.

Deuxièmement, ce comportement pourrait s'expliquer par une inhomogénéité de la concentration des particules dans le tube. La concentration est alors trop faible ou trop importante au début et à la fin du tube et est optimale pour la valeur maximale (située dans le milieu du tube) définie par la courbe. Cette hypothèse semble plus plausible mais reste à confirmer dans la suite de l'étude avec le changement de réceptacle.

Une dernière explication peut aussi être avancée : l'allure de la courbe peut avoir un lien avec les oscillations de pression dans le tube générées par l'étincelle qui allume le nuage de particules.

Les Figures 3.20a et 3.20b présentent les effets sur la suspension des poudres nanométriques de la modification de deux paramètres contrôlables que sont la surpression d'injection et la durée de l'injection. Les courbes montrent que les vitesses maximales de propagation de la flamme augmentent avec l'augmentation de la surpression et avec la diminution de la durée de l'injection. Une explication possible de ce comportement est la relation qui existe entre la mise en suspension et l'agglutination des particules. Il est remarquable que pour de faibles surpressions et de longs temps d'injection l'agglutination des particules entre elles est favorisée.

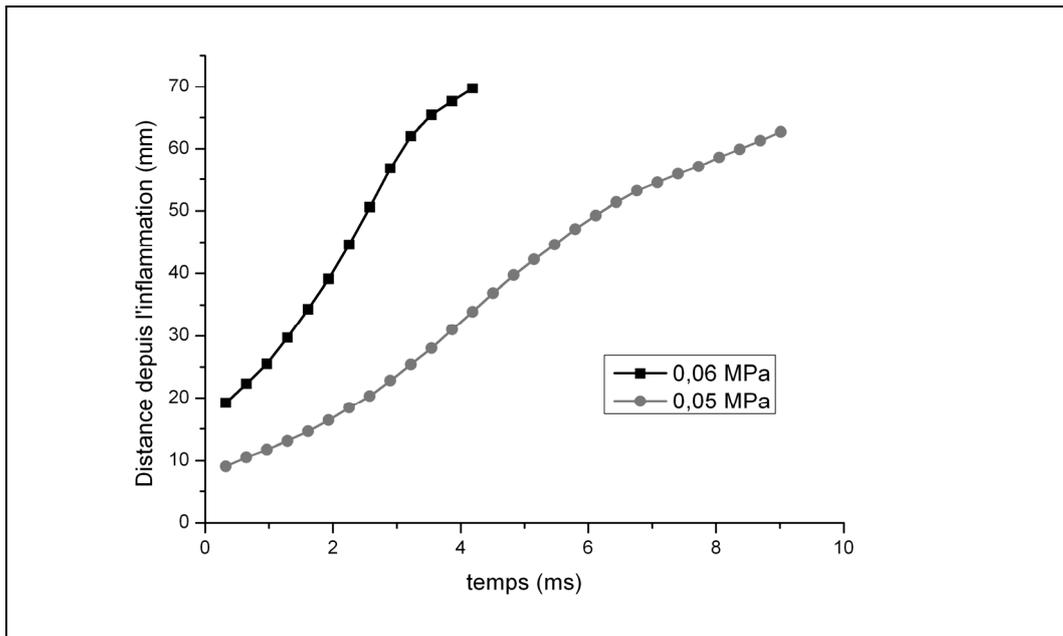


Figure 3.20a : Courbes représentant la distance depuis l'inflammation pour une propagation de la flamme ascendante dans un nuage de particules d'aluminium nanométriques du type Alu nano Sedoy en fonction du temps, influence de la surpression d'injection des particules (temps d'ouverture de 95 ms).

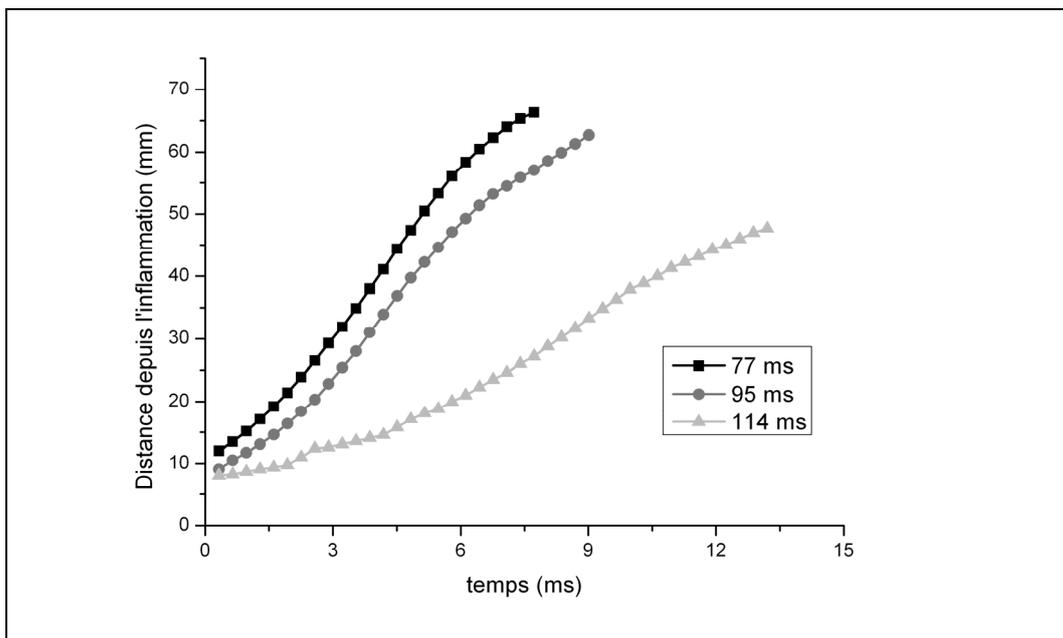
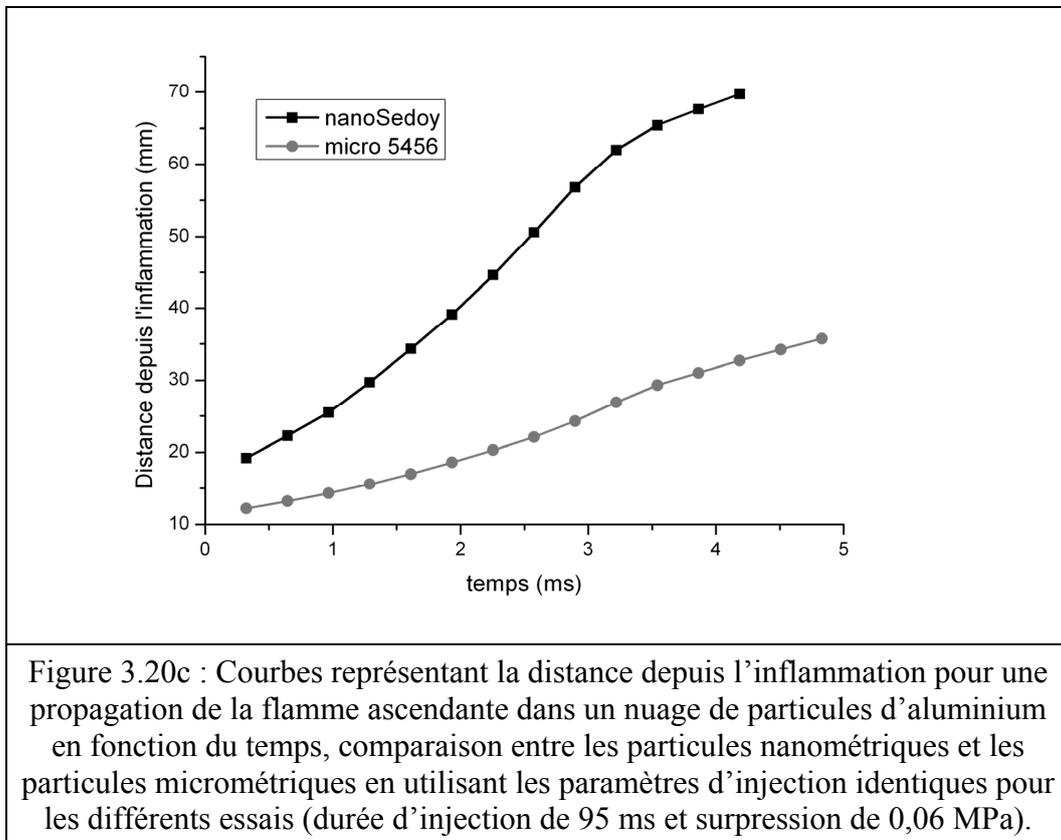


Figure 3.20b : Courbes représentant la distance depuis l'inflammation pour une propagation de la flamme ascendante dans un nuage de particules d'aluminium nanométriques du type Alu nano Sedoy en fonction du temps, influence de la durée de l'injection des particules (surpression de 0,05 MPa).

La Figure 3.20c illustre l'effet sur les vitesses de propagation de la flamme lors de l'utilisation de particules de tailles différentes. La vitesse de propagation du nuage de

particules de taille nanométrique est jusqu'à trois fois supérieure à celle déterminée pour les particules de taille micrométrique.



Si quelle que soit la taille des particules, la loi en  $D^2$  est valable estimant que le temps de combustion est directement proportionnel au carré du diamètre des particules, alors dans ce cas, plus les particules sont petites, plus le temps de combustion est court. De plus, s'il est considéré que les agglutinats peuvent être assimilés à une particule unique alors cette hypothèse est acceptable. La vitesse de propagation de la flamme est directement liée aux temps de combustion des particules. Le temps de combustion représente un ensemble de phénomènes complexes incluant le temps de chauffage des particules avant l'inflammation. Pour une même masse de particules, les plus petites ont une surface spécifique plus importante donc une surface de chauffage plus élevée. La même masse de particules met donc moins de temps à chauffer. Ceci réduit d'autant le temps de combustion. Il apparaît donc que les vitesses de propagation de la flamme sont d'autant plus faibles que les particules ou agglutinats sont importants. En effet, la propagation du front de flamme réside principalement dans l'allumage des particules, ce qui est essentiellement conditionné par la rapidité à chauffer jusqu'à la fusion, début du processus de combustion.

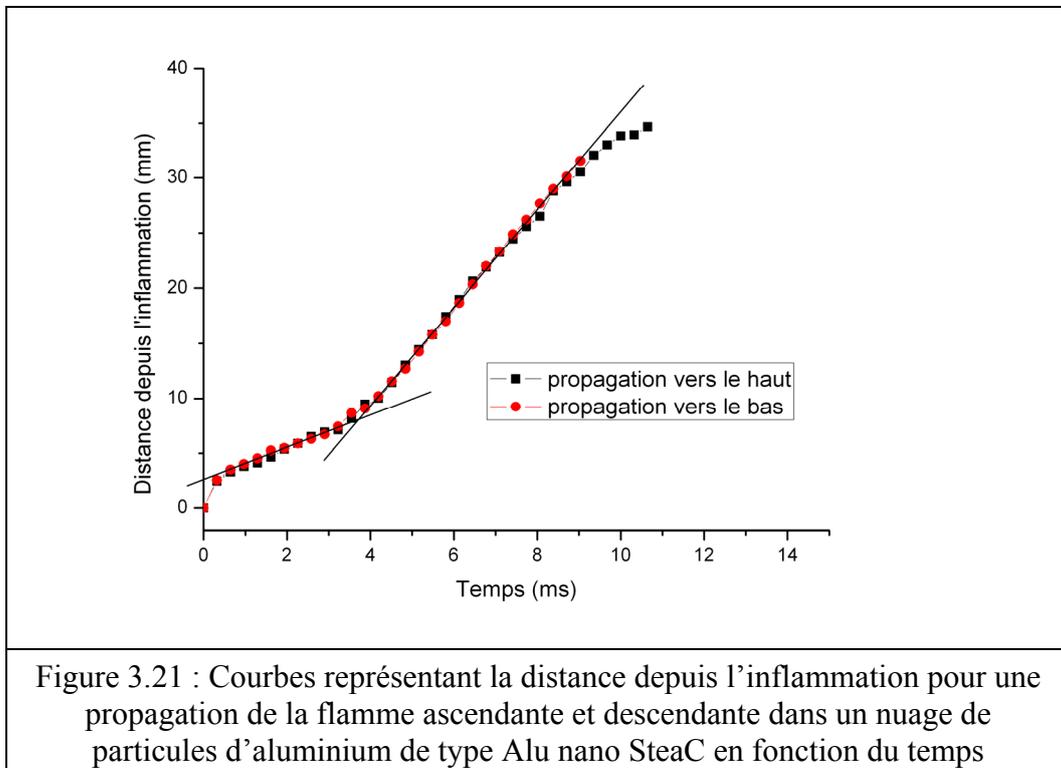
## Analyse des résultats expérimentaux

Les Figures 3.20 montrent indirectement les vitesses de propagation du front de flamme dans différentes conditions de mise en suspension (3.20a et 3.20b) et pour différents échantillons (3.20c). Les particules utilisées pour la formation des nuages dans des conditions différentes d'injection sont dans le cas présent des nanoparticules d'aluminium. La propagation du front de flamme étudié se fait suivant l'axe vertical en phase ascendante. La phase de propagation descendante se fait plus rapidement car le volume disponible en-dessous de l'allumage du nuage est faible. La propagation ascendante est quant à elle soumise à l'expansion des gaz produits non seulement par la flamme elle-même mais aussi par les gaz chauds produits par la flamme descendante, ce qui favorise la propagation. Cette température résiduelle des gaz chauds permet le chauffage des particules fraîches présentes dans la partie supérieure du tube de façon plus rapide que la propagation du front de flamme. De cette façon la propagation de la flamme se fait plus rapidement dans cette configuration que dans la configuration où l'inflammation du nuage est faite en haut du tube et donc quand la flamme se propage vers le bas. Ces données expérimentales sont présentées dans le chapitre suivant. Ces expériences montrent donc que ces vitesses de propagation importantes sont représentatives d'une combustion de particules fraîches qui seraient préchauffées avant le passage du front de flamme, ce qui permet un allumage plus facile dû à la faible énergie que la flamme doit apporter à chaque particule pour la chauffer et ainsi l'enflammer. Il est donc clair que ces vitesses de propagation du front de flamme ne peuvent pas représenter une vitesse fondamentale de propagation du front de flamme. Cependant il n'est pas inintéressant d'effectuer ces expériences car elles permettent de comparer, dans des conditions de mise en suspension identiques, des particules de tailles micrométrique et nanométrique.

### **3.2.3. Inflammation basse avec réceptacle conique**

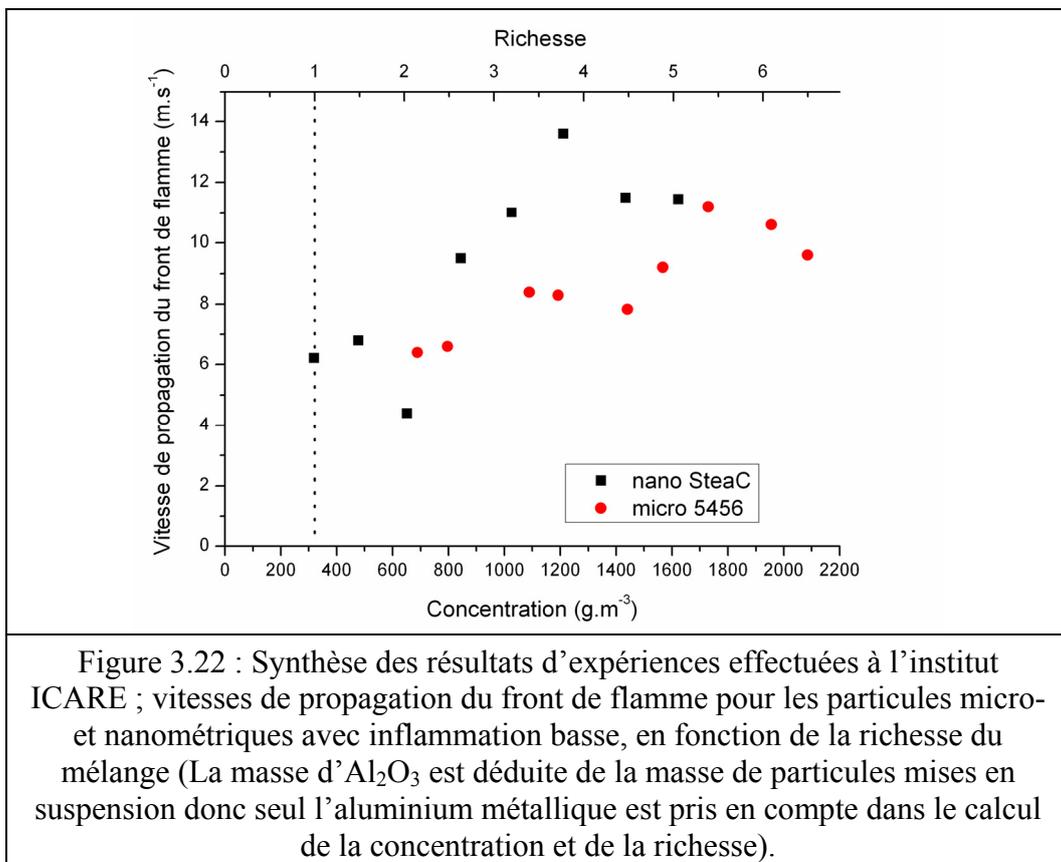
La série d'expériences précédente a montré que la vitesse de propagation du front de flamme n'est pas homogène à l'intérieur du tube. La répartition des particules à l'intérieur du tube peut être un facteur déterminant de ce comportement. Il a donc été décidé de changer le réceptacle qui était un cylindre dans les expériences précédentes par un cône tronqué. Ce changement a été effectué afin que toutes les particules subissent l'effet de souffle créé par l'arrivée brutale d'air lors de l'ouverture de l'électrovanne. Le système de mise en suspension reste le même ; seule la variation de la concentration en poudre dans le réceptacle a été étudiée. L'analyse suit le même raisonnement que dans la série de mesures précédentes.

La vitesse ainsi obtenue ne connaît qu'une seule modification au cours du temps et non plus une évolution constante. La Figure 3.21 montre clairement un seul changement de pente correspondant à la propagation initiale qui est sphérique, car la flamme se déplace dans les deux directions verticalement et horizontalement. Ensuite, la flamme est stoppée suivant l'axe horizontal car elle arrive en contact avec les parois. La flamme change de vitesse de propagation et seul le déplacement vertical est maintenu. La flamme se propage ensuite à vitesse constante. D'autre part, la Figure 3.21 révèle que la propagation de la flamme se fait bien symétriquement dans les deux sens, ce qui montre que le mélange est bien homogène à l'intérieur du tube. La modification du réceptacle permet donc une meilleure suspension des poudres.



Le bilan des expériences est synthétisé sur la Figure 3.22. Les deux séries de mesures, que ce soit pour les particules micrométriques ou les particules nanométriques, indiquent une tendance semblable. La vitesse augmente avec l'augmentation de la concentration. La valeur de la concentration stœchiométrique est très loin de la valeur maximale déterminée qui est 5 fois plus importante. Ceci montre que la masse déterminée dans ce cas n'est pas correcte et ne peut avoir aucune signification en dehors des comparaisons entre les essais effectués lors de cette série d'expériences. Il en est de même pour l'ordre de grandeur des vitesses qui est beaucoup trop important et peu crédible. L'hypothèse citée pour le cas précédent peut

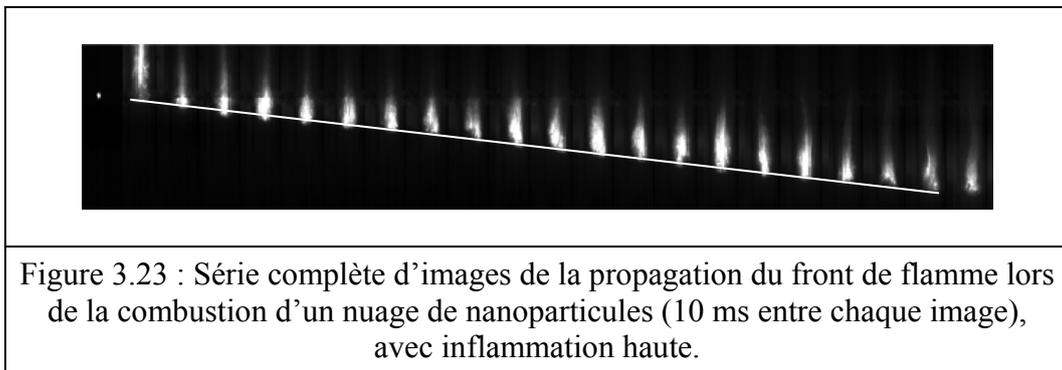
s'appliquer ici aussi, les vitesses sont alors augmentées de ce facteur « préchauffage » favorisant la combustion. Les particules sont chauffées avant que le front de flamme ne les atteigne, ce qui implique une moindre énergie dépensée pour les enflammer et donc permet au front de flamme de se propager plus rapidement. Cependant, il est possible de comparer les deux séries d'expériences entre elles puisqu'elles sont faites dans les mêmes conditions. La Figure 3.22 montre que la vitesse de propagation du front de flamme de particules nanométriques est globalement plus importante, pour une concentration équivalente, que la vitesse de propagation du front de flamme de particules micrométriques.



### 3.2.4. Inflammation haute avec réceptacle conique

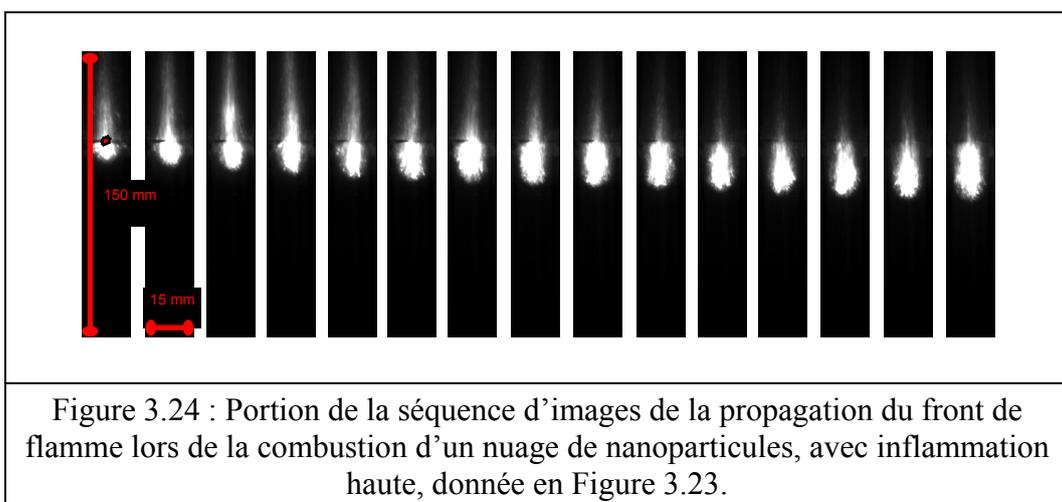
A la suite des deux séries d'expériences, l'inflammation en haut du tube est étudiée. De cette façon les vitesses de propagation de la flamme ne sont soumises qu'aux phénomènes de combustion propre au front de flamme et non pas à l'ajout d'autres phénomènes liés aux produits de combustion. La Figure 3.23 représente la série complète de vitesses de propagation de flamme lors de la combustion d'un nuage de nanoparticules. Dans cette

séquence, le temps entre deux images est de 10 ms. La première photographie de la séquence montre la localisation de l'allumage du nuage due à l'étincelle créée. Ensuite le front de flamme se propage dans le même temps à des vitesses différentes vers le haut et vers le bas suivant l'axe du tube. La propagation vers le haut du tube se fait de façon plus rapide que celle vers le bas à cause de l'expansion des gaz chauds. Après une oscillation du front de flamme descendant due à l'ouverture du filtre qui fait office de clapet après le passage de la flamme ascendante, une stabilisation de la flamme intervient et une propagation linéaire peut alors être observée et analysée.



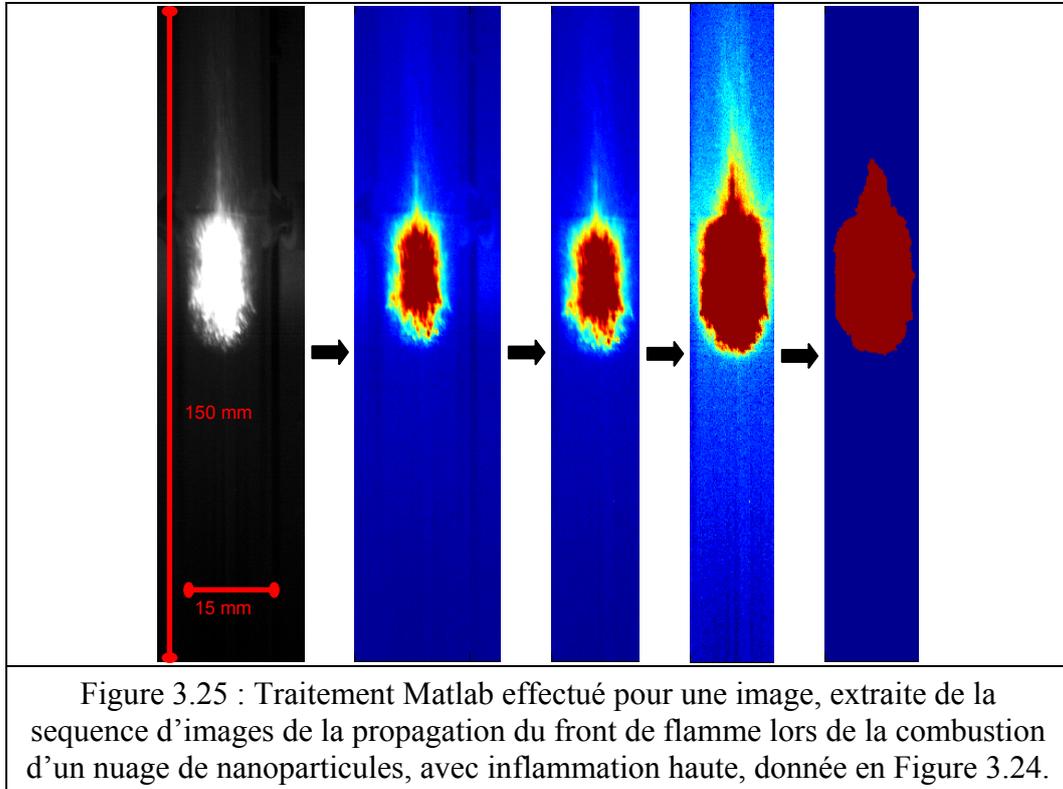
La Figure 3.24 représente quant à elle une portion de la séquence précédente d'images de propagation de flamme lors de la combustion d'un nuage de nanoparticules.

Le temps entre chaque image est de 3,8 ms ; la série n'est pas complète, seul le premier tiers de la combustion dans le tube est représenté.

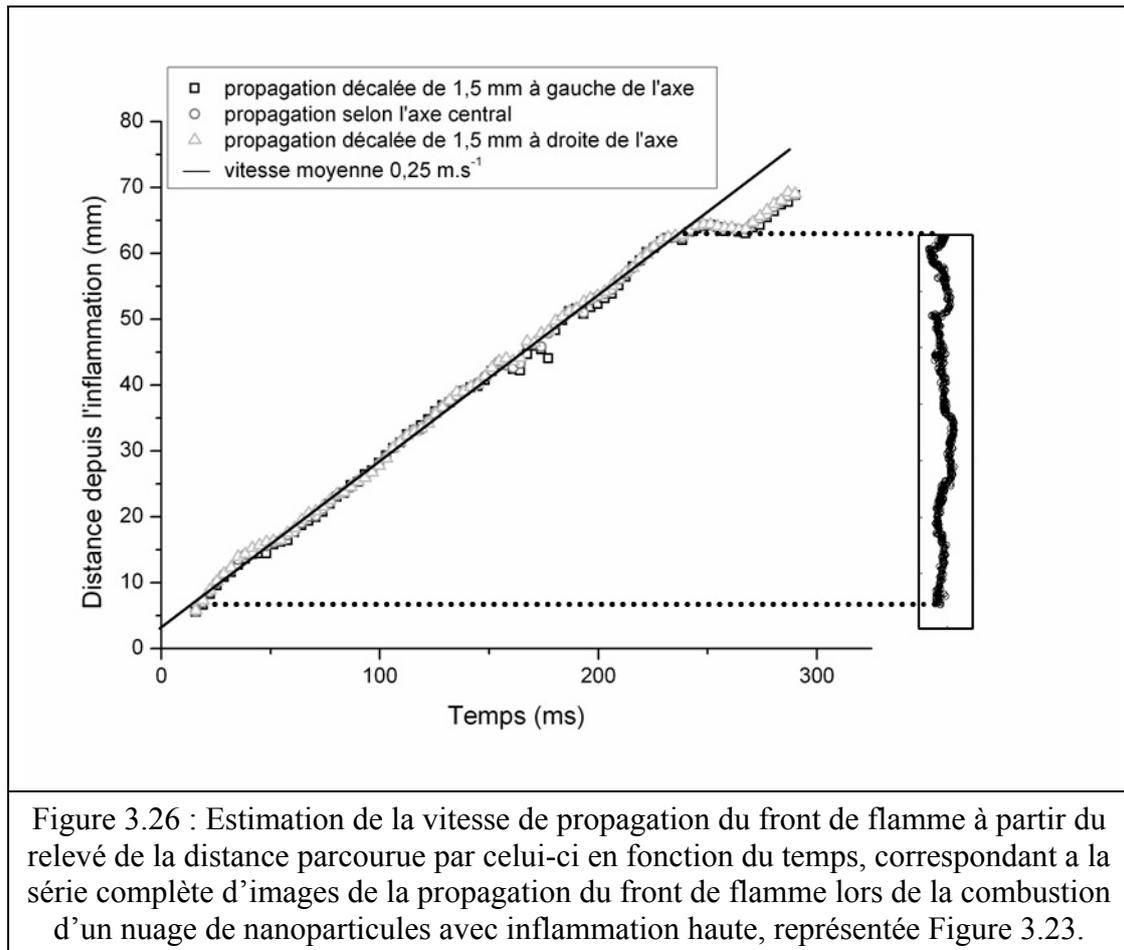


Un traitement numérique est effectué sur chaque image pour obtenir le contour de la flamme afin de déduire ensuite le déplacement du front de flamme. La Figure 3.25 représente le

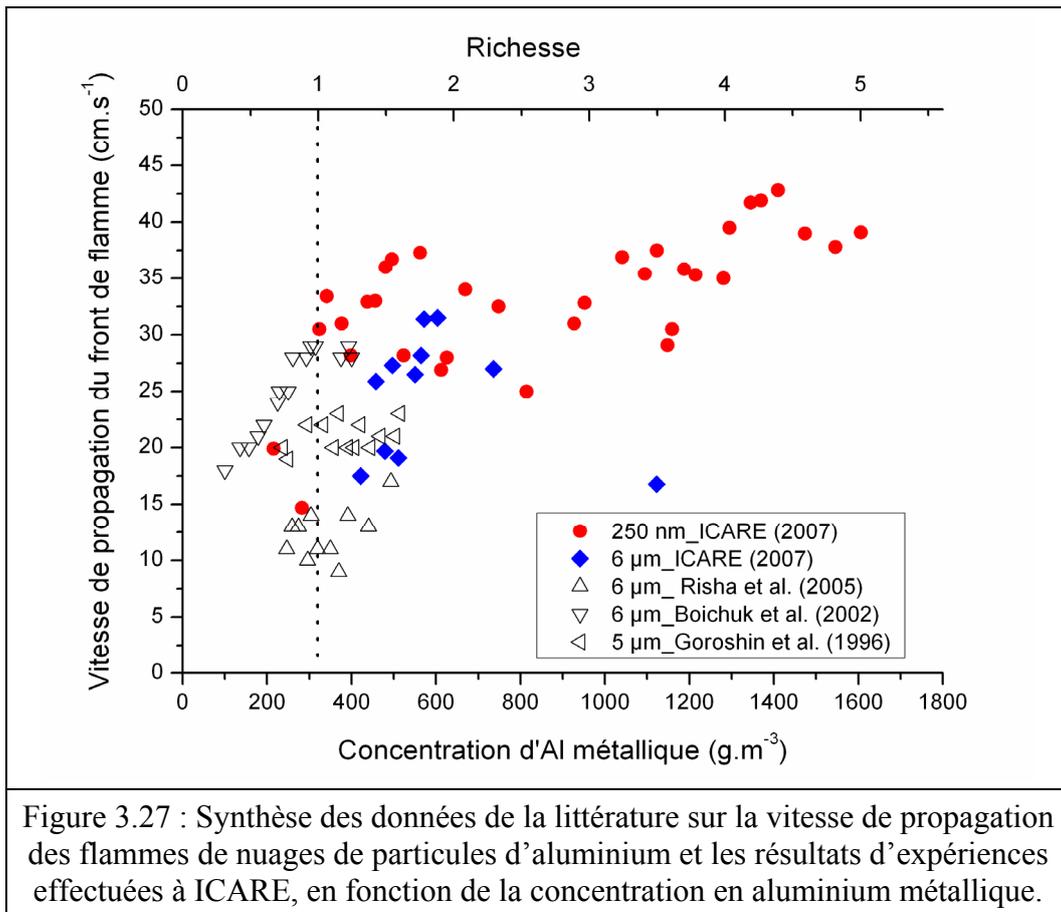
traitement *Matlab* effectué sur une image de la série représentée Figure 3.24. L'intensité lumineuse de la flamme est normalisée pour chaque image ; de cette façon le tracé du contour et le repérage du front de flamme sont homogènes sur l'ensemble de la série des images.



La position du front de flamme est extraite pour chaque image et reportée sur un graphique. La courbe obtenue représente la distance entre la position du front de flamme et la position de l'inflammation en fonction du temps écoulé. La Figure 3.26 illustre cette information sur l'axe du tube et aussi sur deux positions radiales à + et - 1,5 mm des deux côtés de l'axe de symétrie du tube. La pente de la courbe est ajustée par une droite dont le coefficient directeur représente la vitesse moyenne de propagation du front de flamme sur l'ensemble de la durée de la combustion. La courbe située à droite représente le déplacement de la position la plus avancée du front de flamme pour chaque image dans le tube. La tendance générale de la courbe suit une droite qui démontre la stabilité de la combustion. En effet si le front de flamme se propage avec un déplacement constant alors la pente de la courbe est constante. Inversement, si le déplacement n'est pas constant, alors la courbe est très accidentée. Ce graphique nous permet donc de vérifier le caractère stable et continu de la propagation du front de flamme au cours de la combustion dans le tube.



La Figure 3.27 synthétise les vitesses de propagation du front de flamme déterminées au laboratoire dans l'air pour diverses concentrations de particules d'aluminium de tailles micrométrique et nanométrique. Ces résultats sont comparés avec les données présentées dans la littérature. Les expériences sur les nuages de microparticules sont en accord avec les données de la littérature. Les vitesses de propagation des particules micrométriques montrent un maximum centré sur une concentration proche de la stœchiométrie. Les résultats pour les nuages de nanoparticules révèlent une augmentation générale de la vitesse avec l'augmentation de la concentration. Cependant deux maxima peuvent être décelés, le premier se situe près de la zone stœchiométrique et le second à une concentration beaucoup plus élevée. Le second maximum observé peut être dû à l'augmentation de la surface spécifique totale des particules quand la concentration des particules augmente. La vitesse de propagation au premier maximum atteint  $0,38 \text{ m.s}^{-1}$  à la richesse 1,7 pour les particules nanométriques et  $0,32 \text{ m.s}^{-1}$  à la richesse 1,9 pour les particules micrométriques. Les expériences indiquent, que pour la même concentration globale, les nuages de nanoparticules brûlent plus rapidement que les nuages de microparticules.

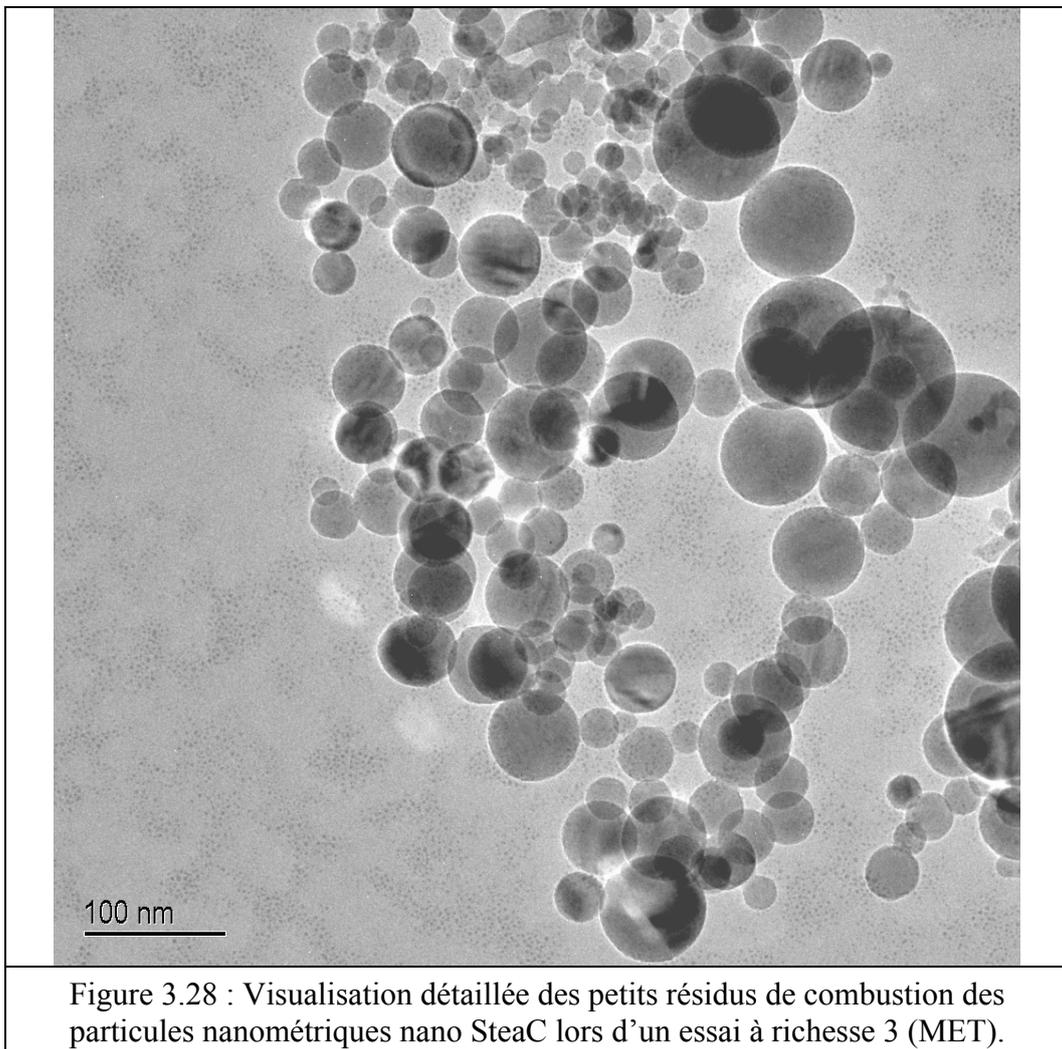


### 3.2.5. Analyse des produits de combustion

Les produits de combustion ont été visualisés par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). Il est intéressant de connaître les produits de combustion car ils indiquent le mode de combustion par lequel ils ont été créés. Les visualisations au MEB ont été suivies d'analyses de spectrométrie à dispersion d'énergie afin de connaître la nature plus ou moins oxydée de la zone visualisée. La concentration des poudres lors des expériences est de l'ordre de 1 000 g.m<sup>-3</sup>, soit une richesse proche de 3. L'or (Au) décelé sur les analyses provient de la préparation, dorure à l'or, effectué sur l'échantillon pour faciliter sa visualisation au MEB.

### 3.2.5.1. Poudre Alu nano SteaC

Les produits de combustion sont récupérés en disposant un disque de cuivre au-dessus du tube de combustion. L'échantillon est ensuite visualisé au MEB. Un prélèvement est effectué pour la visualisation au MET. La visualisation au MET (Figure 3.28) permet de déterminer le diamètre de Sauter pour les petites particules présentes dans les produits de combustion. Le diamètre moyen déterminé est de 94 nm, soit un diamètre deux fois plus petit que la taille initiale (187 nm).



Les visualisations suivantes montrent l'état général des résidus analysés (Figures 3.29 et 3.30a). Une analyse de l'ensemble est effectuée (Figure 3.30b) et révèle la présence importante d'atomes d'oxygène, ce qui est caractéristique de la présence de l'alumine.

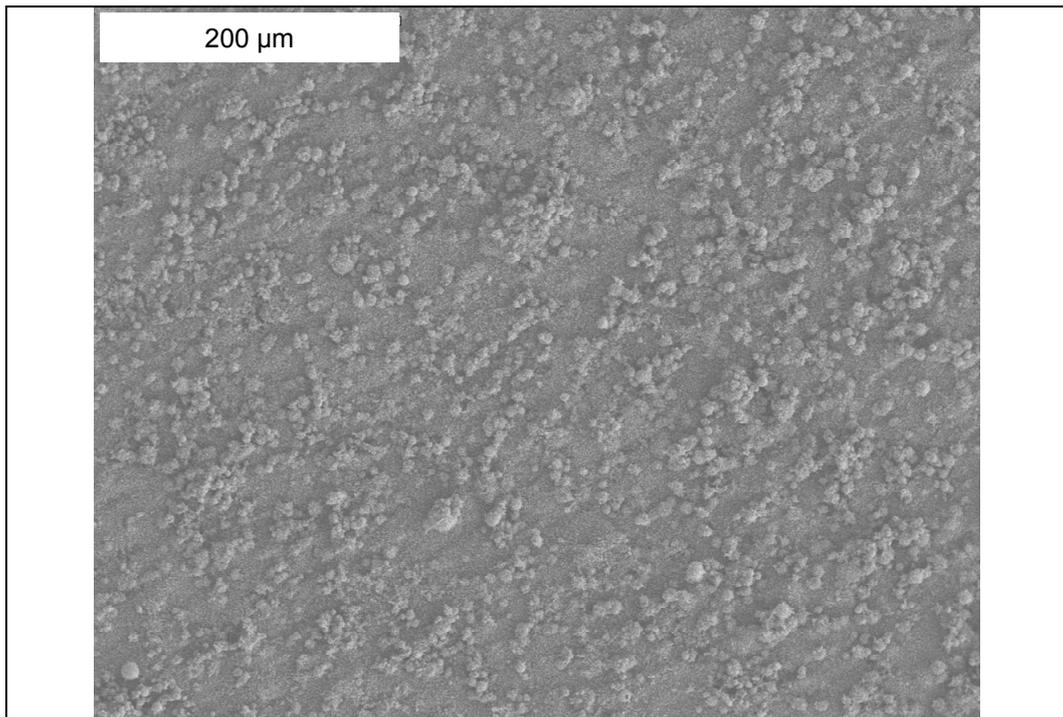


Figure 3.29 : Visualisation générale des produits de combustion des particules nanométriques nano SteaC lors d'un essai à richesse 3 (MEB).

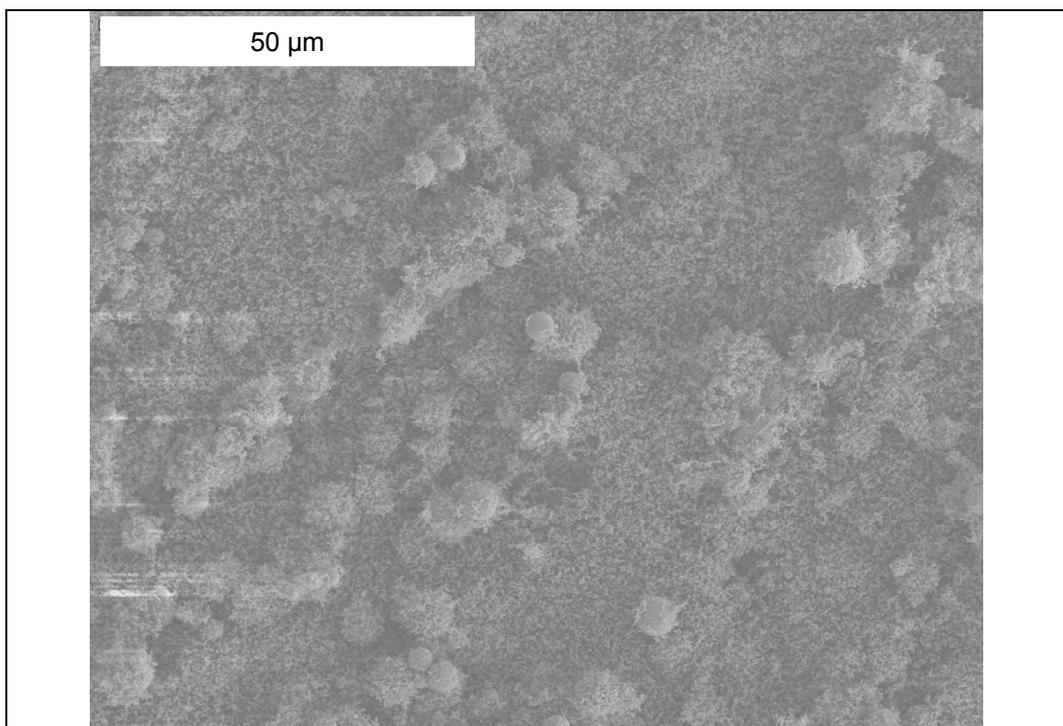
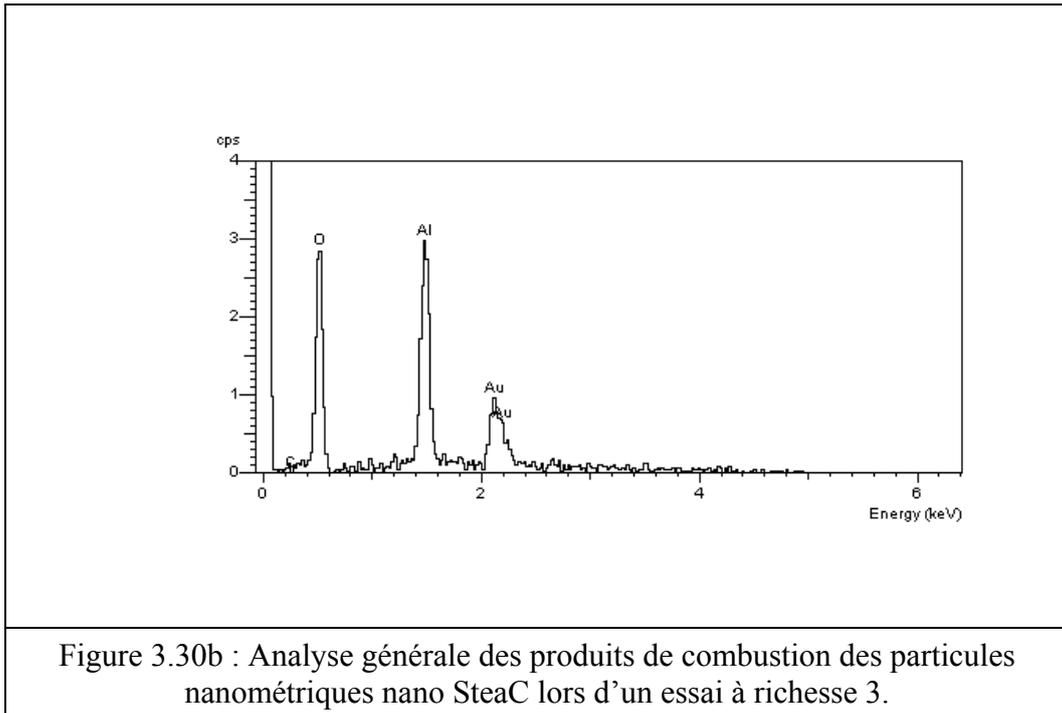
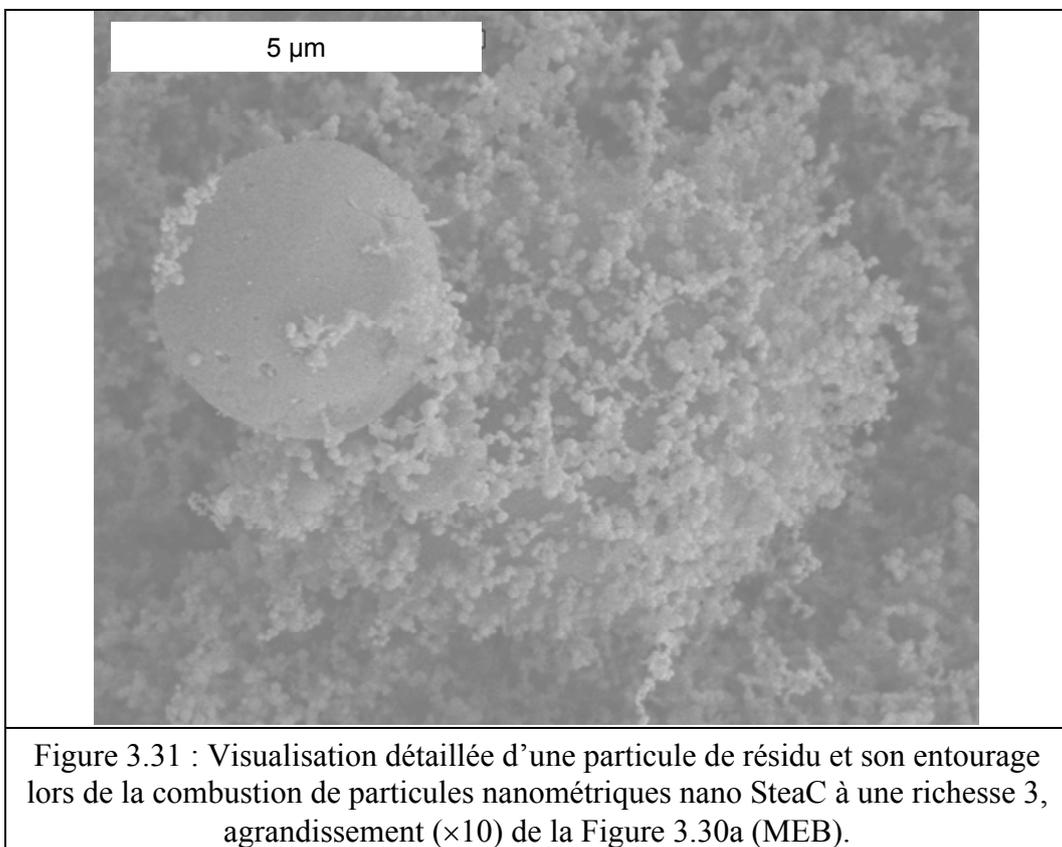
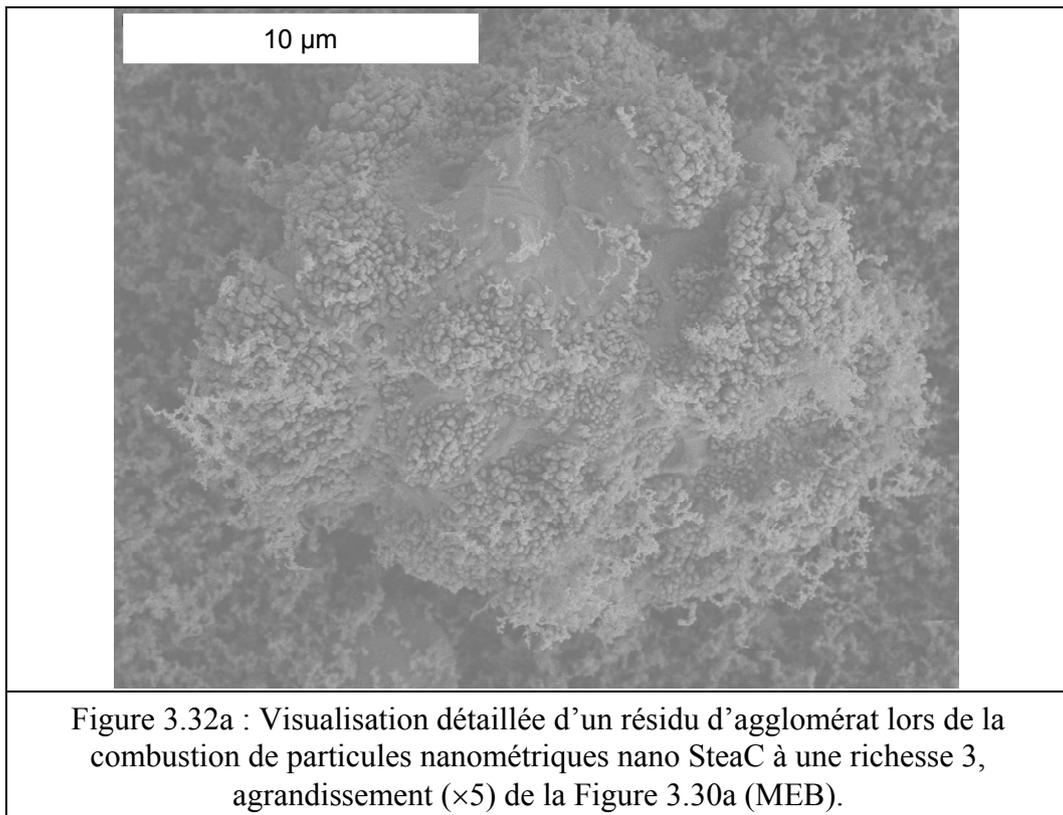


Figure 3.30a : Visualisation générale des produits de combustion des particules nanométriques nano SteaC lors d'un essai à richesse 3, agrandissement ( $\times 4$ ) de la Figure 3.29 (MEB).

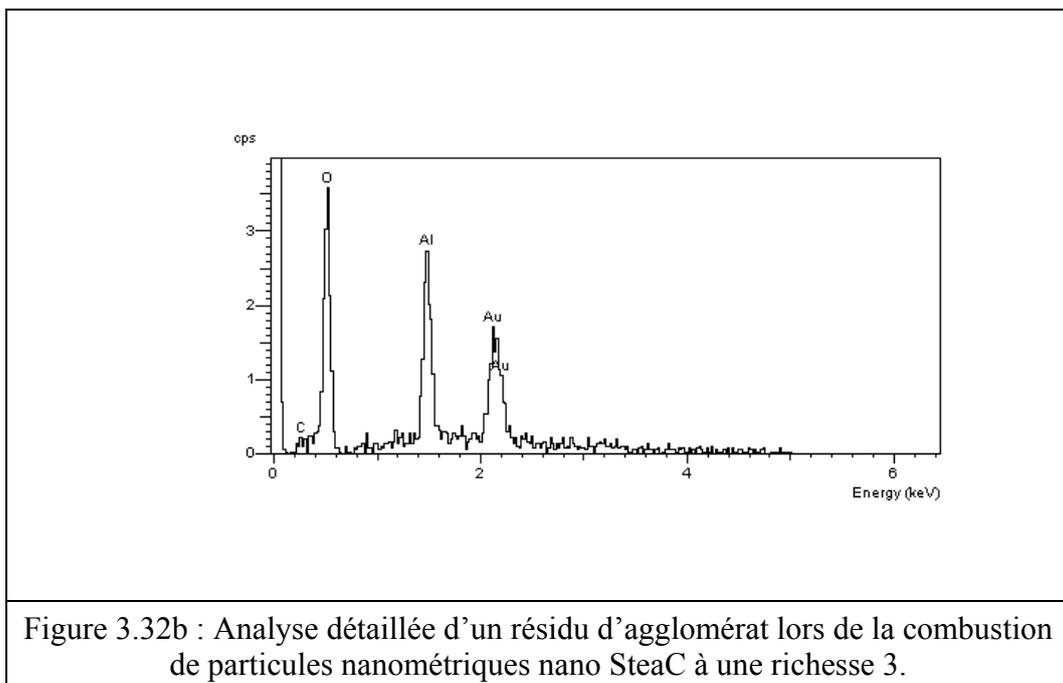


Une visualisation avec un grandissement plus important permet de différencier les petites particules visualisées au MET (Figure 3.28) des plus grosses visualisée au MEB (Figures 3.31 et 3.32a).

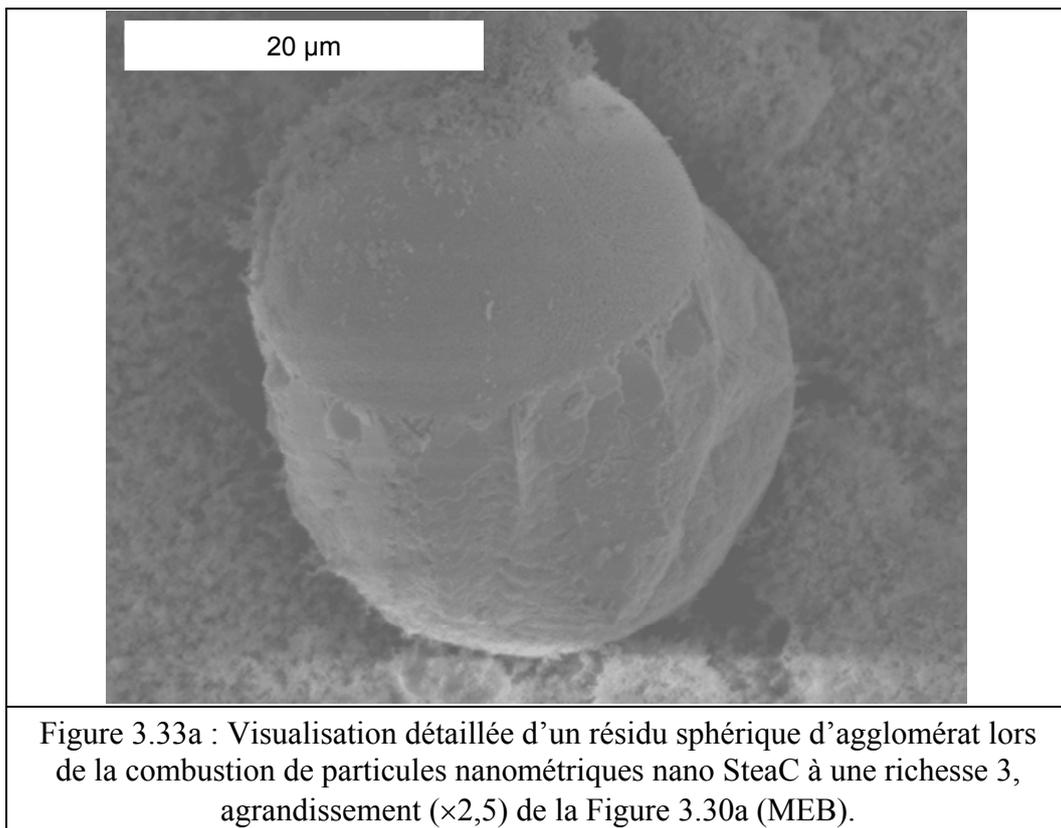




Ces particules, plus ou moins sphériques, ont été analysées (Figure 3.32b) et contiennent une quantité très importante d'atomes d'oxygène caractéristiques de l'alumine.



Cependant, toutes les particules observées ne sont pas seulement de l'alumine. En effet quelques particules comme celles visualisées sur la Figure 3.33a ne sont pas homogènes dans leur structure. Une partie est lisse et uniforme (partie supérieure ou calotte). La partie inférieure sphérique est plutôt inégale. Il apparaît après analyse (Figures 3.33b et 3.33c) que la partie supérieure est une calotte d'alumine et que la partie sphérique inférieure est de l'aluminium recouvert d'une fine couche naturelle d'oxyde. Ceci montre que les nanoparticules ne brûlent pas isolément mais sous forme d'agglutinats présents initialement ou d'agglomérats formés à une température supérieure à 933 K (qui correspond à la température de fusion de l'aluminium). Ces agglutinats de particules nanométriques suivent un autre processus de combustion que des particules de taille micrométrique. La surface disponible pour l'oxydation est initialement plus importante pour un agglutinat de petites particules qu'une particule unique de taille équivalente.



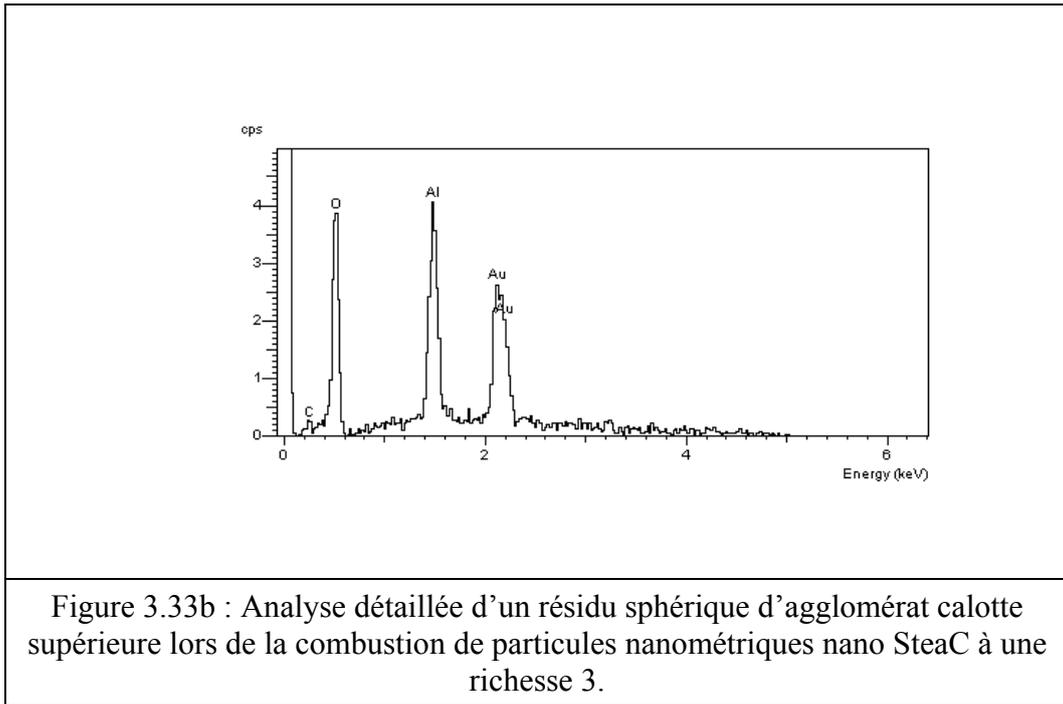


Figure 3.33b : Analyse détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat calotte supérieure lors de la combustion de particules nanométriques nano SteaC à une richesse 3.

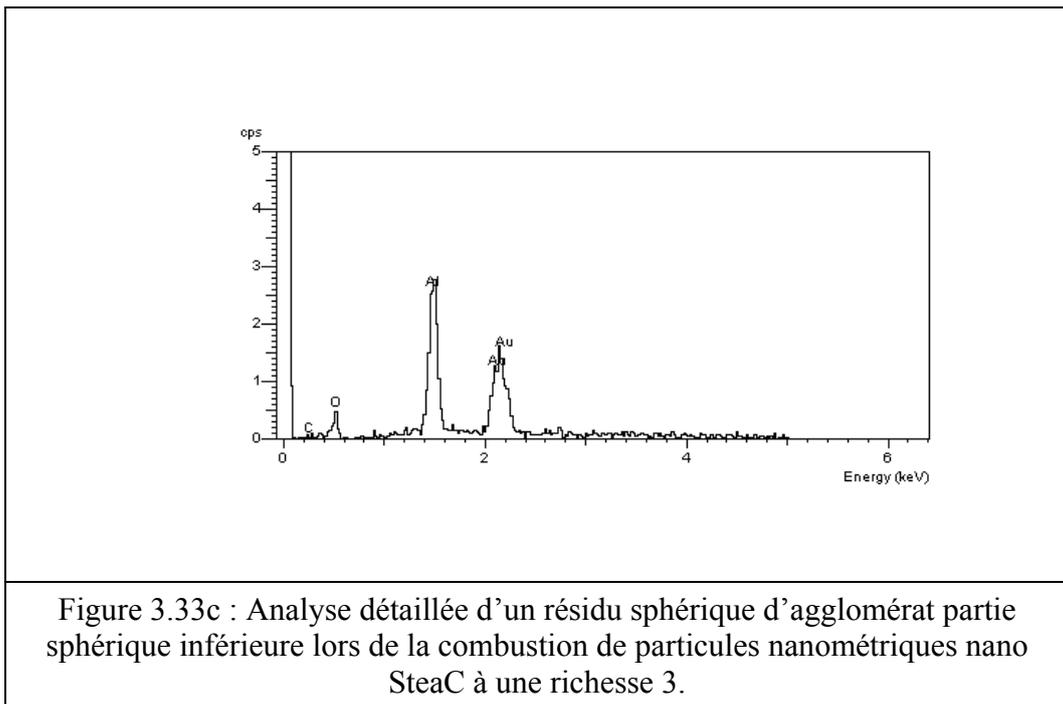
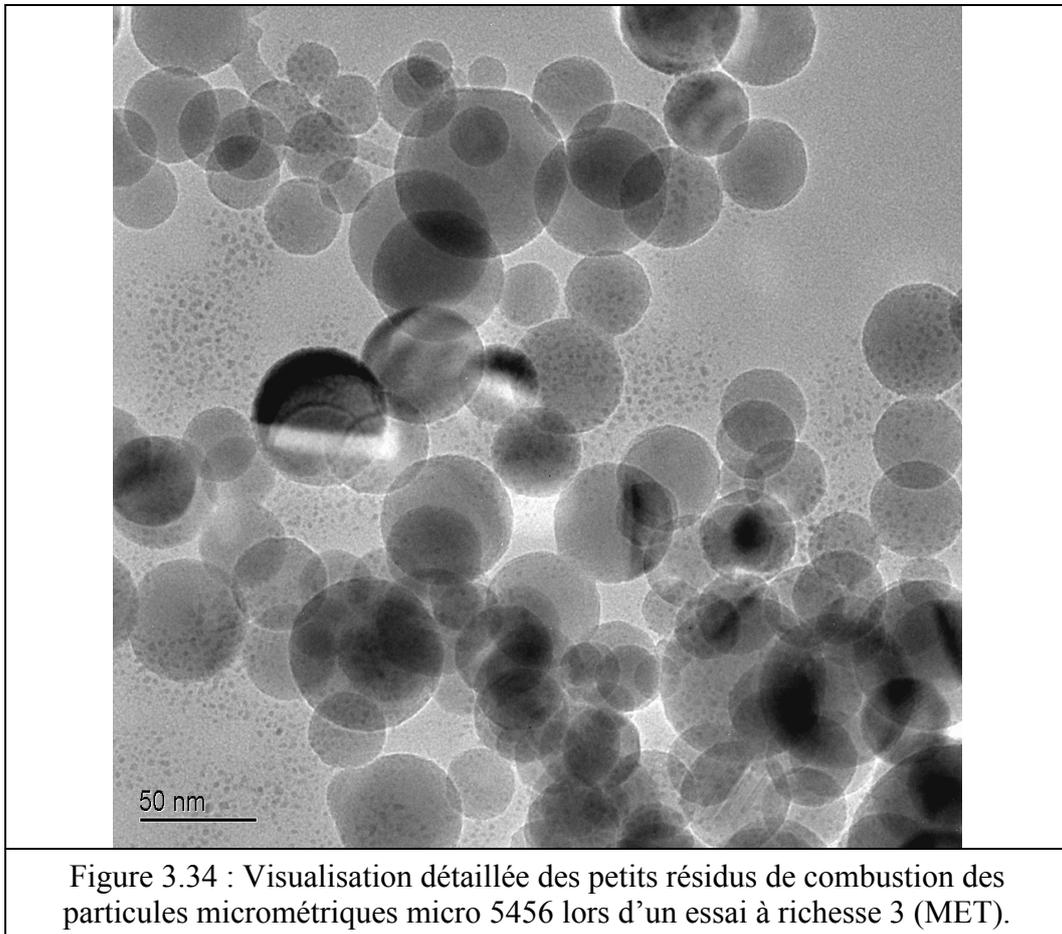


Figure 3.33c : Analyse détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat partie sphérique inférieure lors de la combustion de particules nanométriques nano SteaC à une richesse 3.

### 3.2.5.2. Poudre Alu micro 5456

Les produits de combustion d'un nuage de particules de taille micrométrique diffèrent peu de ceux créés avec des particules de taille nanométrique. Les petites particules ont une taille semblable aux résidus de particules nanométriques (Figure 3.34). Le diamètre moyen de

Sauter des résidus est de 58 nm ce qui est près de 100 fois plus petit que la taille initiale (5,4  $\mu\text{m}$ ).



L'aspect général ne diffère encore que très peu, si ce n'est que les produits de combustion sont regroupés en amas plus gros que dans le cas des nanoparticules (Figures 3.35 et 3.36a). Une analyse globale a une fois de plus révélé la présence d'alumine caractérisée par une grande quantité d'atomes d'oxygène (Figure 3.37b).

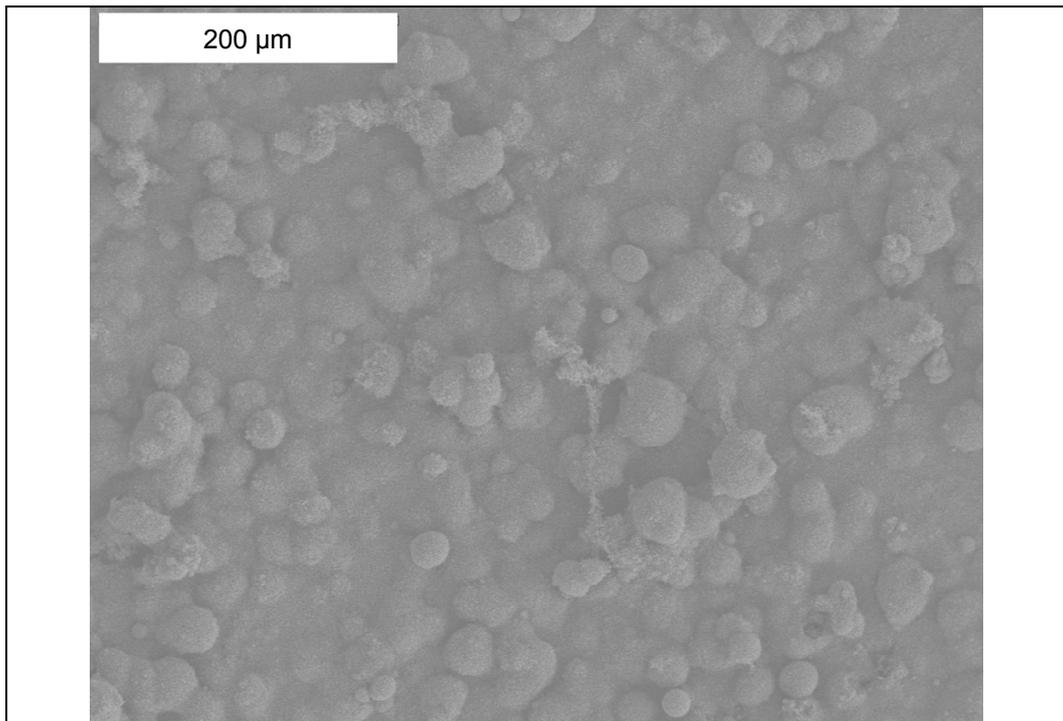


Figure 3.35 : Visualisation générale des produits de combustion des particules micrométriques micro 5456 lors d'un essai à richesse 3 (MEB).

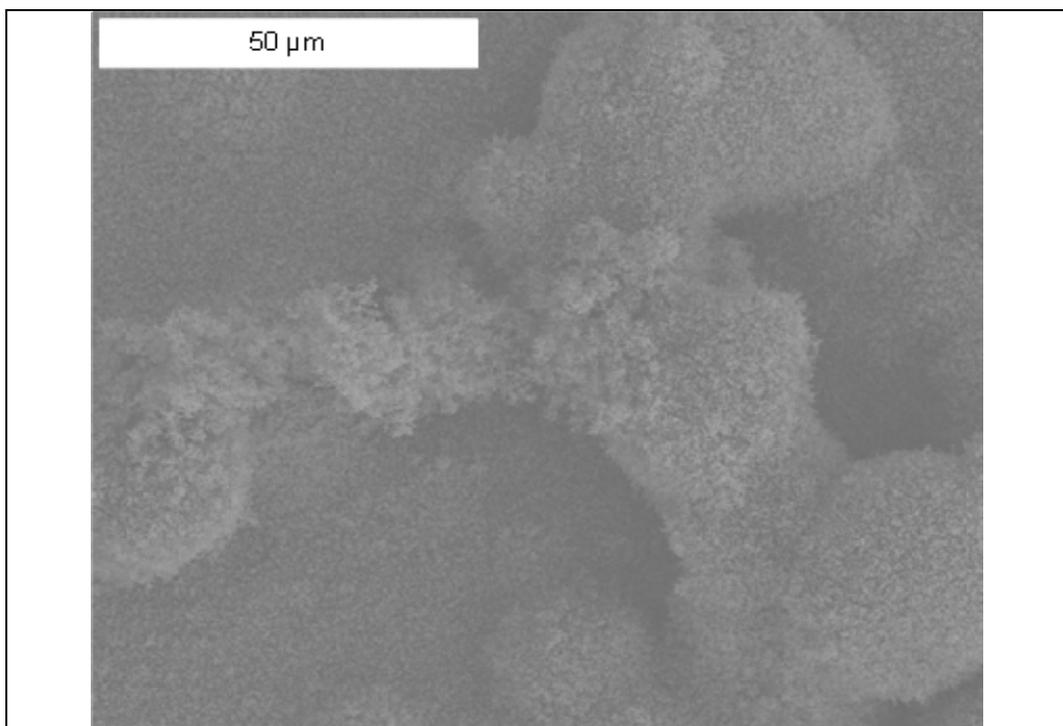
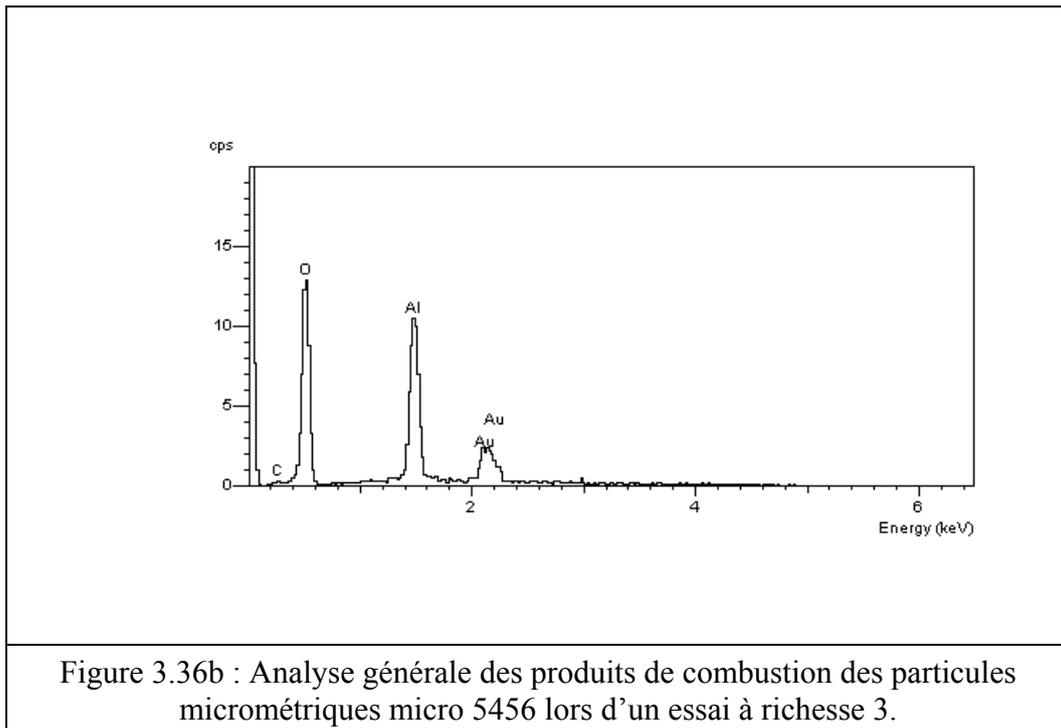


Figure 3.36a : Visualisation générale des produits de combustion des particules micrométriques micro 5456 lors d'un essai à richesse 3, agrandissement (×4) de la Figure 3.35 (MEB).



De grosses particules sont aussi présentes dans les produits de combustion (Figures 3.37 et 3.38). Certaines sont plus oxydées que d'autres, ce qui est déduit du pourcentage d'atomes d'oxygène révélé lors des analyses (Figures 3.37b et 3.38b). Cependant les résidus visualisés issus de la combustion de particules micrométriques sont classiques par leur taille et leur géométrie en comparaison avec ceux des particules nanométriques. Pour la combustion des microparticules, la taille des plus gros résidus visualisés est du même ordre de grandeur que la taille des particules initiales. Alors que pour la combustion des nanoparticules, la taille des plus gros résidus visualisés est supérieure de plusieurs ordres de grandeur. Ceci montre bien que les processus mis en jeu lors de la combustion ne sont pas les mêmes lors de la combustion d'un nuage de particules de taille nanométrique où les particules forment des agrégats et lors de la combustion d'un nuage de particules de taille micrométrique où les particules sont isolées.

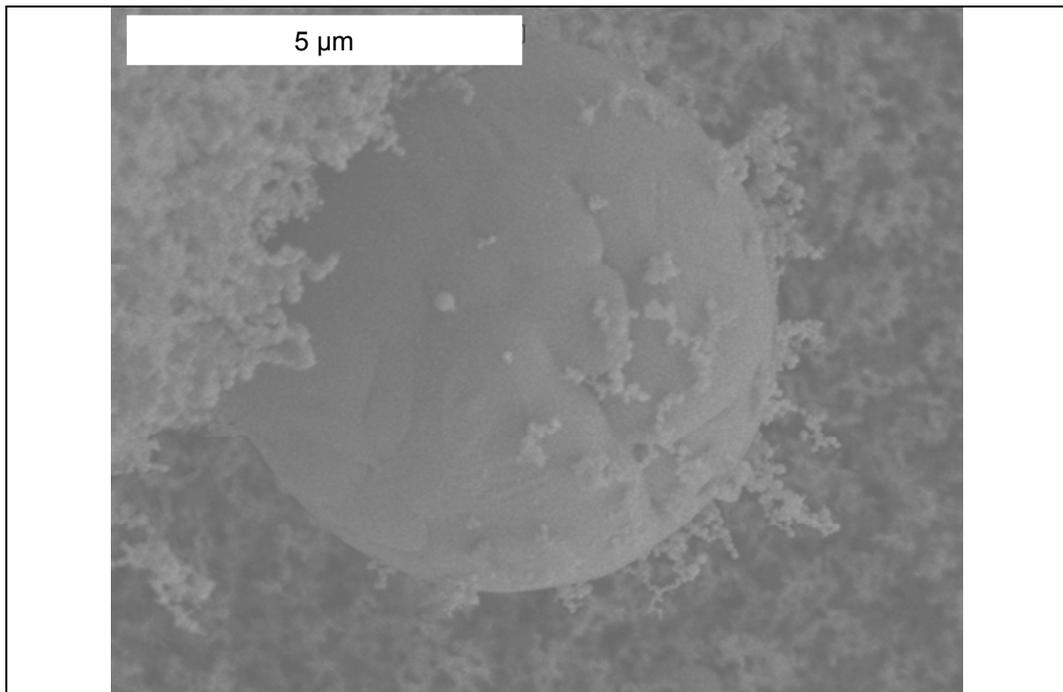


Figure 3.37a : Visualisation détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat lors de la combustion de particules micrométriques micro 5456 à une richesse 3, agrandissement ( $\times 10$ ) de la Figure 3.36a (MEB).

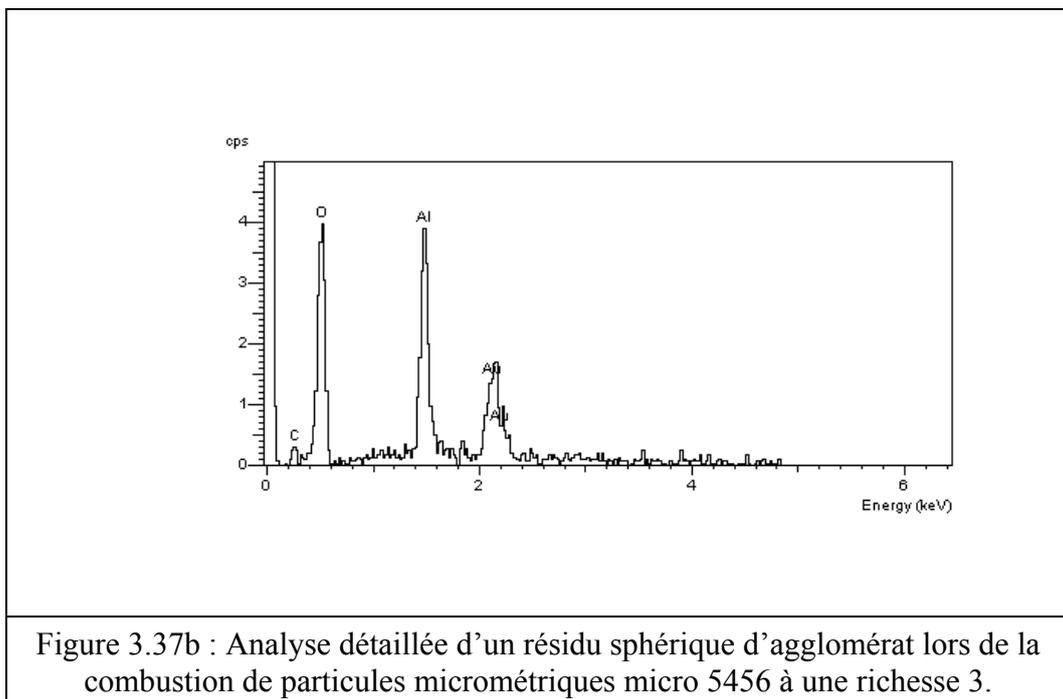


Figure 3.37b : Analyse détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat lors de la combustion de particules micrométriques micro 5456 à une richesse 3.

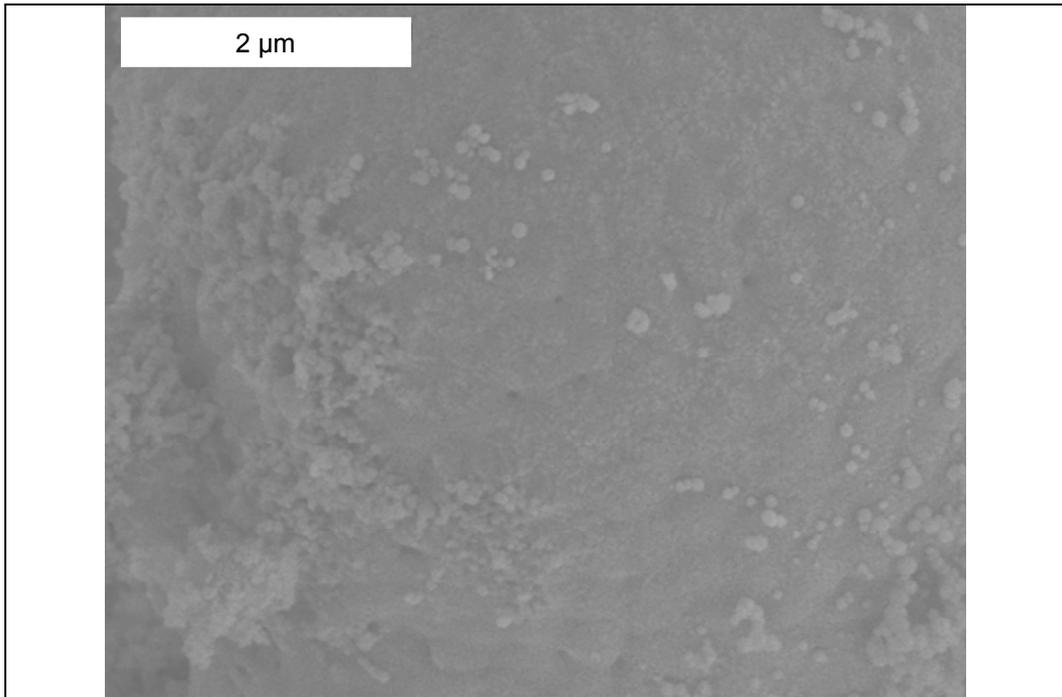


Figure 3.38a : Visualisation détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat présentant une surface globuleuse lors de la combustion de particules micrométriques micro 5456 à une richesse 3, agrandissement ( $\times 25$ ) de la Figure 3.36a (MEB).

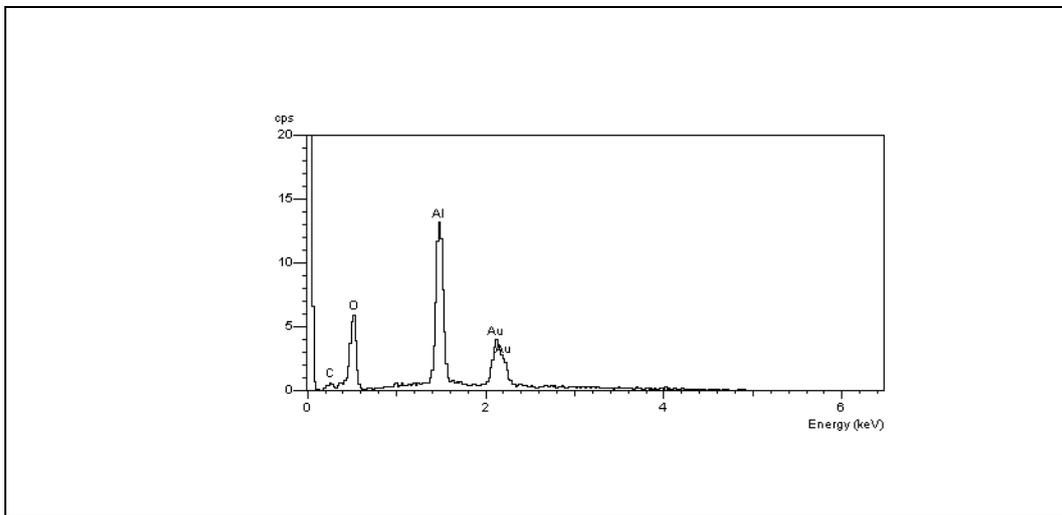


Figure 3.38b : Analyse détaillée d'un résidu sphérique d'agglomérat présentant une surface globuleuse lors de la combustion de particules micrométriques micro 5456 à une richesse 3.

Les visualisations des produits de combustion montrent que la majorité des particules produites lors de la combustion ont une taille nanométrique et ce, quelle que soit la taille initiale des particules. Il est remarquable d'observer une particule de 30 μm contenant une

## Analyse des résultats expérimentaux

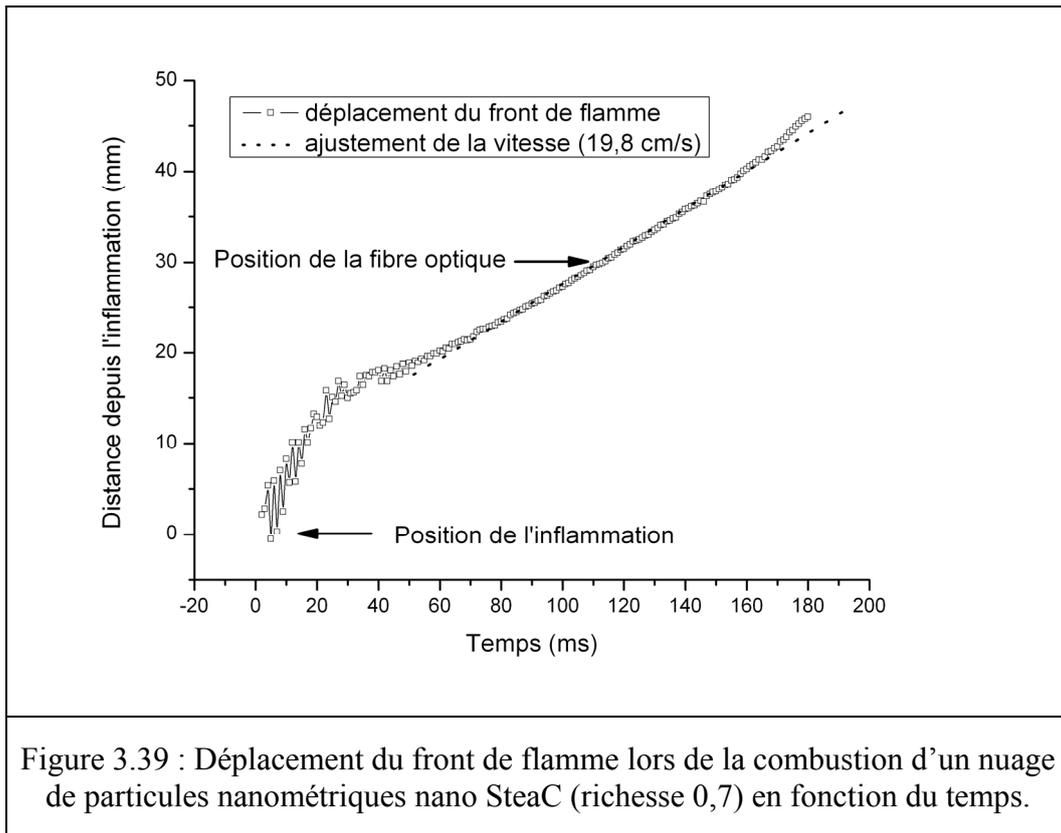
calotte d'alumine sachant que les particules initiales ont une taille moyenne initiale de 187 nm et que la taille moyenne des agglutinats observés est de 2  $\mu\text{m}$ . Il est donc possible d'imaginer que non seulement les particules nanométriques constituant l'agglutinat coalescent mais aussi que certains agglutinats eux-mêmes fusionnent. Les particules ainsi créées suivent alors les mêmes processus que les particules de taille micrométrique avec pour seule différence la proportion plus importante d'alumine représentée par le lobe.

### **3.3. Simulation des spectres d'émission pour l'estimation de la température**

Le signal lumineux émis par la combustion des particules d'aluminium est analysé grâce à un spectromètre UV-visible de gamme spectrale 250-700 nm (détails dans le paragraphe 2.2.1.2. *Spectromètre HR 4 000*) avec une fréquence d'acquisition de 250 spectres par seconde.

#### **3.3.1. Analyse préliminaire des spectres d'émission**

Un exemple de combustion d'un nuage de particules d'aluminium de taille nanométrique dans le tube est utilisé pour illustrer la procédure employée pour l'estimation de la température de la phase gazeuse et de la phase condensée. La Figure 3.39 représente la propagation du front de flamme lors de cette expérience.



L'ensemble des spectres acquis pour chaque expérience correspond au rayonnement émis lors de la combustion du nuage de particules d'aluminium dans l'air. Lors du passage de la flamme au travers du volume de mesure, la quantité de lumière recueillie varie du fait de sa position dans le tube. En effet, plus la flamme s'approche de la position axiale de la fibre, plus celle-ci reçoit de la lumière ; inversement quand la flamme s'éloigne de cette position moins de lumière est détectée. La Figure 3.40 illustre une série de spectres d'émission ainsi que leur évolution en intensité au cours du déplacement de la flamme dans le volume de mesure.

## Analyse des résultats expérimentaux

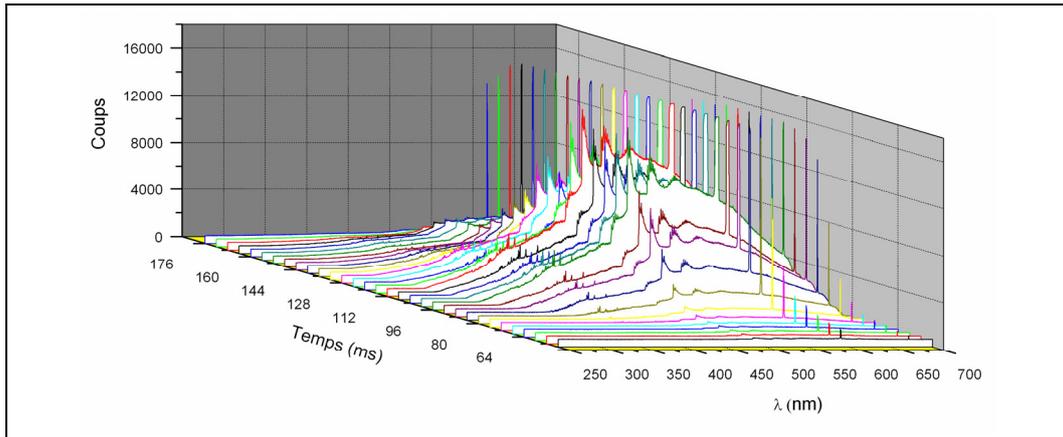
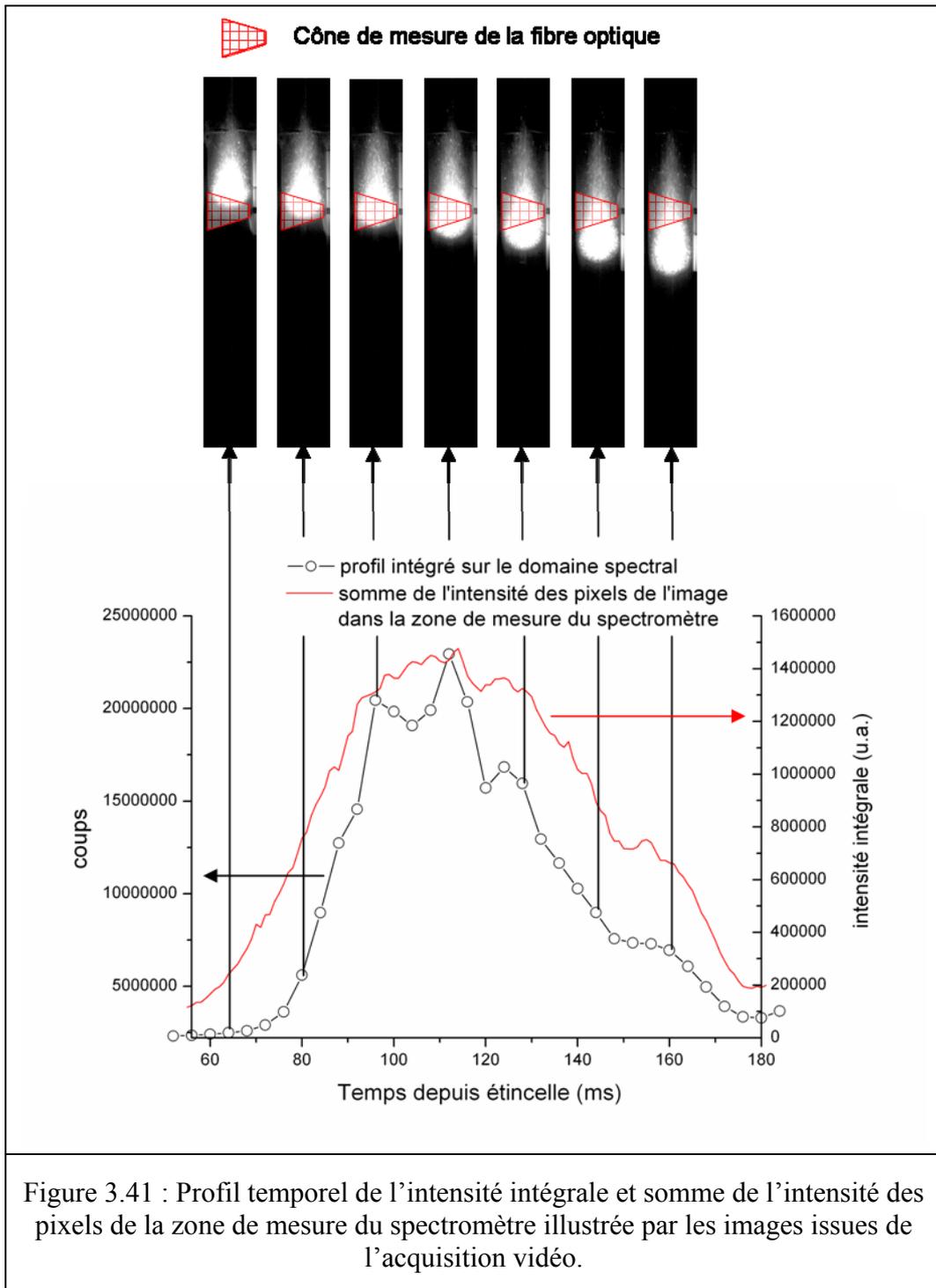
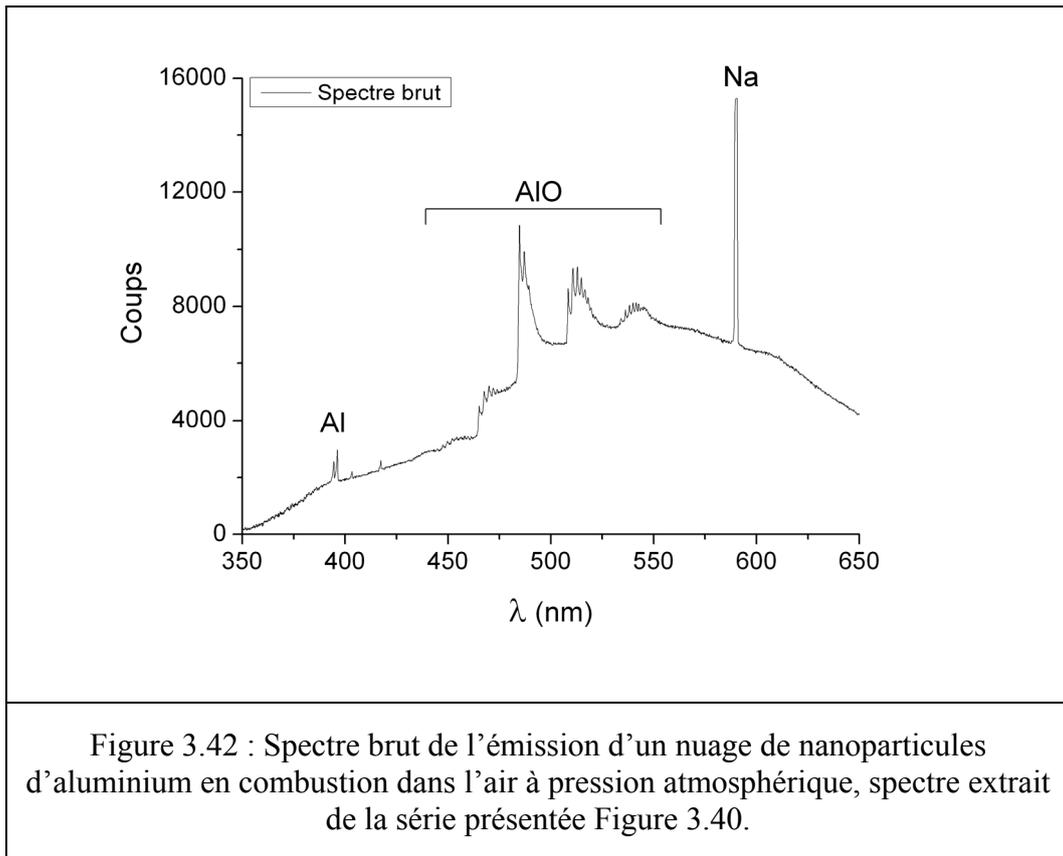


Figure 3.40 : Visualisation de la série de spectres obtenus lors du passage de la flamme devant la fibre optique, même expérience que celle présentée Figure 3.39.

En intégrant l'intensité de toutes les longueurs d'onde du domaine spectral (250-700 nm) et ce, pour chaque spectre, on obtient de façon satisfaisante le profil temporel de l'intensité lumineuse reçue par la fibre optique (Figure 3.41). Par ailleurs, l'évolution de ce profil est corrélée avec la somme de l'intensité des pixels de la zone de mesure du spectromètre représenté par un cône sur les images acquises avec la caméra rapide pour la même séquence. Les deux courbes suivent les mêmes tendances avec cependant un profil plus large pour l'analyse de la somme des pixels. Cette différence s'explique par le fait que le spectromètre reçoit l'intensité lumineuse provenant de tout l'espace, donc d'un volume, alors que l'analyse d'images se fait dans un plan.



Les spectres sont ensuite isolés afin de les analyser séparément (Figure 3.42).



Chaque spectre brut représente la somme des contributions, d'une part de l'émission de la phase gazeuse (essentiellement  $Al_G$ ,  $Na_G$  et  $AlO_G$ ) sous forme de raies, et d'autre part de l'émission de la phase condensée ( $Al_L$  et  $Al_2O_3(L, S)$ ) sous forme d'un spectre continu. La raie du sodium est très visible (forte émission) sur le spectre brut (Figure 3.42) et provient des impuretés issues de la synthèse initiale des particules. L'ensemble du spectre brut est multiplié par la fonction d'appareil  $f_\lambda$ . La fonction d'appareil est déduite de l'étalonnage du spectromètre avec un corps noir à une température de 1 873 K. L'intensité recueillie par le spectromètre correspond à la multiplication de la fonction d'appareil par l'émissivité  $\varepsilon_\lambda$  et par la luminance du corps noir  $L_\lambda^0(T)$  (Équation 3.1).

$$I_\lambda^{CN} = f_\lambda \times \varepsilon_\lambda \times L_\lambda^0(T) \quad (3.1)$$

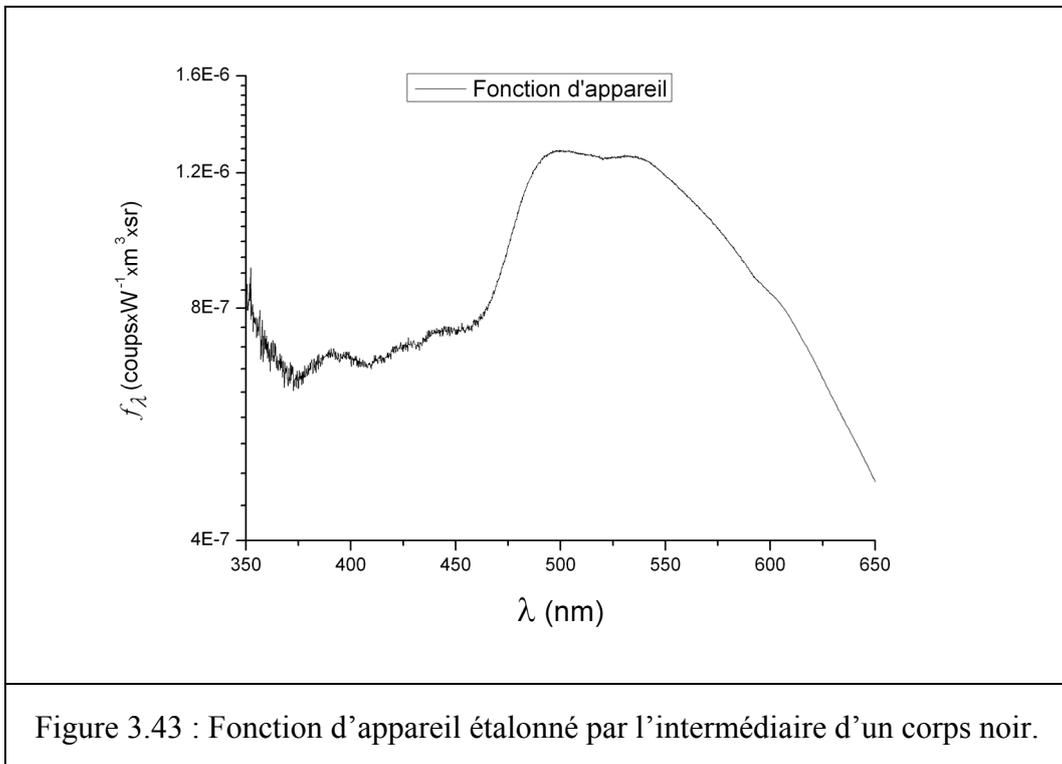
Avec la luminance du corps noir définie par la loi de Planck ( $C_1$  et  $C_2$  sont les constantes de Planck) telle que :

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \quad (3.2)$$

La fonction d'appareil est donc obtenue à partir de l'Équation 3.3 :

$$f_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}^{CN}}{\varepsilon_{\lambda} \times L_{\lambda}^0(T)} \quad (3.3)$$

Sachant que la luminance du corps noir ne dépend que de la température ici fixée à 1 873 K, de l'émissivité égale à un pour un corps noir et de l'intensité mesurée, il est donc aisé de calculer la fonction d'appareil (Figure 3.43).



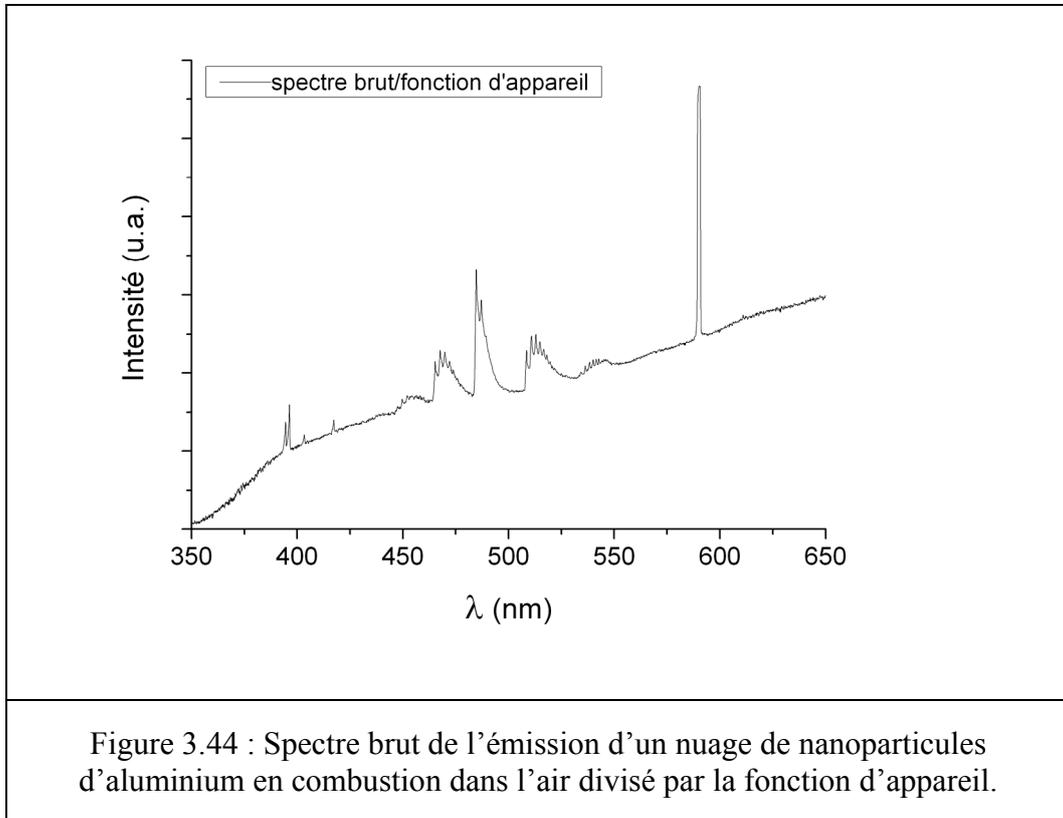
L'intensité totale  $I_{\lambda}^T$  mesurée par le spectromètre et exprimée en coups pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée est telle que :

$$I_{\lambda}^T = f_{\lambda} (L_{\lambda}^G + L_{\lambda}^C) \quad (3.4)$$

Où  $L_{\lambda}^G$  et  $L_{\lambda}^C$  sont respectivement les luminances émises par les phases gazeuse et condensée exprimées en  $W \times m^{-3} \times sr^{-1}$  et où  $f_{\lambda}$  est la fonction d'appareil exprimée en coups  $\times W^{-1} \times m^3 \times sr$ .

## Analyse des résultats expérimentaux

En divisant le spectre brut par la fonction d'appareil, on obtient directement un spectre constitué de la somme des luminances de la phase gazeuse et de la phase condensée (Figure 3.44).



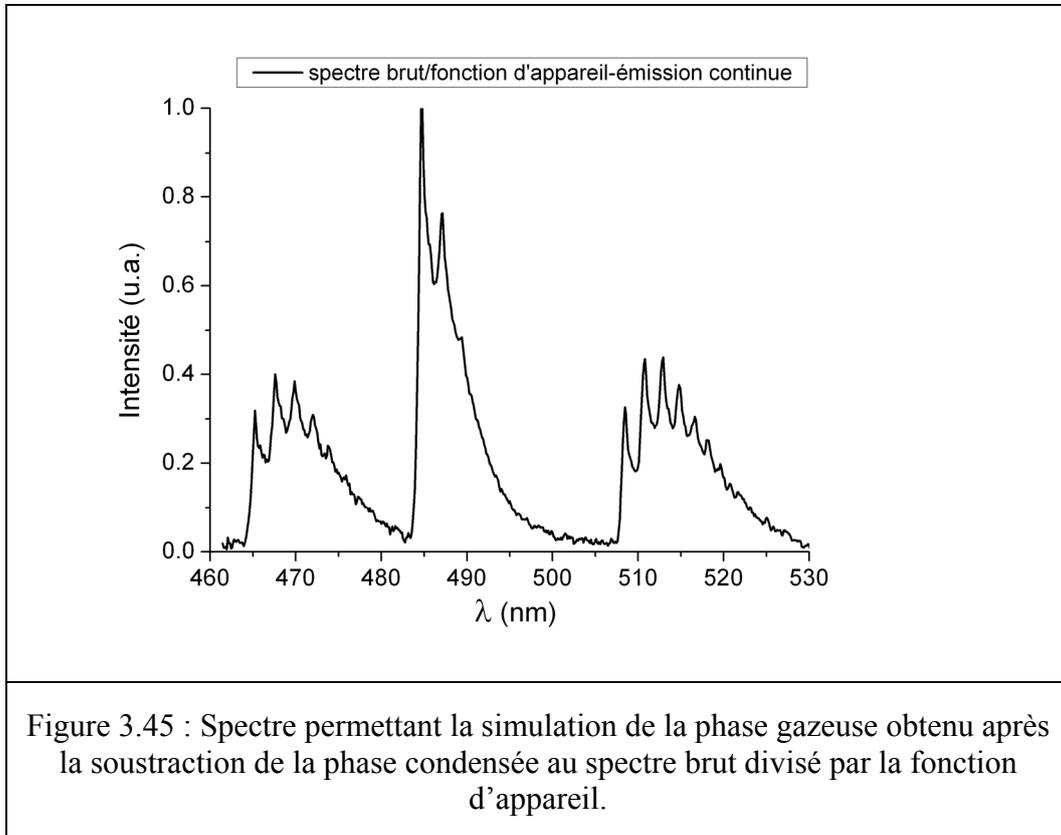
Le spectre ainsi obtenu est ensuite décomposé de façon à extraire la phase gazeuse dans un premier temps puis la phase condensée dans un second temps pour les analyses.

### 3.3.2. Estimation de la température de la phase gazeuse

Le spectre d'émission de la phase gazeuse est déduit de l'Équation 3.4, il est obtenu après la soustraction de la phase condensée (Équation 3.5). En effet, on considère le rayonnement continu émis par la phase condensée comme une ligne de base sur laquelle s'ajoutent les raies de gaz.

$$L_{\lambda}^G = \frac{I_{\lambda}^T}{f_{\lambda}} - L_{\lambda}^C \quad (3.5)$$

La gamme spectrale située entre 460 et 530 nm correspondant aux raies d' $\text{AlO}_G$  est ensuite sélectionnée afin de pouvoir simuler la température de la phase gazeuse dans la flamme (Figure 3.45).



Les spectres d'émission d'  $\text{AlO}_G$  ont été simulés en intégrant l'intensité due à l'émission spontanée pour une raie rotationnelle convoluée avec un profil gaussien (largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda = 0,456$  nm). Cette simulation a été effectuée sur les bandes  $\Delta v$  égales à -1, 0, 1 correspondant aux transitions électroniques  $(v',v'')=(5,4), (4,3), (3,2), (2,1), (1,0), \dots, (0,0), (1,1), (2,2), (3,3), (4,4), \dots, (0,1), (1,2), (2,3), (3,4), (4,5), \dots$  en suivant le protocole défini par Arnold et al. (1969).

L'intensité spécifique pour un milieu optiquement épais est décrite par l'équation 3.6,

$$L_{\lambda}(T) = L_{\lambda}^0(T) \left[ 1 - e^{-\alpha_{\lambda} l} \right] \quad (3.6)$$

où le coefficient d'absorption corrigé pour l'émission spontanée est décrit par l'équation 3.7,

## Analyse des résultats expérimentaux

$$\alpha'_\lambda = \frac{E_\lambda(T)}{L_\lambda^0(T)} \quad (3.7)$$

et où l'émission spontanée  $E_\lambda$  s'exprime en  $\text{W}\times\text{m}^{-3}\times\text{sr}^{-1}$  suivant l'équation 3.8,

$$E_\lambda(T) = \left[ \frac{16\pi^3 c N_u(T) \nu_{v',v''}^4}{3(2J'+1)} \right] S_{v',v''} S_{J'\Lambda'}^{J'\Lambda''} \times 10^{-11} \quad (3.8)$$

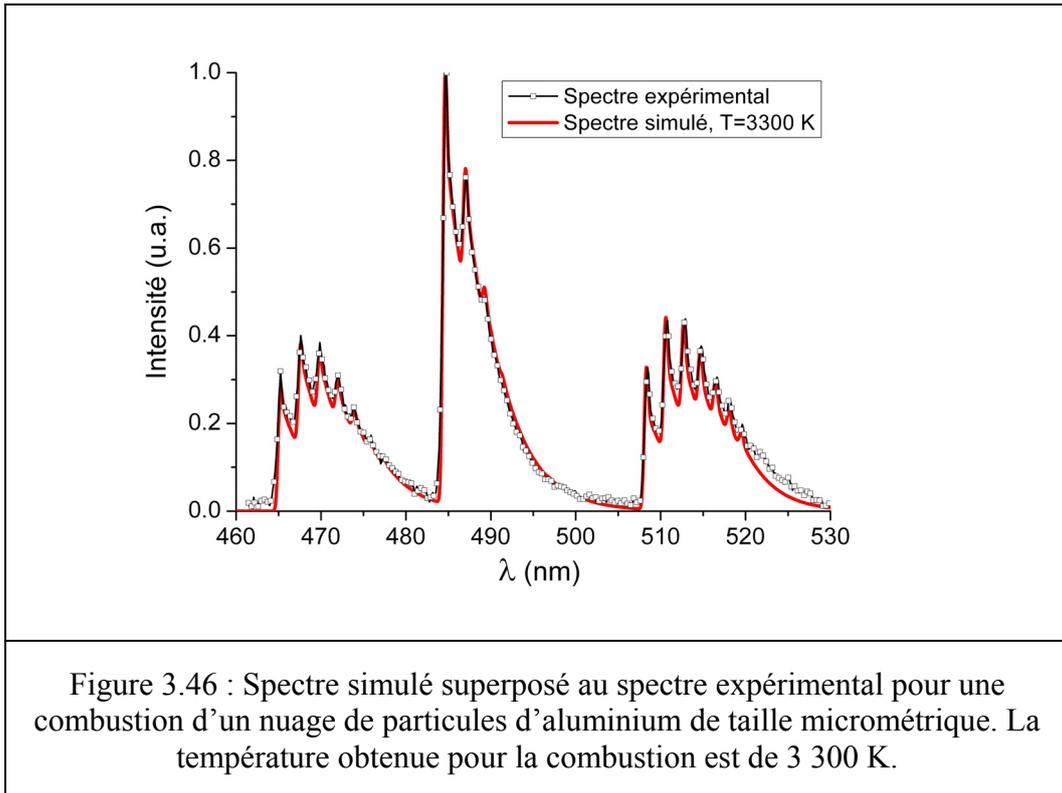
Pour obtenir une relation s'exprimant en fonction de la température, variable de la simulation, il faut introduire l'équation 3.9 qui définit le nombre de molécules d'  $\text{AlO}_G$  dans l'état excité supérieur,

$$N_u(T) = \frac{N(2J'+1)}{Q} e^{-\frac{E_u}{kT}} \quad (3.9)$$

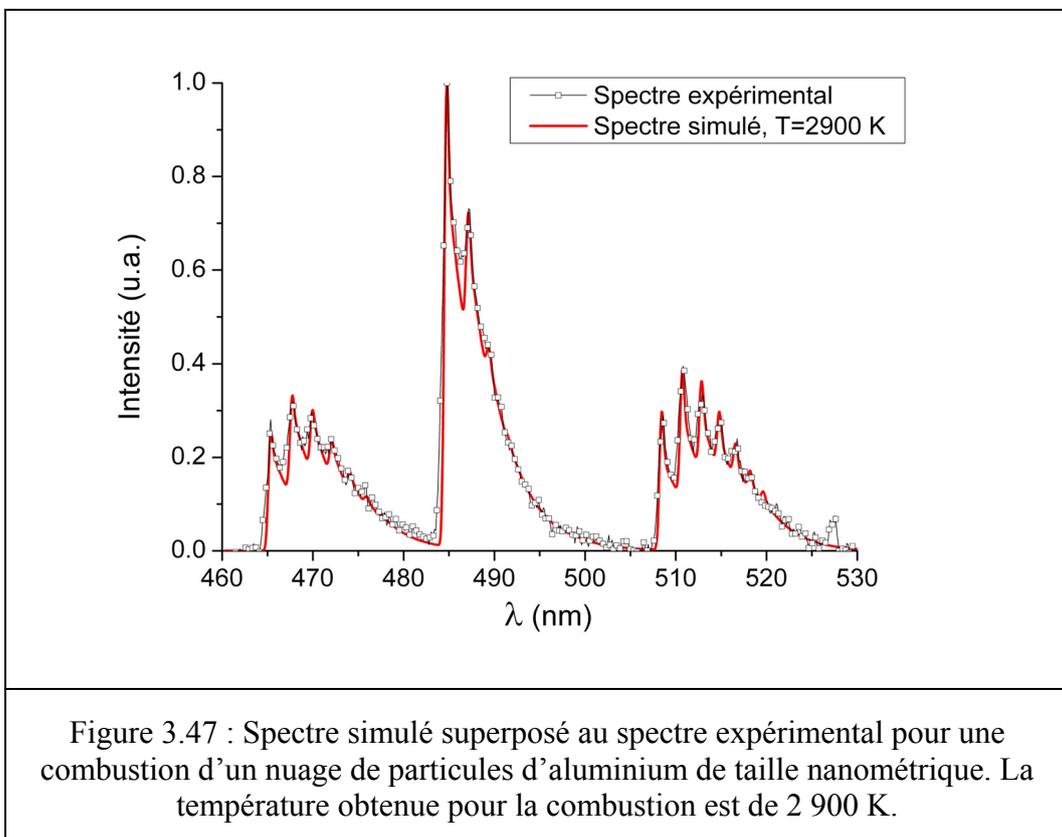
où sont respectivement  $L_\lambda^0(T)$  la fonction de Planck pour un corps noir,  $l$  l'épaisseur du milieu optique,  $c$  la célérité de la lumière,  $\nu_{v',v''}$  la fréquence de radiation émise,  $(2J'+1)$  la multiplicité de spin,  $S_{v',v''}$  la force de bande,  $S_{J'\Lambda'}^{J'\Lambda''}$  le facteur de Höln-London (Partridge et al.,1983),  $N$  la densité moléculaire,  $Q$  la fonction de partition,  $E_u$  l'émission spontanée dans l'état excité supérieur,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Le modèle est ajusté sur le spectre expérimental représenté sur la Figure 3.45 en faisant varier seulement la température et la longueur du milieu optique. Le spectre se superposant le mieux au spectre expérimental donne directement la température de la phase gazeuse de la flamme.

La Figure 3.46 représente la simulation du spectre d'émission pour une combustion de microparticules. Une température ajustée de 3 300 K est obtenue.



La Figure 3.47 représente la simulation du spectre d'émission pour une combustion de nanoparticules. La température ajustée obtenue est de 2 900 K.



La simulation des deux spectres obtenus avec des particules micrométriques et nanométriques révèle deux températures différentes pour la phase gazeuse dans la flamme. De façon remarquable, ces températures ne varient pas ou très peu tout au long de la combustion ; la température obtenue pour la combustion des particules d'aluminium de taille nanométrique se maintient autour de  $2\,900 \pm 100$  K, alors qu'elle est de  $3\,300 \pm 100$  K pour la combustion des particules de taille micrométrique. Ceci suggère que les réactions chimiques en phase gazeuse sont moins exothermiques dans le cas des particules de taille nanométrique que dans le cas des particules de taille micrométrique. Cette observation tend à confirmer les conclusions de Bazyn et al. (2007) énonçant que la combustion des particules de taille micrométrique est contrôlée par la diffusion en phase gazeuse alors que celle des particules de taille nanométrique est dominée par les réactions de surface.

### 3.3.3. Estimation de la température de la phase condensée

La température de la phase condensée issue des fumées d'alumine a également été étudiée pour des séries de spectres successifs. Étant donnée que la zone de mesure est fixe et que la flamme se propage suivant l'axe du tube, la prise de mesure de la température se fait suivant l'axe de propagation de la flamme. La première prise de mesure se fait en amont du front de flamme puis à intervalle de temps régulier (4 ms) en aval de celui-ci au niveau des produits de combustion.

La procédure d'extraction et d'analyse est la même que celle précédemment décrite jusqu'à l'étape illustrée par la Figure 3.44. Il est fait de même pour tous les spectres acquis lors d'une expérience. À chaque spectre est soustrait la phase gazeuse (Équation 3.10).

$$L_{\lambda}^C = \frac{I_{\lambda}^T}{f_{\lambda}} - L_{\lambda}^G \quad (3.10)$$

L'estimation de la température de la phase condensée est déduite de la partie continue du spectre en appliquant la méthode de pyrométrie polychromatique (Glumac et al., 2005). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 404 et 670 nm, ce qui signifie que le rayonnement continu est analysé de part et d'autre des raies d'  $\text{AlO}_G$ . La luminance de la phase condensée s'exprime suivant l'Équation 3.11 à partir de la loi de Planck et est telle que,

$$L_{\lambda}(T) = \varepsilon_{\lambda} \times \frac{C_1}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \quad (3.11)$$

Pour nos expérimentations, l'approximation de Wien est valable, i.e.  $\lambda T \ll C_2$  ( $= 0.014388 \text{ m.K}$ ). L'Équation 3.11 s'exprime alors :

$$L_{\lambda}(T) = \varepsilon_{\lambda} \times \frac{C_1}{\lambda^5} \times e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \quad (3.12)$$

Pour un corps gris, l'émissivité  $\varepsilon_{\lambda}$  est une constante inférieure à 1 ; la courbe de température est donc fonction de  $1/\lambda^5$ . Néanmoins, pour des fines particules d'alumine ( $d < 1 \mu\text{m}$ ), source du spectre continu, l'émissivité ne devrait pas vraiment être assimilable à un corps gris. En effet, la granulométrie d'une grande majorité des produits de combustion (détails dans le paragraphe 3.2.5. *Analyse des produits de combustion*) est inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible et influe directement sur  $\varepsilon_{\lambda}$ . D'après Goroshin *et al.* (2007), l'émissivité est fonction du carré de l'inverse de la longueur d'onde ( $1/\lambda^2$ ). La luminance du rayonnement continu est alors fonction de  $1/\lambda^7$ . Cette dernière considération étant assez peu étayée, les hypothèses du corps gris ( $L_{\lambda} \sim 1/\lambda^5$ ) et du corps dépendant de la longueur d'onde ( $L_{\lambda} \sim 1/\lambda^7$ ) sont examinées toutes les deux. L'intensité spectrale mesurée par le spectromètre est modélisée à partir de l'Équation 3.13 de la forme suivante :

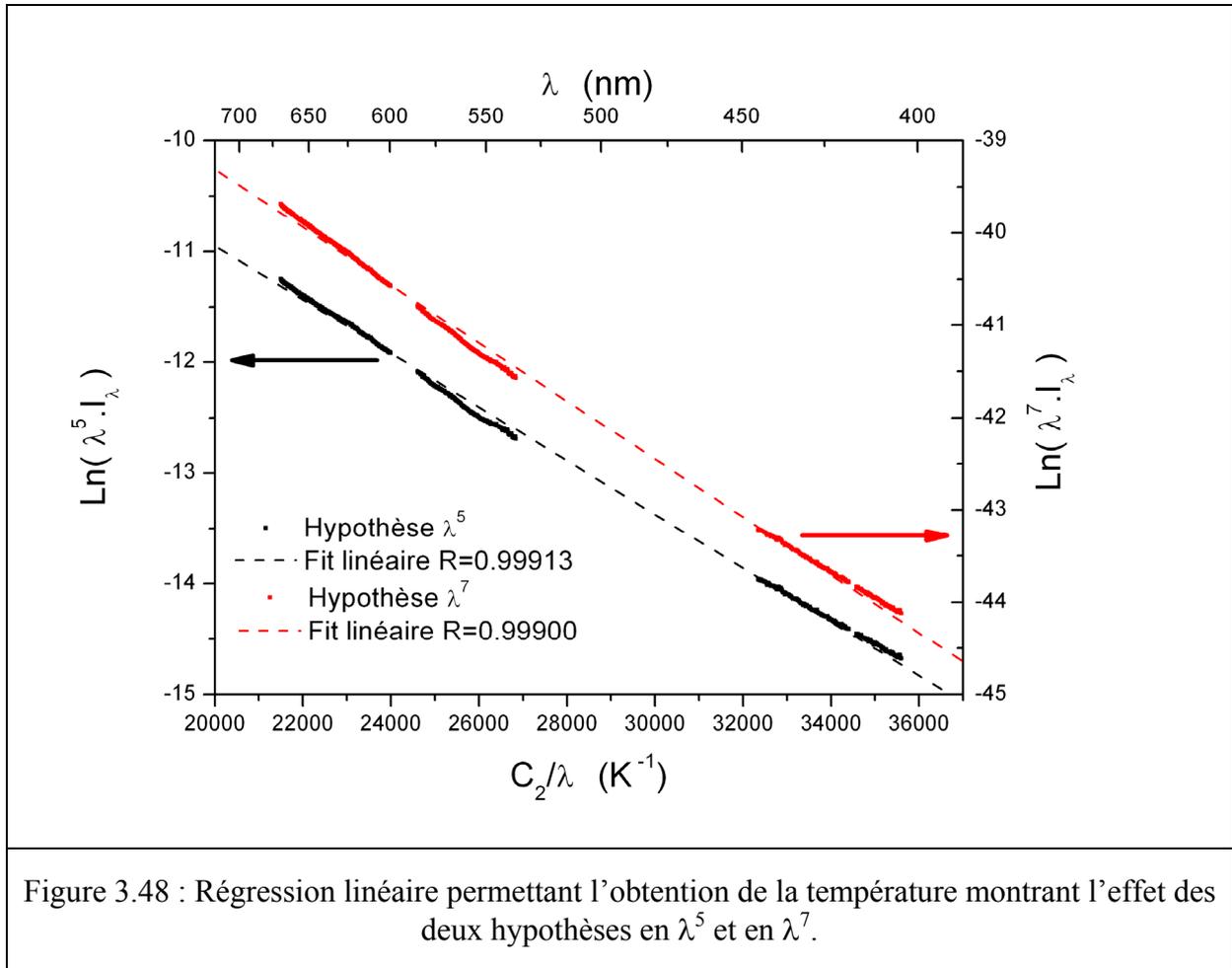
$$I_{\lambda}(T) = \frac{a}{\lambda^b} \times e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \quad (3.13)$$

avec  $a$  une constante, et  $b = 5$  ou  $7$  en fonction de l'hypothèse prise en compte. En passant en logarithme, on obtient la relation :

$$\ln(\lambda^b \times I_{\lambda}(T)) = \ln(a) - \frac{C_2}{\lambda T} \quad (3.14)$$

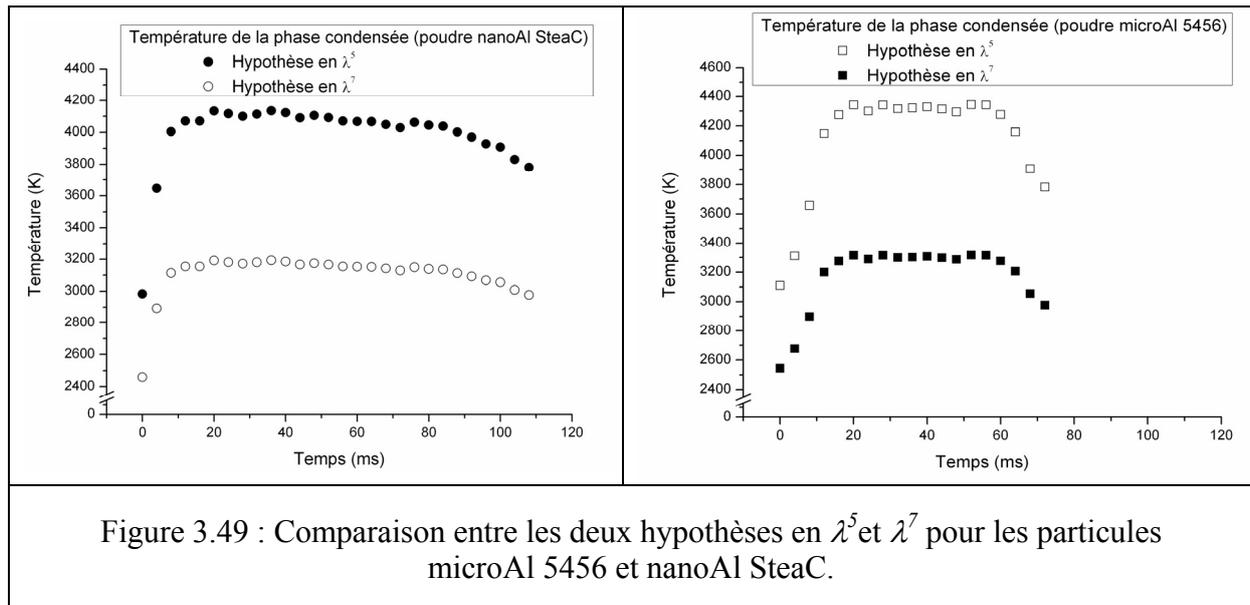
De fait, l'Équation 3.14 est linéaire, c'est-à-dire du type  $Y = A + B \times X$  avec  $Y = \ln(\lambda^b \times I_{\lambda}(T))$ ,  $X = C_2/\lambda$ ,  $A = \ln(a)$ , et  $B = 1/T$ . Ainsi une régression linéaire permet

d'obtenir facilement la température de la phase condensée. La Figure 3.48 illustre  $Y = f(X)$  pour  $b = 5$  et  $7$ .



On constate que, quelle que soit l'hypothèse considérée, la linéarité est excellente avec un coefficient de corrélation légèrement supérieur pour l'hypothèse du corps gris ( $1/\lambda^5$ ).

La Figure 3.49 montre l'évolution temporelle de la température de la phase condensée en fonction des deux hypothèses sur l'émissivité et pour des expériences de combustion sur des nuages de nanoparticules (a) et de microparticules (b).

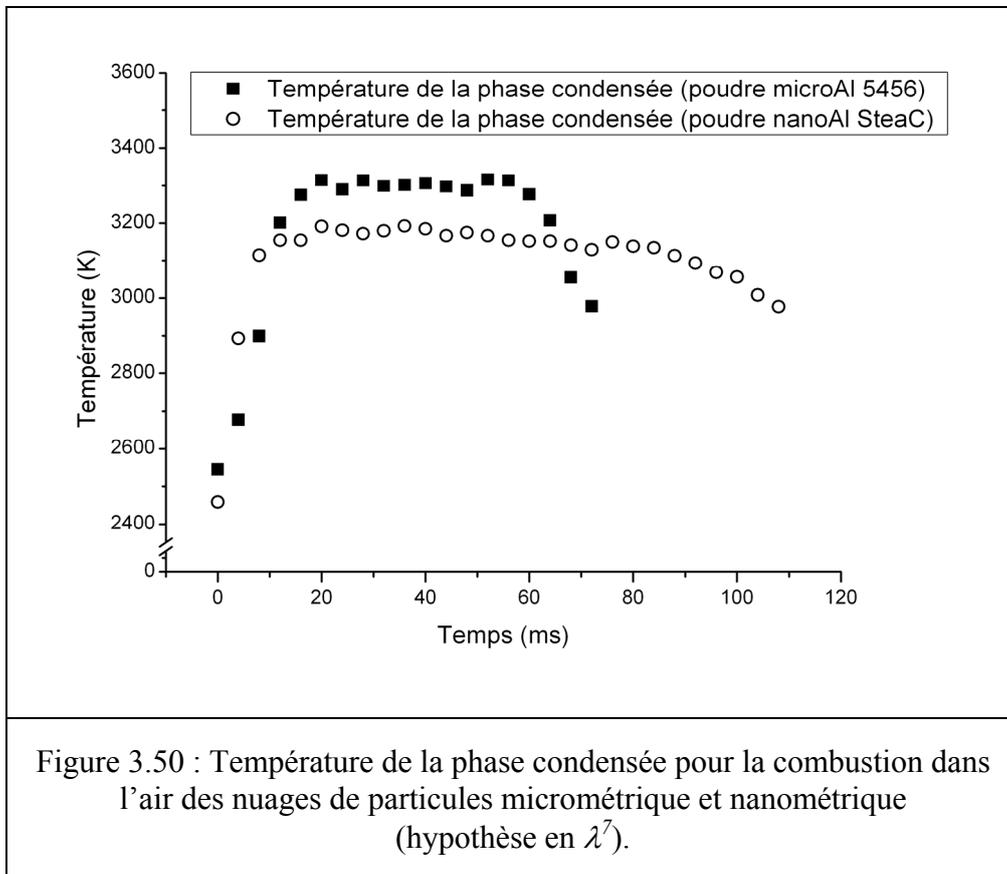


Tout d'abord, l'allure générale des profils de température est la même quel que soit le type de poudre (nanométrique ou micrométrique). La température augmente rapidement jusqu'à un long palier pour ensuite diminuer. La phase de montée correspond à la pénétration du front de flamme dans le cône de détection de la fibre optique ; les particules d'aluminium situées dans cette zone s'enflamment sous l'effet des gaz chauds. Le temps de montée est plus court pour les nanoparticules ( $t < 10$  ms) que pour les microparticules ( $10 < t < 20$  ms). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du temps nécessaire pour chauffer des particules de plus en plus massives ( $Q = m \times C_p \times \Delta T$ ). La température se stabilise ensuite car le mode de combustion stationnaire est établi pour un grand nombre de particules ; l'inflammation des particules d'Al dans le front de flamme est alors négligeable d'un point de vue radiatif (effet exponentiel de la loi de Planck). Enfin, lorsque la flamme sort du champ de détection, la température diminue avec le refroidissement des fumées d'alumine.

Ensuite, on remarque que les températures au palier pour l'hypothèse du corps gris (en  $\lambda^5$ ) sont supérieures de 1 000 K à celles pour l'hypothèse en  $\lambda^7$ . Par ailleurs, la température au palier dans l'hypothèse du corps gris est supérieure à 4 000 K, quelle que soit la poudre. Ce résultat n'est pas physiquement réaliste car la température est limitée à la température de décomposition de l'alumine (critère de Glassman, 1963) qui est de 3 800 K à  $P = 0,1$  MPa. De fait, la température issue de l'hypothèse en  $\lambda^7$  est plus cohérente malgré le fait que la linéarité soit légèrement moins bonne ( $R_{\lambda^7} < R_{\lambda^5}$ , Figure 3.48) que pour l'autre hypothèse.

## Analyse des résultats expérimentaux

Les courbes de température pour l'hypothèse en  $\lambda^7$  pour les particules nanométriques et micrométriques sont reportées sur la Figure 3.50.



On constate que la température maximale au niveau du palier est de  $3100 \pm 50$  K pour les nanoparticules et de  $3300 \pm 50$  K pour les microparticules. La tendance est donc la même que celle obtenue pour la température de la phase gazeuse. Néanmoins, l'écart entre les deux types de poudre est ici plus faible. L'hypothèse en  $\lambda^7$  est, au vu des résultats de l'estimation de la température de la phase condensée, l'hypothèse la plus probable. Cependant la validation de celle-ci nécessiterait des investigations supplémentaires.

### 3.3.4. Synthèse

Le tableau 3.1 récapitule les résultats obtenus pour les températures des deux types de poudres étudiées à partir de la phase gazeuse ( $\text{AlO}_G$ ) et de la phase condensée ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

	Particules nanométriques	Particules micrométriques
Phase gazeuse	2 900 ± 100 K	3 300 ± 50 K
Phase condensée	3 100 ± 100 K	3 300 ± 50 K

Tableau 3.1 : Récapitulatif des températures estimées en phase gazeuse et condensée pour les nuages de particules nanométriques et micrométriques.

On remarque deux points importants :

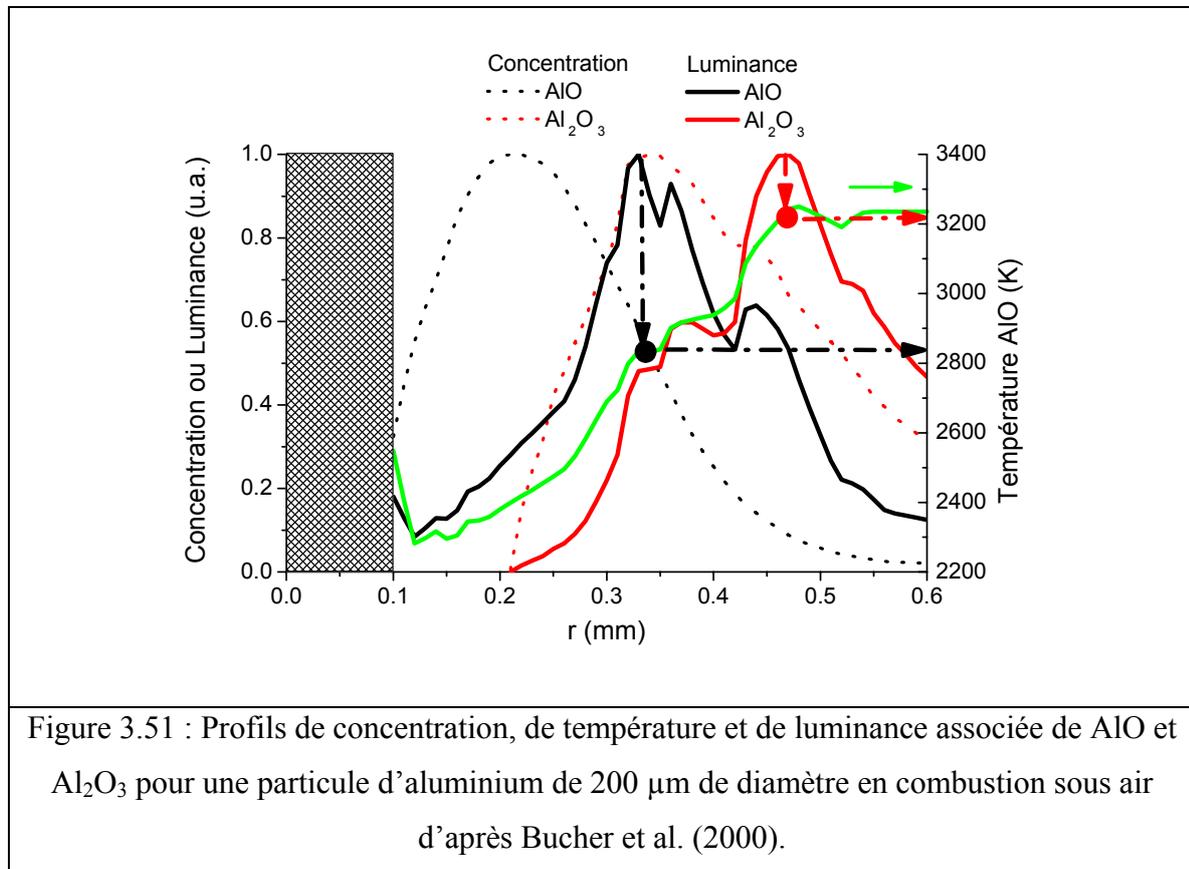
- D'une part, les températures des phases gazeuse et condensée pour le nuage de particules nanométriques sont inférieures à celles du nuage de particules micrométriques.
- D'autre part, les températures calculées pour les particules micrométriques sont les mêmes en phases gazeuse et condensée ( $T \approx 3\,300\text{ K}$ ), alors que celles obtenues pour les particules nanométriques sont quelques peu différentes ( $\Delta T = 200\text{ K}$ ).

Concernant le premier point, la différence de température entre les deux granulométries suggère un changement de régime de combustion. L'hypothèse d'une transition du régime contrôlé par la diffusion de la phase gazeuse (loi en  $D^2$ ) vers un régime contrôlé par la cinétique hétérogène (réactions de surface, loi en  $D$ ) a déjà été avancée par Bazyn et al. (2007). La diminution de la température vers la température d'ébullition de l'aluminium ( $T = 2\,800\text{ K}$ ) est l'argument essentiel donné par ces auteurs pour étayer cette différence de température. Il faut néanmoins constater qu'en l'absence d'autres faits expérimentaux concordants, cette affirmation reste encore empirique et nécessite d'être confirmée.

Concernant le second point, la différence thermométrique suggérerait donc que la structure de la flamme soit différente entre les deux granulométries. Toutefois, il faut rester prudent avec cette conclusion. En effet, l'estimation de la température de la phase condensée repose sur l'hypothèse de la variation de l'émissivité spectrale en  $1/\lambda^7$ . Or cette hypothèse est peu étayée par Goroshin et al. (2007), et la correspondance des températures pour les particules micrométriques n'est peut-être qu'une coïncidence. Il faut ici rappeler les mesures de profils de concentration de  $\text{AlO}_G$  (phase gazeuse) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (phase condensée) et de température effectuées par Bucher et al. (2000) sur des particules de  $200\ \mu\text{m}$  sous air à  $P = 1\text{ atm}$ . Les pics

## Analyse des résultats expérimentaux

de concentration de  $\text{AlO}_G$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  représentés sur la Figure 3.51 sont bien distincts, celui de  $\text{AlO}$  étant plus proche de la surface que celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Les profils de luminance sont obtenus en multipliant la concentration par la luminance déduite de la température : deux pics bien distincts sont visibles. Or pour le présent travail, la température des phases gazeuse et condensée est déduite de l'intégration du signal lumineux émis par de nombreuses particules en combustion en considérant la luminance la plus élevée. Les températures associées aux maxima de luminance pour  $\text{AlO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la Figure 3.51 ne sont pas identiques. En cela, la différence de température entre phases gazeuse et condensée pour les particules nanométriques n'est pas forcément infondée.

### 3.4. Synthèse des résultats expérimentaux

Les principaux résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 3.2. Ces données représentent la base expérimentale permettant l'estimation des différents paramètres du modèle final.

<i>Particules d'aluminium</i>	<b>nanométrique</b>	<b>micrométrique</b>
Diamètre des particules initiales $d_{p0}$ , nm	<b>0,187 ± 0,021</b>	<b>4,8 ± 1,3</b>
Épaisseur de la couche d'alumine $\delta$ , nm	<b>3</b>	<b>3</b>
Diamètre des amas de particules $d_{a0}$ , $\mu\text{m}$	<b>2</b>	<b>4,8</b>
Richesse $\phi$	<b>2</b>	<b>2</b>
Concentration initiale des particules $C_{ini}$ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	<b>0,721</b>	<b>0,630</b>
Vitesse de propagation laminaire $S_L$ , $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	<b>0,32</b>	<b>0,29</b>
Température maximale de la phase gazeuse $T_{max}$ , K	<b>2900 ± 100</b>	<b>3300 ± 100</b>
Température maximale de la phase condensée $T_{max}$ , K	<b>3100 ± 100</b>	<b>3300 ± 100</b>
Diamètre des particules secondaires $d_{p2}$ , nm	<b>94</b>	<b>94</b>

Tableau 3.2 : Bilan des résultats expérimentaux nécessaires pour la modélisation.



## 4. Modélisation

L'expérience permet d'obtenir uniquement les caractéristiques macroscopiques de la flamme dans un nuage de particules, à savoir la vitesse de propagation et la température maximale dans le front de flamme. Ces caractéristiques dépendent des facteurs multiples, en particulier de la nature des particules, de leur agglutination, de leur concentration, des pertes thermiques, et de l'interaction possible avec les parois du tube. Aucun moyen analytique ou empirique ne permet de relier tous ces facteurs afin de déterminer le temps de combustion d'une particule à partir de données macroscopiques disponibles. Il est donc nécessaire d'élaborer un modèle numérique de flamme prenant en compte les facteurs les plus importants et donnant accès, via les résultats des simulations, aux temps de combustion.

Divers modèles numériques de flamme ont été proposés, en collaboration avec D. Davidenko et V. Sarou-Kanian, sur la base des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du travail de thèse ainsi que sur des travaux expérimentaux et théoriques dont les approches et les résultats sont décrits dans la littérature. Tous les modèles numériques ont été mis en œuvre à l'ICARE par D. Davidenko. Le mécanisme cinétique chimique élaboré à l'ICARE par L. Catoire a été utilisé dans différents modèles. Les codes et certains résultats obtenus par D. Davidenko ont été exploités dans le présent travail pour estimer l'effet de la réduction de la taille des particules sur le temps de combustion. Les différentes étapes de l'élaboration du modèle seront décrites dans ce chapitre.

### 4.1. Modèle de flamme en limite moléculaire

La combustion de particules d'aluminium est globalement hétérogène car elle se déroule partiellement en phase condensée et en phase gazeuse. La réactivité en phase gazeuse est prouvée par les calculs d'équilibre chimique utilisant diverses espèces gazeuses et condensées ainsi que par les observations expérimentales de mesure de température à partir de la molécule AlO qui n'existe qu'à l'état gazeux. Si l'on suppose que la cinétique en phase gazeuse limite le taux de combustion tandis que les transferts de phase sont en état d'équilibre chimique ; une approche possible consiste à simuler la flamme dans un nuage de particules comme une flamme purement gazeuse. Dans ces conditions, le taux de combustion ne dépend pas de la taille des particules ni de l'état de leur surface. L'approche basée sur ces hypothèses

semble valable essentiellement pour des particules infiniment petites sans couche protectrice d'oxyde. Pour cette raison, elle est appelée approche en limite moléculaire.

Le modèle en limite moléculaire est alors basé sur un mécanisme cinétique chimique pour lequel il est nécessaire de définir les données thermodynamiques pour toutes les espèces ainsi que les taux de réaction. Un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation d'Al gazeux a été proposé par Catoire *et al.* (2003) comme sous-mécanisme de combustion d'Al dans l'atmosphère propergol.

Pour obtenir les données thermodynamiques nécessaires à l'élaboration d'un mécanisme cinétique, Swihart et Catoire (2000) ont mis en œuvre plusieurs méthodes de chimie quantique, ou méthodes dites *ab initio* car elles reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons. La validité des méthodes utilisées a été vérifiée sur un grand nombre d'espèces par Petersson *et al.* (1998). La stratégie suivie a été de reprendre le travail à zéro sans préjuger de la présence ou de l'absence de telle ou telle espèce. Un bon accord a été obtenu pour les calculs effectués sur les espèces gazeuses contenant de l'aluminium.

La simulation de la chimie de la combustion des particules d'aluminium nécessite la connaissance des constantes de vitesse de chacune des réactions élémentaires introduites dans le mécanisme cinétique détaillé. Seulement quelques réactions ont été étudiées expérimentalement dans des gammes de température et de pression restreintes. Il a donc été nécessaire d'estimer ou de calculer les constantes de vitesse manquantes, soit à l'aide de la théorie du complexe activé pour les réactions bimoléculaires, soit à l'aide de la théorie RRKM pour les réactions unimoléculaires. Pour certaines autres constantes, les auteurs procèdent par analogie. Le mécanisme Al/O<sub>2</sub> de Catoire *et al.* (2003) prend en compte 9 espèces et comporte 10 réactions réversibles. Dans ce modèle, bien que l'alumine gazeuse n'ait jamais été observée en combustion, des réactions conduisant à sa formation ont été ajoutées pour simuler au mieux l'exothermicité de l'oxydation d'Al.

Le mécanisme Al/O<sub>2</sub> de Catoire *et al.* (2003) a été appliqué par Huang *et al.* (2005) aux simulations des flammes en limite moléculaire en utilisant le code PREMIX de la bibliothèque CHEMKIN-II (Kee et al., 1995). La flamme est considérée comme étant unidimensionnelle, plane, isobarique et adiabatique. Elle se propage à une vitesse constante dans un espace infini. Afin de respecter le bilan énergétique de la combustion de l'Al et d'assurer la formation de l'Al gazeux, il a été ajouté aux réactions purement gazeuses deux processus réversibles : le premier pour la transition Al condensé – Al gazeux et l'autre pour la transition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gazeuse – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide. Ces ajouts sont nécessaires pour tenir compte de la

physique du phénomène que le mécanisme cinétique en phase gazeuse, par nature, ne prend pas en compte. Les constantes de vitesse de ces étapes additionnelles sont choisies assez grandes pour que la transformation de phase soit pratiquement en équilibre. Ainsi le taux de combustion n'est pas globalement limité par la transformation de phase.

Le modèle en limite moléculaire exploité dans le présent travail est également basé sur le mécanisme Al/O<sub>2</sub> de Catoire *et al.* (2003) avec les deux étapes additionnelles introduites par Huang *et al.* (2005). En outre, une nouvelle étape a été rajoutée au mécanisme cinétique décrivant le transfert de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide afin d'améliorer le bilan thermique de la combustion.

Les espèces chimiques incluses dans le modèle sont regroupées dans le Tableau 4.1 présentant leur formule et certaines propriétés physico-chimiques, en particulier la géométrie de la molécule et les paramètres du potentiel Lennard-Jones. Ces derniers sont utilisés pour évaluer les coefficients de transport moléculaire (conductivité thermique des espèces pures  $\lambda_k$ , coefficients de diffusion binaire  $D_{kj}$ ) selon la théorie cinétique moléculaire (Bird et al., 1960). L'Al condensé (solide ou liquide) est représenté par une seule espèce Al<sub>(SL)</sub> afin de diminuer le nombre d'espèces transportées.

N° (k)	Espèce	Phase	Masse molaire ( $W_k$ , kg/kmol)	Géométrie de la molécule	Puits de potentiel* ( $\epsilon_k/k_B$ , K)	Distance internucléaire* ( $\sigma_k$ , Å)	Nombres d'atomes		
							Al	O	N
1	Al <sub>(SL)</sub>	solide ou liquide	26,9815	sphérique	2750	2,65	1	0	0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3(S)</sub>	solide	101,9612	linéaire	542	3,9	2	3	0
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3(L)</sub>	liquide	101,9612	linéaire	542	3,9	2	3	0
4	Al	gaz	26,9815	sphérique	2750	2,65	1	0	0
5	O	gaz	15,9994	sphérique	80	2,75	0	1	0
6	O <sub>2</sub>	gaz	31,9988	linéaire	107,4	3,46	0	2	0
7	AlO	gaz	42,9809	linéaire	542	3,2	1	1	0
8	OAlO	gaz	58,9803	linéaire	542	3,57	1	2	0
9	AlOAl	gaz	69,9624	linéaire	542	3,34	2	1	0
10	AlOAlO	gaz	85,9618	linéaire	542	3,65	2	2	0
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gaz	101,9612	linéaire	542	3,9	2	3	0
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3c</sub>	gaz	101,9612	non linéaire	542	3,9	2	3	0
13	N <sub>2</sub>	gaz	28,0134	linéaire	97,5	3,62	0	0	2

\* Paramètre du potentiel Lennard-Jones

Tableau 4.1 : Données sur les espèces composant le modèle cinétique.

## Modélisation

Les propriétés thermodynamiques des espèces pures sont définies sous la forme d'approximations polynomiales de la NASA (Gardiner, 1984) devenues standard pour la plupart des outils thermochimiques :

– capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{p_k} = R \sum_{n=1}^5 a_{nk} T^{n-1} \quad (4.1)$$

– enthalpie molaire

$$H_k = R \left( \sum_{n=1}^5 \frac{a_{nk} T^n}{n} + a_{6k} \right) \quad (4.2)$$

– entropie molaire

$$S_k = R \left( a_{1k} \ln T + \sum_{n=2}^5 \frac{a_{nk} T^{n-1}}{n-1} + a_{7k} \right) \quad (4.3)$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits.

Les coefficients des polynômes  $a_{nk}$  sont définis pour deux plages de température délimitées par la température  $T_{LHk}$  à laquelle les approximations sont raccordées. Le tableau donné en annexe 1 présente les plages de température et les coefficients  $a_{nk}$  pour les espèces  $k$  considérées dans le modèle.

Les approximations thermodynamiques pour les espèces en phase condensée ont les particularités suivantes :

- a) Les températures  $T_{LHk}$  correspondent aux températures de fusion.
- b) Les approximations pour  $Al_{(SL)}$  correspondent à l'Al solide pour  $T < T_{LHk}$  et à l'Al liquide pour  $T > T_{LHk}$ . Le coefficient  $a_{6k}$  pour la plage supérieure est ajusté afin d'assurer la

continuité de la valeur de l'enthalpie à  $T = T_{LHk}$ . L'effet thermique de fusion d'Al qui est relativement faible est alors négligé. Néanmoins, le bilan thermique global de l'oxydation est correct.

- c) Les approximations pour  $Al_2O_{3(S)}$  et  $Al_2O_{3(L)}$  sont prolongées au-delà de la température de fusion dans les deux sens. Les coefficients  $a_{7k}$  pour  $Al_2O_{3(S)}$  et  $T > T_{LHk}$  ainsi que pour  $Al_2O_{3(L)}$  et  $T < T_{LHk}$  sont corrigés afin d'obtenir une discontinuité de l'énergie de Gibbs  $G_k = H_k - TS_k$  à  $T = T_{LHk}$ . Cela permet de déplacer l'équilibre chimique vers l'espèce correspondant à la phase thermodynamiquement stable, de sorte que la fraction de la phase instable est négligeable lorsque l'état d'équilibre est atteint.

Selon l'hypothèse de limite moléculaire, la phase condensée est représentée par des particules de taille moléculaire. Donc les propriétés thermodynamiques du fluide peuvent être évaluées à l'aide des formules applicables au mélange gazeux :

– constante du gaz

$$R_m = \frac{R}{W_m} = R \sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{W_k} \quad (4.4)$$

– masse volumique

$$\rho = \frac{p}{R_m T} \quad (4.5)$$

– capacité calorifique massique à pression constante

$$c_p = \sum_{k=1}^K \frac{C_{pk} Y_k}{W_k} \quad (4.6)$$

– enthalpie massique

$$h = \sum_{k=1}^K \frac{H_k Y_k}{W_k} \quad (4.7)$$

## Modélisation

– entropie massique

$$s = \sum_{k=1}^K (S_k - R[\ln X_k + \ln(p/p_{atm})]) \frac{Y_k}{W_k} \quad (4.8)$$

où  $X_k$  et  $Y_k$  sont respectivement les fractions molaire et massique de l'espèce  $k$ ,  $X_k = Y_k W_m / W_k$ ,  $W_m$  la masse molaire moyenne du mélange,  $p$  la pression et  $p_{atm}$  la pression atmosphérique standard de  $10^5$  Pa.

L'évolution de l'état du fluide réactif à travers le front d'une flamme plane, adiabatique et isobarique est définie par le système d'équations suivant :

– équation de continuité

$$\rho u = \rho_u S_L \quad (4.9)$$

– équation de transport de l'énergie

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \quad (4.10)$$

– équations de transport de la masse des espèces chimiques  $k = 1, \dots, K$

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial x} + \frac{\partial J_k}{\partial x} = \dot{m}_k \quad (4.11)$$

où  $u$  est la vitesse du fluide dans le repère mobile lié au front de la flamme, l'indice « u » signifie l'état correspondant au mélange frais en amont de la flamme,  $t$  est le temps,  $x$  est la coordonnée spatiale,  $q$  est le flux de chaleur dû au transport moléculaire,  $J_k$  est le flux massique de diffusion de l'espèce  $k$ ,  $\dot{m}_k$  est le terme source massique dû aux réactions chimiques.

Cette description n'est pas proprement applicable à un écoulement non stationnaire. En effet, une solution stationnaire du problème est cherchée pour laquelle le terme non stationnaire dans les équations aux dérivées partielles devient nul. Puisque la solution finale est *a priori* inconnue, les distributions approchées sont définies comme état initial ( $t = 0$ ). Le flux de masse  $\rho_u S_L$  est une valeur propre du problème qui nous donne une position fixe du front de flamme.

Le flux de chaleur est défini par la formule suivante :

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{k=1}^K h_k J_k \quad (4.12)$$

où  $h_k = H_k / W_k$  est l'enthalpie massique de l'espèce  $k$  et  $\lambda$  la conductivité thermique du mélange déterminée à partir des conductivités des espèces pures  $\lambda_k$  :

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^K X_k \lambda_k + \left[ \sum_{k=1}^K X_k / \lambda_k \right]^{-1} \right) \quad (4.13)$$

Le flux massique de diffusion est :

$$J_k = -\rho Y_k v_k^d \quad (4.14)$$

$v_k^d$  est la vitesse de diffusion de l'espèce  $k$  :

$$v_k^d = \hat{v}_k^d + v_c^d \quad (4.15)$$

$$\hat{v}_k^d = D_{km} \frac{1}{X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x}, \quad v_c^d = -\sum_{k=1}^K Y_k \hat{v}_k^d \quad (4.16)$$

$v_c^d$  est la correction de la vitesse de diffusion garantissant que la somme de tous les  $J_k$  est nulle.  $D_{km}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $k$  par rapport au mélange défini à partir des coefficients de diffusion binaire  $D_{kj}$  :

$$D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k} X_k / D_{kj}} \quad (4.17)$$

Les termes sources  $\dot{m}_k$  sont déterminés selon le modèle de cinétique chimique :

$$\dot{m}_k = W_k \sum_{l=1}^L (\beta_{kl} - \alpha_{kl}) (\omega_{fl} - \omega_{bl}) \quad (4.18)$$

$\alpha_{kl}$  et  $\beta_{kl}$  sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce  $k$  en tant que réactif et que produit dans la réaction  $l$ .

Les réactions chimiques sont représentées par des étapes élémentaires dont la forme générale est :



où  $A_k$  est la formule de l'espèce  $k$ . Le symbole «  $\Leftrightarrow$  » signifie que la réaction est réversible.

Les taux de réaction dans les sens direct et inverse sont donnés par les formules suivantes :

$$\omega_{fl} = k_{fl} \prod_{k=1}^K C_k^{\alpha_{kl}} \quad (4.20)$$

$$\omega_{bl} = k_{bl} \prod_{k=1}^K C_k^{\beta_{kl}} \quad (4.21)$$

$k_{fl}$  et  $k_{bl}$  sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse.  $C_k = \rho Y_k / W_k$  est la concentration molaire de l'espèce  $k$ .

Il existe également des réactions qui se passent en présence d'un partenaire de collision, désigné par le symbole M. Pour ce type de réaction, la formule générale est :



Les taux direct et inverse ont pour expression :

$$\omega_{f,l} = k_{f,l} C_M \prod_{k=1}^K C_k^{\alpha_{k,l}} \quad (4.23)$$

$$\omega_{b,l} = k_{b,l} C_M \prod_{k=1}^K C_k^{\beta_{k,l}} \quad (4.24)$$

$C_M = \sum_{k=1}^K C_k$  est la concentration molaire du 3<sup>e</sup> corps.

Les constantes de vitesse,  $k_{f,l}$  et  $k_{b,l}$ , sont données par la loi d'Arrhenius :

$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.25)$$

$A$ ,  $b$  et  $E$  sont les paramètres d'approximation dont les valeurs sont spécifiques à chaque réaction.

Le rapport  $k_{f,l}/k_{b,l}$  est théoriquement défini comme la constante d'équilibre  $K_{Cl}$  qui est complètement déterminée par la formule de la réaction et par les propriétés thermodynamiques des espèces y participant (Gardiner, 1984) :

$$K_{Cl} = \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K (\beta_{k,l} - \alpha_{k,l})} \exp\left(\frac{\Delta S_l}{R} - \frac{\Delta H_l}{RT}\right) \quad (4.26)$$

$$\Delta S_l = \sum_{k=1}^K (\beta_{kl} - \alpha_{kl}) S_k, \quad \Delta H_l = \sum_{k=1}^K (\beta_{kl} - \alpha_{kl}) H_k \quad (4.27)$$

Le mécanisme cinétique chimique utilisé dans le présent modèle est présenté dans le Tableau 4.2. La constante de vitesse est définie pour le sens direct des réactions. Les trois premières étapes représentent les transformations de phase pour Al et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

N° (l)	Réactions	$k_{fl} = A_{fl} T^{b_{fl}} \exp(-E_{fl}/RT)$		
		$A_{fl}$ (mol-cm-s)	$b_{fl}$	$E_{fl}/R$ (K)
1	Al=Al <sub>(SL)</sub>	10 <sup>14</sup>	0	0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =Al <sub>2</sub> O <sub>3(L)</sub>	10 <sup>14</sup>	0	0
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3(L)</sub> =Al <sub>2</sub> O <sub>3(S)</sub>	10 <sup>8</sup>	0	0
4	Al+O <sub>2</sub> =AlO+O	9,72×10 <sup>13</sup>	0	80,5
5	Al+O+M=AlO+M	3,0×10 <sup>17</sup>	-1	0
6	AlO+O <sub>2</sub> =OAlO+O	4,62×10 <sup>14</sup>	0	10008
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =AlOAlO+O	3,0×10 <sup>15</sup>	0	49144
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =OAlO+AlO	3,0×10 <sup>15</sup>	0	63915
9	AlOAlO=2AlO	10 <sup>15</sup>	0	59336
10	AlOAlO=Al+OAlO	10 <sup>15</sup>	0	74937
11	AlOAlO=AlOAl+O	10 <sup>15</sup>	0	52466
12	OAlO=AlO+O	10 <sup>15</sup>	0	44564
13	AlOAl=AlO+Al	10 <sup>15</sup>	0	67035

Tableau 4.2 : Données sur les réactions élémentaires utilisées dans le modèle cinétique de l'oxydation de l'aluminium.

Le système comportant l'équation d'énergie et les équations de transport des espèces est discrétisé sur un maillage dont le schéma est donné sur la Figure 4.1. Les centres des cellules sont marqués par les indices entiers de 0 à *i*. Les interfaces ont les indices fractionnels de 1/2 à *i*-1/2.

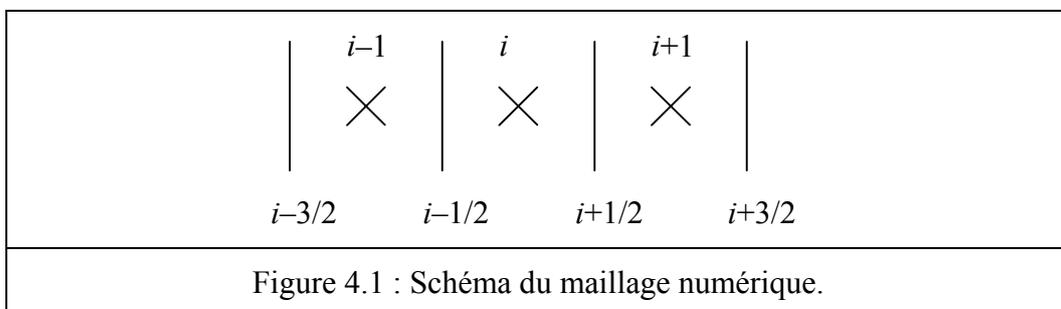


Figure 4.1 : Schéma du maillage numérique.

La discrétisation est effectuée selon la méthode des volumes finis : la solution est recherchée aux centres des cellules tandis que les flux sont déterminés sur les interfaces des

cellules. Pour améliorer la convergence vers l'état stationnaire et pour éviter une restriction sévère sur le pas de temps, on utilise le schéma implicite exprimé par les formules suivantes :

$$\frac{(\rho h)_i^{n+1} - (\rho h)_i^n}{t^{n+1} - t^n} + (\rho u)^{n+1} \frac{h_{i+1/2}^{n+1} - h_{i-1/2}^{n+1}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} + \frac{q_{i+1/2}^{n+1} - q_{i-1/2}^{n+1}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} = 0 \quad (4.28)$$

$$\frac{(\rho Y_k)_i^{n+1} - (\rho Y_k)_i^n}{t^{n+1} - t^n} + (\rho u)^{n+1} \frac{Y_{ki+1/2}^{n+1} - Y_{ki-1/2}^{n+1}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} + \frac{J_{ki+1/2}^{n+1} - J_{ki-1/2}^{n+1}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} = \dot{m}_k^{n+1} \quad (4.29)$$

où  $n$  est le compteur des pas de temps.

Pour les termes convectifs, les quantités sur les interfaces sont approchées par un schéma d'ordre 2 décentré en amont. La quantité  $Q_{i+1/2}$  représente l'enthalpie  $h$  où la fraction massique  $Y_k$  sur l'interface  $i+1/2$  est calculée comme il suit :

$$Q_{i+1/2} = Q_i + \frac{1}{2} \min \text{mod}[Q_i - Q_{i-1}, 2(Q_{i+1} - Q_i)] \quad (4.30)$$

où la fonction  $\min \text{mod}$  renvoie l'un de ses deux arguments dont la valeur absolue est plus petite si les signes des arguments sont les mêmes, sinon elle renvoie 0.

Pour les termes diffusifs, les flux sur les interfaces sont déterminés selon le schéma d'ordre 2 centré. Par exemple, le flux de chaleur par conduction sur l'interface  $i+1/2$  est donné par l'expression suivante :

$$-\left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{i+1/2} = -\lambda_{i+1/2} \frac{T_{i+1} - T_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (4.31)$$

$$\text{avec } \lambda_{i+1/2} = \lambda(T_{i+1/2}, Y_{ki+1/2}), \quad T_{i+1/2} = \frac{1}{2}(T_{i+1} + T_i), \quad Y_{ki+1/2} = \frac{1}{2}(Y_{ki+1} + Y_{ki}) \quad (4.32)$$

L'approximation pour les flux massiques  $J_k$  est analogue.

## Modélisation

Les conditions aux limites sont définies de la manière suivante. Sur la frontière gauche ( $i = 0$ ), l'état du mélange frais est imposé :

$$T_0 = T_u, Y_{k0} = Y_{ku} \quad (4.33)$$

Sur la frontière droite ( $i = I$ ), on impose les gradients nuls :

$$T_I = T_{I-1}, Y_{kI} = Y_{kI-1} \quad (4.34)$$

Comme l'état  $n+1$  est inconnu, la procédure de résolution du système des équations implicites est basée sur la méthode itérative de Newton-Raphson en utilisant l'état  $n$  comme l'approche initiale pour l'état  $n+1$ . La méthode de Newton-Raphson consiste en la linéarisation du système des équations implicites au voisinage de l'approximation courante  $\hat{\mathbf{Q}}$  du vecteur de solution  $\mathbf{Q}^{n+1} = [(T, Y_k)_i^{n+1}, i = 1, \dots, I-1]^T$ .

Le vecteur des corrections  $\delta\mathbf{Q}$  qui approche la différence  $\mathbf{Q}^{n+1} - \hat{\mathbf{Q}}$  est déterminé par l'équation suivante :

$$\delta\mathbf{Q} = -\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\hat{\mathbf{Q}}}^{-1} \hat{\mathbf{R}} \quad (4.35)$$

où  $\hat{\mathbf{R}}$  est le vecteur des résidus du système implicite,  $(\partial\mathbf{R}/\partial\mathbf{Q})_{\hat{\mathbf{Q}}}$  est la matrice jacobienne déterminée à  $\mathbf{Q} = \hat{\mathbf{Q}}$ . La matrice  $(\partial\mathbf{R}/\partial\mathbf{Q})_{\hat{\mathbf{Q}}}$  est tridiagonale par bloc  $(K+1) \times (K+1)$ .

La correction du flux massique  $\delta(\rho u)$  est également introduite afin de maintenir une position fixe du front de flamme par rapport au maillage. Pour cela, il suffit d'assurer que dans une maille donnée  $i_f$ , la température reste constante  $T_{i_f} = T_f$ , où  $T_f$  est une température prédéfinie entre la température du mélange frais  $T_u$  et celle du mélange brûlé  $T_b$ . Cette correction est exprimée par la relation :

$$\delta(\rho u) = \frac{T_f - \hat{T}_{i_f}}{(\partial T / \partial(\rho u))_{\hat{\mathbf{Q}}_{i_f}}} \quad (4.36)$$

Les dérivées  $(\partial \mathbf{Q} / \partial (\rho u))_{\hat{\mathbf{Q}}}$  sont déterminées selon la formule :

$$\left( \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial (\rho u)} \right)_{\hat{\mathbf{Q}}} = \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_{\hat{\mathbf{Q}}}^{-1} \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial (\rho u)} \right)_{\hat{\mathbf{Q}}} \quad (4.37)$$

Finalement, la nouvelle approche pour l'état  $n+1$  est :

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}^{n+1} &\approx \hat{\mathbf{Q}} + \delta \mathbf{Q} + \left( \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial (\rho u)} \right)_{\hat{\mathbf{Q}}} \delta (\rho u) \\ (\rho u)^{n+1} &\approx (\rho u)_{\hat{\mathbf{Q}}} + \delta (\rho u) \end{aligned} \quad (4.38)$$

La convergence de la solution vers l'état stationnaire est contrôlée par les conditions :

$$\frac{|Q_i^{n+1} - Q_i^n|}{Q_i^n (t^{n+1} - t^n)} < 10^{-6} (s^{-1}), \quad i = 1, \dots, I-1 \quad (4.39)$$

Pour une meilleure convergence, le pas de temps  $(t^{n+1} - t^n)$  est progressivement augmenté suivant la diminution de la variation maximale  $\max_i (|Q_i^{n+1} - Q_i^n| / Q_i^n)$ .

Une fois que la solution stationnaire est trouvée sur un maillage donné, l'approximation numérique est testée selon les critères suivants :

– limitation sur la différence relative des variables  $T$  et  $Y_k$  dans les cellules voisines :

$$10^{-3} < \frac{\max_i (|\Delta Q_i|)}{\max_i(Q_i) - \min_i(Q_i)} < 10^{-2}, \quad \Delta Q_i = Q_i - Q_{i-1} \quad (4.40)$$

– limitation sur le rapport des variables  $T$  et  $Y_k$  dans les cellules voisines :

$$Q_{i-1}/1,5 < Q_i < Q_{i-1} \times 1,5 \quad (4.41)$$

## Modélisation

– limitation sur la différence relative des dérivées  $\partial T/\partial x$  et  $\partial Y_k/\partial x$  dans les cellules voisines :

$$10^{-2} < \frac{\max_i(|\Delta Q'_i|)}{\max_i(Q'_i) - \min_i(Q'_i)} < 2 \times 10^{-2}, \quad \Delta Q'_i = (\partial Q/\partial x)_i - (\partial Q/\partial x)_{i-1} \quad (4.42)$$

– limitation sur le rapport des dérivées  $\partial T/\partial x$  et  $\partial Y_k/\partial x$  dans les cellules voisines :

$$(\partial Q/\partial x)_{i-1}/2 < (\partial Q/\partial x)_i < (\partial Q/\partial x)_{i-1} \times 2 \quad (4.43)$$

Ces limitations sont déterminées de manière empirique garantissant que la solution ne dépend pas du maillage. Si une de ces conditions n'est pas satisfaite, le maillage est adapté à la solution courante en respectant en plus les limitations imposées par l'utilisateur sur le pas de maillage :  $\Delta x_{\min} < x_i - x_{i-1} < \Delta x_{\max}$ ,  $(x_i - x_{i-1})/1,5 < (x_{i+1} - x_i) < (x_i - x_{i-1}) \times 1,5$ . La résolution du système d'équations et l'adaptation du maillage sont successivement répétées jusqu'à l'obtention du bon niveau d'approximation.

Ce modèle a été appliqué aux simulations de flamme d'Al dans l'air dans les conditions suivantes : pression constante de  $10^5$  Pa, température du mélange frais  $T_u = 300$  K, composition du mélange frais correspondant aux richesses  $\phi = 0,3-2$ . L'air est considéré comme un mélange de  $O_2$  et de  $N_2$  dont le rapport massique est de  $Y_{O_2}/Y_{N_2} = 0,3027$ . Le rapport massique entre Al et  $O_2$  en fonction de  $\phi$  est  $Y_{Al}/Y_{O_2} = 1,1243 \phi$ . Le domaine de simulation a une longueur de 1,5 mm. Le pas de maillage est limité entre  $10^{-8}$  mm et  $10^{-1}$  mm.

Les résultats de simulation sur la vitesse de flamme  $S_L$  et la température des gaz brûlés  $T_b$  sont montrés sur les Figures 4.2 et 4.3. Les résultats obtenus par Huang *et al.* (2005) avec le code PREMIX de la bibliothèque CHEMKIN-II sont également présentés sur ces figures à titre de comparaison. La vitesse de flamme maximale de 5,5 m/s correspond à  $\phi = 1,2$  tandis que, selon les données de Huang *et al.* (2005), le maximum de vitesse de 6,3 m/s est atteint à  $\phi = 1,3$ . Les résultats sur  $S_L$  sont en bon accord avec les données de Huang *et al.* (2005) pour les mélanges pauvres ( $\phi < 1$ ). La température de flamme  $T_b$  est en parfait accord avec les données de Huang *et al.* (2005). Le maximum de  $T_b$  de 3645 K est obtenu pour  $\phi = 1,1$ . Cette comparaison indique que les modèles thermodynamiques utilisés par les deux codes sont

équivalents dans les conditions de flammes d'Al. La différence de vitesse de flamme est probablement due aux propriétés de transport moléculaire que nous ne pouvons pas comparer directement avec celles adoptées par Huang *et al.* (2005) car elles n'ont pas été explicitées dans la publication en question.

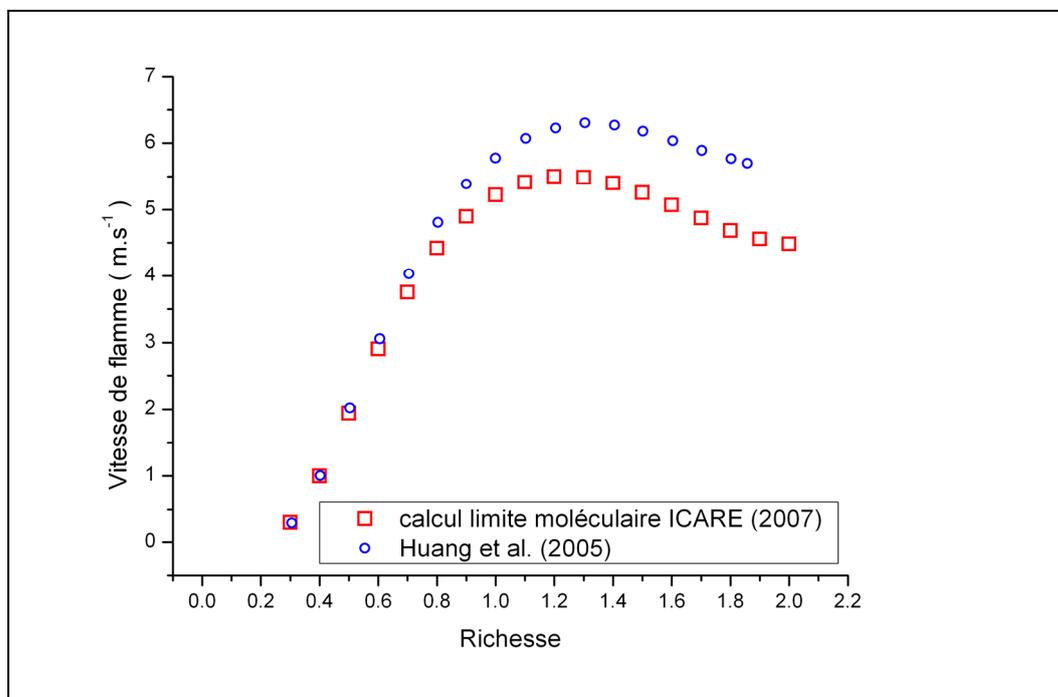


Figure 4.2 : Vitesse de flamme simulée en fonction de la richesse du mélange.

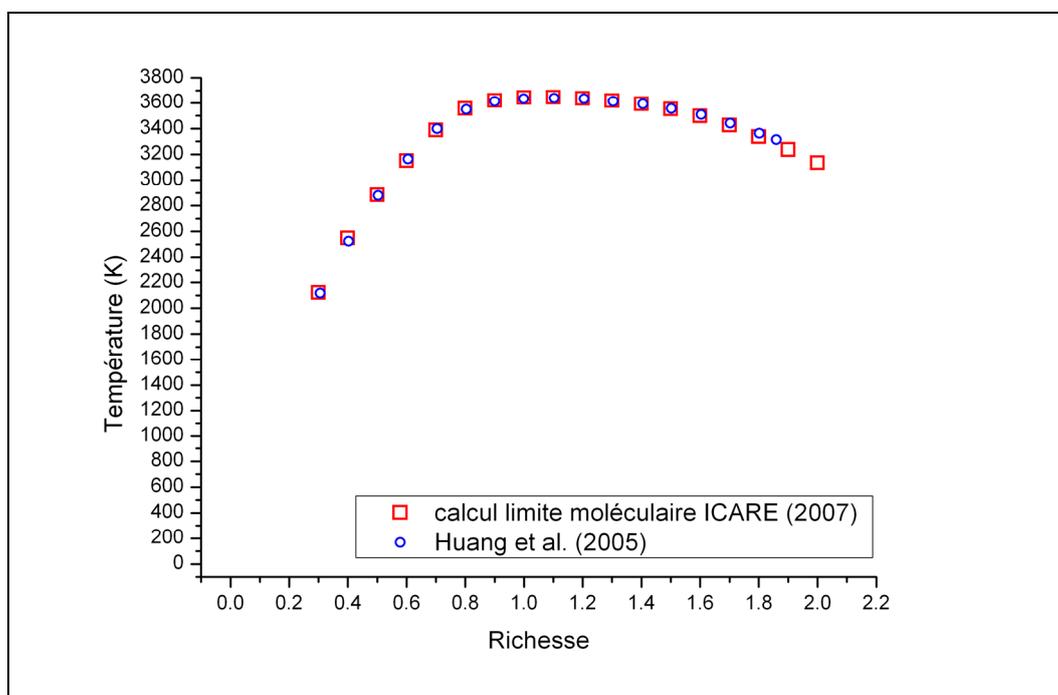


Figure 4.3 : Température de flamme simulée en fonction de la richesse du mélange.

Par rapport aux données expérimentales pour les nanoparticules, on observe des excès importants de  $S_L$  et de  $T_b$  donnés par le modèle en limite moléculaire. Quelques tentatives d'améliorer les prévisions données par le modèle ont été faites en tenant compte d'une certaine quantité d' $Al_2O_3$  contenue initialement dans la couche d'oxyde déposée sur les particules. En outre un modèle de rayonnement simple a été ajouté en supposant que le milieu est optiquement fin, que la quantité de particules transportées par unité de section et par unité de temps est constante et que les particules sont constituées de matière condensée, initialement présente dans le nuage ou formée par la combustion. L'émissivité des particules est supposée égale à 1 (limite physique). Malgré ces améliorations du modèle, les simulations effectuées pour un diamètre initial de 200 nm et une épaisseur initiale de la couche d'oxyde de 3 nm n'ont pas donné de différences notables au niveau de  $S_L$  et de  $T_b$ . L'insensibilité des résultats aux pertes thermiques modélisées peut être expliquée par un temps de combustion très court : 95% de la masse initiale d'Al est consommée en 0,95  $\mu s$  et une consommation de 99% est atteinte au bout de 1,15  $\mu s$ . Les pertes de chaleur ne sont pas assez intenses pour qu'elles puissent avoir une influence sur la température du front de flamme, durant un temps si court.

Le présent modèle permet d'estimer les limites hautes pour  $T_b$  et  $S_L$  pour une flamme d'Al dans l'air. Quelles que soient les caractéristiques des particules, notamment leur taille, état de surface, agglutination et distribution, la vitesse de flamme et la température de combustion ne pourront pas dépasser les limites données par ces calculs.

### **4.2. Modèles globaux de combustion de particules d'Al**

L'élaboration du modèle de propagation de la flamme a pour objectif d'estimer le temps de combustion des particules d'Al dans un nuage. Les données expérimentales telles que la vitesse de propagation du front de flamme et les températures associées à la phase gazeuse et à la phase condensée pour différents types de particules et pour des concentrations variées sont nécessaires à la conception du modèle. D'autres caractéristiques telles que la nature de la particule et son état d'agglutination avant et après la combustion sont également disponibles. Cependant, les informations tirées de l'expérience ne permettent pas de développer un mécanisme détaillé de combustion vu leur caractère macroscopique et souvent approché. Pour

ces raisons, un modèle de combustion global possédant un nombre limité de paramètres a été développé. Le choix des paramètres du modèle doit être basé sur une description physiquement correcte et leur ajustement doit permettre d'assurer un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Trois évolutions ont été nécessaires pour aboutir au modèle final. La première approche, directe et la plus simple, est d'imposer le temps de combustion d'une particule individuelle à partir des mesures directes dont les résultats sont disponibles dans la littérature. Cette approche a été difficile à appliquer aux conditions de forte richesse, caractéristiques pour une flamme. Pour les deux versions suivantes du modèle, deux ou trois étapes de la réaction globale sont caractérisées par les constantes de vitesse qui sont les paramètres du modèle. Ces trois approches sont présentées dans les sections suivantes.

#### 4.2.1. Approche chimico-thermo-physique pour les modèles globaux

Les trois modèles globaux considérés par la suite sont basés sur l'approximation des taux de réaction des équations bilans suivantes :

- réaction globale irréversible d'oxydation :



- réaction réversible de transfert de phase :



La première réaction produit à partir de l'aluminium condensé  $\text{Al}_{(\text{SL})}$  de l'alumine solide  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{S})}$  si  $T < T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{f}}$  ou bien de l'alumine liquide  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{L})}$  si  $T \geq T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{f}}$ , où  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{f}} = 2327 \text{ K}$  est la température de fusion de l'alumine. La deuxième réaction sert à équilibrer les fractions d' $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{S})}$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{L})}$  suivant l'évolution de la température  $T$ . L'azote présent dans l'air est supposé inerte puisque les analyses effectuées dans le cadre de la présente étude n'ont pas montré de quantité notable de molécules azotées dans les produits de combustion.

Dans les modèles globaux, la vitesse de la réaction d'oxydation est évaluée par le taux de consommation massique d'un des réactifs puisque les taux massiques sont liés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Al} &= \dot{m}_{O_2} \frac{4 W_{Al}}{3 W_{O_2}}, & \dot{m}_{O_2} &= \dot{m}_{Al} \frac{3 W_{O_2}}{4 W_{Al}} \\ \dot{m}_{Al_2O_3(S/L)} &= -\dot{m}_{Al} \frac{1 W_{Al_2O_3}}{2 W_{Al}} = -\dot{m}_{O_2} \frac{2 W_{Al_2O_3}}{3 W_{O_2}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Pour la réaction de transfert de phase d' $Al_2O_3$ , l'approche est la même que dans le modèle chimique détaillé.

Une des difficultés associées à la mise en œuvre du mécanisme chimique global est la prise en compte de l'effet thermique de la dissociation car le présent mécanisme ne comporte que des réactifs et des produits condensés. Si la température de combustion adiabatique est évaluée à partir des données thermodynamiques standard, elle dépasse largement la température obtenue avec le modèle chimique détaillé. La solution de ce problème consiste à modifier l'approximation des propriétés thermodynamiques d' $Al_2O_3(L)$  dans la plage haute de température afin d'obtenir la nouvelle approximation pour la capacité calorifique  $c_p$ . Des simulations d'équilibre chimique pour le mélange stœchiométrique Al-air ont été effectuées avec les modèles chimiques détaillé et global à pression constante de  $10^5$  Pa en faisant varier la température finale. À partir des résultats de cette simulation, la capacité calorifique d' $Al_2O_3(L)$  est évaluée par la formule suivante :

$$c_{p Al_2O_3(L)} = c_{p Al_2O_3(L)}^o + \partial \left( \frac{h_{det} - h_{glob}}{Y_{Al_2O_3(L)}_{glob}} \right) / \partial T \quad (4.47)$$

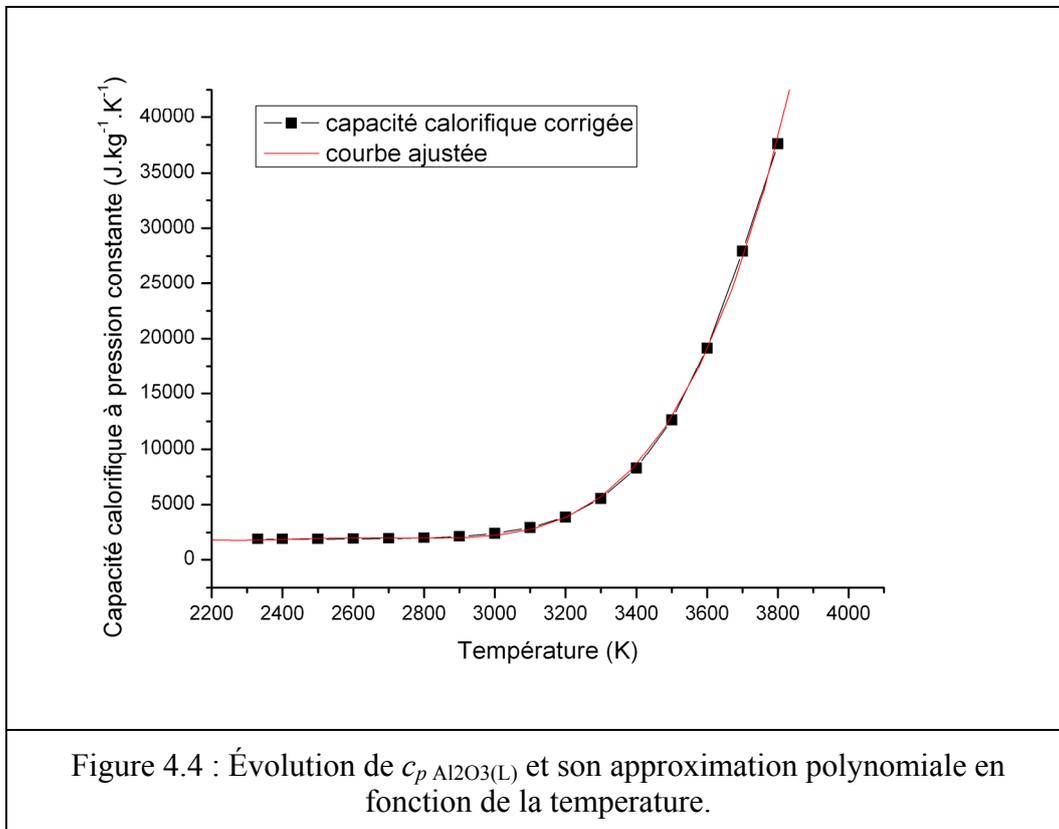
où  $c_{p Al_2O_3(L)}^o = 1\,887,6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est la capacité calorifique standard d' $Al_2O_3(L)$ ,  $h_{det}$  et  $h_{glob}$  respectivement les enthalpies à l'équilibre chimique évaluées pour les modèles détaillé et global et  $Y_{Al_2O_3(L)}_{glob}$  la fraction massique d' $Al_2O_3(L)$  évaluée selon le modèle global. La dérivée par rapport à la température est calculée numériquement.

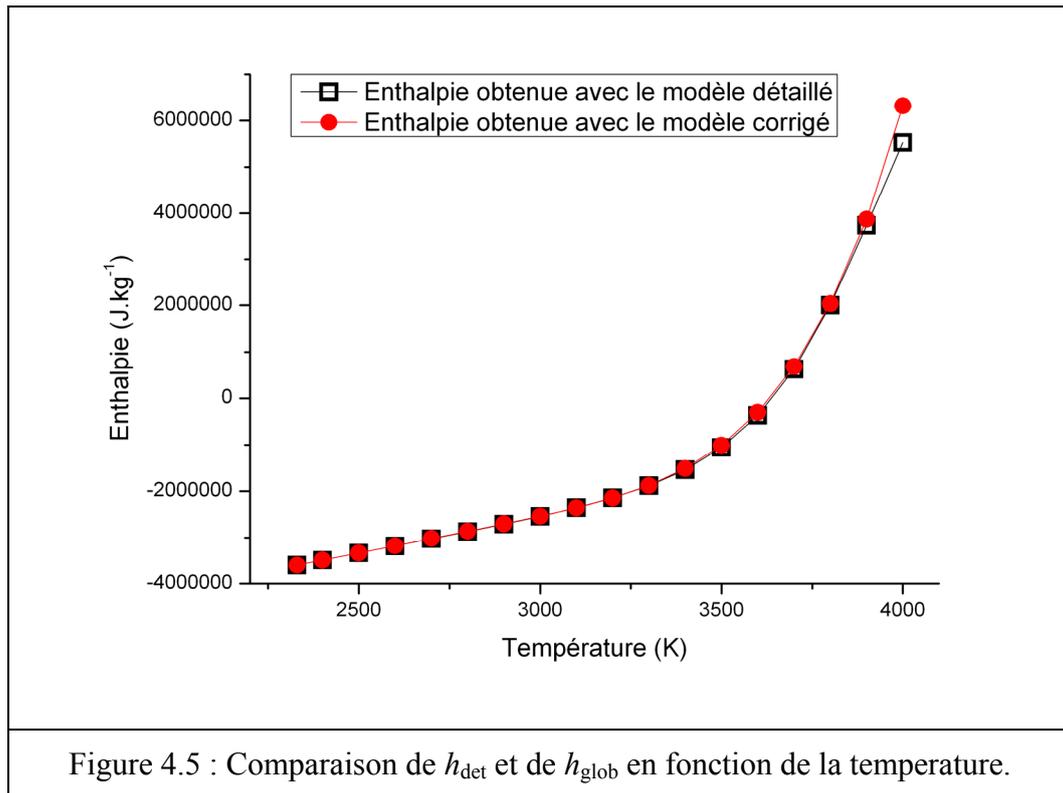
La dépendance  $c_{p Al_2O_3(L)}(T)$  est ensuite approchée par le polynôme suivant :

$$c_{p Al_2O_3(L)} = R(9171 - 14,42 T + 8,482 \times 10^{-3} T^2 - 2,208 \times 10^{-6} T^3 + 2,146 \times 10^{-10} T^4) \quad (4.48)$$

Les Figures 4.4 et 4.5 montrent l'évolution de  $c_{p, Al_2O_3(L)}(T)$  et son approximation polynomiale ainsi qu'une comparaison de  $h_{det}(T)$  et de  $h_{glob}(T)$ , la dernière est obtenue avec  $c_{p, Al_2O_3(L)}$  modifiée. Cela permet de conclure que la nouvelle approximation est parfaitement valable dans la plage  $2\,327\text{ K} < T < 3\,800\text{ K}$ .

Dans les modèles globaux, le mélange réactif est considéré comme étant diphasique : phase gazeuse composée d' $O_2$  et de  $N_2$  et phase condensée composée d' $Al_{(SL)}$ , d' $Al_2O_{3(S)}$  et d' $Al_2O_{3(L)}$ . La phase condensée peut être représentée par les particules primaires existant depuis le mélange frais, et par les particules secondaires formées par la réaction en phase gazeuse.





Afin de simplifier la description de l'état de ce mélange, plusieurs hypothèses ont été adoptées :

- La flamme est toujours considérée unidimensionnelle, plane et isobare. Elle se propage à vitesse constante dans un espace infini.
- Séparation des échelles : la taille des particules ainsi que la distance entre les particules (microéchelle) sont beaucoup plus petites que l'épaisseur de la flamme (macroéchelle). Au niveau de la macroéchelle, le mélange diphasique est localement vu comme un milieu homogène.
- Transport infiniment rapide de masse, de quantité de mouvement et d'énergie au niveau de la microéchelle : les phases gazeuse et condensée se déplacent à la même vitesse (sans glissement) et ont la même température. La composition de la phase gazeuse est distribuée uniformément (composition locale identique à la composition moyenne).
- Uniformité des particules au niveau de la microéchelle : les particules primaires sont sphériques et monodisperses. Leur couche d'oxyde a la même épaisseur. Les particules sont également sphériques et monodisperses.
- La fraction volumique de la phase condensée est négligeable par rapport à celle de la phase gazeuse.

Avec ces hypothèses, les modèles globaux sont valables si la taille des particules ne dépasse pas un certain seuil que nous pouvons estimer de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .

Les relations données précédemment pour les propriétés thermodynamiques  $W_m$ ,  $c_p$ ,  $h$  du mélange sont valables pour le milieu diphasique. En revanche, la masse volumique moyenne est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \left( \frac{Y_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{gaz}}} + \frac{Y_{\text{con}}}{\rho_{\text{con}}} \right)^{-1} \quad (4.49)$$

où  $Y_{\text{gaz}} = Y_{\text{O}_2} + Y_{\text{N}_2}$  et  $Y_{\text{con}} = Y_{\text{Al(SL)}} + Y_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})} + Y_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})}$  sont respectivement les fractions massiques des phases gazeuse et condensée,  $\rho_{\text{gaz}}$  et  $\rho_{\text{con}}$  les masses volumiques de ces phases déterminées par les relations :

$$\rho_{\text{gaz}} = p / (R_{\text{gaz}} T) \quad \text{avec} \quad R_{\text{gaz}} = R \frac{Y_{\text{O}_2} / W_{\text{O}_2} + Y_{\text{N}_2} / W_{\text{N}_2}}{Y_{\text{O}_2} + Y_{\text{N}_2}} \quad (4.50)$$

$$\rho_{\text{con}} = \left( \frac{Y_{\text{Al(SL)}}}{\rho_{\text{Al(SL)}}} + \frac{Y_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})}} + \frac{Y_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})}} \right)^{-1} \quad (4.51)$$

Les masses volumiques des constituants de la phase condensée sont fixées comme il suit :

$$\rho_{\text{Al(SL)}} = \rho_{\text{Al(S)}} = 2\,702 \text{ kg.m}^{-3} \text{ si } T < T_{\text{Al}}^{\text{f}} = 933,6 \text{ K, sinon } \rho_{\text{Al(SL)}} = \rho_{\text{Al(L)}} = 2\,000 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})} = 3\,980 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})} = 2\,800 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le système d'équations décrivant l'écoulement du mélange diphasique réactif a la même expression générale que pour le modèle en limite moléculaire. Pour la phase condensée, il est supposé que la quantité de particules primaires transportées par section unitaire et par unité de temps est préservée. Le transport moléculaire de chaleur et de masse est modélisé uniquement pour la phase gazeuse. La phase condensée est seulement transportée par convection. L'effet de thermophorèse est négligé. Les pertes de chaleur par rayonnement sont introduites dans le

modèle sous forme d'un terme source dans l'équation de l'énergie. Ce terme est modélisé de la façon suivante :

$$Q_r = \sigma_0 (\varepsilon_1 A_1 N_1 + \varepsilon_2 A_2 N_2) (T_\infty^4 - T^4) \quad (4.52)$$

où  $\sigma_0 = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$  est la constante de Stefan-Boltzmann,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  respectivement les émissivités des particules primaires et secondaires,  $A_1$  et  $A_2$  les surfaces d'une particule primaire et d'une particule secondaire,  $N_1$  et  $N_2$  les concentrations de particules primaires et secondaires, exprimées en nombre de particules par  $\text{m}^3$ , et  $T_\infty$  la température à l'infini généralement prise égale à 300 K.

Par sa forme, ce modèle de rayonnement correspond au milieu optiquement fin. Cependant, la phase condensée peut être suffisamment dense pour absorber une partie de la chaleur rayonnée. Dans les modèles globaux, l'effet d'absorption est intégré dans les valeurs de  $\varepsilon_1$  et de  $\varepsilon_2$ . Les émissivités  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont déterminées à partir des émissivités spécifiées pour Al et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_{\text{Al}} V_{\text{Alp}} + \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} V_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}}}{V_{\text{Alp}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}}}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (4.53)$$

où  $V_{\text{Alp}}$  et  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}}$  sont respectivement les volumes d'Al et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la particule primaire.

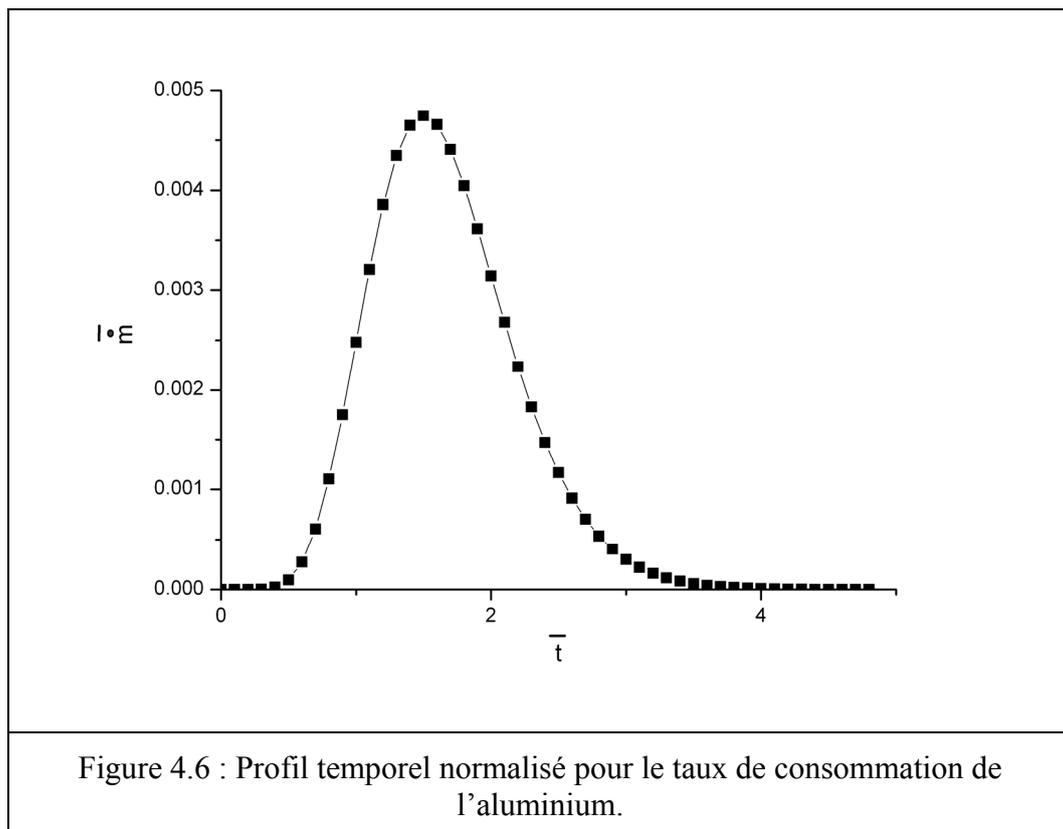
#### 4.2.2. Modèle de combustion basé sur le temps de combustion expérimental

Selon la recherche bibliographique effectuée, quelques études ont été consacrées aux mesures du temps de combustion des particules d'Al de taille micrométrique et nanométrique, soit dans un écoulement chaud (Parr et al., 2003), soit dans un tube à choc (Bazyn et al., 2006). Dans ces essais, le temps de combustion est défini comme une durée d'émission de lumière. La durée d'émission elle-même et sa relation au processus de combustion sont définies d'une manière arbitraire. À partir de ces expériences, on ne peut définir ni l'évolution de la température ni celle de la masse combustible d'une particule. Par ailleurs, les publications sur l'autoinflammation d'un nuage de particules dans un tube à choc ne donnent pas d'information claire sur la richesse dans le nuage.

Malgré la pauvreté des données expérimentales sur le sujet, une tentative d'utiliser ces informations a été entreprise afin d'élaborer un modèle global de combustion d'une particule. Pour ce modèle, on suppose que le temps de combustion expérimental correspond au temps de combustion d'une particule individuelle. Un des problèmes majeurs de la formulation de ce modèle est la définition du profil temporel pour le taux de consommation d'aluminium. Une hypothèse possible élaborée à partir des observations expérimentales est que l'évolution du taux d'oxydation suive une forme en cloche. Cette forme peut être décrite analytiquement par la fonction suivante :

$$\dot{m}_{\text{Alp}} = a \bar{t}^b \exp(c \bar{t}) \quad (4.54)$$

$\bar{t}$  est le temps normalisé,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres du modèle. La forme de la fonction normalisée  $\bar{m}_{\text{Alp}}(\bar{t}) = \dot{m}_{\text{Alp}}(\bar{t}) / a$  adoptée pour le présent modèle est tracée sur la Figure 4.6.



Les paramètres  $b = 9$  et  $c = -6$  sont choisis pour avoir les points d'inflexion ( $d^2\bar{m} / d\bar{t}^2 = 0$ ) à  $\bar{t} = 1$  et  $2$ .

## Modélisation

Le temps de combustion normalisé  $\bar{t}_b$  est défini par la relation suivante :

$$\int_0^{\bar{t}_b} \dot{m}_{Alp}(\bar{t}) d\bar{t} = 0,99 \int_0^{\infty} \dot{m}_{Alp}(\bar{t}) d\bar{t} \quad (4.55)$$

d'où l'échelle temporelle de normalisation :

$$t / \bar{t} = t_b / \bar{t}_b \quad (4.56)$$

Le paramètre  $a$  est déterminé pour satisfaire l'équation intégrale :

$$\int_0^{t_b} \dot{m}_{Alp}(t) dt = 0,99 m_{Al0} \quad (4.57)$$

$m_{Al0}$  est la masse initiale d'Al dans la particule.

Si l'on considère une combustion homogène, l'évolution temporelle de l'état du mélange réactif peut être décrite par l'approche 0D suivante :

– pour l'énergie du mélange

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = Q_r \quad (4.58)$$

– pour la masse des espèces chimiques  $k = 1, \dots, K$

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} = \dot{m}_k = N_1 \dot{m}_{kp} \quad (4.59)$$

$e = h - Y_{\text{gaz}} R_{\text{gaz}} T$  est l'énergie interne massique du mélange,  $h$  est l'enthalpie massique du mélange,  $\dot{m}_{kp}$  est le terme source massique par particule. Ce système d'équations est établi pour un volume constant dans lequel la masse est conservée et la pression varie selon l'équation d'état pour la phase gazeuse. Pour calculer le terme  $Q_r$ , il est supposé qu'il n'y a pas de particules secondaires et que toute la matière condensée est contenue dans les

particules primaires dont le nombre reste constant au cours de la combustion. Par conséquent,  $N_1$  est constante et  $N_2 = 0$ .

En pratique, l'intégration de ce système d'équation est effectuée selon une méthode numérique implicite dont le schéma est exprimé comme suit :

$$\frac{(\rho e)_i^{n+1} - (\rho e)_i^n}{t^{n+1} - t^n} = \theta Q_r^n + (1 - \theta) Q_r^{n+1} \quad (4.60)$$

$$\frac{(\rho Y_k)_i^{n+1} - (\rho Y_k)_i^n}{t^{n+1} - t^n} = \theta \dot{m}_k^n + (1 - \theta) \dot{m}_k^{n+1} \quad (4.61)$$

$\theta$  est le paramètre du schéma :  $\theta = 1$  pour le schéma explicite d'ordre 1,  $\theta = 0$  pour le schéma implicite d'ordre 1,  $\theta = 0,5$  pour le schéma semi-implicite d'ordre 2.

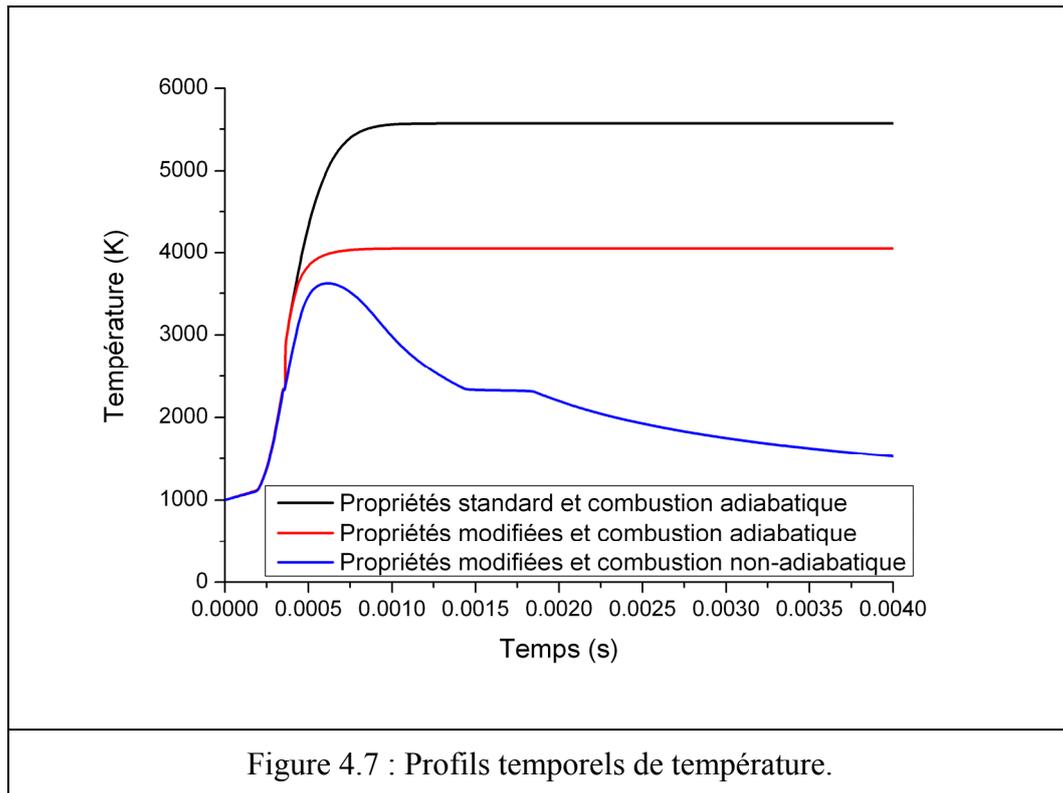
#### 4.2.2.1. Application du modèle de combustion 0D

Pour mettre en évidence l'importance des facteurs thermiques pris en compte par le modèle, trois simulations ont été faites pour un mélange stœchiométrique contenant des particules primaires de taille initiale  $d_{p0} = 1 \mu\text{m}$  dont l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde est  $\delta_0 = 3 \text{ nm}$ .

Les conditions choisies pour les trois simulations sont les suivantes :

- 1) propriétés thermodynamiques standard pour  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ , combustion adiabatique ( $Q_r = 0$ ) ;
- 2) propriétés thermodynamiques modifiées pour  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ , combustion adiabatique ;
- 3) propriétés thermodynamiques modifiées pour  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ , combustion non-adiabatique ( $\epsilon_{\text{Al}} = \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ ).

La pression initiale est de  $10^5 \text{ Pa}$  et la température initiale du mélange est de  $1000 \text{ K}$ . Les profils temporels de température donnés par ces simulations sont tracés sur la Figure 4.7.



Il est évident que la température de combustion adiabatique obtenue dans la première simulation excède largement son niveau normal de 3 900 K donné par la simulation d'équilibre chimique et que la température adiabatique obtenue dans la deuxième simulation est correcte grâce à la modification des propriétés thermodynamiques d' $\text{Al}_2\text{O}_{3(L)}$ . La courbe pour la troisième simulation montre l'effet des pertes thermiques. Deux plateaux sur le profil de température à  $T = 2327$  K sont visibles à 0,35 ms et entre 1,4 ms et 1,9 ms. Ces plateaux sont dus à l'effet thermique du changement de phase d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

D'autres simulations numériques ont été effectuées pour le mélange stœchiométrique et pour deux tailles initiales de particules :  $d_{p0} = 250$  nm et 6  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur initiale de la couche d'oxyde est  $\delta_0 = 3$  nm. La pression initiale est de  $10^5$  Pa et la température initiale du mélange est de 300 K. Les temps de combustion ont été estimés à partir des données de Parr et al. (2003) relatées par Huang et al. (2007) (Figure 4.8). Deux estimations ont été faites correspondant aux températures initiales de 1 500 K et de 2 000 K dans l'expérience de Parr et al. :  $t_b = 0,66$  ms et 6,6 ms pour  $d_{p0} = 0,25$   $\mu\text{m}$ ,  $t_b = 1,7$  ms et 17 ms pour  $d_{p0} = 6$   $\mu\text{m}$ .

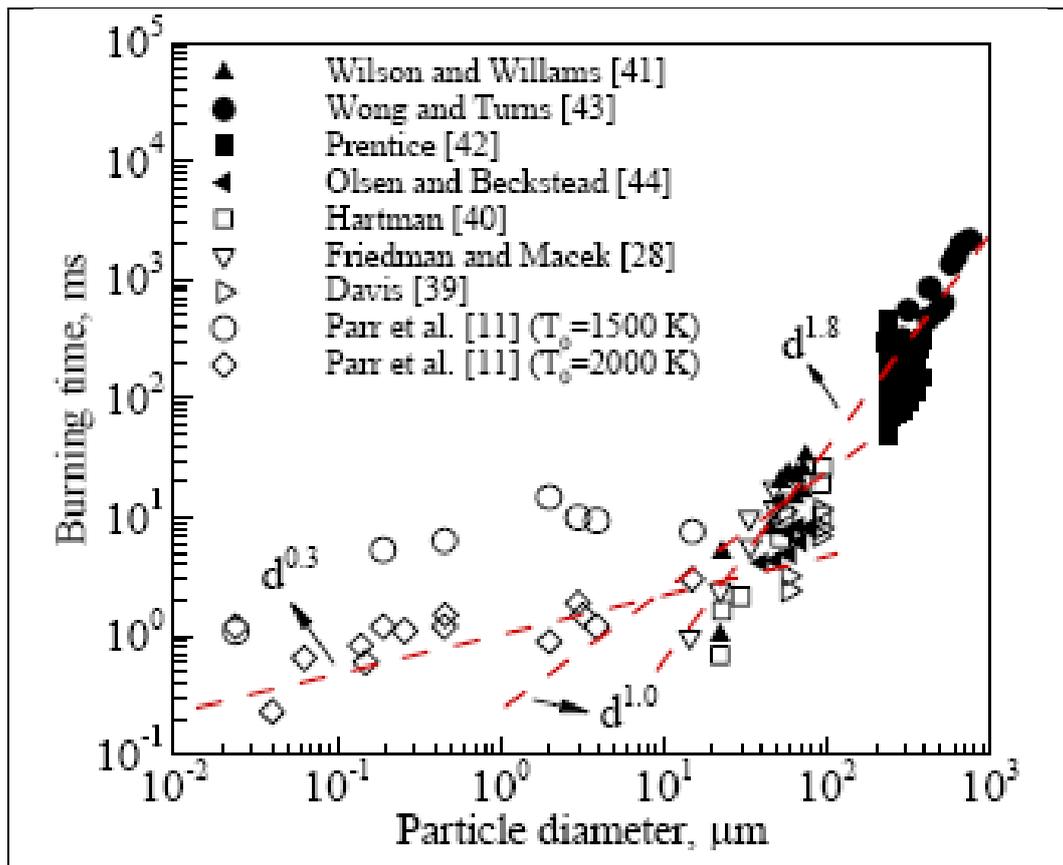
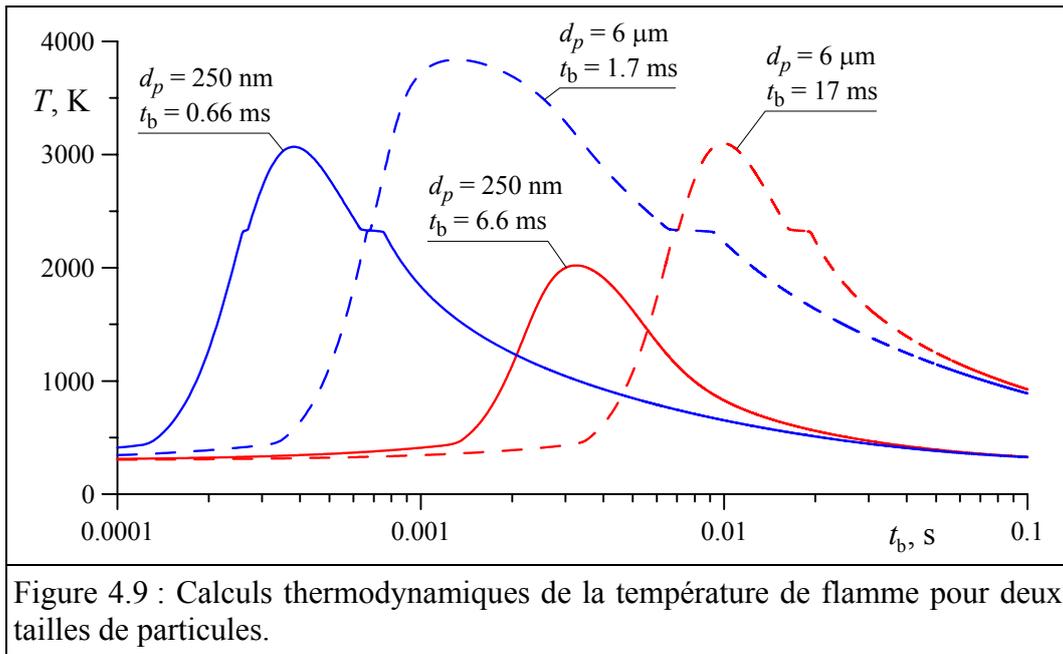


Figure 4.8 : Données expérimentales disponibles du temps de combustion de particules d'aluminium de taille nanométrique compilées par Huang et al. en 2007.

Les profils temporels de température obtenus à partir des simulations sont présentés sur la Figure 4.9. On aperçoit que le pic de température dépend du temps de combustion : plus  $t_b$  est grand, plus les pertes sont importantes par rapport au dégagement de chaleur lors de la combustion et donc plus les pics de  $T$  sont bas. En outre, malgré le temps de combustion plus court pour les particules de 250 nm, les pics de température sont plus bas. Cela est dû aux pertes de chaleur plus intenses car les petites particules ont une grande surface rayonnante.

Les résultats expérimentaux issus de la présente étude indiquent que la température de combustion d'un nuage de particules est proche de 2 900 K pour la taille nanométrique et qu'elle atteint 3 300 K pour la taille micrométrique. Ces résultats concordent avec les résultats des simulations 0D. En effet, les températures obtenues encadrent les valeurs expérimentales :  $T_{\max} = 2\,030\text{ K}$  et  $3\,100\text{ K}$  pour les particules de taille nanométrique,  $T_{\max} = 3\,100\text{ K}$  et  $3\,830\text{ K}$  pour les particules de taille micrométrique.



#### 4.2.2.2. Limites du modèle basé sur le temps de combustion

Les résultats des simulations 0D présentés dans la section précédente montrent que le modèle basé sur le temps de combustion expérimental est en principe capable de donner les bons niveaux de température de combustion et de prédire la dépendance de cette température en fonction de la taille de la particule. Cependant, l'approche basée sur le temps de combustion a des faiblesses importantes limitant son application à la modélisation de la flamme.

Premièrement, l'expérience ne donne pas de profils temporels de température et de la masse combustible d'une particule. Cela nous amène à la nécessité d'imposer *a priori* une forme pour le taux de combustion. Les différentes formes peuvent donner des taux de combustion très variés, ce qui représente une forte incertitude.

Suivant la forme imposée, le taux instantané de combustion ne dépend que de la masse de combustible instantanée, tandis que physiquement il peut dépendre de la température et de la concentration d'O<sub>2</sub>. Il n'est pas aisé de savoir comment introduire ces dépendances à partir des données expérimentales très éparpillées et surtout représentant les mélanges pauvres dans lesquels la disponibilité d'O<sub>2</sub> n'est pas un facteur limitant. L'expérience montre que le temps de combustion devient beaucoup plus faible lorsque la température initiale augmente, mais cette information n'est pas suffisante pour simuler une flamme dans laquelle la température varie fortement à travers son front. Il faut savoir à quelle température les particules

s'enflamment et comment varie la température. Les effets du dégagement d'énergie, par la combustion, et du transport de chaleur influencent le taux de combustion.

Finalement, le taux de combustion doit être influencé par les effets dus à d'autres facteurs tels que la répartition granulométrique des particules, leur forme, l'état de leur surface, l'épaisseur de la couche protectrice et l'agglutination des particules. Tous ces facteurs sont liés à l'origine de la poudre et sont définis par la technologie de production. L'agglutination dépend également du dispositif de mise en suspension des particules. Tout cela veut dire que les résultats expérimentaux obtenus avec une poudre particulière et un dispositif expérimental particulier ne sont pas universels et donc ils ne sont pas *a priori* applicables à d'autres conditions expérimentales.

Ce modèle n'est pas applicable aux simulations des flammes étudiées expérimentalement à l'ICARE par manque de similitude de conditions (caractéristiques des poudres, plage de richesse, protocole de mise en suspension des particules). Pour ces raisons des approches différentes sont proposées ci-dessous pour le développement du modèle de flamme.

#### 4.2.3. Modèle de combustion à deux étapes

Le modèle global à deux étapes représente la première approche pour développer un modèle de combustion à plusieurs étapes à partir des résultats issus de la présente étude. Ce modèle a été envisagé pour correspondre aux conditions de propagation d'une flamme dans un nuage de particules.

Le modèle à deux étapes est basé sur les faits expérimentaux qui mettent en évidence l'existence de différents modes d'oxydation qui se succèdent lors de la combustion. Le premier mode représente l'oxydation purement en phase condensée. Il est considéré comme étant le mode principal lorsque le noyau métallique est enfermé dans une coquille d'alumine solide ( $T < T_{Al_2O_3}^f$ ). Dans ce mode,  $O_2$  pénètre sous la couche d' $Al_2O_3$  qui croît progressivement. L'oxydation de particules d'Al en phase condensée a été étudiée en détail par Trunov et al. (2006). Des modèles d'oxydation en phase condensée ont été proposés par Trunov et al. (2006) et par Aita et al. (2006), basés sur la description de la diffusion d' $O_2$  à travers la couche d'oxyde.

Le deuxième mode est caractérisé par l'oxydation d'Al en phase vapeur et par la condensation d' $Al_2O_3$  lors de sa formation à partir de la phase gazeuse. L'existence de ce mode est prouvée par la formation des fumées constituées de particules d' $Al_2O_3$  beaucoup

plus fines que les particules de taille initiale. Ces informations ont été données par les analyses des produits de combustion qui montrent une répartition bimodale des produits de combustion.

### 4.2.3.1. Mécanisme d'oxydation des particules

Selon le modèle proposé, le mécanisme d'oxydation est représenté par deux étapes distinctes :

1) Oxydation dans la phase condensée à partir de la température de fusion d'Al métallique,  $T_{Al}^f$ , et jusqu'à la température de fusion d' $Al_2O_3$ ,  $T_{Al_2O_3}^f$ . La fusion d'Al conduit à l'augmentation du volume du noyau métallique et à l'éclatement de la couche solide d' $Al_2O_3$ . Cela permet à  $O_2$  d'entrer en contact avec Al. Le processus d'oxydation produit de l' $Al_2O_3$  solide déposé directement sur la particule.

2) Oxydation dans la phase gazeuse à partir de la température de fusion d' $Al_2O_3$ ,  $T_{Al_2O_3}^f$ . Au moment de la fusion d' $Al_2O_3$  il est supposé que la couche d'oxyde forme un ou plusieurs lobes qui se séparent du noyau métallique et se transforment en satellites d'une taille unique. Ces derniers sont considérés comme particules secondaires. Dans les produits de combustion condensés, on observe des particules d'oxyde d'une taille relativement homogène et beaucoup plus petite que celle des particules primaires. Le processus d'oxydation produit de l' $Al_2O_3$  liquide pour lequel deux destinations possibles peuvent être considérées :

–  $Al_2O_3$  est déposé sur les particules secondaires existantes à partir de la phase gazeuse. On suppose qu'après la formation des satellites, leur nombre n'évolue pas mais leur taille augmente.

– Autrement,  $Al_2O_3$  forme de nouvelles particules secondaires d'une taille unique à partir de la phase gazeuse. La taille des particules existantes ne varie pas après leur formation.

On peut également introduire la troisième étape à partir de la température d'ébullition d'Al mais, dans ce modèle, elle est globalement incluse dans la deuxième étape.

Pour les deux étapes d'oxydation, on suppose que le processus chimique ne limite pas le taux d'oxydation, donc la réaction se passe à l'interface entre l'Al métallique et  $O_2$ . La disponibilité d'Al est caractérisée par la surface du noyau métallique et celle d' $O_2$  par sa concentration en phase gazeuse. À partir de ces hypothèses, le taux massique de consommation d' $O_2$  peut être exprimé par la formule suivante :

$$\dot{m}_{O_2} = -k_{1/2} (\rho Y_{O_2})_g A_{Al} N_1 \quad (4.62)$$

où  $k$  est la constante de vitesse de l'étape,  $(\rho Y_{O_2})_g$  est la concentration massique d' $O_2$  dans la phase gazeuse,  $A_{Al}$  est la surface du noyau métallique d'une particule primaire.

Les constantes de vitesse des deux étapes sont des paramètres du modèle. D'une part, leurs valeurs intègrent les facteurs dont la caractérisation n'est pas envisageable par manque de description détaillée des processus physico-chimiques. Par exemple, la constante de vitesse de la première étape intègre plusieurs facteurs, notamment l'obstruction de la surface de particules due à leur agglutination, la vitesse de pénétration d' $O_2$  au noyau métallique, les variations de la taille, de la forme et de l'état de surface des particules. D'autre part, les constantes de vitesse sont représentées par leurs valeurs moyennes dans les plages de conditions associées aux étapes. En particulier, leur dépendance de la température n'est pas considérée dans ce modèle.

#### 4.2.3.2. Modèle de flamme et choix des paramètres du modèle de combustion

Le choix des paramètres du modèle est basé sur les résultats expérimentaux de la présente étude. Cela nécessite un modèle de flamme intégrant le modèle de combustion à deux étapes. Dans ce modèle de flamme, la quantité de particules primaires transportées par section unitaire et par unité de temps est préservée. Cependant lors de la deuxième étape d'oxydation, la taille des particules primaires peut devenir nulle. Quant aux particules secondaires, leur taille est considérée unique et leur quantité augmente au cours de la deuxième étape.

Pour paramétrer le modèle de combustion, on choisit les conditions correspondantes aux flammes de particules nanométriques. La taille initiale des particules primaires  $d_{p0}$  est fixée égale à 187 nm. L'épaisseur initiale de la couche d'oxyde  $\delta_0$  est de 3 nm. La taille des particules secondaires est de 94 nm.

L'émissivité  $\varepsilon_{Al}$  est fixée égale à 0,1 d'une manière assez arbitraire. Le choix de ce paramètre n'est pas très important car la surface rayonnante des particules primaires est relativement faible par rapport à celle des particules secondaires dans la zone la plus chaude de la flamme.

Ainsi, le présent modèle a trois paramètres libres :  $k_1$ ,  $k_2$  et  $\varepsilon_{Al_2O_3}$ . Étant données une richesse  $\phi$  et une émissivité  $\varepsilon_{Al_2O_3}$ , les constantes de vitesse des étapes  $k_1$  et  $k_2$  peuvent être

## Modélisation

ajustées pour obtenir la bonne vitesse de flamme  $S_L$  et la bonne température maximale  $T_{\max}$ . On obtient ainsi  $k_1(\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3})$  et  $k_2(\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ . On doit enfin fixer la valeur de  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  en s'appuyant sur un raisonnement physique. En principe, les paramètres du modèle peuvent être choisis indépendamment pour chaque richesse.

Le paramétrage du modèle de combustion a été effectué pour une concentration massique des particules de  $0,400 \pm 0,028 \text{ kg.m}^{-3}$ . Cette concentration correspond à la richesse  $\phi = 1,11$ . Le mélange frais est caractérisé par la composition massique suivante :

$$Y_{\text{Al}} = 0,2173$$

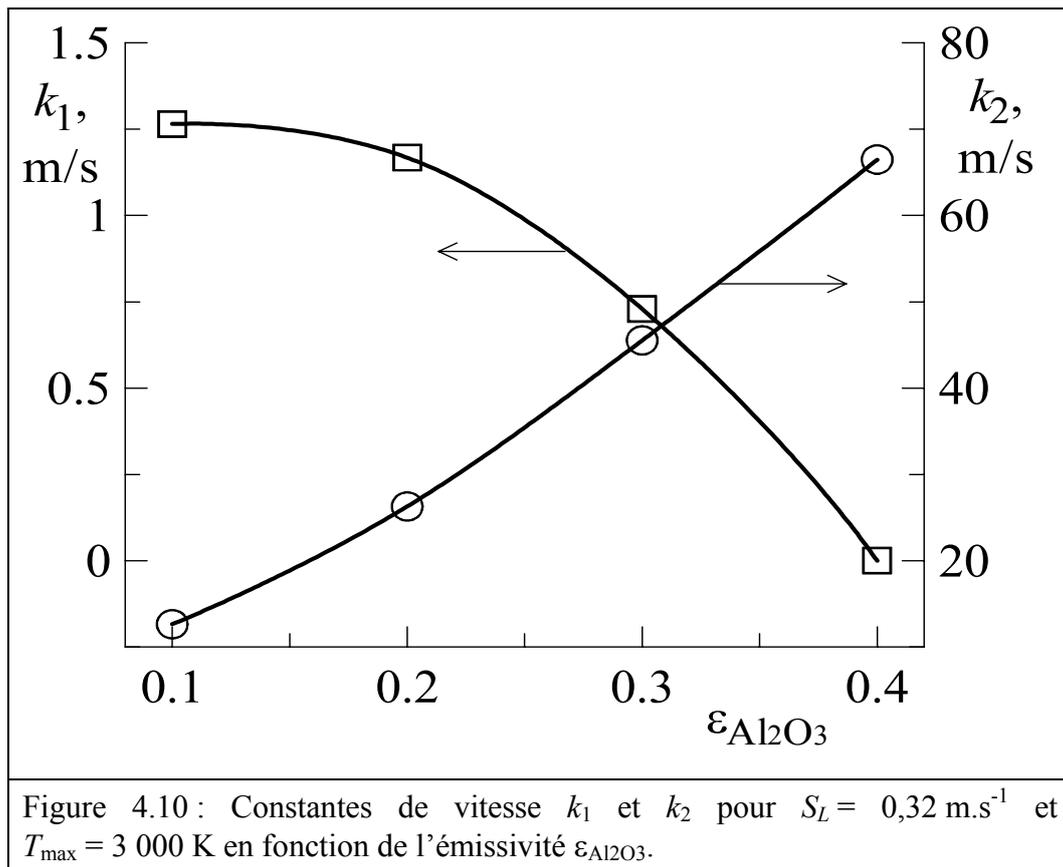
$$Y_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})} = 0,0329$$

$$Y_{\text{O}_2} = 0,1743$$

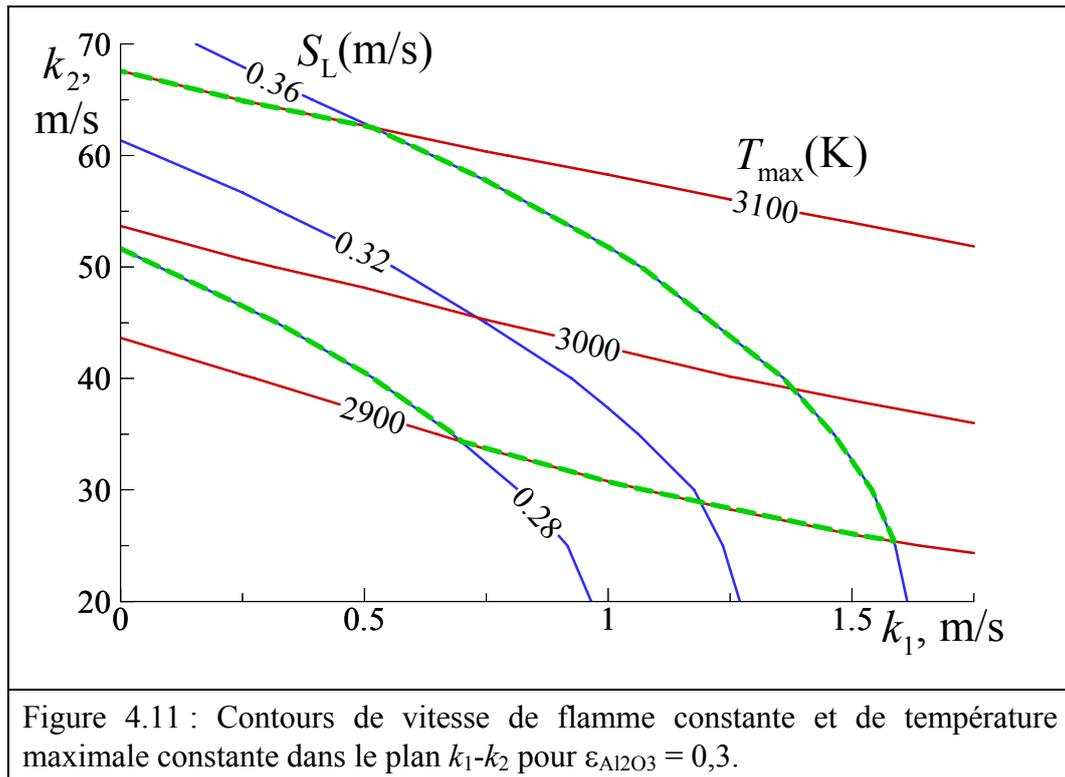
$$Y_{\text{N}_2} = 0,5756$$

La température initiale est de 300 K et la pression est de  $10^5 \text{ Pa}$ . Selon les résultats expérimentaux obtenus pour ces conditions, la vitesse de propagation du front de flamme est  $S_L = 0,32 \pm 0,04 \text{ m.s}^{-1}$  et la température maximale de la flamme est  $T_{\max} = 3\,000 \pm 100 \text{ K}$ .

Les dépendances des paramètres  $k_1$  et  $k_2$ , ajustés aux valeurs moyennes de  $S_L$  et de  $T_{\max}$ , pour différentes émissivités  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  comprises entre 0,1 et 0,4 sont présentées sur la Figure 4.10. L'émissivité  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,4$  peut être considérée comme une limite car, à cette émissivité,  $k_1$  est nulle, donc la première étape dégénère complètement. Finalement, l'émissivité  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  est fixée égale à 0,3 selon la valeur adoptée par Trunov et al. (2006) pour leur modèle. Les valeurs correspondantes aux constantes de vitesse sont  $k_1 = 0,729 \text{ m.s}^{-1}$  et  $k_2 = 45,5 \text{ m.s}^{-1}$ .



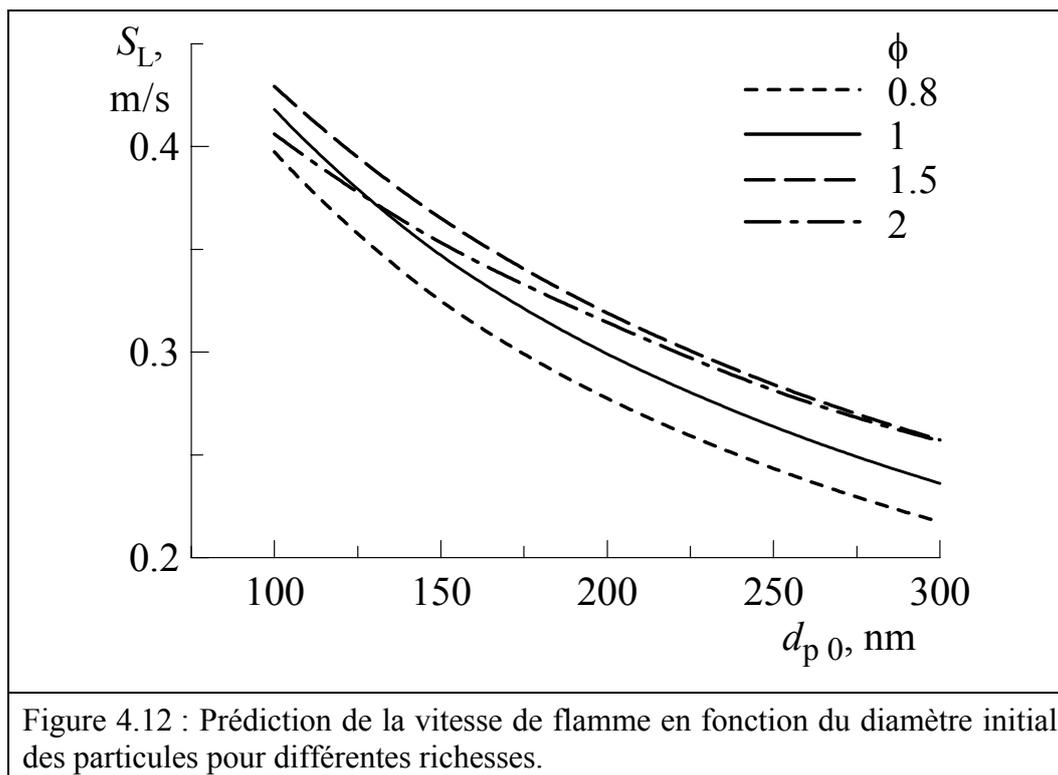
Afin d'estimer les variations de  $k_1$  et de  $k_2$  dues aux incertitudes des valeurs expérimentales de  $S_L$  et de  $T_{\text{max}}$ , les contours de  $S_L = 0,28 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $0,32 \text{ m.s}^{-1}$  et  $0,36 \text{ m.s}^{-1}$  ainsi que les contours de  $T_{\text{max}} = 2\,900 \text{ K}$ ,  $3\,000 \text{ K}$  et  $3\,100 \text{ K}$  sont tracés sur le plan  $k_1$ - $k_2$  comme le montre la Figure 4.11. Le croisement des contours  $S_L = 0,32 \text{ m.s}^{-1}$  et  $T_{\text{max}} = 3000 \text{ K}$  correspond aux valeurs sélectionnées précédemment pour  $k_1$  et  $k_2$ . La ligne en pointillés délimite la zone dans laquelle les constantes  $k_1$  et  $k_2$  peuvent être choisies sans dépasser les incertitudes sur  $S_L$  et  $T_{\text{max}}$ . Globalement, la plage de  $k_1$  est de 0 à  $1,58 \text{ m.s}^{-1}$  et la plage de  $k_2$  est de  $25,4 \text{ m.s}^{-1}$  à  $67,6 \text{ m.s}^{-1}$ .



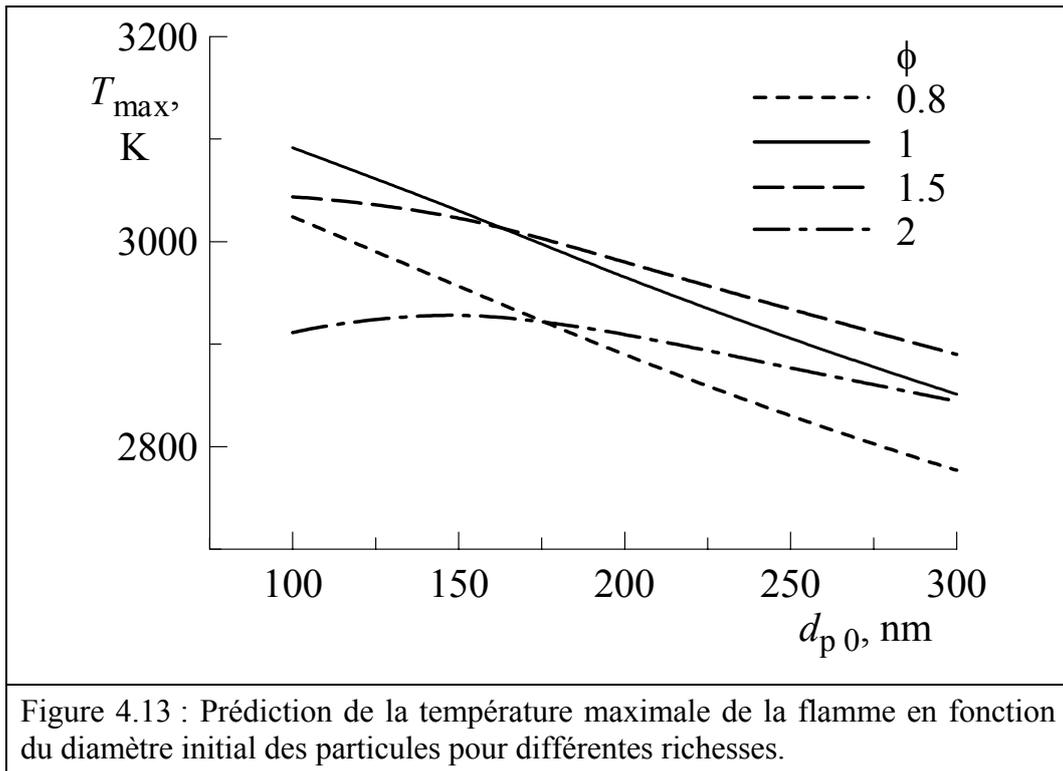
#### 4.2.3.3. Résultats de simulation de flammes pour la richesse et la taille des particules variables

Une fois sélectionnés pour un mélange particulier ( $d_{p0} = 187$  nm et  $\phi = 1,11$ ), les paramètres du modèle  $k_1$ ,  $k_2$  et  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sont fixés pour examiner comment le modèle de flamme prédit la variation de  $S_L$ , de  $T_{\text{max}}$  et de  $t_b$  en fonction de  $\phi$  et de  $d_{p0}$ .

Les variations de  $S_L$  en fonction de  $d_{p0}$  pour différentes valeurs de  $\phi$  sont montrées sur la Figure 4.12. De façon générale, la vitesse diminue en fonction de  $d_{p0}$ . Ce comportement est dû à la diminution de la surface totale des noyaux métalliques lorsque  $d_{p0}$  augmente. Pour un diamètre  $d_{p0}$  fixe, un maximum de  $S_L$  en fonction de  $\phi$  est obtenu. Ce maximum correspond à des mélanges de plus en plus riches si  $d_{p0}$  augmente. La première tendance est qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux tandis que la deuxième n'est pas confirmée par l'expérience. En outre, la diminution de  $S_L$  en fonction de  $d_{p0}$  est trop rapide si ce modèle doit être appliqué à des particules de taille micrométrique.



Les courbes représentant la variation de  $T_{\max}$  en fonction de  $d_{p0}$  pour différentes valeurs de  $\phi$  montrent des tendances similaires (Figure 4.13) : lorsque  $d_{p0}$  augmente,  $T_{\max}$  diminue généralement et le maximum de  $T_{\max}(\phi)$  correspond à des mélanges de plus en plus riches. La première tendance n'est pas compatible avec les températures mesurées pour les particules nanométriques et micrométriques. Le comportement similaire de  $S_L$  et de  $T_{\max}$  en fonction de  $d_{p0}$  et de  $\phi$  est déterminé par l'évolution du taux de combustion. Les pertes de chaleur par rayonnement dépendent principalement de la quantité de particules secondaires qui diminue avec la décroissance du taux de combustion.

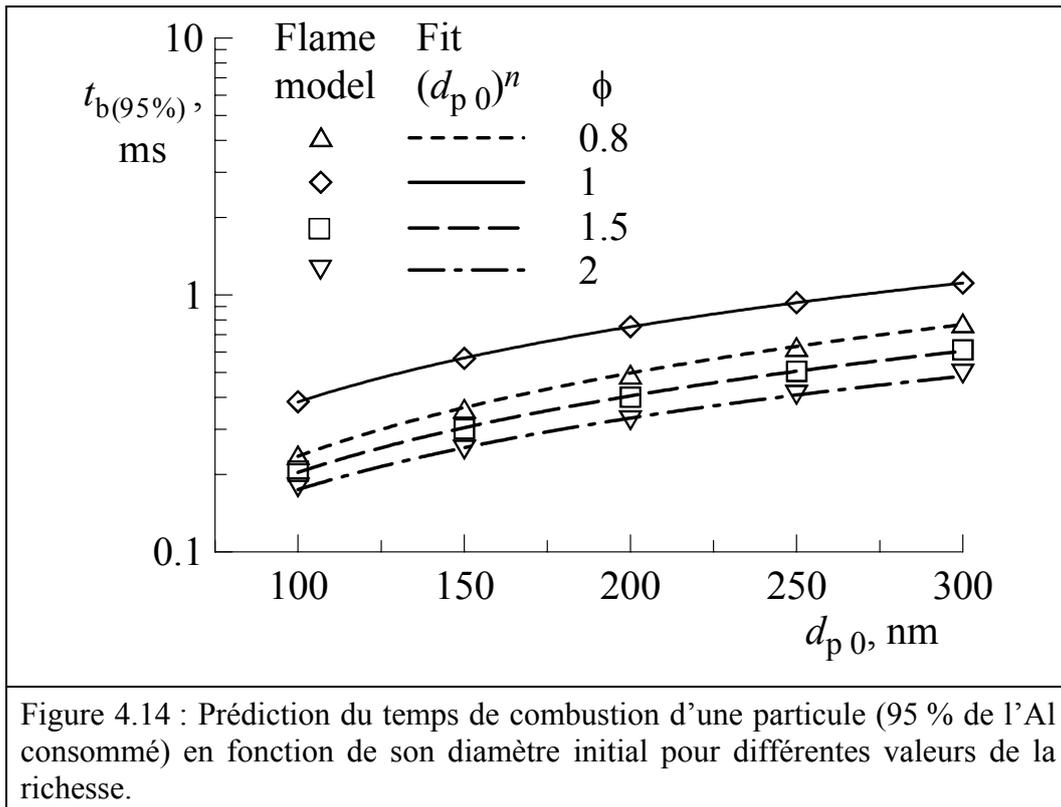


Le temps de combustion est déterminé à partir du profil simulé  $u(x)$  par la formule suivante :

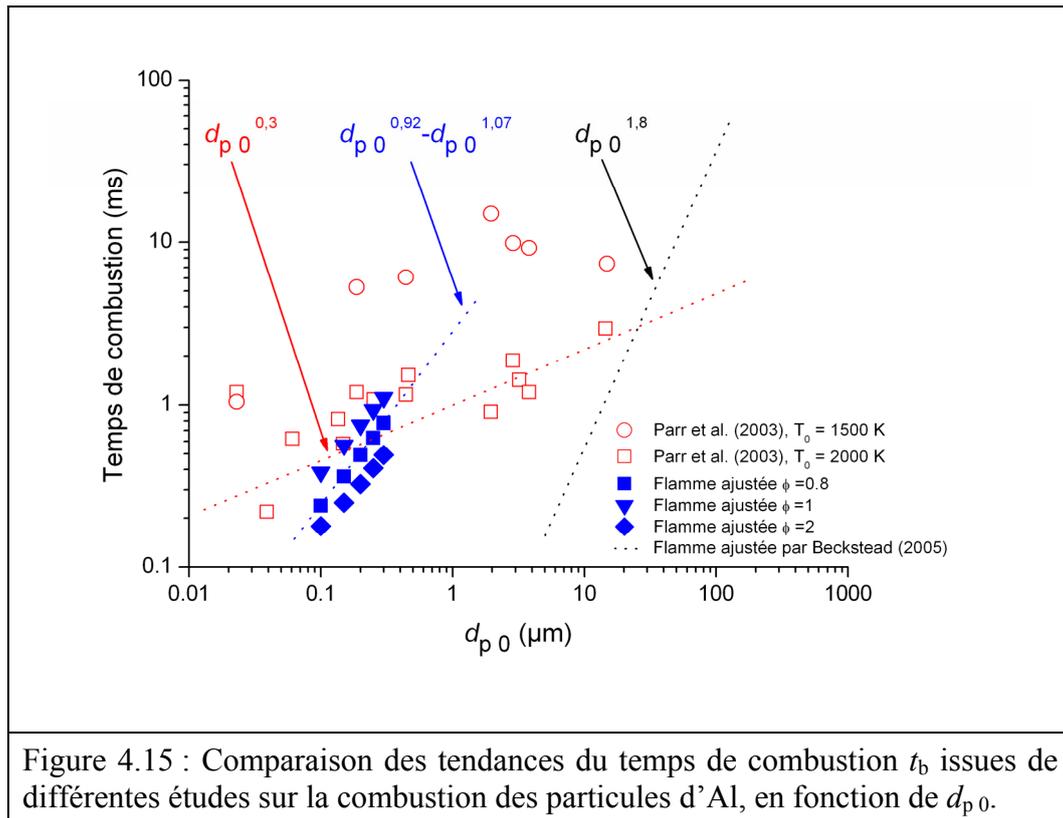
$$t_b = \sum_{i=i_0+1}^{i_{95\%}} \frac{x_i - x_{i-1}}{(u_i + u_{i-1})/2} \quad (4.63)$$

où  $i$  est le numéro de cellule du maillage,  $x_{i_0}$  correspond à la section où l'oxydation commence ( $T(x_{i_0}) = 933,6$  K),  $x_{i_{95\%}}$  correspond à la section où 95% de la masse combustible est consommée ( $Y_{Al}(x_{i_{95\%}}) = 0,95 Y_{Al u} / \max(\phi, 1)$ ,  $Y_{Al u}$  est la fraction massique d'Al dans le mélange frais). La limite de consommation de 95% est choisie car elle est atteinte dans tous les cas simulés.

Les variations de  $t_b$  en fonction de  $d_{p0}$  pour différentes valeurs de  $\phi$  sont présentées sur la Figure 4.14. Les points marqués correspondent aux résultats de simulation tandis que les courbes représentent les approximations sous la forme d'une loi de puissance  $t_b \sim (d_{p0})^n$ . Les valeurs de  $n$  varient de 1,07 pour  $\phi = 0,8$  à 0,92 pour  $\phi = 2$ . On peut ainsi conclure que le temps de combustion est pratiquement proportionnel à  $d_{p0}$ .



Sur la Figure 4.15, les prédictions de  $t_b$  sont comparées avec les résultats expérimentaux de Parr et al. (2003) et leur approximation  $t_b \sim (d_{p0})^{0.3}$  et avec la tendance  $t_b \sim (d_{p0})^{1.8}$  correspondant aux résultats de Beckstead (2005) sur la combustion des particules micrométriques. Les données de la présente étude sont du même ordre de grandeur que les résultats de Parr et al. (2003) pour une température initiale de 1 500 K. Les tendances données par le modèle à deux étapes se distinguent par rapport à la loi  $t_b \sim (d_{p0})^2$  caractérisant le processus de combustion limité par la diffusion (combustion de particules micrométriques) mais elles sont beaucoup plus raides que la loi  $t_b \sim (d_{p0})^{0.3}$ .



D'après cette analyse, le modèle à deux étapes dont les paramètres sont fixes ne permet pas de prédire quantitativement les variations de  $S_L$  et de  $T_{max}$  en fonction de  $d_{p0}$ . Ce défaut est dû à la diminution trop rapide du taux de combustion avec la croissance de  $d_{p0}$ . Cela est confirmé par l'analyse des tendances  $t_b(d_{p0})$ . Les prédictions données par le modèle peuvent être améliorées si l'on admet que les paramètres du modèle varient en fonction de  $d_{p0}$  et de  $\phi$ . En particulier, cette nécessité est confirmée par une tentative d'ajuster les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  aux valeurs de  $S_L$  et de  $T_{max}$  mesurées pour les particules micrométriques. Les valeurs de  $k_1$  correspondant aux particules micrométriques sont de deux à trois ordres de grandeur plus grandes que les valeurs de  $k_1$  déterminées pour les particules nanométriques. Un argument plausible pour expliquer cette différence est l'état d'agglutination dépendant de la taille des particules.

#### 4.2.4. Modèle de combustion à trois étapes

Le modèle à trois étapes est proposé comme une extension et une amélioration du modèle précédent à deux étapes. Un nouveau raisonnement basé sur la considération de l'état d'agglutination est proposé pour le mécanisme de combustion des particules.

Les analyses au microscope des particules nanométriques piégées lors de la création du nuage après l'injection montrent la présence d'agglutinats et peu, voire aucune particule nanométrique isolée. Cette observation n'est valable que pour les particules nanométriques et en aucun cas pour les particules micrométriques qui sont très peu agglutinées lors de la création du nuage de particules.

La similitude des produits de combustion des particules micrométriques et nanométriques montre que la combustion suit le même scénario. En effet dans les deux cas, une répartition bimodale a été observée. De ces observations, il découle que la formation des produits de combustion suit deux voies. Les grosses particules sont produites par la coalescence des particules agglutinées et par leur oxydation en phase condensée. Quand aux petites particules elles sont produites uniquement par l'oxydation en phase gazeuse.

#### 4.2.4.1. Mécanisme d'oxydation des particules agglutinées

Le mécanisme d'oxydation est représenté par trois étapes distinctes :

- 1) Oxydation de particules en phase condensée à partir de la température d'inflammation,  $T_{\text{inf},a}$ , et jusqu'à la température de fusion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^f$ . Durant cette étape, les particules sont agglutinées mais, en principe, elles sont toutes disponibles pour l'oxydation. Le processus d'oxydation produit de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  solide déposé directement sur les particules.
- 2) Oxydation en phase gazeuse à partir de la température de fusion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^f$ , et jusqu'à la température d'ébullition d'Al,  $T_{\text{Al}}^b = 2792 \text{ K}$ . Au moment de la fusion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il est supposé que la coalescence de toutes les particules de l'agglutinat forme un noyau métallique unique et un lobe d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce dernier est l'origine d'une grosse particule d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sera formée à la fin de la combustion. Le processus d'oxydation produit de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide qui forme à partir de la phase gazeuse des particules secondaires.
- 3) Oxydation en phase gazeuse à partir de la température d'ébullition d'Al,  $T_{\text{Al}}^b$ . Cette étape est prise en compte comme une étape spécifique. Toute la masse l'Al métallique qui peut brûler est vaporisée. La vapeur d'Al est supposée mélangée instantanément avec l' $\text{O}_2$  disponible. Le processus d'oxydation produit de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide sous forme de particules secondaires.

Pour les deux premières étapes, le processus chimique supposé ne limite pas le taux d'oxydation et donc la réaction se déroule à l'interface entre l'Al métallique et l' $\text{O}_2$ . La disponibilité d'Al est caractérisée par la surface du noyau métallique et celle d' $\text{O}_2$  par sa

concentration en phase gazeuse. Durant la troisième étape, le taux d'oxydation est défini par la concentration du réactif moins abondant. Basé sur ces hypothèses, le taux massique de consommation d'O<sub>2</sub> peut être exprimé par la formule suivante :

$$\text{Étape 1 : } \dot{m}_{O_2} = -k_1 (\rho Y_{O_2})_g A_{Al1} N_1 \quad (4.64)$$

$$\text{Étape 2 : } \dot{m}_{O_2} = -k_2 (\rho Y_{O_2})_g A_{Al2} N_a \quad (4.65)$$

$$\text{Étape 3 : } \dot{m}_{O_2} = -k_3 \min \left[ (\rho Y_{O_2})_g, (\rho Y_{Al})_g \frac{3 W_{O_2}}{4 W_{Al}} \right] \quad (4.66)$$

où  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont respectivement les constantes de vitesse des étapes 1, 2 et 3,  $(\rho Y_{O_2})_g$  et  $(\rho Y_{Al})_g$  sont les concentrations massiques d'O<sub>2</sub> et d'Al dans la phase gazeuse (la dernière est considérée uniquement pour l'étape 3),  $A_{Al1}$  est la surface du noyau métallique d'une particule primaire durant l'étape 1,  $A_{Al2}$  est la surface du noyau métallique formé par la coalescence des particules primaires agglutinées, lors de l'étape 2,  $N_a$  est le nombre d'agglutinats de particules primaires par unité de volume. Les expressions pour  $k_1$  et  $k_2$  sont applicables à la combustion de particules non agglutinées car une particule primaire peut être considérée à la limite comme un agglutinat constitué d'une seule particule.

Les trois constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont des paramètres du modèle. D'une part, leurs valeurs intègrent les facteurs dont la caractérisation n'est pas envisageable par manque de description détaillée des processus physico-chimiques. Par exemple, la constante de vitesse de la première étape intègre plusieurs facteurs, notamment l'obstruction de la surface de particules due à leur agglutination, la vitesse de pénétration d'O<sub>2</sub> au noyau métallique, les variations de la taille, de la forme et de l'état de surface des particules ainsi que de la taille des agglutinats et de la compacité d'agglutination. D'autre part, les constantes de vitesse sont représentées par leurs valeurs moyennes dans les plages de conditions associées aux étapes. En particulier, leur dépendance avec la température n'est pas considérée dans ce modèle.

#### 4.2.4.2. Modèle de flamme

Afin d'intégrer le mécanisme de combustion des particules agglutinées dans le modèle de flamme, plusieurs hypothèses et sous-modèles doivent être adoptés. Spécifiquement pour ce modèle, il est supposé que les agglutinats ont une forme sphérique et une taille unique, au niveau de la microéchelle, caractérisé par le diamètre  $d_a$ . Le compactage de particules primaires dans les agglutinats est le même. Par conséquent, le nombre de particules primaires par agglutinat  $n_{pa}$  est identique pour tous les agglutinats. Ce nombre est exprimé par la formule suivante :

$$n_{pa} = \max[1, \text{int}(C_a (d_a / d_p)^3)] \quad (4.67)$$

où  $C_a$  le coefficient de compactage, fixé à 0,64. Il correspond à la compacité théorique de particules rangées aléatoirement mais restant en contact proche.

La quantité d'agglutinats transportés par section unitaire et par unité de temps est supposée constante dans toutes les sections de la flamme. Durant la deuxième étape, cette hypothèse s'applique aux grosses particules formées par coalescence des particules agglutinées. Quant aux particules secondaires, leur taille est considérée unique et leur quantité augmente au cours des étapes 2 et 3.

La masse d'aluminium non brûlé et le lobe d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formé par coalescence des particules agglutinées restent en contact durant tout le processus de combustion. Cette supposition permet de rester dans le cadre d'une description unique pour l'étape 2, avant et après l'étape 3. Le processus de combustion peut retourner à l'étape 2 après l'étape 3 si la température tombe en-dessous de  $T_{Al}^b$  à cause des pertes de chaleur avant que la combustion soit complète.

La température d'inflammation de particules agglutinées  $T_{inf a}$  est estimée suivant un modèle simple. Trunov et al. (2006) ont prédit la dépendance de la température d'inflammation d'une particule isolée  $T_{inf p}$  en fonction de sa taille initiale  $d_{p0}$ . En outre, Trunov et al. (2006) affirment que les particules agglutinées s'enflamment à une température plus basse car la chaleur produite par l'oxydation est piégée à l'intérieur de l'agglutinat. À partir de cette

## Modélisation

théorie, la valeur de  $T_{\text{inf } a}$  est évaluée comme la moyenne entre  $T_{\text{Al}}^f$  et  $T_{\text{inf } p}$  pondérées par la quantité de particules à l'intérieur de l'agglutinat  $n_{p \text{ a int}}$  et dans la couche externe  $n_{p \text{ a ext}}$  :

$$T_{\text{inf } a} = \frac{T_{\text{Al}}^f n_{p \text{ a int}} + T_{\text{inf } p} n_{p \text{ a ext}}}{n_{p \text{ a}}} \quad (4.68)$$

$$\text{avec } n_{p \text{ a int}} = \max\left[0, \text{int}\left(C_a \left(\left(\frac{d_a}{d_p}\right)^3 - 2\right)\right)\right] \quad (4.69)$$

$$\text{et } n_{p \text{ a ext}} = n_{p \text{ a}} - n_{p \text{ a int}} \quad (4.70)$$

Selon sa formulation, le modèle pour  $T_{\text{inf } a}$  est également applicable aux particules non agglutinées ( $d_a = d_p$ ).

Le modèle de rayonnement est reformulé pour les particules agglutinées et peut être également appliqué aux particules non agglutinées. Les pertes par rayonnement sont exprimées par les formules suivantes :

$$\text{Étape 1 : } Q_r = \sigma_0 \varepsilon_1 A_a N_a (T_\infty^4 - T^4) \quad (4.71)$$

$$\text{Étapes 2 et 3 : } Q_r = \sigma_0 (\varepsilon_1 A_c N_a + \varepsilon_2 A_2 N_2) (T_\infty^4 - T^4) \quad (4.72)$$

où  $A_a$  est la surface rayonnante de l'agglutinat déterminée comme la surface d'une sphère dont le diamètre est  $d_a$ ,  $A_c$  est la surface d'une grosse particule formée par la coalescence des particules agglutinées, cette particule étant supposée sphérique.

### 4.2.4.3. Choix des paramètres du modèle et résultats des simulations

Pour paramétrer le modèle de combustion, on choisit les conditions correspondantes aux flammes de particules nanométriques et micrométriques. La taille initiale des particules primaires  $d_{p0}$  est respectivement fixée égale à 187 nm et à 4,8  $\mu\text{m}$ . Indépendamment de  $d_{p0}$ , l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde  $\delta_0$  est de 3 nm et la taille des particules secondaires est de 94 nm.

Quant à l'agglutination des particules, la taille initiale des agglutinats de particules nanométriques est  $d_{a0} = 2 \mu\text{m}$ . Les particules micrométriques sont considérées comme non agglutinées ( $d_{a0} = d_{p0}$ ). Ces estimations sont basées sur les résultats des observations microscopiques des échantillons de particules piégées après la mise en suspension.

L'émissivité  $\varepsilon_{Al}$  est fixée égale à 0,1 comme pour le modèle à deux étapes. Vu la taille plus grande des agglutinats, le choix de ce paramètre ne peut pas avoir un effet notable sur les résultats de la simulation.

Ainsi, le présent modèle a quatre paramètres libres :  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $\varepsilon_{Al2O3}$ . En principe, leur choix peut être fait indépendamment pour chaque taille de particule et pour chaque richesse mais, dans ce cas-là, la multitude des solutions est quasi-infinie. Tant que le présent modèle ne permet pas de quantifier l'effet d'agglutination sur le taux d'oxydation lors de la première étape, la constante de vitesse  $k_1$  est déterminée séparément pour les particules nanométriques et micrométriques. Les étapes 2 et 3 sont similaires pour les deux types de particules, donc les paramètres  $k_2$  et  $k_3$  sont considérés indépendants de  $d_{p0}$ . L'émissivité  $\varepsilon_{Al2O3}$  est considérée dépendante de  $d_{p0}$  et de  $\phi$  parce que les propriétés optiques du milieu réactif peuvent varier en fonction de ces quantités.

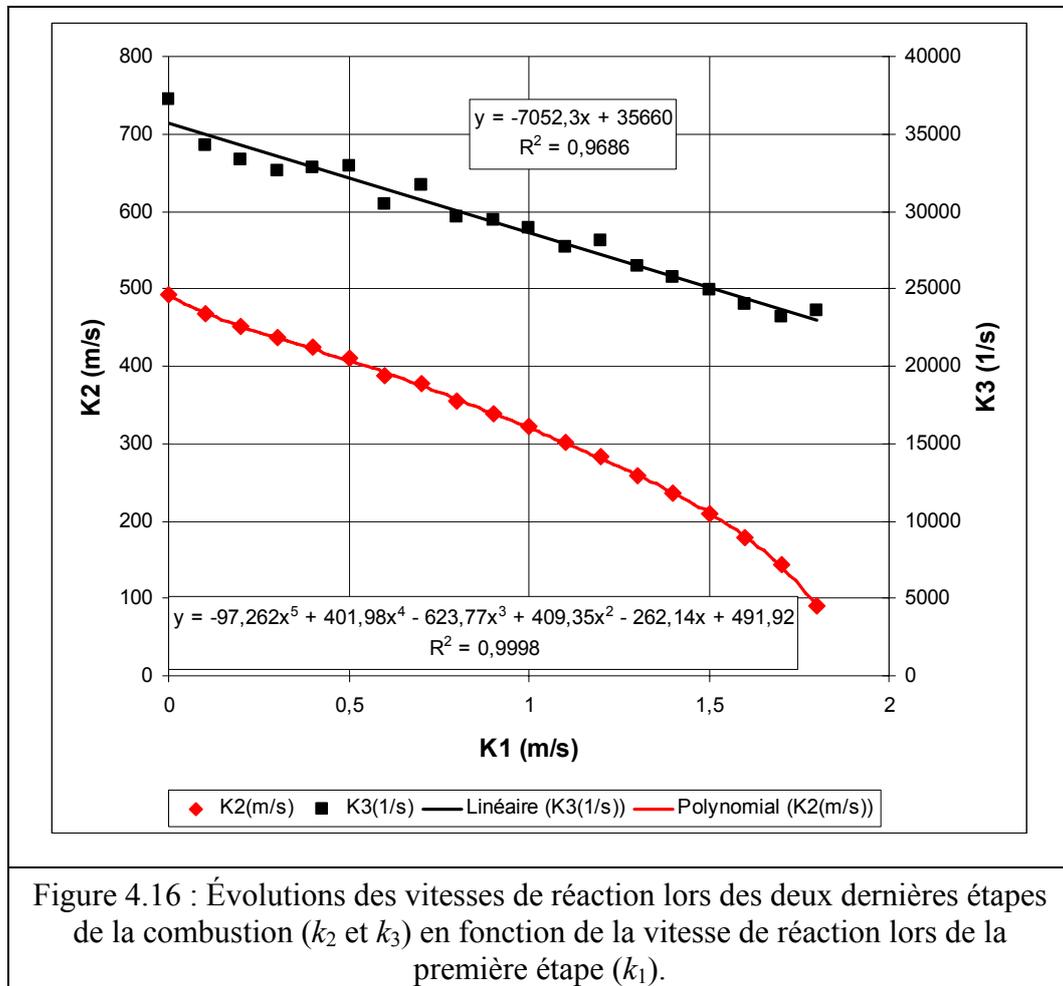
Les conditions de référence prises pour établir les paramètres du modèle sont regroupées dans le Tableau 4.3.

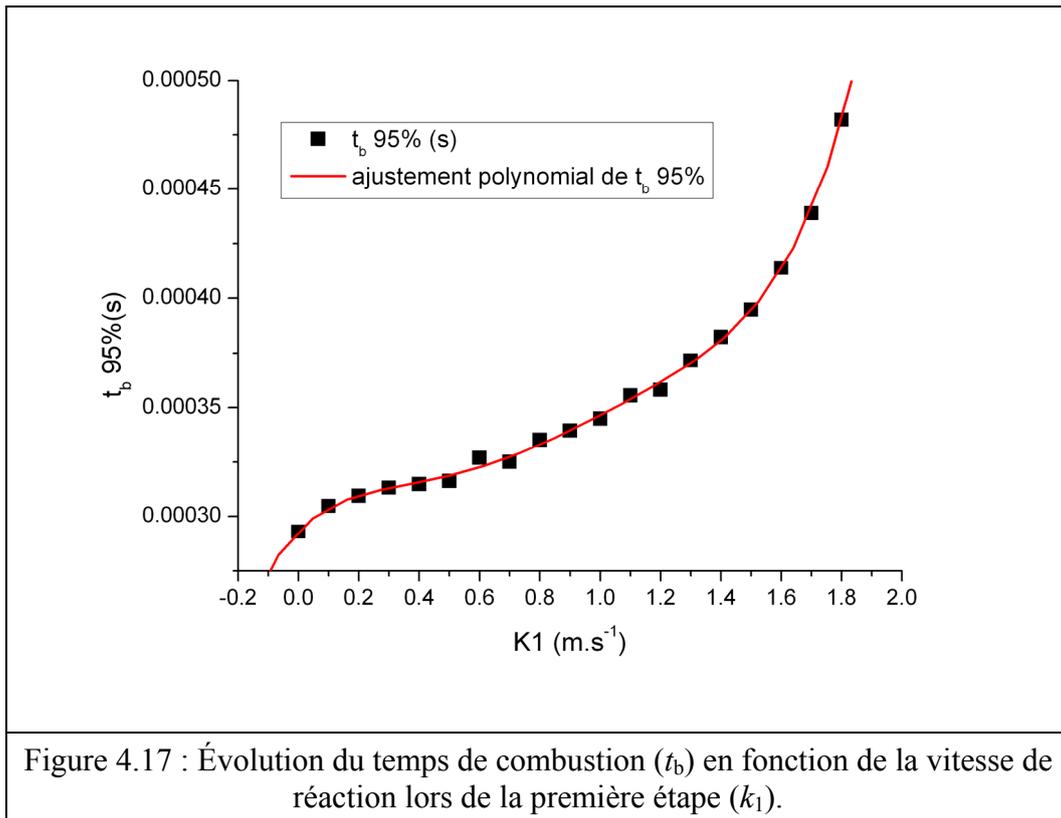
$d_{p0}, \mu\text{m}$	0,187		4,8	
	1	2	1	2
$\phi$				
Concentration initiale des particules, $\text{kg.m}^{-3}$	0,361	0,721	0,315	0,630
$Y_{Al}$	0,2008	0,3262	0,2069	0,3425
$Y_{Al2O3(S)}$	0,0304	0,0494	0,0011	0,0019
$Y_{O2}$	0,1786	0,1451	0,1840	0,1523
$Y_{N2}$	0,5901	0,4793	0,6079	0,5032
$S_L, \text{m.s}^{-1}$		0,32		0,295
$T_{\text{max}}, \text{K}$		3000		3300

Tableau 4.3 : Conditions de référence pour les paramètres du modèle.

Afin de définir les variations possibles des paramètres  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  pour les particules nanométriques, une série de simulations a été faite pour  $\phi = 2$  en fixant  $\varepsilon_{Al2O3} = 0,3$ . Plusieurs valeurs de  $k_1$  ont été imposées et, pour chaque  $k_1$ , les paramètres  $k_2$  et  $k_3$  ont été ajustés afin de satisfaire aux conditions :  $S_L = 0,32 \text{ m.s}^{-1}$  et  $T_{\text{max}} = 3000 \text{ K}$ . Les évolutions de  $k_2$  et  $k_3$  en

fonction de  $k_1$  sont présentés sur la Figure 4.16 ainsi que la variation correspondante de  $t_b$  sur la Figure 4.17. Sur la première figure, l'intervalle de  $k_1$  est limité entre 0 et  $1,8 \text{ m.s}^{-1}$ . À  $k_1 > 1,8 \text{ m.s}^{-1}$ , la deuxième étape dégénère ( $k_2 \approx 0$ ). L'augmentation de  $t_b$  en fonction de  $k_1$  est due à la diminution de  $k_2$  et de  $k_3$  (oxydation plus lente durant les étapes 2 et 3).





L'effet de  $\varepsilon_{Al_2O_3}$  sur le choix des paramètres  $k_2$  et  $k_3$  a été étudié pour  $k_1 = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$ . La Figure 4.18 montre ces dépendances.  $k_3$  dépend très fortement de  $\varepsilon_{Al_2O_3}$  car, durant la troisième étape, la température et donc les pertes de chaleur sont les plus élevées. Puisque la croissance des pertes de chaleur doit être compensée par l'intensification de l'oxydation, le temps de combustion  $t_b$  diminue en fonction de  $\varepsilon_{Al_2O_3}$ . Cette tendance est tracée sur la Figure 4.19.

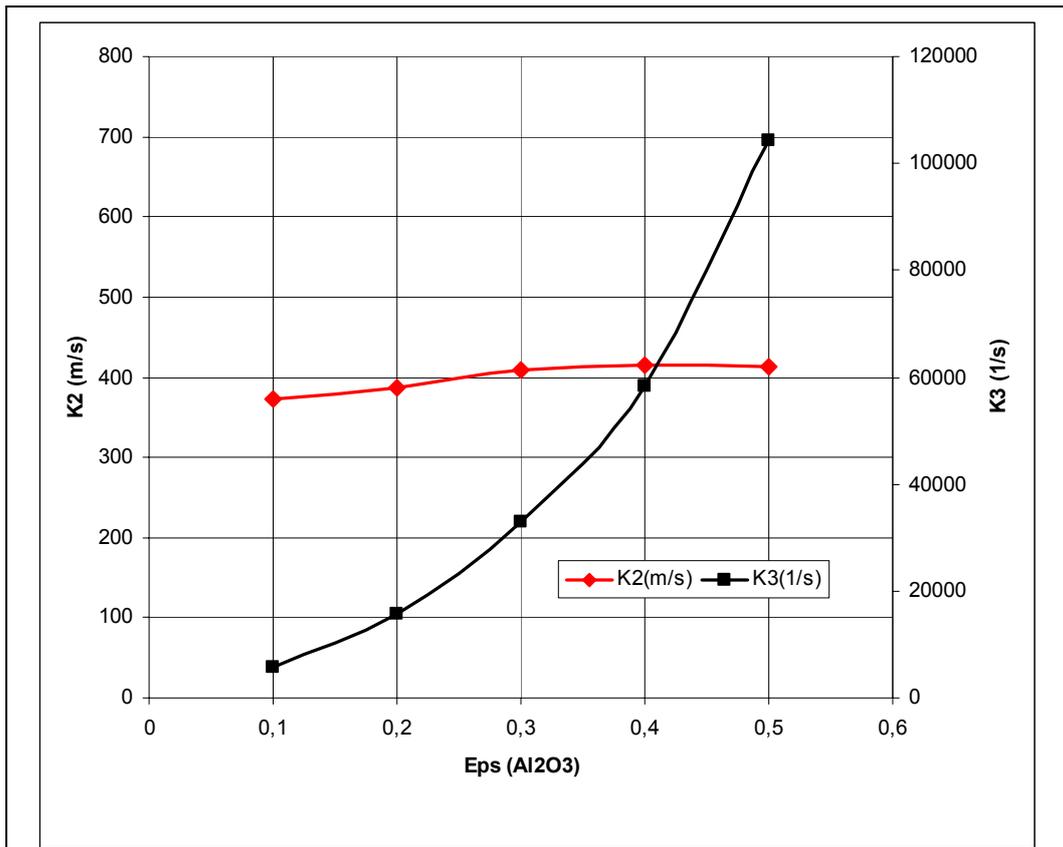


Figure 4.18 : Évolutions des vitesses de réaction lors des deux dernières étapes de la combustion ( $k_2$  et  $k_3$ ) en fonction de l'émissivité de l'alumine ( $\epsilon_{Al_2O_3}$ ).

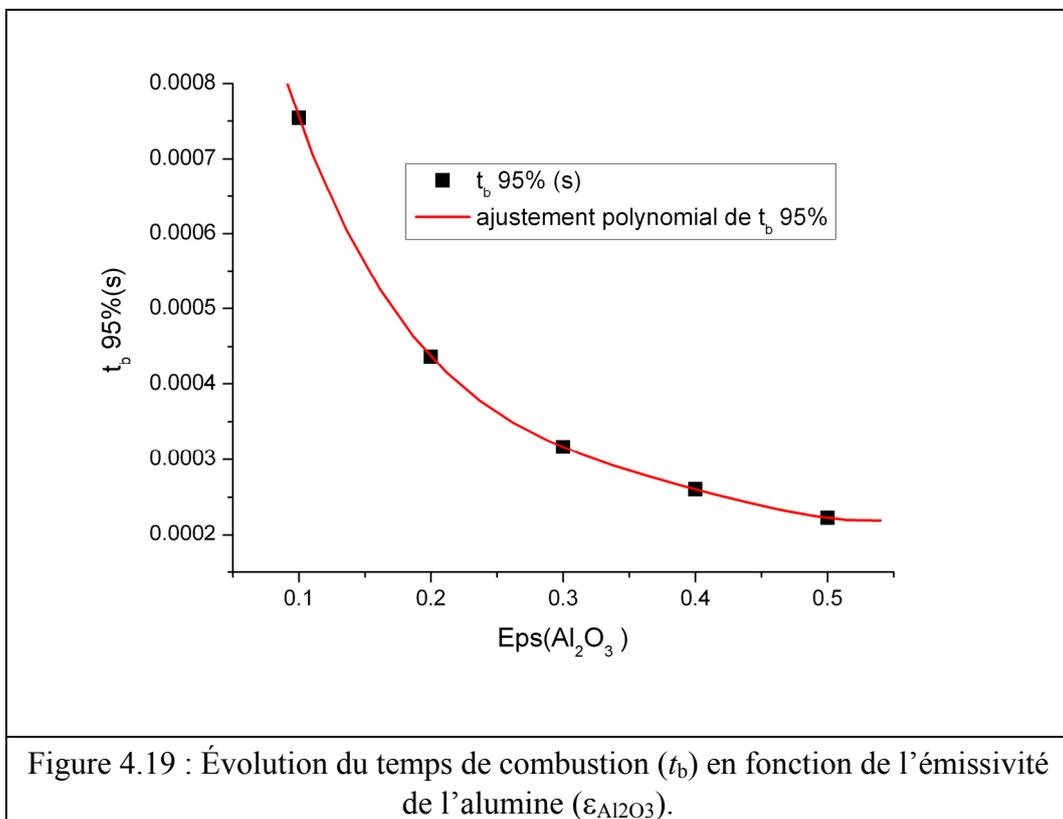


Figure 4.19 : Évolution du temps de combustion ( $t_b$ ) en fonction de l'émissivité de l'alumine ( $\epsilon_{Al_2O_3}$ ).

Comme il y a plus de paramètres que de contraintes imposées, leur choix est toujours libre. La présente analyse montre que le temps de combustion dépend de ce choix ; donc le modèle ne donne pas d'estimation unique pour  $t_b$ . Cependant, la variation de  $t_b$  peut être évaluée en essayant de situer ce temps par rapport aux résultats expérimentaux disponibles. Pour une estimation inférieure,  $t_b = 0,319$  ms peut être obtenu avec  $k_1 = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$  et  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,3$ . Comme une estimation supérieure, on peut considérer  $t_b = 0,861$  ms obtenu avec la valeur de  $k_1 = 1,5 \text{ m.s}^{-1}$  et  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,1$ . Les constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_3$  correspondant à ces deux cas sont données dans le Tableau 4.4.

Dans le cas des particules micrométriques et  $\phi = 2$ , si les paramètres  $k_2$ ,  $k_3$  et  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sont fixés et si la constante de vitesse  $k_1$  est ajustée pour retrouver  $S_L = 0,295$  m/s, la valeur correspondante de  $T_{\text{max}}$  est sous-estimée de manière importante. Afin de satisfaire à la condition  $T_{\text{max}} = 3\,000$  K, la solution possible consiste à diminuer  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Cette solution peut être justifiée par la considération suivante. La combustion des particules micrométriques doit générer plus de fumées par rapport aux particules nanométriques car elle est sensée se produire en plus grande partie en phase gazeuse. Par conséquent, le milieu diphasique doit être optiquement plus dense et plus absorbant et, par conséquent, les pertes effectives de chaleur doivent être moins importantes. Les valeurs ajustées de  $k_1$  et de  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sont données dans le Tableau 4.4.

	Estimation inférieure pour $t_b$				Estimation supérieure pour $t_b$			
	$d_{p0}$ , $\mu\text{m}$	0,187		4,8		0,187		4,8
$\phi$	1	2	1	2	1	2	1	2
$k_1$ , $\text{m.s}^{-1}$	0,5		251,9		1,5		414,9	
$k_2$ , $\text{m.s}^{-1}$	407,3				193,6			
$k_3$ , $\text{s}^{-1}$	32130				5158			
$\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,5	0,3	0,4	0,16	0,2	0,1	0,1	0,058
$t_b$ , ms	0,391	0,319	0,414	0,376	1,100	0,861	1,033	0,953
Tableau 4.4 : Valeurs ajustées des vitesses de réaction lors des différentes étapes de la combustion ( $k_1$ , $k_2$ et $k_3$ ) pour les conditions considérées.								

## Modélisation

Le comportement de  $S_L$ , de  $T_{\max}$  et de  $t_b$  en fonction de  $\phi$  a été étudié dans la plage  $\phi = 0,8-2$ . Les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont supposées indépendantes de  $\phi$ . Pour  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , on peut, soit fixer la valeur choisie pour  $\phi = 2$ , soit imposer une dépendance  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\phi)$ . La dernière option paraît plus juste car la densité optique du milieu réactif doit augmenter en fonction de  $\phi$ . Cette dépendance est approchée par une fonction linéaire définie à  $\phi = 1$  et  $2$ . Pour chaque cas considéré, les valeurs correspondantes de  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sont indiquées dans le Tableau 4.4. Le choix de  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  à  $\phi = 1$  n'est pas définie strictement parce qu'on ne peut pas s'appuyer sur des mesures systématiques pour cette richesse. Le choix est fait à partir de l'ensemble de données expérimentales sur  $S_L$  et  $T_{\max}$ , y compris les données provenant des publications connues.

Les variations de  $S_L$ , de  $T_{\max}$  et de  $t_b$  en fonction de  $\phi$  sont présentées sur les Figures 4.20-4.25 pour  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  constante correspondant à  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\phi = 2)$  et pour  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\phi)$ . Les résultats obtenus pour  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  constante montrent que  $S_L$  peut diminuer ou augmenter en fonction de  $\phi$  suivant le choix des paramètres du modèle, tandis que  $T_{\max}$  a un pic marqué à  $\phi = 1$ . En revanche pour  $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\phi)$ ,  $S_L$  a une tendance générale à augmenter en fonction de  $\phi$  et  $T_{\max}$  a une variation faible entre  $\phi = 1$  et  $\phi = 2$ , ce qui correspond mieux aux résultats expérimentaux de la présente étude. Les variations de  $t_b$  en fonction de  $\phi$  montrent un maximum à  $\phi = 1$ . Ce maximum est expliqué par l'épuisement simultané d'Al et d'O<sub>2</sub> vers la fin de la combustion, ce qui ralentit davantage le taux d'oxydation.

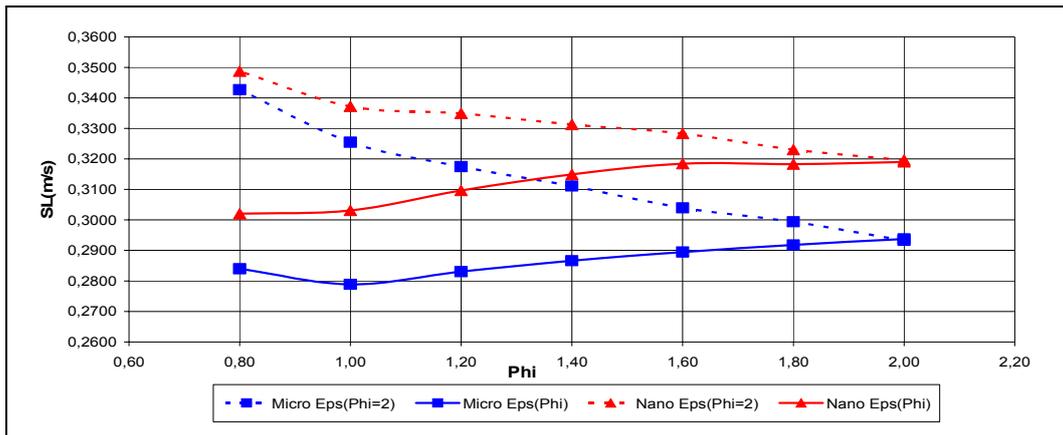


Figure 4.20 : Évolution de la vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation inférieure.

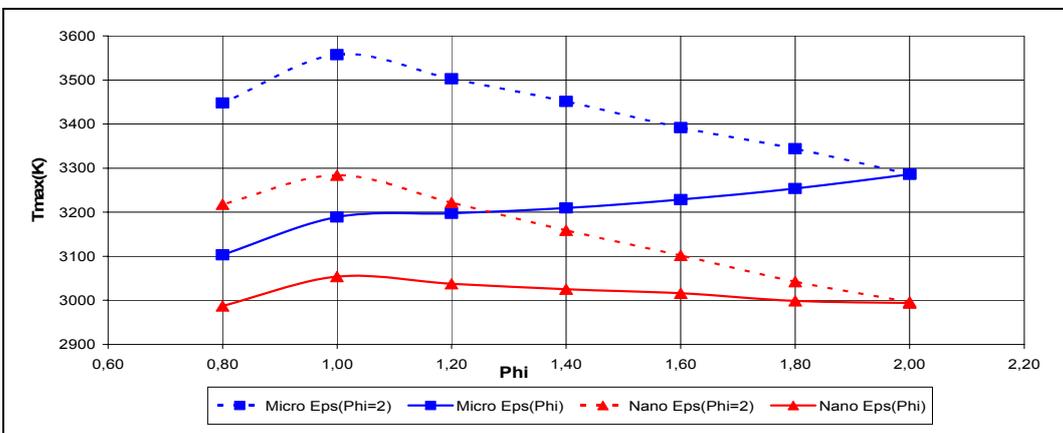


Figure 4.21 : Évolution de la température maximale de flamme en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation inférieure.

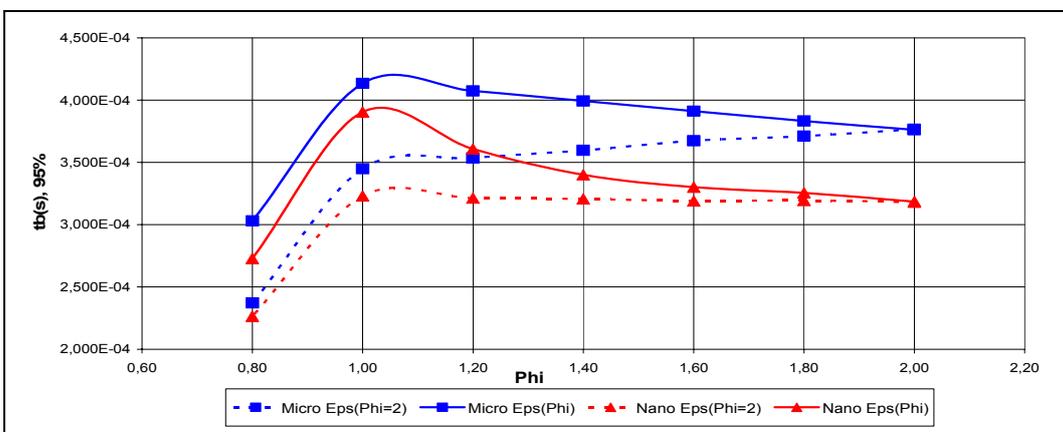


Figure 4.22 : Évolution du temps de combustion d'une particule en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation inférieure.

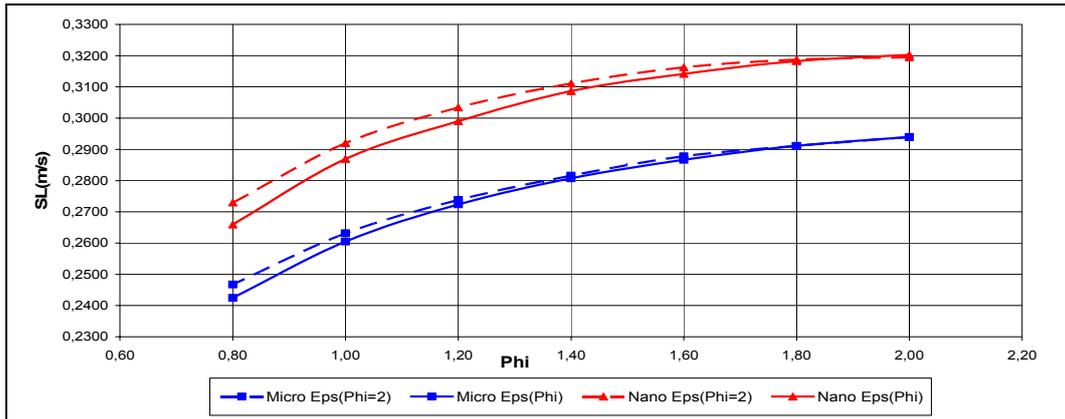


Figure 4.23 : Évolution de la vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation supérieure.

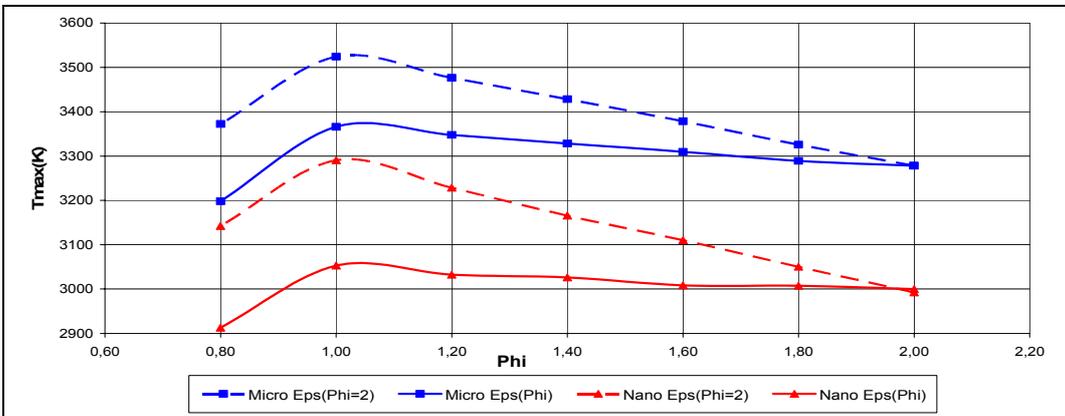


Figure 4.24 : Évolution de la température maximale de flamme en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation supérieure.

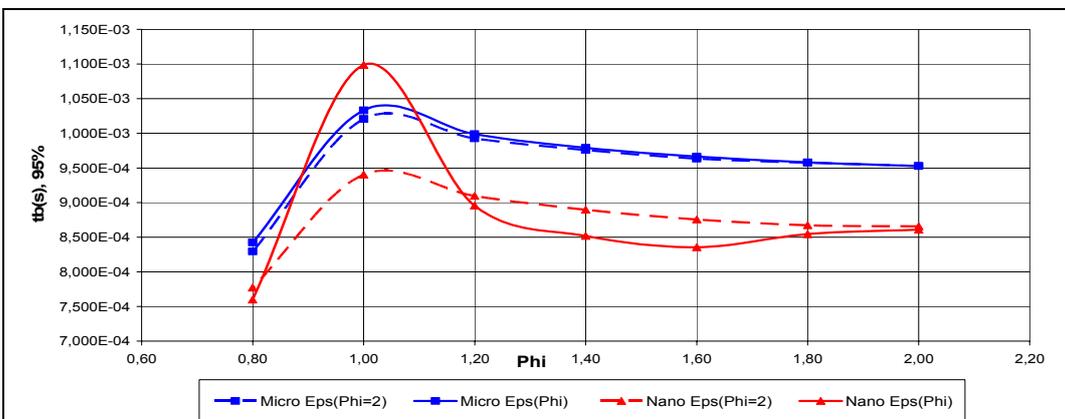
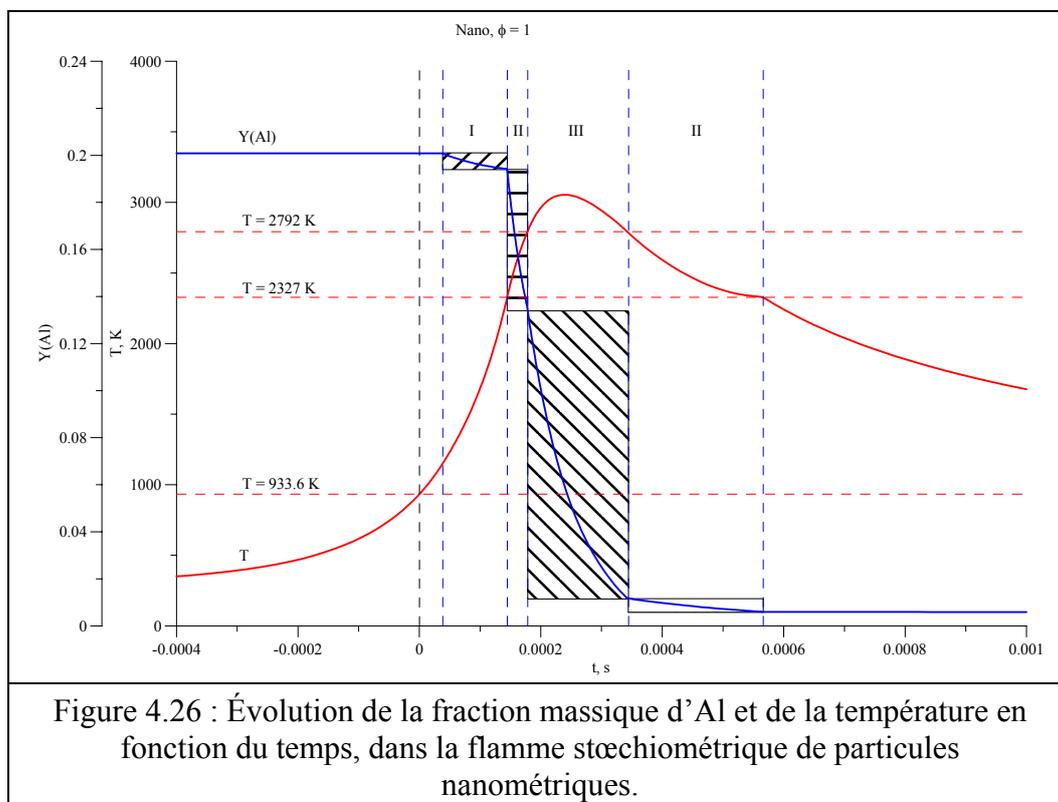


Figure 4.25 : Évolution du temps de combustion d'une particule en fonction de la richesse, pour une combustion de particules micrométriques et nanométriques, pour une émissivité fixe et une émissivité variable, dans le cas de l'estimation supérieure.

Les résultats de simulation permettent d'examiner la structure de la flamme pour les différentes conditions, en termes de  $d_{p,0}$  et de  $\phi$ . Cette structure est affichée par les profils temporels de température,  $T$ , et de fraction massique d'Al,  $Y_{Al}$ , sur les Figures 4.26 et 4.27 pour les particules nanométriques ainsi que sur les Figures 4.28 et 4.29 pour les particules micrométriques. Chaque paire de figures correspond à deux richesses  $\phi = 1$  et 2. Les paramètres du modèle correspondent à l'estimation inférieure pour le temps de combustion. L'instant  $t = 0$  est choisi selon la condition  $T = T_{Al}^f$ . Les traits horizontaux marquent les températures caractéristiques pour le transfert de phase :  $T_{Al}^f = 933,6$  K,  $T_{Al_2O_3}^f = 2\,327$  K,  $T_{Al}^b = 2\,792$  K. Les traits verticaux séparent les différentes étapes du processus d'oxydation numérotées par les chiffres romains : I pour la première étape, II pour la deuxième et III pour la troisième. Après le pic de  $T$ , l'ordre des étapes est inverse car la température diminue à cause des pertes de chaleur par rayonnement. Les rectangles remplis de hachures marquent les limites d'évolution de  $Y_{Al}$  durant chaque étape. La hauteur de ces rectangles indique la consommation relative de la masse d'Al.



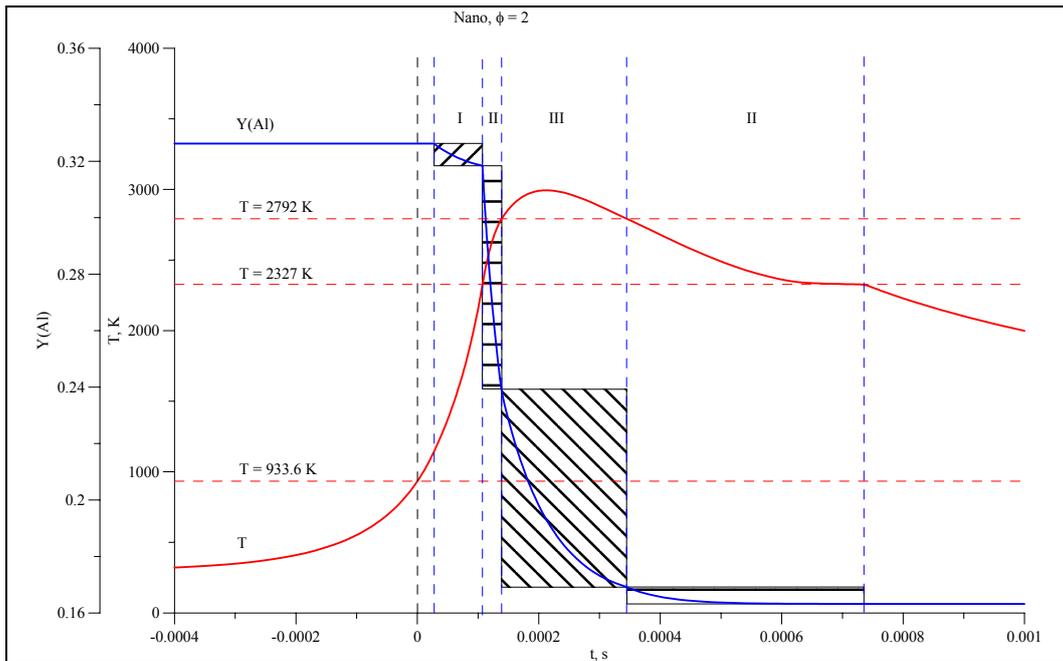


Figure 4.27 : Évolution de la fraction massique d'Al et de la température en fonction du temps, dans la flamme riche ( $\phi = 2$ ) de particules nanométriques.

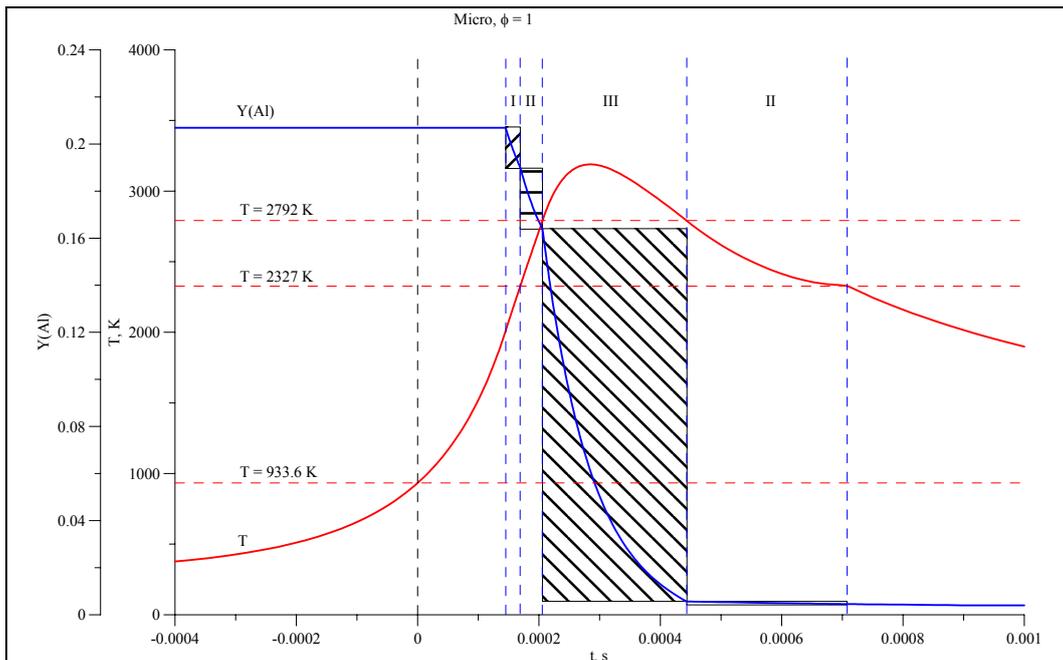


Figure 4.28 : Évolution de la fraction massique d'Al et de la température en fonction du temps, dans la flamme stœchiométrique de particules micrométriques.

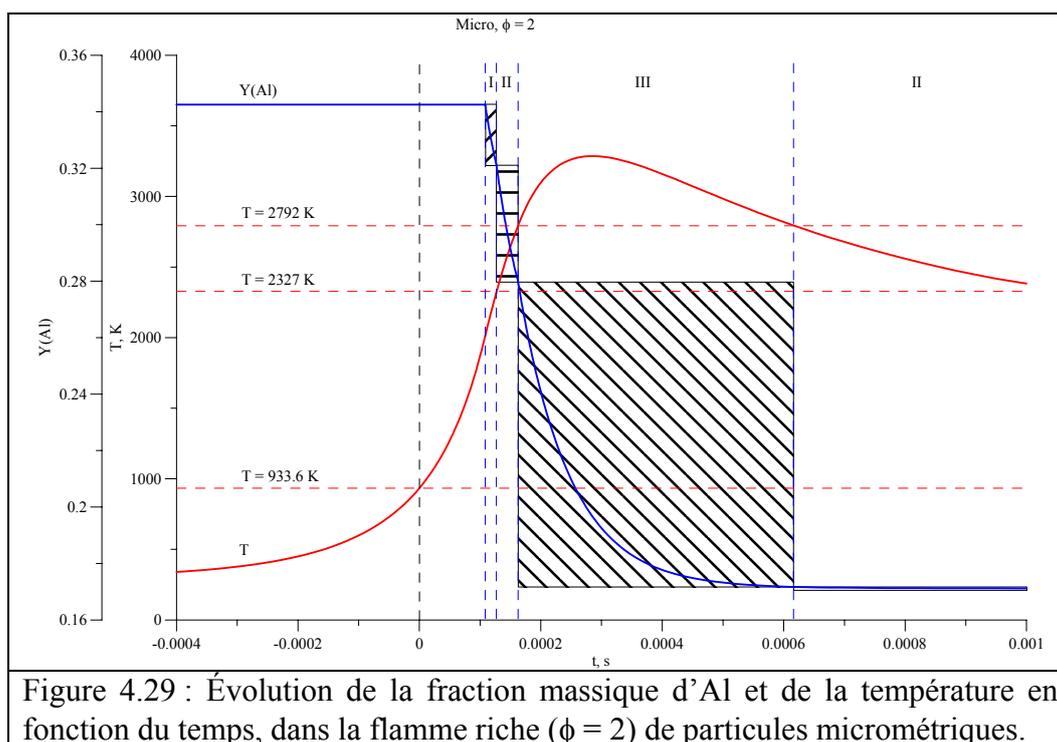


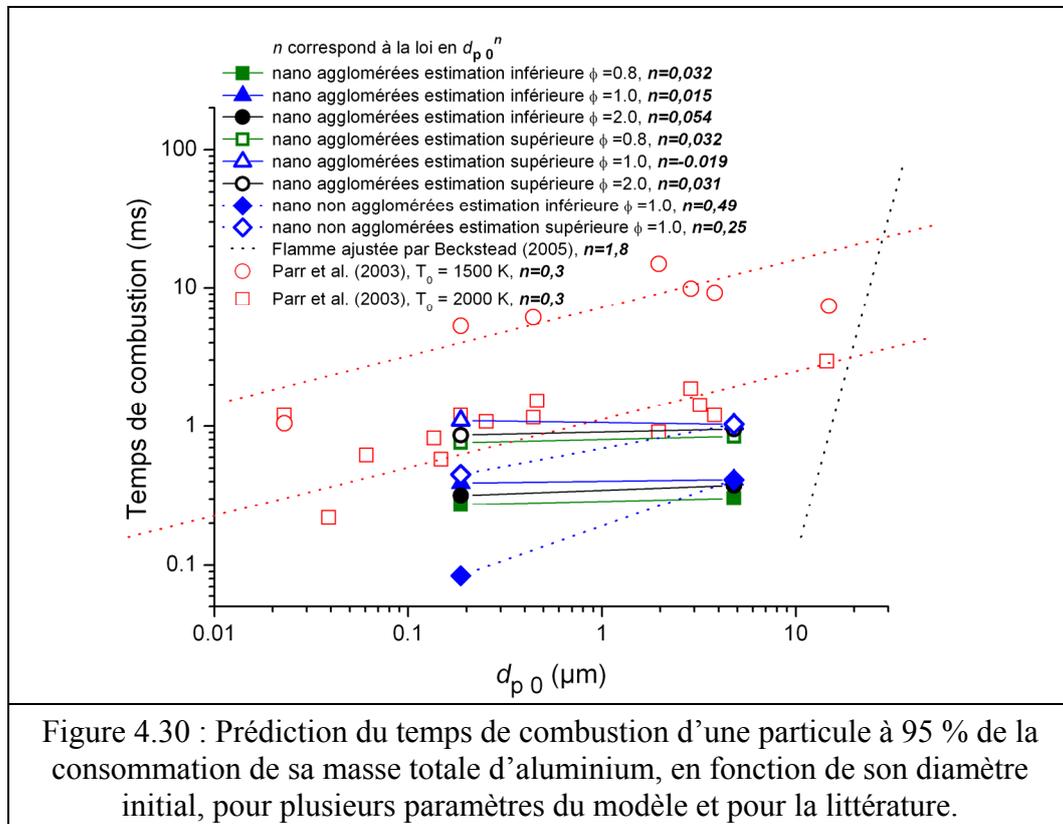
Figure 4.29 : Évolution de la fraction massique d'Al et de la température en fonction du temps, dans la flamme riche ( $\phi = 2$ ) de particules micrométriques.

Pour les particules nanométriques (Figures 4.26 et 4.27), l'étape 2 est globalement la plus rapide et son importance, en terme de consommation d'Al, accroît avec l'augmentation de  $\phi$ . L'étape 3 est la plus importante à  $\phi = 1$  mais sa contribution est moins grande que la contribution de l'étape 2 dans la flamme riche ( $\phi = 2$ ). Ces observations peuvent être expliquées par l'augmentation de la surface totale des particules en fonction de  $\phi$ . Dans les deux cas considérés, l'oxydation continue en mode de l'étape 2 lorsque la température s'abaisse en-dessous de  $T_{Al_2O_3}^f$  mais la contribution de cette phase d'oxydation est faible car les réactifs sont épuisés en très grande partie. On note également dans le cas où  $\phi = 2$  que la masse d'Al n'est pas consommée dans sa totalité à cause de l'épuisement de l'oxydant.

Pour les particules micrométriques (Figures 4.28 et 4.29), la durée de préchauffage et l'intensité de l'étape 1 sont plus grandes par rapport aux flammes des particules nanométriques. L'augmentation de la durée de préchauffage est due à la température d'inflammation  $T_{inf}$  plus importante (effets de la taille et de l'absence d'agglutination). Par conséquent l'intensité de l'étape 1 doit être plus forte afin de compenser les pertes de chaleur par diffusion durant le préchauffage. La contribution de l'étape 3 est la plus importante parce que la température de la flamme est plus élevée. L'oxydation est pratiquement terminée à la fin de la troisième étape.

Les temps de combustion évalués pour les deux tailles de particules à  $\phi = 0,8, 1$  et  $2$  sont comparés avec les autres résultats disponibles sur la Figure 4.30. Ces résultats sont

comparables aux données de Parr et al. (2003) mais leur approximation sous la forme de la loi de puissance  $t_b \sim (d_{p0})^n$  donne des valeurs de  $n$  proches de 0 lorsque les valeurs respectives de  $t_b$  pour les différentes tailles sont très proches.



Néanmoins, la tendance donnée par l'approximation des données de Parr et al. (2003) de 0,3 peut être encadrée par 0,49 et 0,25 si l'on considère les particules nanométriques comme non agglutinées. Deux simulations ont été effectuées pour les particules nanométriques en supposant  $d_{a0} = d_{p0}$  et en prenant la même constante de vitesse  $k_1$  que pour les particules micrométriques. Les deux points supplémentaires sont également reportés sur la Figure 4.30.

#### 4.2.4.4. Bilan de la modélisation

Le modèle ne permet pas d'estimer le temps de combustion de façon unique. Cela s'explique par la liberté de choix des paramètres du modèle. Celui-ci donne néanmoins des temps de combustion qui sont en accord avec l'expérience. Le modèle est flexible et peut s'appliquer à d'autres types de particules métalliques ayant un diamètre maximal de 10  $\mu\text{m}$ , qu'elles soient agglutinées ou non, dans la mesure où les données expérimentales sont disponibles.

## Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'identifier les paramètres de combustion des particules de taille nanométrique et de les comparer aux particules de taille micrométrique. Cette étude a été effectuée dans l'air à pression atmosphérique. Malgré la complexité des phénomènes intervenant lors de la combustion du nuage de particules, il a été possible de déterminer plusieurs paramètres de combustion tels que la vitesse de propagation et la température de flamme en phase gazeuse et en phase condensée. Ces paramètres ont permis de développer un modèle estimant le temps de combustion d'une particule unique à partir des données macroscopiques caractérisant la combustion du nuage de particules.

Pour obtenir ce temps de combustion, l'étude expérimentale a nécessité la conception d'un système de suspension performant et fiable. L'inflammation du nuage ainsi créé a exigé une approche méthodique donnant lieu au protocole final utilisé lors des expériences de combustion.

Une recherche bibliographique a montré la complexité des mécanismes contrôlant la combustion des particules d'aluminium. La compétition entre les deux mécanismes que sont la diffusion en phase gazeuse et la cinétique hétérogène est clairement définie pour la combustion des particules micrométriques. Cependant le cas des particules nanométriques est plus problématique. En effet le temps de combustion d'une particule nanométrique est généralement évalué à partir de la vitesse de propagation de flamme. L'analyse bibliographique révèle que la température est un paramètre indispensable à la compréhension de certains phénomènes.

La poudre micrométrique *Alu 5456* a permis de valider le dispositif expérimental en comparant les résultats avec ceux disponibles dans la littérature. La poudre *Alu nano StéaC* a révélé les meilleures caractéristiques initiales lors des analyses microscopiques et a donc été choisie comme poudre type pour l'étude.

L'analyse granulométrique et la visualisation des particules piégées montrent que les particules nanométriques mises en suspension sont en fait des agglutinats de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Cette information a été nécessaire pour le développement du modèle numérique.

Les vitesses de propagation du front de flamme ont été déterminées, pour diverses richesses comprises entre 1 et 6, pour des particules d'aluminium de taille micrométrique et nanométrique. Les expériences sur les nuages de particules micrométriques sont en accord avec les données de la littérature. Les résultats pour les nuages de nanoparticules révèlent une augmentation générale de la vitesse avec l'augmentation de la concentration. Cependant

plusieurs maxima peuvent être décelés, le premier se situe près de la zone stoechiométrique et le second à une concentration beaucoup plus élevée. Les expériences indiquent que pour la même concentration globale, la combustion dans les nuages de nanoparticules se propage plus rapidement que celle dans les nuages de microparticules. La vitesse de propagation au premier maximum atteint  $0,38 \text{ m.s}^{-1}$  à la richesse 1,7 pour les particules nanométriques et  $0,32 \text{ m.s}^{-1}$  à la richesse 1,9 pour les particules micrométriques.

Les visualisations des produits de combustion montrent que la majorité des particules produites lors de la combustion ont une taille nanométrique et ce quelle que soit la taille initiale des particules. Cependant certains agglomérats de  $30 \mu\text{m}$  de diamètre n'ont pas brûlé de façon complète. Il est donc possible d'imaginer que les particules nanométriques constituant l'agglutinat coalescent ainsi que certains agglomérats entre eux. Les particules ainsi créées suivent alors les mêmes processus que les particules de taille micrométrique avec comme seule différence, une proportion plus importante d'alumine représentée par le lobe. L'hypothèse d'une combustion en trois étapes peut alors être énoncée et utilisée pour le modèle numérique.

Les températures de la phase gazeuse (AlO) et de la phase condensée ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été déterminées grâce aux mesures spectroscopiques pour les particules nanométriques et pour les particules micrométriques. Les températures des phases gazeuse et condensée obtenues pour le nuage de particules nanométriques sont inférieures à celles obtenues pour le nuage de particules micrométriques. D'autre part, les températures calculées pour les particules micrométriques sont les mêmes en phases gazeuse et condensée ( $T \approx 3300 \text{ K}$ ), alors que celles obtenues pour les particules nanométriques sont quelque peu différentes,  $2900 \text{ K}$  et  $3100 \text{ K}$  respectivement. La différence de température entre les deux granulométries suggère un changement de régime de combustion. L'hypothèse d'une transition du régime contrôlé par la diffusion de la phase gazeuse (loi en  $D^2$ ) vers un régime contrôlé par la cinétique hétérogène (réactions de surface, loi en  $D$ ) peut être avancée. La différence thermométrique suggérerait quant à elle que la structure de la flamme est différente entre les deux granulométries.

L'élaboration du modèle à partir des paramètres expérimentaux ne permet pas d'estimer le temps de combustion de façon unique du fait de la liberté de choix des paramètres du modèle. Celui-ci permet néanmoins d'obtenir des temps de combustion qui concordent avec l'expérience. Le modèle est flexible et peut s'appliquer à d'autres types de particules métalliques ayant un diamètre maximal de  $10 \mu\text{m}$  qu'elles soient agglutinées ou non dans la mesure où les données expérimentales sont disponibles. L'estimation de la loi en  $D^n$  peut être

effectuée en considérant des particules nanométriques non agglutinées. Les valeurs de  $n$  trouvées numériquement égales à 0,25 et 0,49 encadrent la valeur de 0,3 donnée par la littérature.

Tous ces résultats sont convaincants et montrent que, malgré la complexité du phénomène de combustion d'un nuage de particules, les données essentielles caractérisant la flamme peuvent être obtenues. Cette base de données peut être intégrée dans le modèle numérique afin d'évaluer le temps de combustion d'une particule nanométrique.

Les perspectives de cette thèse sont, dans un premier temps, l'étude d'un autre type de particule dont le diamètre moyen serait intermédiaire entre les deux diamètres étudiés de  $0,187\ \mu\text{m}$  et de  $4,8\ \mu\text{m}$ . Il pourrait aussi être entrepris une étude sur la combustion d'une poudre ayant une granulométrie bimodale. Cela permettrait de confirmer les tendances obtenues pour les deux poudres utilisées. Une amélioration du dispositif pourrait être envisagée afin d'étudier des concentrations plus faibles.

Ensuite une étude de l'influence de l'agglutination des particules en fonction de leur taille serait intéressante pour une bonne évaluation des temps de combustion. En effet, comme l'a montré cette étude, l'agglutination des particules influence de façon importante le temps de combustion.

Pour finir, la modification de l'environnement gazeux, nature et pression, pourrait être une perspective nécessaire pour la compréhension des mécanismes de combustion. Il pourrait être utilisé différents oxydants tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau dans des proportions et pressions contrôlées.



## Références bibliographiques

**Aita K., Glumac N., Vanka S.P., Krier H. (2006)**, Modelling the combustion of nano-sized aluminum particles, *44th AIAA/ASME, Reno, Nevada*, AIAA Paper 2006-1156.

**Arnold J.O., Whiting E.E., Lyle G.C. (1969)**, Line by line calculation of spectra from diatomic molecules and atoms assuming a voigt line profile, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 9, pp 775-798.

**Aslanov S.K., Shevchuk V.G., Kostyshin Y.N., Boichuk L.V., Goroshin S.V. (1993)**, Oscillatory combustion of air suspensions, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 29, pp. 163-169.

**Ballal D.R. (1983)**, Flame propagation through dust clouds of carbon, coal, aluminium and magnesium in an environment of zero gravity, *Proceedings of the Royal Society of London*, A385, pp. 21-51.

**Bazyn T., Krier H., Glumac N. (2006)**, Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves, *Combustion and Flame*, Volume 145, pp. 703-713.

**Bazyn T., Krier H., Glumac N. (2007)**, Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 31, pp. 2021-2028.

**Beckstead M.W. (2005)**, Correlating aluminum burning times, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 41, pp. 533-546.

**Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. (1960)**, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York

**Boichuk L.V., Shevchuk V.G., Shvets A.I. (2002)**, Flame Propagation in Two-Component Aluminum–Boron Gas Suspensions, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 38, pp. 651-654.

**Brulard J. (1967)**, Contribution à l'étude de la combustion des particules d'aluminium, *La recherche aérospatiale*, Volume 118, pp. 25-49.

**Bruzustowski T.A., Glassman I. (1964)**, Vapor phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminium, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, H.G. Wolfhard, I. Glassman, and L. Green Jr., Academic Press, New-York and London, Volume 15, pp. 41-73.

**Bucher P., Yetter R.A., Dryer F.L., Vicenzi E.P., Parr T.P., Hanson-Parr D.M. (1999)**, Condensed-phase species distributions about Al particles reacting in reacting in various oxidizers, *Combustion and Flame*, Volume 117, pp. 351-361.

**Bucher P., Ernst L., Dryer F.L., Yetter R.A., Parr T.P., Hanson-Parr D.M. (2000)**, Detailed studies of the flame structure of aluminum particle combustion, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Volume 185, pp. 689-722.

**Catoire L., Legendre J.F., Giraud M. (2003)**, Kinetic Model for Aluminum-Sensitized Ram Accelerator Combustion, *Journal of Propulsion and Power*, Volume 19, pp. 196-202.

**Chen Z., Fan B. (2005)**, Flame propagation through aluminum particle cloud in a combustion tube, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 18, pp. 13-19.

**Chong F., Shufen L. (2002)**, Experimental research of the effects of superfine aluminum powders on the combustion characteristics of NEPE propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 27, pp. 34-38.

**De Luca L.T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra G., Vorozhtsov A.B., Sedoi V.S., Babuk V.A. (2005)**, Burning of nano-aluminized composite rocket propellants, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 41, pp. 680–692

**Dokhan A., Price E.W., Seitzman J.M., Sigman R.K. (2002)**, The effects of bimodal aluminum with ultrafine aluminum on the burning rates of solid propellants, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 29, pp. 2939-2946.

**Dors I.G., Parriger C., Lewis J.W.L. (1998)**, Spectroscopic temperature determination of aluminum monoxide in laser ablation with 266 nm radiation, *Optics letters*, Volume 23, pp. 1778-1780.

**Dreizin E.L. (1996)**, Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air, *Combustion and Flame*, Volume 105, pp. 541-556.

**Dreizin E.L. (1999)**, On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion, *Combustion and Flame*, Volume 117, pp. 841-850.

**Dreizin E.L., Shoshin Y.L., Mudry R.S., Hoffmann V.K. (2002)**, Constant pressure flames of aluminum and aluminum-magnesium mechanical alloy aerosols in microgravity, *Combustion and Flame*, Volume 130, pp. 381-385.

**Eapen B.Z., Hoffmann V.K., Schoenitz M., Dreizin E.L. (2004)**, Combustion of aerosolized spherical aluminum powders and flakes in air, *Combustion Science and Technology*, Volume 176, pp. 1055-1069.

**Egorov G., Pavlov D.A. (2006)**, Effect of initial turbulence on ignition, combustion and flame stabilization in a gas-suspension flow, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 42, pp. 32-40.

**Friedman R., Macek A. (1962)**, Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases, *Combustion and Flame*, Volume 6, pp. 9-19.

**Galfetti L., DeLuca L.T., Severini F., Colombo G., Meda L. and Marra G. (2007)**, Pre and post-burning analysis of nano-aluminized solid rocket propellants, *Aerospace Science and Technology*, Volume 11, pp. 26-32.

**Gardiner W.C. (1984)**, Introduction to combustion modeling, *Combustion Chemistry*, W. C. Gardiner, Jr. (Ed.), Springer-Verlag, New York.

**Glassman I., Mellor A.M. (1963)**, Vapor-phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminum. III. Experimental observations in carbon dioxide atmospheres, *AIAA Heterogeneous Combustion, Palm Beach, Florida*, AIAA paper 1963-491

**Glotov O.G., Onischuk A.A., Karasev V.V., Zarko V.E., Baklanov A.M. (2007)**, Size and morphology of the nanooxide aerosol generated by combustion of an aluminum droplet, *Doklady Physical Chemistry*, Volume 413, pp. 59-62.

**Glumac N., Krier H., Bazyn T., Ryan E. (2005)**, Temperature measurements of aluminum particles burning in carbon dioxide, *Combustion Science and Technology*, Volume 177, pp. 485-511.

**Goroshin S., Fomenko I., Lee J.H.S. (1996)**, Burning velocities in fuel-rich aluminium dust clouds, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 26, pp. 1961-1967.

**Goroshin S., Mamen J., Higgins A., Bazyn T., Glumac N., Krier H. (2007)**, Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 31, pp. 2011-2019.

**Hermesen R.W. (1981)**, Aluminum combustion efficiency in solid rocket motors, *19th AIAA/ASME, St. Louis, Montana*, AIAA Paper 1981-38.

**Huang Y., Risha G.A., Yang V., Yetter R.A. (2005)**, Analysis of Nano-aluminum particle dust cloud combustion in different oxidizers, *43rd AIAA/ASME, Reno, Nevada*, AIAA Paper 2005-0738.

**Huang Y., Risha G.A., Yang V., Yetter R.A. (2007)**, Combustion of bimodal nano/micro-sized aluminum particle dust in air, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 31, pp. 2001-2009.

**Il'in A.P., Popenko E.M., Gromov A.A., Shamina Y.Y., Tikhonov D.V. (2002)**, Combustion of agglomerated ultrafine aluminum powders in air, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 38, pp. 665-669.

**Kalitan D.M., Petersen E. (2007)**, Nano-aluminum aerosol characterization with application to heterogeneous shock-tube combustion, *5th US Combustion Meeting, University of California, San Diego*, paper D18.

**Karasev V.V., Onishchuk A.A., Khromova S.A., Glotov O.G., Zarko V.E., Pilyugina E.A., Tsai C.J. (2006)**, Formation of metal oxide nanoparticles in combustion of titanium and aluminum droplets, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 42, pp. 649-662.

**Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. (1995)**, A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames, *Sandia report SAND85-8240, UC-4, Sandia National Laboratories*.

**Kwok Q.S.M., Fouchard R.C., Turcotte A.M., Lightfoot P.D., Bowes R., Jones D.E.G. (2002)**, Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 27, pp. 229-240

**Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Popenko E.M., Rim G.H. (2003)**, The mechanism of combustion of superfine aluminum powders, *Combustion and flame*, Volume 133, pp.385-391.

**Legrand B. (2000)**, Etude de la combustion de particules d'aluminium et de magnésium : influence de la composition du mélange gazeux et de la pression, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.

**Maček A. (1967)**, Fundamentals of combustion of single aluminium and beryllium particles, *11th International Symposium on Combustion*, pp. 203-217.

**Malinin V.I., Kolomin E.I., Antipin I.S. (2002)**, Ignition and Combustion of aluminum air Suspensions in a Reactor for High-Temperature Synthesis of Alumina Powder, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 38, pp. 525-534.

**Marion M. (1996)**, Etudes sur la combustion des particules d'aluminium sous pression, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.

**Melcher J.C., Brzozowski J.T., Krier H., Burton R.L. (2000)**, Combustion of aluminum in solid rocket motors flows, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Volume 185, pp. 723-747.

**Melcher J.C., Krier H., Burton R.L. (2002)**, Burning aluminum particles inside a laboratory-scale solid rocket motor, *Journal of Propulsion and Power*, Volume 18, pp. 631-640.

**Merzhanov A.G., Grigorjev Y.M., Gal'chenko Y.A. (1977)**, Aluminium ignition, *Combustion and Flame*, Volume 29, pp. 1-14.

**Olsen S.E., Beckstead M.W. (1995)**, Burn time measurements of single aluminum particles in steam and carbon dioxide mixtures, *31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, AIAA-95-2715.

**Orlandi O. (2002)**, Modélisation et simulation numérique de la combustion d'une goutte isolée d'aluminium, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.

**Parr T.P., Johnson C., Hanson-Parr D., Higa K., Wilson K. (2003)**, *39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting*.

**Partridge H., Langhoff S.R., Lengsfeld B.H., Liu B. (1983)**, Theoretical study of the AlO blue-green (B $2\Sigma^+$ -X $2\Sigma^+$ ) band system, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 30, pp. 449-462.

**Petersson G.A., Malik D.K., Wilson W.G., Ochterski J.W., Montgomery J.A., Frisch M.J. (1998)**, Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, *The Journal of Chemical Physics*, Volume 109, pp. 10570-10579.

- Prentice J.L. (1970)**, Combustion of pulse-heated single particles of aluminum and beryllium, *Combustion Science and Technology*, Volume 1, pp. 385-398.
- Prentice J.L. (1974)**, Aluminum droplet combustion: rates and mechanisms in wet and dry oxidizers, *Naval Weapons Center, China lake, California*, Technical Report 5569.
- Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M.R. (2006)**, Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation, *Combustion Theory and Modelling*, Volume 10, pp. 843–859
- Risha G., Huang Y., Yetter R., Yang V. (2005)**, Experimental investigation of aluminum particle dust cloud combustion, *43rd AIAA/ASME, Reno, Nevada*, AIAA paper 2005-739.
- Sarou-Kanian V. (2003)**, Étude expérimentale de la combustion des gouttes d'aluminium en convection forcée. Influence de l'atmosphère gazeuse, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.
- Sarou-Kanian V., Rifflet J.C., Millot F., Veron E., Sauvage T., Gökalp I. (2005)**, On the role of carbon dioxide in the combustion of aluminum droplets, *Combustion Science and Technology*, Volume 177, pp. 2299-2326.
- Sarou-Kanian V., Rifflet J.C., Millot F., Gökalp I. (2006)**, Aluminum combustion in wet and dry CO<sub>2</sub> – Consequences for surface reactions, *Combustion and Flame*, Volume 145, pp. 220-230.
- Sarou-Kanian V., Rifflet J.C., Millot F., Gökalp I. (2007)**, Dissolution kinetics of carbon in aluminum droplet combustion: Implications for aluminized solid propellants, *Combustion and Flame*, Volume 149, pp. 329-339.
- Servaites J., Krier H., Melcher J.C., and Burton R.L. (2001)**, Ignition and combustion of aluminum particles in shocked H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/Ar and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar mixtures, *Combustion and Flame*, Volume 125, pp. 1040-1054.
- Shoshin Y., Dreizin E. (2002)**, Production of well-controlled laminar aerosol jets and their application for studying aerosol, *Aerosol Science and Technology*, Volume 36, pp. 953–962.
- Shoshin Y., Dreizin E. (2003)**, Particle combustion rates in premixed flames of polydisperse metal—air aerosols, *Combustion and Flame*, Volume 133, pp. 275–287.
- Shoshin Y., Dreizin E. (2004)**, Laminar lifted flame speed measurements for aerosols of metals and mechanical alloys, AIAA paper 2004-1452.
- Shoshin Y., Dreizin E. (2006)**, Particle combustion rates for mechanically alloyed Al–Ti and aluminum powders burning in air, *Combustion and Flame*, Volume 145, pp. 714-722.
- Stephens M., Carro R., Wolf S., Sammet T., Petersen E. (2005)**, Performance of AP-Based composite propellant containing nanoscale aluminum, *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Tucson, Arizona*, AIAA paper 2005-4470.

## Références bibliographiques

**Sun J., Dobashi R., Hirano T. (2006)**, Structure of flames propagating through aluminum particles cloud and combustion process of particles, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 19, pp. 769-773.

**Swihart M. T., Catoire L. (2000)**, Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from ab initio molecular orbital calculations, *Combustion and flame*, Volume 121, pp. 210-222.

**Trunov M.A., Schoenitz M., Dreizin E.L. (2006)**, Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles, *Combustion Theory and Modelling*, Volume 10, pp. 603-623.

**Turns S.R., Wong S.C. (1990)**, Combustion of aluminum-based slurries, *Encyclopedia of environmental control technology, Hazardous waste containment and treatment*, Volume 4, pp. 641-683.

**Wang X., Jackson T. L., Buckmaster J. (2006)**, Issues in the combustion of aluminized Heterogeneous Propellants, *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada*, AIAA paper 2006-1158.

**Wilson R.P., Williams F.A. (1971)**, Experimental study of the combustion of single aluminium particles in O<sub>2</sub>/Ar, *13th International Symposium on Combustion*, pp. 833-845.

**Yagodnikov D.A., Voronetskii A.V., Lapitskii V.I. (1995)**, Flame propagation through an aluminum aerosuspension at reduced pressure, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 31, pp. 524-531.

**Yagodnikov D.A., Andreev E.A., Vorob'ev V.S., Glotov O.G. (2006)**, Ignition, combustion, and agglomeration of encapsulated aluminum particles in a composite solid propellant, *Combustion, Explosions, and Shock Waves*, Volume 42, pp. 534-542.

## Annexes

$T > T_{LH}$	$a_{1k}$	$a_{2k}$	$a_{3k}$	$a_{4k}$	$a_{5k}$	$a_{6k}$	$a_{7k}$
$T < T_{LH}$							
$a_{n, Al}$	0.02559589E+02 0.02736825E+02	-0.01063224E-02 -0.05912374E-02	0.07202828E-06 -0.04033938E-05	-0.02121105E-09 0.02322343E-07	0.02289429E-13 -0.01705599E-10	0.03890214E+06 0.03886795E+06	0.05234522E+02 0.04363880E+02
$a_{n, Al2O2sq}$	0.86334844E+01 0.11433535E+01	0.17206392E-02 0.34155363E-01	-0.86571799E-06 -0.56107607E-04	0.19647888E-09 0.43336609E-07	-0.16659372E-13 -0.12859494E-10	-0.47150072E+05 -0.45679806E+05	-0.17580830E+02 0.18176047E+02
$a_{n, Al2O2sqf}$	0.85345130E+01 0.89923608E+00	0.18468190E-02 0.34609712E-01	-0.92993139E-06 -0.56304552E-04	0.21118291E-09 0.43212854E-07	-0.17914189E-13 -0.12772580E-10	-0.40595448E+05 -0.39082895E+05	-0.16030775E+02 0.20491043E+02
$a_{n, Al2O3}$	0.11142254E+02 0.62009947E+01	0.29443457E-02 0.20708957E-01	-0.14773152E-05 -0.27177405E-04	0.33513999E-09 0.18206521E-07	-0.28433341E-13 -0.50230771E-11	-0.63307423E+05 -0.62150690E+05	-0.25448102E+02 -0.93812822E+00
$a_{n, Al2O3c}$	0.10958948E+02 0.40649370E+01	0.25648485E-02 0.30229574E-01	-0.12909160E-05 -0.45564476E-04	0.29330830E-09 0.33422294E-07	-0.24901934E-13 -0.96510423E-11	-0.50984226E+05 -0.49521743E+05	-0.23683616E+02 0.97741163E+01
$a_{n, AlO}$	0.41683949E+01 0.30806945E+01	-0.85450897E-03 0.19404492E-02	0.16938480E-05 0.19227539E-05	-0.60688423E-09 -0.50987691E-08	0.64655635E-13 0.26203768E-11	0.82223831E+04 0.84481294E+04	0.26290484E+01 0.80915699E+01
$a_{n, AlOAl}$	0.67594175E+01 0.41868262E+01	0.93195408E-03 0.11263231E-01	-0.46929054E-06 -0.17003063E-04	0.10664919E-09 0.12470729E-07	-0.90551391E-14 -0.35980479E-11	-0.20083157E+05 -0.19538168E+05	-0.75838702E+01 0.48984589E+01
$a_{n, AlOAlO}$	0.89733892E+01 0.51531611E+01	0.19108338E-02 0.16305472E-01	-0.96001810E-06 -0.22766591E-04	0.21798325E-09 0.15928127E-07	-0.18506103E-13 -0.44964869E-11	-0.43362014E+05 -0.42502188E+05	-0.15699721E+02 0.30809081E+01
$a_{n, c-ALO2d}$	0.59545337E+01 0.32227276E+01	0.13055723E-02 0.11870878E-01	-0.65498295E-06 -0.17100217E-04	0.14858593E-09 0.12270360E-07	-0.12607518E-13 -0.35226474E-11	0.39254538E+04 0.45279160E+04	-0.32444674E+01 0.10120410E+02
$a_{n, c-ALO2q}$	0.58728436E+01 0.25945725E+01	0.14113949E-02 0.14284551E-01	-0.70918227E-06 -0.20969190E-04	0.16102293E-09 0.15174655E-07	-0.13669410E-13 -0.43621786E-11	0.39154890E+05 0.39866213E+05	-0.24853913E+01 0.13499534E+02
$a_{n, OALOq}$	0.60410800E+01 0.26290331E+01	0.12113384E-02 0.14849731E-01	-0.61179572E-06 -0.22293189E-04	0.13934635E-09 0.16235144E-07	-0.11852143E-13 -0.46526016E-11	0.17324643E+05 0.18048825E+05	-0.28621329E+01 0.13704678E+02
$a_{n, OALOAl}$	0.63421824E+01 0.29134840E+01	0.83003397E-03 0.15552813E-01	-0.41819541E-06 -0.25311608E-04	0.95003307E-10 0.19428283E-07	-0.80608943E-14 -0.57420093E-11	0.17023342E+05 0.17701924E+05	-0.37255836E+01 0.12672013E+02
$a_{n, OALO}$	0.66611195E+01 0.31679590E+01	0.10595431E-02 0.15476947E-01	-0.53486813E-06 -0.24118946E-04	0.12176327E-09 0.18010350E-07	-0.10351178E-13 -0.52391034E-11	-0.73051955E+04 -0.65857738E+04	-0.88778831E+01 0.79709760E+01
$a_{n, AlOq}$	0.42203064E+01 0.27379681E+01	0.35298898E-03 0.67205541E-02	-0.17778885E-06 -0.10948303E-04	0.40370798E-10 0.84080568E-08	-0.34236773E-14 -0.24858224E-11	0.49604092E+05 0.49897378E+05	0.30452203E+01 0.10133913E+02
$a_{n, Al2}$	0.58911811E+01 0.18264649E+01	-0.14913003E-02 0.15813169E-01	0.73099463E-06 -0.26928147E-04	-0.14392294E-09 0.19519817E-07	0.10904806E-13 -0.52334469E-11	0.56766858E+05 0.57531989E+05	-0.53577100E+01 0.14001965E+02
$a_{n, O}$	0.02542060E+02 0.02946429E+02	-0.02755062E-03 -0.01638166E-01	-0.03102803E-07 0.02421032E-04	0.04551067E-10 -0.01602843E-07	-0.04368052E-14 0.03890696E-11	0.02923080E+06 0.02914764E+06	0.04920308E+02 0.02963995E+02
$a_{n, O2}$	0.03697578E+02 0.03212936E+02	0.06135197E-02 0.01127486E-01	-0.01258842E-05 -0.05756150E-05	0.01775281E-09 0.01313877E-07	-0.01136435E-13 -0.08768554E-11	-0.01233930E+05 -0.01005249E+05	0.03189166E+02 0.06034738E+02
$a_{n, N2}$	0.02926640E+02 0.03298677E+02	0.01487977E-01 0.01408240E-01	-0.05684761E-05 -0.03963222E-04	0.01009704E-08 0.05641515E-07	-0.06753351E-13 -0.02444855E-10	-0.09227977E+04 -0.01020900E+05	0.05980528E+02 0.03950372E+02

$T_{LH} = 600$  K pour Al,  $T_{LH} = 1\ 000$  K pour les autres molécules

Annexe 1 : Plages de température et les coefficients  $a_{nk}$  pour les espèces considérées (k) dans le modèle

## Résumé

### **Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium.**

Le regain d'intérêt actuel pour les missions spatiales a donné un nouvel essor aux études sur les systèmes de propulsion solide. Les particules d'aluminium constituent un élément indispensable à ce type de propulseur. Cependant des problèmes de combustion incomplète et d'agglomération des particules subsistent. Une solution envisagée pour les résoudre est d'utiliser des particules nanométriques en remplacement des particules micrométriques utilisées communément.

L'objectif de ce travail a été de caractériser expérimentalement la combustion dans l'air d'un nuage de particules d'aluminium micrométrique et nanométrique pour de fortes richesses dans les conditions normales de température et de pression. Un outil de simulation numérique a été élaboré sur cette base expérimentale. Pour répondre aux besoins de l'étude, un dispositif expérimental spécifique a été développé et de multiples techniques d'analyse ont été utilisées afin de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors de la combustion des particules d'aluminium. Il en ressort que la vitesse de flamme augmente avec la concentration et que pour la même concentration globale, la combustion se propage plus rapidement dans les nuages de nano-particules que dans les nuages de microparticules. Les températures de la phase gazeuse et de la phase condensée pour le nuage de particules nanométriques sont inférieures à celles du nuage de particules micrométriques. L'élaboration d'un modèle à partir des paramètres expérimentaux permet d'obtenir des temps de combustion qui concordent avec l'expérience. Deux lois en  $D^{0,25}$  et  $D^{0,49}$  peuvent être estimées en considérant des particules nanométriques non agglutinées.

**Mots clés** : combustion, nano-particules, aluminium, propagation, température, modélisation

## Abstract

### **Experimental studies and modelization of the combustion of micrometric and nanometric aluminum particle clouds.**

The numerous new projects for ambitious space missions have revived the interest for the investigation of solid-state rocket engines. Among others, aluminum particles are one of the main compounds of a solid-propellant propulsion unit. However, incomplete combustion and agglomerate formation are remaining issues. A proposed solution to avoid them is to use nanometric particles instead of commonly employed micrometric-size particles.

The objective of this work was to experimentally characterize the combustion in air of both micrometric and nanometric aluminum particle clouds for strong richesses and under standard conditions for temperature and pressure. In order to achieve our goals, a specific test bench was developed and various diagnostic techniques were used to gain knowledge in the physical mechanisms at work during combustion of tiny aluminum particles. Moreover, computer simulations were carried out to support experimental outcomes. The study reveals that the speed of flame increases with the particle concentration. For an identical concentration, combustion propagates faster throughout clouds of nano-particles. The temperature of the gas phase and the condensed phase are lower for nano-particle clouds than for micro-particle clouds. A physical model based on fitted parameters allows to obtain combustion times in good agreement with experimental outcomes. Two power-laws relations in which the combustion time varies as either  $D^{0,25}$  or  $D^{0,49}$  are derived when considering nanometric particles that are not agglutinated.

**Keywords** : combustion, nano-particles, aluminum, propagation, temperature, modelling