



HAL
open science

Modélisation de la combustion de gouttes d'aluminium dans les conditions d'un moteur fusée à propergol solide

Mathieu Muller

► To cite this version:

Mathieu Muller. Modélisation de la combustion de gouttes d'aluminium dans les conditions d'un moteur fusée à propergol solide. Milieux fluides et réactifs. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS267 . tel-03141213

HAL Id: tel-03141213

<https://theses.hal.science/tel-03141213>

Submitted on 15 Feb 2021

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 DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité : Énergétique

**École doctorale n°391 : Sciences mécaniques, acoustique,
électronique et robotique de Paris**

réalisée

à l'ONERA Palaiseau

Département Multi-Physique pour l'Énergétique (DMPE)

présentée par

Mathieu MULLER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

**Modélisation de la combustion de gouttes
d'aluminium dans les conditions d'un moteur fusée
à propergol solide**

Soutenue le 10 Décembre 2019

Jury :

M.	Catoire	L.	Rapporteur
M.	Halter	F.	Rapporteur
M.	Massot	M.	Président du jury
M.	Giovangigli	V.	Directeur de thèse
M.	Davidenko	D.	Encadrant
M.	Legros	G.	Examineur
Mme	Cesco	N.	Examinatrice
M.	Gallier	S.	Examineur

Résumé

L'objet de cette thèse est d'étudier la combustion de gouttes d'aluminium (Al) dans les conditions d'un moteur-fusée à propergol solide. On a besoin de modéliser ce processus pour évaluer le temps de combustion et la taille des résidus car leur caractérisation dans les conditions réelles est très complexe.

Un modèle de combustion d'une goutte en approche multiphysique à symétrie sphérique a été développé tenant compte de nombreux phénomènes physico-chimiques. Ce modèle a été validé et utilisé pour étudier les mécanismes réactionnels en phase gazeuse et en surface. Des simulations en ambiance contrôlée ont été réalisées et les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales de la littérature. L'étude de la combustion de deux classes de gouttes d'Al (particule primaire et agglomérat) en ambiance typique d'un booster Ariane 5 a été menée afin d'évaluer l'effet des différentes cinétiques hétérogènes de surface sur le processus de combustion simulé.

Suite à l'intégration du modèle de surface réactive dans le code CEDRE de l'ONERA, les simulations de la combustion ont été poursuivies en approche bidimensionnelle axisymétrique afin d'étudier l'influence de la calotte en surface de la goutte et de la convection des gaz oxydants. La simulation de la combustion établie des deux classes de goutte à 5 et 9 MPa à différents stades d'avancement a permis d'évaluer les caractéristiques principales de la combustion et d'en déduire une loi de combustion globale. Enfin, la phase de chauffage avant établissement de la combustion a été étudiée pour compléter la caractérisation.

Abstract

The purpose of this thesis is to study the aluminum (Al) droplet combustion in solid rocket motor propellant. We need to model this process to evaluate the burning time and the residues length because their characterization in real conditions is very complex.

A combustion model of a single droplet with a multiphysical spherical approach has been developed taking into account various phenomena. This model has been validated and used to study gaseous and surface mechanisms. Simulations in controlled atmospheres were made and the results were compared to experimental data. The study of the combustion of two particle classes (primary particle and agglomerate) under conditions typical for the Ariane 5 solid booster was conducted to evaluate the effect of different heterogeneous surface kinetics on the simulated combustion process.

After the integration of the reactive surface model in the ONERA code CEDRE, simulations of the combustion using a two-dimensional axisymmetric approach were made to study the impact of the cap on the droplet surface and the convection velocity of oxidizers. By simulating the established combustion of two droplet classes at two pressures (5 and 9 MPa) in different stages of combustion, we evaluated main characteristics of the combustion and we deduced a global burning law. Finally, the heating of the droplet before an established combustion was studied to complete the characterization.

Remerciements

Après cette expérience de 3 ans au sein de l'ONERA, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier en premier lieu Dmitry Davidenko pour m'avoir encadré pendant ces trois ans. Sa disponibilité et son analyse scientifique m'ont été d'une grande aide pendant les différentes étapes de la thèse et c'est grâce à lui que ce travail a pu être mené jusqu'à son terme. Il a su me donner la motivation nécessaire pour accomplir ce travail et l'envie de continuer à travailler sur ce sujet. Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Vincent Giovangigli, avec qui j'ai pu échanger régulièrement. Sa vision m'a permis de mieux comprendre ce qu'on attend d'un docteur, notamment pour la présentation des travaux de thèse.

Je remercie mes deux rapporteurs, MM. Laurent Catoire et Fabien Halter ainsi que les autres membres du jury, Mme Nathalie Cesco et MM. Stany Gallier, Guillaume Legros, Marc Massot pour avoir consacré du temps à la lecture attentive de mon manuscrit.

Je remercie également M. Éric Faucher, correspondant DGA avec qui j'ai pu m'entretenir régulièrement pour faire l'état d'avancement de mes travaux. J'en profite pour remercier la DGA qui a cofinancé cette thèse avec l'ONERA.

J'adresse également mes remerciements aux membres de l'unité Modélisation Propulsion Fusée du Département Multi-Physique pour l'Énergétique, dont l'accueil fut chaleureux. Je remercie plus particulièrement le chef de l'unité M. Yves Fabignon qui a toujours su faire preuve de bienveillance envers les membres de l'unité. Cette expérience au sein de cette unité m'a permis de découvrir de nouvelles personnes avec qui j'ai eu plaisir d'échanger, tant sur le plan professionnel que personnel : MM. Stéphane Boulal, Dmitry Davidenko, Joël Dupays, Robin Devillers, Thomas Gaillard, Adrien Langenais et Nicolas Lupoglazoff. Je tiens également à remercier Emmanuel Montreuil, de l'équipe CMEI, toujours disponible pour m'aider en cas de problème informatique.

Je tiens à remercier les doctorants avec qui j'ai passé ces trois années, en commençant par Matthieu Nugue. Nous avons partagé notre bureau durant deux ans et j'ai apprécié travailler à ses côtés. Merci également à Valentin Dupif, qui a su me conseiller sur la programmation et avec qui j'ai partagé de bons moments sportifs. Je tiens à souhaiter bon courage pour la fin de thèse à mes co-doctorants : MM. Albert Awad, Aymeric Bourlet, Vivien Chmielarski, Louis Desprez, Laurent François, Guillaume Pelletier, Guillaume Storck, Pier-Henri Chevalier et Mmes Maialen

Carricart et Soraya Aminane.

Merci également aux membres de l'ASCO Musique avec qui j'ai pu partager des moments de convivialité jazz une fois par mois durant ces trois ans et dont les prestations ont été appréciées par le personnel de l'ONERA Palaiseau.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer dans les différents groupes musicaux auxquels j'ai participé : merci aux membres du Big Band de Paris-Saclay, de l'Ensemble de Cuivres de la Ville du Bois et de la Brass de Pneu pour avoir su égayer mes soirées.

Je terminerai enfin en remerciant du plus profond du cœur ma famille et particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenu au travers des épreuves.

Table des matières

Résumé	III
Abstract	V
Remerciements	VII
Table des figures	XXII
Liste des tableaux	XXIV
Glossaire	XXIV
Liste des symboles	XXV
Introduction	1
1 Approche unidimensionnelle de simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium	7
1.1 Modèle d'évolution d'une goutte sphérique	7
1.1.1 Équations pour la phase gazeuse	7
1.1.1.1 Équations de conservation	7
1.1.1.2 Thermodynamique du mélange gazeux	8
1.1.1.3 Cinétique chimique	9
1.1.1.4 Transport moléculaire	11
1.1.1.4.1 Coefficient de diffusion binaire	12
1.1.1.4.2 Coefficients de transport en approche multiespèces	13
1.1.2 Équations à l'interface goutte/gaz	14
1.1.2.1 Notions de la cinétique hétérogène	14
1.1.2.2 Équations à l'interface	15
1.1.2.2.1 Espèces et thermique en phase surfacique	15
1.1.2.2.2 Espèces et thermique en phase gazeuse	16
1.1.2.3 Cinétique chimique de surface	16
1.1.3 Modèle de goutte	17
1.1.3.1 Modèles de calotte	18
1.1.3.1.1 Calotte sphérique	18
1.1.3.1.2 Modèle de King [King, 2009]	20

1.1.3.1.3	Modèle de Kuentzmann [Kuentzmann, 1973]	21
1.1.3.2	Discussion sur les modèles de calotte	23
1.1.3.3	Equations pour la goutte	25
1.2	Résolution numérique des équations du modèle 1D	27
1.2.1	Méthode de volumes finis	27
1.2.2	Procédure algorithmique	27
1.2.3	Intégration temporelle	28
1.2.3.1	Calcul du pas du temps	28
1.2.3.2	Calcul de l'état de la phase gazeuse	29
1.2.3.2.1	Discrétisation des équations de transport	29
1.2.3.2.2	Résolution des équations de transport discrétisées	31
1.2.3.3	Calcul de l'état de surface	32
1.2.3.3.1	Calcul des bilans des flux	32
1.2.3.3.2	Calcul de la cinétique hétérogène	33
1.2.3.4	Calcul de l'état de la goutte	34
1.2.3.4.1	Cas sans ébullition	34
1.2.3.4.2	Cas avec ébullition	35
1.2.4	Cas particulier : approche quasi-stationnaire	36
1.2.4.1	Équations pour la phase gazeuse	36
1.2.4.1.1	Discrétisation des équations de transport	36
1.2.4.1.2	Adaptation de la grille de calcul	36
1.2.4.2	Équations pour la surface de la goutte	37
1.2.4.3	Calcul du temps de combustion	38
2	Étude de la combustion d'une goutte d'Al en approche unidimensionnelle	41
2.1	Cinétiques en phase gazeuse et en surface utilisées pour l'étude	42
2.1.1	Mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al.	42
2.1.1.1	Mécanisme réactionnel en phase gazeuse Al-O	43
2.1.1.2	Réactions en phase gazeuse pour les espèces hydrogénées	43
2.1.1.3	Réactions en phase gazeuse pour les espèces chlorées	45
2.1.1.4	Réactions en phase gazeuse pour les espèces carbonées	47
2.1.1.5	Mécanismes réactionnels en phase gazeuse utilisés pour l'étude	47
2.1.2	Mécanisme surfacique de Glorian et al.	47
2.1.2.1	Mécanisme réactionnel surfacique Al-O	48
2.1.2.2	Réactions surfaciques pour les espèces hydrogénées	49
2.1.2.3	Réactions surfaciques pour les espèces chlorées	49
2.1.2.4	Réactions surfaciques pour les espèces nitrées	50
2.1.2.5	Réactions surfaciques pour les espèces carbonées	50
2.1.2.6	Mécanismes réactionnels surfaciques utilisés pour l'étude	51
2.2	Étude de la combustion en ambiance contrôlée	52
2.2.1	Combustion en mélange O ₂ /Ar	52
2.2.1.1	Comparaison avec [Bucher et al., 1998] et avec une simulation 2D CEDRE	52

2.2.1.2	Effet de la position de la frontière extérieure	54
2.2.1.3	Comparaison aux résultats expérimentaux de Wilson et Williams	56
2.2.1.4	Effets des modèles utilisés dans des études antérieures	57
2.2.1.5	Modélisation d'Al ₂ O ₃ (l) dans la flamme	61
2.2.1.5.1	Influence de la vitesse des réactions générant Al ₂ O ₃ (l)	61
2.2.1.5.2	Influence de la diffusivité de l'alumine liquide	63
2.2.1.5.3	Influence de la solidification de l'alumine liquide	64
2.2.1.6	Influence de la concentration d'oxydant	65
2.2.1.7	Influence de la pression	66
2.2.1.8	Formation du résidu de combustion de la goutte	68
2.2.2	Combustion en ambiance hydratée	71
2.2.2.1	Combustion en vapeur de H ₂ O	71
2.2.2.2	Combustion en mélange O ₂ /Ar saturé en H ₂ O	73
2.2.3	Combustion en ambiance carbonée	74
2.2.3.1	Combustion en CO pur	75
2.2.3.2	Etude du mécanisme surfacique Al-O-C	75
2.2.3.3	Efficacité de CO ₂ comme oxydant	78
2.2.4	Combustion en ambiance azotée	78
2.2.4.1	Ajout des réactions de NO thermique	79
2.2.4.2	Etude du mécanisme surfacique Al-O-N	80
2.2.4.3	Influence de l'azote comme diluant	85
2.2.4.4	Comparaison aux résultats expérimentaux de Braconnier	86
2.2.5	Combustion en ambiance chlorée	88
2.2.5.1	Etude du mécanisme surfacique Al-O-Cl	88
2.2.5.2	Combustion en mélange O ₂ /HCl	90
2.2.6	Conclusion sur les résultats en ambiance contrôlée	91
2.3	Combustion en ambiance propergol	93
2.3.1	Comparaison aux résultats de Chen et al.	93
2.3.2	Combustion en ambiance typique de moteur à propergol solide	94
2.3.2.1	Influence de l'état surfacique initial	96
2.3.2.2	Résultats des simulations instationnaires	96
2.3.3	Conclusion sur les résultats des simulations instationnaires en ambiance propergol	104
3	Étude de la combustion d'une goutte d'Al en approche bidimensionnelle	105
3.1	Modèle mathématique	105
3.1.1	Équations pour la phase gazeuse	105
3.1.2	Conditions aux limites	107
3.1.3	Méthodes de résolution dans CEDRE	108
3.2	Simulations bidimensionnelles axisymétriques en régime permanent	108
3.2.1	Influence de la calotte	108
3.2.2	Calcul bidimensionnel axisymétrique du début de la combustion établie	112
3.2.2.1	Domaine de calcul et maillage bidimensionnels	113

3.2.2.2	Calcul de la vitesse de convection initiale	114
3.2.2.3	Champs de l'écoulement bidimensionnel axisymétrique	116
3.2.2.4	Influence de la vitesse convective pour la particule primaire	117
3.2.2.5	Résultats pour les espèces en phase gazeuse	119
3.3	Calculs bidimensionnels axisymétriques pseudo-stationnaires	122
3.3.1	Estimation des paramètres géométriques de la goutte	123
3.3.2	Estimation de la vitesse de convection	125
3.3.3	Résultats bidimensionnels axisymétriques pour le champ d'écoulement	127
3.3.3.1	Champs de température	127
3.3.3.2	Champs d'aluminium gazeux	130
3.3.3.3	Champs d'alumine liquide	133
3.3.4	Caractéristiques de la goutte au cours de la combustion	136
3.3.5	Caractérisation du temps de combustion	138
3.3.6	Influence de la pression	142
3.3.7	Étude de l'allumage	144
3.3.7.1	Simulation de l'état initial	144
3.3.7.2	Prédiction des paramètres de la goutte durant la phase de chauffage	145
3.3.7.3	Calculs bidimensionnels axisymétriques en série	146
Conclusion		151
Annexe A		157
A.4	Description de la propulsion fusée et de ses applications	157
A.4.1	Principe de la propulsion fusée	157
A.4.1.1	Propulsion chimique	157
A.4.1.1.1	Propulsion solide	157
A.4.1.1.2	Propulsion liquide	158
A.4.1.1.3	Propulsion hybride	158
A.4.1.2	Propulsion non chimique	159
A.4.1.2.1	Propulsion nucléaire thermique	159
A.4.1.2.2	Propulsion électrique	159
A.4.2	Performances des différentes technologies	159
A.4.3	Composition et géométrie du propergol solide	160
A.4.3.1	Composition du propergol	161
A.4.3.2	Evolution de la chambre de combustion	163
A.4.4	Utilisations des moteurs-fusées à propergol solide	163
A.4.4.1	Exemple d'application civile	163
A.4.4.2	Exemple d'application militaire	165
A.4.5	Problématiques de la combustion solide	166
A.4.5.1	Instabilités moteur	166
A.4.5.2	Problèmes liés à la phase dispersée	166
A.5	Description de la combustion de l'Al	167
A.5.1	Étapes caractéristiques de la combustion de l'Al dans un moteur-fusée	167
A.5.1.1	Oxydation avant combustion	167

A.5.1.2	Agglomération en surface et allumage	168
A.5.1.3	Combustion en ambiance propergol	168
A.5.1.4	Production des fumées et du résidu de combustion	170
A.5.2	Modélisation de la combustion de l'Al	171
A.5.2.1	Corrélation empiriques pour τ_b	171
A.5.2.2	Modèles de combustion semi-empiriques globaux	172
A.5.2.2.1	Modèle ASSM basé sur la diffusion thermique	172
A.5.2.2.2	Modèle en D^n ou loi empirique ONERA	173
A.5.2.2.3	Modèle de diffusion	174

Bibliographie		177
----------------------	--	------------

Table des figures

1.1	Schématisation du mécanisme d'adsorption/désorption simple	15
1.2	Schéma du modèle géométrique simple pour la calotte d'alumine	18
1.3	Coefficient k en fonction de la température de la goutte.	19
1.4	Schéma du modèle de King pour la calotte d'alumine.	20
1.5	Géométrie de la calotte selon le modèle de Kuentzmann [Kuentzmann, 1973]. . .	21
1.6	Evolution du rapport de tension superficielle $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}/\sigma_{\text{Al}(\text{B})}$ en fonction de la température	22
1.7	Schéma du modèle de Kuentzmann simplifié pour la calotte d'alumine	23
1.8	Procédure algorithmique globale pour l'approche instationnaire	28
1.9	Répartition des cellules sur l'axe	29
2.1	Champ de température et lignes de courant dans la simulation bidimensionnelle axisymétrique.	53
2.2	Comparaison des résultats des simulations unidimensionnelles et bidimensionnelles axisymétriques quasi-stationnaires avec les données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O_2/Ar : profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. . .	54
2.3	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée pour le mélange O_2/Ar . Résultats des simulations 1D avec différentes positions de la frontière extérieure en comparaison avec les données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998]. .	55
2.4	Température de la goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte dans le mélange O_2/Ar pour différentes positions de la frontière extérieure.	55
2.5	Évolution temporelle du carré du diamètre de la goutte en fonction du temps. Comparaison des résultats d'une simulation unidimensionnelle instationnaire avec les données tirées de [Wilson and Williams, 1971].	56
2.6	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. avec les résultats des simulations pour les cas présentés dans le tableau 2.12.	58
2.7	Profils de fraction molaire d'Al (a), d' Al_2O (b), d' Al_2O_2 (c) et d'O (d) en fonction de la distance radiale adimensionnée avec les résultats des simulations pour les cas présentés dans le tableau 2.12.	59

2.8	Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour les cas du tableau 2.12.	60
2.9	Fractions de site des espèces surfaciques majoritaires en fonction du diamètre de la goutte pour les cas du tableau 2.12.	60
2.10	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d'Al ₂ O ₃ (l) (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O ₂ /Ar avec les profils simulés avec différentes constantes de vitesse des réactions générant Al ₂ O ₃ (l).	61
2.11	Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour différentes constantes de vitesse des réactions générant Al ₂ O ₃ (l).	62
2.12	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d'Al ₂ O ₃ (l) (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O ₂ /Ar avec les profils simulés avec différents diamètres de collision d'Al ₂ O ₃ (l).	63
2.13	Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour différents diamètres de collision d'Al ₂ O ₃ (l).	64
2.14	Profil de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b), d'Al ₂ O ₃ (l) et d'Al ₂ O ₃ (s) (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O ₂ /Ar, et des profils simulés avec et sans prise en compte de la solidification de l'alumine liquide.	65
2.15	Temps de combustion en fonction de la fraction molaire d'O ₂ dans le mélange O ₂ /Ar avec $P = 1$ bar. Résultats de simulation comparés aux résultats expérimentaux : a) $D_p = 53$ à $63 \mu\text{m}$ [Legrand, 2000]; b) $D_p = 69$ à $78 \mu\text{m}$ [Braconnier et al., 2018]; c) $D_p = 250$ et $307 \mu\text{m}$ [Prentice, 1974].	66
2.16	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d'Al ₂ O ₃ (l) (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Résultats des simulations pour différentes pressions.	66
2.17	Profils de fraction molaire d'Al (a), d'Al ₂ O (b), d'Al ₂ O ₂ (c) et d'O (d) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Résultats des simulations pour différentes pressions.	67
2.18	Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte. Résultats des simulations pour différentes pressions.	68
2.19	Temps de combustion en fonction de la pression : a) $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ et b) $D_p = 350 \mu\text{m}$. Comparaison des résultats de simulation avec les données de Zenin et al.	69
2.20	Fraction de site d'Al ₂ O(S) (a) et masse relative d'Al(B) accumulée convertie en résidu (b) en fonction de la constante de vitesse de la réaction (s3).	70
2.21	Fraction de site d'Al ₂ O ₂ (S) (a) et masse relative d'Al(B) accumulée convertie en résidu (b) en fonction de la constante de vitesse de la réaction (s4).	70

2.22	Masse relative d'Al(B) convertie en résidu en fonction de la pression pour des gouttes de diamètre initial $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ (a) et $D_p = 350 \mu\text{m}$ (b). Résultats des simulations avec et sans réaction (s3) comparés avec les données de Zenin et al.	71
2.23	Profils de température en fonction de la distance radiale adimensionnée pour des diamètres de goutte de $500 \mu\text{m}$ (a), $102 \mu\text{m}$ (b), $82 \mu\text{m}$ (c), $66 \mu\text{m}$ (d) et pour les modèles de transport simplifié et détaillé. Profils correspondant aux régimes gazeux et surfacique obtenus avec le modèle de transport simplifié.	72
2.24	Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison entre les résultats numériques de Glorian et al. [Glorian et al., 2016] et la présente approche unidimensionnelle avec le modèle de transport simplifié pour la combustion dans la vapeur d'H ₂ O.	73
2.25	Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte. Comparaison entre les données expérimentales de Prentice et al. et les résultats numériques.	74
2.26	Profil de température en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison entre les résultats numériques de Glorian et al. et l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire pour la combustion dans CO pur.	75
2.27	Profils de température (a) et de fraction molaire relative d'AlO (b) en fonction de la distance radiale normalisée. Comparaison entre les données expérimentales de Bucher et al. pour la combustion dans CO ₂ pur avec les résultats des simulations unidimensionnelles avec les mécanismes surfaciques Al-O et Al-O-C.	76
2.28	Température de surface en fonction du diamètre de goutte. Résultats des simulations unidimensionnelles avec les mécanismes surfaciques Al-O et Al-O-C.	76
2.29	Coefficient de collage de CO ₂ en fonction de la température.	77
2.30	Profils de température et de fraction molaire relative d'AlO en fonction de la distance radiale adimensionnée pour différentes valeurs du coefficient de collage de CO en comparaison avec les données de Bucher et al. pour la combustion dans CO ₂ pur.	77
2.31	Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte dans O ₂ et CO ₂ purs. Comparaison des données expérimentales de Legrand avec les résultats des simulations avec le mécanisme Al-O-C originel de Glorian.	78
2.32	Profils de température, de fraction molaire de NO et de N ₂ en fonction de la distance radiale normalisée lorsque N ₂ est considéré comme réactif ou inerte. Simulations de la combustion dans l'air.	80
2.33	Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte lorsque N ₂ est considéré comme réactif ou inerte. Simulations de la combustion dans l'air.	80
2.34	Evolution des fractions de site surfaciques majoritaires en fonction du temps : avec (ARS) et sans (SRS) réactions surfaciques pour les espèces azotées. Simulation de la combustion en mélange O ₂ /N ₂ en approche unidimensionnelle instationnaire.	81
2.35	Fraction de site de N(S) en fonction de l'énergie d'activation après 10 ⁵ pas de temps dans la simulation de la combustion en O ₂ /N ₂	83
2.36	Fraction de site de N(S) en fonction du coefficient pré-exponentiel de la réaction globale avec $E_a = 10^4 \text{ cal/mol}$ (a) $3 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ (b) pour l'étape élémentaire dans la simulation de la combustion en O ₂ /N ₂	83

2.37	Profils de température, de fraction molaire d'AlO et de N dans la flamme en fonction de la distance radiale adimensionnée dans la simulation de la combustion en O ₂ /N ₂	84
2.38	Temps de combustion dans le mélange O ₂ /N ₂ en fonction du diamètre de la goutte avec le mécanisme surfacique Al-O et avec le mécanisme surfacique Al-O-N modifié : $E_{a,elem} = 10^4$ cal/mol et $A_{glob} = 10^{24}$ cm ² /mol/s (a) ; $E_{a,elem} = 3 \times 10^4$ cal/mol et $A_{glob} = 10^{30}$ cm ² /mol/s (b).	85
2.39	Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte initial en mélange O ₂ /Ar/N ₂ avec $X_{O_2} = 0,2$ et $X_{Ar} = 0,2$ (a), 0,4 (b), 0,6 (c) et 0,8 (d). Comparaison des résultats de simulations unidimensionnelles avec les données expérimentales de Braconnier et al.	86
2.40	Profils de température et de capacité thermique du gaz en fonction de la distance radiale adimensionnée. Simulation unidimensionnelle quasi-stationnaire de la combustion d'une goutte de diamètre $D_p = 75$ μm en mélange O ₂ /N ₂ /Ar avec $X_{O_2} = 0,2$	87
2.41	Évolution temporelle du diamètre de la goutte en combustion dans l'air à $P = 6$ bar. Comparaison des résultats des simulations avec et sans modèle de calotte avec les données de Braconnier et al. (points).	87
2.42	Evolution des fractions de site surfaciques majoritaires en fonction du temps avec les mécanismes Al-O (SRS) et Al-O-Cl (ARS) dans la simulation unidimensionnelle instationnaire de la combustion O ₂ /HCl.	88
2.43	Profils de fraction de site surfacique des espèces chlorées en fonction du temps pour différentes versions du mécanisme surfacique dans la simulation unidimensionnelle instationnaire de la combustion en O ₂ /HCl.	89
2.44	Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte en mélange O ₂ /HCl à $P = 1$ atm et $X_{O_2} = 0,75$ (a), 0,50 (b) et 0,25 (c).	90
2.45	Temps de combustion en fonction de la fraction molaire d'O ₂ dans les mélanges O ₂ /Ar et O ₂ /HCl. Comparaison des résultats des simulations unidimensionnelles quasi-stationnaires avec les données de Legrand.	90
2.46	Comparaison des profils de température obtenus par l'approche unidimensionnelle (1D QS) avec les données expérimentales (points) et les résultats de simulations (ligne rouge) de Chen et al.	94
2.47	Évolution temporelle du diamètre de goutte et des fractions de site surfacique en fonction du temps. Résultats obtenus pour la combustion d'un agglomérat avec le mécanisme surfacique Al-O en supposant que les fractions de site initiales correspondent à 100% d'Al(S) (Alini) ou à l'équilibre chimique (equil).	96
2.48	Évolution temporelles du diamètre (a) et de température (b) de la particule primaire avec les différents mécanismes surfaciques.	97
2.49	Évolution temporelles du diamètre (a) et de température (b) de l'agglomérat avec les différents mécanismes surfaciques.	97
2.50	Évolution temporelle des fractions de site surfacique des espèces majoritaires pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec le mécanisme surfacique Al-O.	98

2.51	Profil radial de température (a), de fraction molaire d'AlH (b) et de CO (c) dans la flamme pour l'agglomérat. Résultats des simulations unidimensionnelles stationnaires lorsque $D_p = 100 \mu\text{m}$ avec différentes cinétiques de surface.	100
2.52	Évolution temporelle du diamètre équivalent de la calotte pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques.	101
2.53	Évolution temporelle de la fraction massique des constituants de la goutte pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques. La couleur des courbes correspond au mécanisme comme en Figure 2.52.	101
2.54	Évolution temporelle de l'exposant n de la loi de combustion locale pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques.	103
2.55	Temps de combustion tenant compte du chauffage (a) et sans chauffage (b) de la goutte en fonction du diamètre équivalent correspondant à la surface évaporante pour les simulations numériques en comparaison avec la corrélation de Beckstead (en noir).	104
3.1	Schéma du domaine de calcul et des frontières	107
3.2	Champ de température et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de $120 \mu\text{m}$ de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)	109
3.3	Champ de fraction massique d'Al et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de $120 \mu\text{m}$ de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)	110
3.4	Champ de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de $120 \mu\text{m}$ de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)	111
3.5	Image d'une goutte en combustion près de la surface d'un propergol	112
3.6	Pas de maillage radial adimensionné en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des maillages unidimensionnels adaptés et du maillage utilisé pour les simulations bidimensionnelles axisymétriques.	114
3.7	Maillage pour les simulations bidimensionnelles axisymétriques.	114
3.8	Représentation Schématique de la géométrie interne du P230, d'après [Chedevergne, 2007]	115
3.9	Vitesse des gaz, de la particule primaire et de l'agglomérat en fonction de la distance à partir de la surface de propergol pour l'entraînement sans combustion.	116
3.10	Champ de température et de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ avec des lignes de courant pour la combustion de la particule primaire.	117
3.11	Champ de température et de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ avec des lignes de courant pour la combustion de l'agglomérat.	117
3.12	Champ de température avec des lignes de courant pour la combustion de la particule primaire pour différentes vitesses de convection : 1,43 m/s (a), 1,22 m/s (b), 1,04 m/s (c), 0,59 m/s (d).	118
3.13	Champs de fraction massique des espèces majoritaires pour la combustion de la particule primaire : Al (a), Al_2O (b), AlCl (c), OAlCl (d), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (e), CO (f), CO_2 (g), H_2O (h), HCl (i), N_2 (j).	119

3.14	Champs de fraction massique des espèces majoritaires pour la combustion de l'agglomérat : Al (a), Al ₂ O (b), AlCl (c), OAlCl (d), Al ₂ O ₃ (l) (e), CO (f), CO ₂ (g), H ₂ O (h), HCl (i), N ₂ (j).	120
3.15	Profils de fractions massiques des espèces le long de l'axe x en amont (a) et en aval (b) de la goutte en fonction de la distance radiale adimensionnée pour la particule primaire.	121
3.16	Profils de fractions massiques des espèces le long de l'axe x en amont (a) et en aval (b) de la goutte en fonction de la distance radiale adimensionnée pour l'agglomérat.	121
3.17	Schéma de la procédure pour réaliser une série de calculs bidimensionnels axisymétriques pour simuler la combustion d'une goutte d'Al au cours du temps.	122
3.18	Vitesse et température de l'écoulement et de la goutte en fonction de la distance au propergol pour la particule primaire (a et b) et pour l'agglomérat (c et d).	126
3.19	Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	127
3.20	Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	128
3.21	Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	129
3.22	Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	130
3.23	Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	131
3.24	Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	132
3.25	Champ d'Al ₂ O ₃ (l) et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	133
3.26	Champ d'Al ₂ O ₃ (l) et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	134

3.27	Champ d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).	135
3.28	Résultats des simulations bidimensionnelles axisymétriques de la combustion de l'agglomérat pour la masse d'Al(B) en fonction du débit d'Al(B) (points) avec une courbe de tendance polynômiale.	136
3.29	Évolution temporelle de la masse d'Al pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann	137
3.30	Évolution temporelle de la température de surface pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.	137
3.31	Évolution temporelle de la masse du résidu pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.	138
3.32	Évolution temporelle du diamètre de résidu pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.	138
3.33	Temps de combustion en fonction de la fraction massique d'Al non brûlé Y_{AX} pour l'agglomérat (a) et la particule primaire (b) évalués avec les différentes approches.	139
3.34	Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface D_{alu} pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) : points représentant les résultats bidimensionnels axisymétriques et courbes pour LDC _{2D}	139
3.35	Vitesses de convection obtenues en imposant la loi de combustion initiale et celles obtenues après rebouclage pour les deux classes de goutte	140
3.36	Évolution temporelle du débit massique d'Al(B) obtenue avec la loi de combustion initiale et après rebouclage pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b)	140
3.37	Temps de combustion en fonction de la fraction massique d'aluminium non brûlé évalué à partir des résultats des simulations LDC _{1D} et LDC _{2D} après rebouclage pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b)	141
3.38	Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante à 5 MPa : lois de combustion LDC _{2D} pour la particule primaire et l'agglomérat, loi de combustion globale et corrélation de Beckstead et al.	141
3.39	Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante à 5 MPa : lois de combustion LDC _{2D} pour l'agglomérat et la particule primaire, loi de combustion globale et corrélation de Beckstead et al.	142
3.40	Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante : lois de combustion LDC _{2D} à 5 et 9 MPa.	143
3.41	Champs de température et lignes de courant pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) dans l'état initial.	144
3.42	Fractions de site surfacique d'Al(S) et d' $\text{Al}_2\text{O}_2(S)$ en fonction de l'angle polaire pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) dans l'état initial.	145

3.43	Température de la goutte et de l'oxydant en fonction du temps pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	146
3.44	Évolution temporelle des fractions de site surfaciques majoritaires et de la température de la goutte pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b). . .	147
3.45	Évolution temporelle de la valeur absolue des flux thermiques surfaciques dues à la production espèces surfaciques et en phase bulk (HSB), à la conduction thermique (CON), à la thermodiffusion (TDIF) et à la production de toutes les espèces (HTOT) pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	147
3.46	Évolution temporelle de la fraction massique d'Al non brûlé Y_{AX} pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	148
3.47	Évolution temporelle du rayon de goutte pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	148
3.48	Évolution temporelle des flux massiques d'Al(B) et d'Al ₂ O ₃ (B) pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	149
3.49	Évolution temporelle du diamètre de résidu pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	149
3.50	Distance adimensionnée entre la goutte et la surface du propergol pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.	150
A.51	Schéma simplifié du fonctionnement d'un moteur à propergol solide	158
A.52	Différentes configurations géométriques du bloc de propergol décrites dans [Shafer, 1959]	163
A.53	Vol Ariane VA245 : lancement Ariane 5 - 19 octobre 2018 ©ArianeGroup	164
A.54	Comparaison des architectures d'Ariane 5 et d'Ariane 6	164
A.55	Tir d'essai du M51 depuis le Finistère en 2016	165
A.56	Phénomènes physiques rencontrés dans les moteurs à propergol solide aluminisé [Goncalves de Miranda, 2000]	167
A.57	Formation et combustion des gouttes d'Al selon [Dupays, 2009]	167
A.58	Schématization de la combustion d'une particule d'Al en atmosphère butalane de type P230	169
A.59	Série d'images de la combustion de goutte d'Al obtenue à l'ONERA	170

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif de la géométrie de la goutte en fonction du modèle et de la fraction massique de la calotte	24
2.1	Mécanisme réactionnel Al-O.	43
2.2	Réactions pour les espèces hydrogénées en phase gazeuse.	43
2.3	Réactions pour les espèces chlorées en phase gazeuse.	45
2.4	Réactions pour les espèces carbonées en phase gazeuse.	47
2.5	Mécanismes réactionnels en phase gazeuse.	47
2.6	Mécanisme réactionnel surfacique Al-O.	48
2.7	Réactions surfaciques pour les espèces hydrogénées.	49
2.8	Réactions surfaciques pour les espèces chlorées.	50
2.9	Réactions surfaciques pour les espèces nitrées.	50
2.10	Réactions surfaciques pour les espèces carbonées.	50
2.11	Mécanismes réactionnels surfaciques.	51
2.12	Cas de simulations en atmosphère O ₂ /Ar.	57
2.13	Paramètres d'Arrhénius pour la réaction de solidification de l'alumine liquide.	64
2.14	Réactions d'adsorption de CO et CO ₂ du mécanisme surfacique Al-O-C.	77
2.15	Réactions NO thermique introduites au mécanisme Al-O en phase gazeuse.	79
2.16	Résumé des résultats obtenus dans la simulation de la combustion en mélange O ₂ /N ₂ en ajoutant les réactions avec des espèces azotées au mécanisme surfacique Al-O.	82
2.17	Réactions du mécanisme de Glorian homologues à la réactions élémentaire présentée en 2.2.5.	82
2.18	Réactions supplémentaires introduites au sous-mécanisme Al-O-N.	84
2.19	Comparaison des états surfaciques en fonction des paramètres des réactions supplémentaires du mécanisme Al-O-N.	84
2.20	Sous-mécanisme pour HCO ajouté au modèle de Catoire et al.	93
2.21	Composition des gaz oxydants en fraction molaire correspondant aux expériences de Chen et al. [Chen et al., 2017].	94
2.22	Composition en fractions massiques pour le propergol solide.	95
2.23	Composition en fractions molaires pour les gaz de propergol dans un moteur solide avant la combustion d'Al(B).	95
2.24	Flux de chaleur en surface dûs aux réactions hétérogènes avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C pour l'agglomérat.	99

2.25	Temps de combustion et diamètre de résidu obtenus avec différents mécanismes surfaciques pour les deux classes de goutte.	102
3.1	Coefficients utilisés pour définir la vitesse de régression du propergol.	115
3.2	Coefficients utilisés pour définir le coefficient de traînée selon le modèle de Morsi-Alexander.	116
3.3	Distances à la surface du propergol, vitesses convectives, températures de la goutte et flux massiques totaux à la surface de la goutte pour la particule primaire.	117
3.4	Température et fractions molaires des espèces majoritaires du gaz de propergol en fonction de la fraction massique d'Al non brûlé.	123
3.5	Coefficients k et n des lois de combustion lorsque $P = 5$ MPa.	141
3.6	Coefficients k et n des lois de combustion lorsque $P = 9$ MPa	143
A.7	Performances des différents types de moteur-fusée	160
A.8	Paramètres de la corrélation empirique A.5.2 selon différentes références	172
A.9	Coefficients du modèle D^n selon [Beckstead et al., 2005]	173
A.10	Compositions des espèces globales OX et PC	174

Liste des symboles

Lettres grecques

α_{ki}	Efficacité de l'espèce k comme troisième corps dans la réaction i	
α_n^*	Polarisabilité réduite de la molécule non polaire n	
α_n	Polarisabilité de la molécule non polaire n	m^3
β	Rapport entre le diamètre du résidu de combustion et le diamètre de la particule initiale	
β_i	Exposant de température de la réaction i	
Γ	Densité de sites	mol/m^2
γ_i	Coefficient de collage pour la réaction i	
γ_k	Densité de sites occupés par l'espèce k	
δ_{kl}^*	Moment dipolaire réduit pour la paire d'espèces (k,l)	
ϵ_{kl}	Puit de potentiel de Lennard-Jones pour la paire d'espèces (k,l)	J
η	Rapport entre les tensions superficielles $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ et ρ_{Al}	
λ	Conductivité thermique du mélange	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
λ_p	Conductivité thermique de la goutte	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
μ_{kl}	Moment dipolaire pour la paire d'espèces (k,l)	C m
ν_{ki}	Coefficients stœchiométriques de l'espèce k dans la réaction i	
ν'_{ki}	Coefficients stœchiométriques des réactifs de la réaction i	
ν''_{ki}	Coefficients stœchiométriques des produits de la réaction i	
$\hat{\nu}_{ki}$	Coefficients stœchiométriques de l'espèce k de la réaction surfacique i	
$\hat{\nu}'_{ki}$	Coefficients stœchiométriques des réactifs de la réaction surfacique i	
$\hat{\nu}''_{ki}$	Coefficients stœchiométriques des produits de la réaction surfacique i	
ν_s	Somme des coefficients stœchiométriques des réactifs surfaciques	
ρ	Masse volumique du mélange gazeux	kg/m^3
ρ_{Al}	Masse volumique de l'aluminium	kg/m^3
$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Masse volumique de l'alumine	kg/m^3
σ	Fraction d'Al converti en résidu de combustion d'une particule	
σ_{Al}	Tension superficielle de l'aluminium	N/m

$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Tension superficielle de l'alumine	N/m
σ_k	Nombre de sites surfaciques occupés par une molécule de l'espèce k	
τ_b	Temps de combustion	s
χ_l	Rapport de thermodiffusion de l'espèce l	
$\dot{\omega}_k$	Taux de production molaire de l'espèce k	mol/m ³ /s

Lettres latines

A_k	Symbole chimique de l'espèce k	
A	Aire de la section sphérique	m ²
A_{alu}	Aire de la surface évaporante	m ²
A_{cap}	Aire de la calotte d'alumine	m ²
A_i	Coefficient pré-exponentiel de la réaction i	mol-m ³ -s-K
A_p	Aire de la particule	m ²
a_{kl}	Nombre d'atomes de type l dans l'espèce k	
c_{pk}	Capacité thermique massique à pression constante de l'espèce k	J/kg/K
\mathcal{D}_{kl}	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce k par rapport à l'espèce l	m ² /s
D_{alu}	Diamètre équivalent pour la surface réactive de la particule	m
D_{col}	Diamètre de collision	m
D_k	Coefficient de diffusion de l'espèce k dans le mélange	m ² /s
D_{kl}	Coefficient de diffusion multiespèces entre les espèces k et l	m ² /s
D_p	Diamètre de la particule	m
D_{res}	Diamètre du résidu de combustion d'une particule	m
E_{ai}	Energie d'activation de la réaction i	J/mol/K
h	Hauteur de la calotte	m
h_{cal}	Épaisseur de la calotte d'alumine	m
h_k^0	Enthalpie massique standard de l'espèce k	J/kg
h_k	Enthalpie massique de l'espèce k	J/kg
h_m	Enthalpie massique du mélange	J/kg
h_p	Enthalpie massique de la particule	J/kg
h_{th}	Coefficient de transfert thermique	J/m ² /K/s
I_g	Nombre de réactions en phase gazeuse	
I_s	Nombre de réactions en surface	
J_k	Flux de masse diffusif de l'espèce k	kg/m ² /s
K_g	Nombre d'espèces en phase gazeuse	
K_i	Constante d'équilibre de la réaction i	mol-m ³ -s
K_t	Nombre d'espèces total	

k_{0i}	Constante de vitesse directe basse pression de la réaction i	mol-m ³ -s
$k_{\infty i}$	Constante de vitesse directe haute pression de la réaction i	mol-m ³ -s
k_b	Constante de Boltzmann	kg m ² /s ² /K
k_{fi}	Constante de vitesse directe de la réaction i	mol-m ³ -s
k_{ri}	Constante de vitesse inverse de la réaction i	mol-m ³ -s
M	Débit massique	kg/s
$m_{Al(B)}$	Masse d'Al(B) dans la goutte	kg
m_{cap}	Masse de la calotte	kg
m_k	Masse de l'espèce k	kg
m_{kl}	Masse moléculaire réduite pour la paire d'espèces (k,l)	
m_p	Masse de la particule	kg
\dot{m}_k	Taux de production massique de l'espèce k	kg/m ³ /s
N_g	Nombre d'espèces en phase gazeuse	
N_s	Nombre d'espèces surfaciques	
P	Pression du gaz	Pa
P^0	Pression standard	Pa
P_{ri}	Pression réduite pour la réaction i	
P_{vs}	Pression de vapeur saturante	Pa
Q_p	Flux de chaleur absorbé par la goutte	J/s
q	Flux thermique surfacique	J/m ² /s
q_g^{cond}	Flux thermique surfacique par conduction	J/m ² /s
q_g^{ext}	Flux thermique surfacique imposé	J/m ² /s
q_g^{tdif}	Flux thermique surfacique par thermodiffusion	J/m ² /s
q_i	Taux d'avancement molaire de la réaction i	mol/m ³ /s
q_p	Flux thermique surfacique absorbé par la goutte	J/m ² /s
R_e	Position de la frontière extérieure	m
R_p	Rayon de la particule	m
R_u	Constante universelle des gaz parfaits	J/mol/K
s_k	Entropie massique de l'espèce k	J/kg/K
s_k^0	Entropie massique standard de l'espèce k	J/kg/K
s_m	Entropie massique du mélange	J/kg/K
\dot{s}_k	Flux de masse surfacique de l'espèce k	kg/m ² /s
t	Temps	s
T^0	Température standard	K
T_b	Température d'ébullition	K
T_{kl}^*	Température réduite pour la paire d'espèces (k,l)	K
T_p	Température de la particule	K
u	Vitesse de Stefan	m/s

v_k	Vitesse de diffusion de l'espèce k	m/s
W_k	Masse molaire de l'espèce k	kg/mol
\tilde{W}_l	Masse molaire de l'atome l	kg/mol
W	Masse molaire du mélange	kg/mol
X_k	Fraction molaire de l'espèce k	
Y_{Al}	Fraction massique de l'Al	
Y_{cap}	Fraction massique de la calotte	
Y_k	Fraction massique de l'espèce k	
Z_k	Fraction de sites de l'espèce k	

Nombres adimensionnés

Bi	Nombre de Biot
Pe	Nombre de Peclet
Re	Nombre de Reynolds

Variables liées aux schémas numériques

\mathbb{A}	Matrice
CFL	Nombre de Courant
ϵ	Précision imposée
ϕ	Coefficients du schéma numérique
F	Facteur d'amortissement
\mathbb{I}	Matrice Identité
\mathbb{J}	Matrice jacobienne
j	Numéro de cellules
n	Numéro d'itération temporelle
N_r	Nombre de cellule
\mathbf{r}, \mathbf{R}	Vecteur résidu
θ	Paramètre du schéma d'intégration
\mathbf{u}, \mathbf{U}	Vecteur des inconnues
∇	Opérateur divergence

Introduction

L'un des principaux enjeux du domaine aérospatial est d'augmenter l'impulsion spécifique des moteurs-fusées afin d'améliorer les performances du système propulsé. Pour la phase de décollage des lanceurs spatiaux, les moteurs à propergol solide sont couramment utilisés car ils permettent d'obtenir des poussées importantes pour un coût moins élevé qu'avec la propulsion liquide. Pour ce type d'application, on utilise en particulier des propergols solides composites contenant des particules d'aluminium. L'ajout de l'aluminium permet en effet d'augmenter les performances propulsives en dégageant une chaleur plus importante lors de la combustion. Toutefois, la combustion des particules d'aluminium elle-même peut produire des effets négatifs comme l'instabilité thermoacoustique. Par ailleurs, elle engendre des résidus de combustion en phase condensée qui sont l'un des facteurs de perte de poussée. Bien que nécessaires, les études expérimentales ne peuvent suffire pour l'étude de ces phénomènes car les conditions réelles de combustion dans un moteur-fusée sont difficilement reproductibles en laboratoire, et l'analyse en temps réel dans ces conditions est actuellement impossible. Le développement de modèles détaillés de la combustion de gouttes d'aluminium et leur application en simulation numérique sont des moyens indispensables pour une compréhension approfondie des phénomènes physiques mis en jeu et pour l'amélioration des moteurs-fusées.

Le premier modèle analytique pour la combustion des particules d'Al a été développé par Brzustowski et Glassman, en suggérant que l'Al brûle en phase gazeuse suivant la théorie de la flamme de diffusion, comme pour les gouttes d'hydrocarbure [Brzustowski and Glassman, 1964]. Law a par la suite développé un modèle analytique de combustion en phase gazeuse de gouttes métalliques isolées [Law, 1973]. Ce modèle tient compte des phénomènes de condensation d'oxydes gazeux sur la surface de la particule et de la convection des oxydes condensés. Cette étude a permis de montrer que trois régimes de combustion étaient possibles en fonction de la direction du déplacement des oxydes condensés formés au front de flamme. Des solutions analytiques sont obtenues pour la combustion de particules d'Al et de Be dans l'O₂. Cette étude a permis de montrer que les particules de Be brûlent plus lentement que les particules d'Al suite à une accumulation plus forte des oxydes à la surface. Les résultats obtenus avec ce modèle ont été confrontés à des résultats expérimentaux et montré un accord raisonnable. Cependant, ce modèle est spécifique à l'oxydation dans l'O₂ et ne permet pas de prendre en compte les différents composants des gaz de propergol. De plus, le développement de ce modèle analytique est sujet à de nombreuses hypothèses qui ne peuvent pas être vérifiées en ambiance propergol.

Le modèle de Law a été ensuite amélioré par Turns et al. [Turns et al., 1987]. Ces auteurs

ont mis en place une étude expérimentale de la combustion de particules d'Al et des agglomérats aluminium/carbone par cinématographie, et montré que la présence de la vapeur d'eau modifiait le processus de combustion. Un modèle analytique, incluant l'effet de rayonnement, a permis d'établir que le transport des espèces gazeuses depuis le front de flamme et la condensation à la surface n'étaient pas les seuls mécanismes responsables de l'accumulation des oxydes à la surface. La présence du carbone modifie l'agglomération des particules d'Al et entraîne la formation de carbide d'aluminium AlC. En fonction de la température et de la quantité d'oxygène présent dans l'environnement, AlC en phase gazeuse peut être formée en quantité conséquente sans combustion. Toutefois, les résultats obtenus avec cette étude ne sont valables que pour un milieu spécifique, ne contenant que du carbone et de l'oxygène, ce qui reste éloigné de l'ambiance propergol. En particulier, le seul oxydant utilisé dans cette étude est O_2 , qui n'est présent qu'au voisinage des grains de PA lors de la combustion du propergol.

L'effet d'autres oxydants a été analysé par la suite [Brooks and Beckstead, 1995]. Le modèle de [Law, 1973] a été étendu pour prendre en compte les effets de CO_2 , H_2O , les produits de combustion obtenus avec ces oxydants, l'accumulation des oxydes d'Al à la surface de la particule et la convection du milieu oxydant. Les propriétés de transport et thermodynamiques sont calculées en fonction de la température. L'hypothèse d'un nombre de Lewis unitaire est utilisée afin de définir les coefficients de diffusion des espèces par rapport au mélange. Il est montré que les particules d'Al brûlent plus rapidement dans l' O_2 que dans l' H_2O . Les temps de combustion les plus importants sont obtenus dans le CO_2 . Toutefois, certains composants importants de l'ambiance propergol comme l'acide chlorhydrique, le chlore et l'azote ne sont toujours pas inclus dans les modèles. La formation de la calotte d'alumine n'est également pas détaillée.

En parallèle du développement des modèles analytiques, des simulations numériques ont été réalisées. Orlandi présente un mécanisme réduit pour réaliser des simulations d'une goutte en combustion en ambiance propergol [Orlandi, 2002]. Il a utilisé le code de flamme à contre-courant pour valider le choix de coefficients de transport qui restent globaux. Le traitement de la vaporisation de la goutte repose sur le bilan énergétique à l'interface entre l'aluminium liquide et les gaz environnants. Ces travaux ne prennent pas en compte la formation d'une calotte d'alumine liée aux réactions de surface, alors que sa présence modifie la structure de la flamme et peut être à l'origine des pertes de poussée diphasiques observées dans les moteurs-fusées. Le mécanisme en phase gazeuse est réduite et une chimie simplifiée est utilisée pour la cinétique de surface.

Beckstead et al. présentent un modèle de combustion d'une goutte d'aluminium contenant 15 réactions en phase gazeuse et 2 réactions surfaciques [Beckstead et al., 2005]. Ce modèle tient compte de deux différences majeures observées pour la combustion de l'aluminium par rapport aux hydrocarbures : la condensation des oxydes et la déposition des oxydes condensés sur la surface de la goutte. Un modèle de calotte d'alumine sous forme de lobe sphérique est introduit. Il a montré que la température de flamme atteignait 2700 K dans le CO_2 alors qu'elle était de 4000 K pour O_2 et H_2O . L'exposant de la loi D^n varie de 1,9 pour les plus grandes particules à 1,2 pour les plus petites. La température de flamme augmente de près de 400 K lorsque la pression augmente de 5 atm à 60 atm. Des simulations en ambiance proche de celle du propergol ont pu

être réalisées à l'aide de ce modèle. Toutefois, HCl et N₂ sont considérés comme diluants inertes car ces espèces ne sont pas présentes dans le mécanisme réactionnel et CO est pris en compte seulement comme produit des réactions avec CO₂. Les réactions en phase gazeuse utilisées dans cette étude sont globales et irréversibles : elles ne permettent pas de caractériser finement les processus chimiques de combustion et nécessitent éventuellement un paramétrage spécifique à chaque condition particulière. Beckstead et al. ne tiennent également pas compte de la cinétique hétérogène en surface.

Washburn et al. [Washburn et al., 2008][Washburn et al., 2010] ont amélioré le modèle utilisé de Beckstead et al. [Beckstead et al., 2005] en y intégrant le mécanisme réactionnel de Swihart et Catoire [Swihart and Catoire, 2000] contenant 89 réactions réversibles. Le chlore peut à présent réagir avec les autres composants du mélange gazeux pour former d'autres espèces. Ce nouveau modèle a été utilisé pour étudier l'effet de la concentration en oxydant (H₂O, O₂, CO₂), de la température initiale du mélange et de la pression sur la combustion d'une goutte d'aluminium de quelques micromètres de diamètre. L'augmentation de la concentration d'oxydant ou de la température initiale du mélange permet de diminuer le temps de combustion des particules d'Al. La température de flamme augmente avec la pression, la température initiale et la concentration en oxydant. Toutefois, l'effet de la pression observé numériquement n'a pas montré d'accord satisfaisant avec des données expérimentales. De plus, bien que le mécanisme en phase gazeuse soit beaucoup plus détaillé grâce à ce modèle, l'évaporation de l'Al à la surface est contrôlée par la condition d'équilibre entre les deux phases. La déposition des oxydes à la surface de la particule n'est donc pas prise en compte. Malgré la présence des espèces chlorées dans le mécanisme détaillé, leur effet n'a pas été étudié.

Glorian et al. ont établi un mécanisme réactionnel pour la surface d'une goutte d'Al en utilisant l'approche *ab initio* [Glorian et al., 2016][Glorian, 2014][Glorian et al., 2014]. Les données thermodynamiques des espèces surfaciques, dépendant de la température, ont été obtenues en utilisant cette approche. Le mécanisme présente des réactions d'adsorption/désorption, de dissociation et d'échange pour des espèces en phases surfacique, gazeuse et cœur de matériau. Des simulations 2D de la combustion de particules d'aluminium dans les gaz O₂/Ar, CO, CO₂ et H₂O ont ensuite été menées en utilisant ce mécanisme pour la surface et le mécanisme de Swihart et Catoire [Swihart and Catoire, 2000] pour la phase gazeuse. La structure de flamme obtenue en O₂/Ar est en accord avec des données expérimentales. L'importance des réactions de surface est observée à faible diamètre de goutte. L'ajout des réactions de surface permet de poursuivre la combustion pour des diamètres de particules et des pressions plus faibles. Une transition entre le régime de diffusion et le régime contrôlé par la cinétique est observé lorsque le diamètre diminue de 400 à 5 μm. En particulier, une combustion sans flamme en phase gazeuse est obtenue dans CO ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La formation des résidus d'alumine peut être modélisée par ces réactions de surface. Toutefois, aucun résultat en ambiance propergol n'a été présenté, les réactions surfaciques liées à l'azote et au chlore n'ont donc jamais été validées.

En résumé, des lois de combustion globales basées sur des études expérimentales ou sur un modèle physique ont été proposées permettant de décrire l'évolution de la taille des gouttes au cours du temps. En parallèle, plusieurs modèles de combustion unidimensionnelles et bidimensionnelles d'une goutte micrométrique isolée d'aluminium ont également été développés et utilisés pour simuler la combustion en configuration bidimensionnelle axisymétrique. Toutefois, les lois de combustion développées à ce jour ne permettent pas de prendre en compte l'influence des principaux composants présents dans le propergol et les modèles de combustion de particules d'aluminium présentés précédemment utilisent des hypothèses fortes non vérifiées pour les moteurs-fusées et ne permettent pas de déterminer la taille des résidus de combustion responsables aux pertes diphasiques observées dans les moteurs-fusées.

Afin de comprendre les mécanismes de formations de résidus de combustion de l'aluminium et de trouver des solutions pour limiter les pertes diphasiques d'impulsion spécifique observées dans les moteurs-fusées à propergol solide, il est nécessaire de pouvoir modéliser en détail la combustion de gouttes d'aluminium isolées dans l'ambiance propulseur. La combustion d'aluminium met en jeu différents processus à la surface de la goutte (évaporation, échange thermique et réactions chimiques) et dans les gaz environnants (transport par diffusion et convection, réactions chimiques, condensation). En fonction de la taille de la goutte et de la composition des gaz environnants, le mode de combustion peut varier entre les régimes diffusif et surfacique qui influencent fortement le temps de combustion et la taille finale des résidus. La description de ces phénomènes importants nécessite donc une approche multi-physique complexe. Les effets de coalescence pouvant se produire lors de la combustion de la phase dispersée sont toujours à l'heure actuelle sujet à des recherches approfondies. Les processus liés à ces phénomènes sont très complexes à caractériser, et nécessitent une forte compréhension de la combustion des gouttes d'aluminium. Avant de pouvoir effectuer ce travail, il est nécessaire de caractériser le plus finement possible la combustion d'une goutte isolée sans les interactions possibles avec d'autres gouttes. Les travaux de cette thèse adoptent cette hypothèse afin d'établir un modèle le plus représentatif et le mieux validé possible. Ainsi, les principaux objectifs de ces travaux sont multiples :

- mettre en oeuvre les derniers modèles thermo-physico-chimiques détaillés pour réaliser une étude, selon une approche géométriquement simple, afin de prendre en compte la physique la plus complète des phénomènes ;
- étudier en détail la combustion de gouttes d'aluminium de tailles représentatives dans différentes conditions y compris une ambiance de propulseur ;
- adapter le code CEDRE de l'ONERA et réaliser une étude numérique suivant une approche 2D de la combustion de gouttes d'aluminium dans un écoulement de gaz de propergol afin de prendre en compte l'effet d'une calotte d'alumine et de la convection ;
- valider et améliorer si nécessaire les modèles de combustion d'aluminium dans CEDRE puis réaliser une étude numérique de l'écoulement dans un moteur à propergol solide afin de proposer des solutions pour réduire les pertes de poussée diphasiques.

Pour réaliser ces objectifs, la première étape a été de développer une approche multiphysique à symétrie sphérique pour simuler la combustion d'une goutte isolée d'Al. La modélisation développée tient compte de nombreux phénomènes physico-chimiques pour une géométrie de la goutte simplifiée en approches quasi-stationnaire et instationnaire. Trois modèles de calotte présents dans la littérature sont analysés en tenant compte de la température et de la fraction massique de la calotte : le modèle de calotte sphérique, le modèle de King [King, 2009] et le modèle de Kuentzmann [Kuentzmann, 1973] prenant en compte les tensions de surface. À partir de cette analyse, un modèle réduit de calotte est utilisé pour l'approche unidimensionnelle.

Ce modèle détaillé a ensuite été utilisée pour étudier les mécanismes réactionnels en phase gazeuse et en surface. Des simulations pour différentes compositions du gaz, de plus en plus complexes, contenant les composants du gaz de propergol pour lesquels des données expérimentales existent, ont été réalisées afin de sélectionner le mécanisme réactionnel utilisé par la suite. En commençant par l'étude de la combustion dans un mélange O_2/Ar pour lequel de nombreuses études existent, l'influence des composants hydrogénés, carbonés, azotés et chlorés sur la combustion a été étudiée par la suite afin de d'améliorer les mécanismes réactionnels. Enfin, la combustion de gouttes d'aluminium en ambiance propergol typique d'Ariane 5 a été simulée.

Le modèle de la goutte avec une calotte est utilisé afin de réaliser des simulations bidimensionnelles axisymétriques stationnaires avec CEDRE. La mise en place d'une stratégie de couplage entre ces simulations détaillées en approche stationnaire et la modélisation d'un écoulement diphasique utilisant une loi de combustion globale est réalisée. On a étudié l'influence de la formation de la calotte en position avant et arrière pour la particule primaire et pour l'agglomérat à deux pressions ainsi que la phase de chauffage et d'établissement de la combustion. Une nouvelle loi de combustion dépendant du point de fonctionnement moteur est déduite des résultats bidimensionnels axisymétriques.

Cette thèse a été cofinancée par l'ONERA et la DGA, dirigée par Vincent Giovangigli et encadrée par Dmitry Davidenko.

Chapitre 1

Approche unidimensionnelle de simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium

1.1 Modèle d'évolution d'une goutte sphérique

L'objectif de ce chapitre est de présenter le modèle de combustion d'une goutte dans un écoulement réactif et son implémentation dans un code de calcul. La modélisation de la combustion des gouttes d'Al dans les propulseurs solides relève de plusieurs disciplines incluant la thermodynamique, l'aérodynamique, la chimie et le transport. La modélisation qui a été développée et qui est présentée dans ce chapitre tient compte de nombreux phénomènes physico-chimiques y compris la cinétique de surface hétérogène pour une géométrie de la goutte simplifiée. La goutte et l'écoulement autour d'elle vérifient la symétrie sphérique. Les aspects dus au transfert de chaleur radiatif ne sont pas modélisés car supposés négligeables en première approximation [Sirignano, 1999]. Enfin, les fumées d'alumine produites lors de la combustion sont assimilées à un gaz.

Plusieurs codes de calcul existent pour simuler la combustion de gouttes dans un écoulement réactif (CEDRE, Fluent, OpenFOAM). Toutefois, ces codes de calcul ne permettent que d'effectuer des simulations en configuration 2D ou 3D, pour lesquelles la mise en œuvre des modèles spécifiques à la goutte d'aluminium est laborieuse en phase de recherche d'une approche appropriée, et sont peu commodes à modifier, c'est pourquoi l'approche présentée dans ce chapitre a été développée. Elle offre comme avantage la possibilité d'intégrer et d'adapter facilement différents modèles.

1.1.1 Équations pour la phase gazeuse

1.1.1.1 Équations de conservation

Le diamètre D_p des gouttes étudiées varient de plusieurs centaines de micromètres à quelques nanomètres. Les vitesses u rencontrées dans les moteurs-fusées sont de l'ordre de quelques mètres par seconde. La viscosité cinématique ν des mélanges étudiés peut varier de 10^{-5} m²/s pour

l'air à pression atmosphérique à 10^{-1} m²/s pour l'ambiance propergol à 5 MPa. Ces données préliminaires montrent que le nombre de Reynolds Re défini par $Re = \frac{Du}{\nu}$ reste très inférieure à 2000, correspondant à la transition entre les régimes d'écoulement laminaire et turbulent. Par conséquent, les écoulements étudiés au cours de cette thèse restent laminaires pendant la durée de vie des gouttes d'aluminium. En supposant une symétrie sphérique par rapport au centre de la goutte, les équations différentielles décrivant l'écoulement instationnaire autour de la goutte selon la coordonnée radiale r sont les suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Ah)}{\partial t} + \nabla(Mh) + \nabla(Aq) = 0, & (E_h) \\ \frac{\partial(\rho AY_k)}{\partial t} + \nabla(MY_k) + \nabla(AJ_k) = A\dot{m}_k, & (E_k) \\ \frac{\partial(\rho A)}{\partial t} + \nabla M = 0. & (E_m) \end{cases} \quad (1.1.1)$$

où ∇ représente l'opérateur divergence, t le temps et $A = 4\pi r^2$ est l'aire de la section sphérique et k l'indice des espèces variant de 1 à K_g , donc (E_k) représente K_g équations. Les trois équations contiennent un terme temporel et un terme convectif. De plus, l'équation d'énergie (E_h) et l'équation de transport de masse de l'espèce k (E_k) ont un terme diffusif. (E_k) contient également une source chimique. Les grandeurs relatives au mélange gazeux sont $M = \rho Au$ le débit massique, h l'enthalpie massique, ρ la masse volumique et q le flux thermique. Dans l'équation de transport pour une espèce chimique k , Y_k est la fraction massique, J_k est le flux de masse diffusif, \dot{m}_k le taux de production massique. L'équation de continuité (E_m) est la somme des équations de transport de masse pour toutes les espèces. L'équation de quantité de mouvement n'apparaît pas dans la liste des équations différentielles décrivant l'écoulement car la combustion est supposée isobare.

1.1.1.2 Thermodynamique du mélange gazeux

Pour chaque espèce chimique, on dispose de données thermodynamiques standards définissant sa composition atomique, sa capacité thermique massique à pression constante c_{pk} en fonction de la température selon deux polynômes de degré 4, son enthalpie massique standard h_k^0 et son entropie massique standard s_k^0 , à $P^0 = 101325$ Pa et $T^0 = 298,15$ K.

La masse molaire W_k de l'espèce k est donnée par :

$$W_k = \sum_{l=1}^{N_a} \tilde{W}_l a_{kl}, \quad (1.1.2)$$

où a_{kl} désigne le nombre d'atomes de l'élément l dans l'espèce k , N_a est le nombre d'éléments et \tilde{W}_l désigne la masse de l'atome l .

L'enthalpie massique h_k de l'espèce k en fonction de la température est déterminée par :

$$h_k(T) = h_k^0 + \int_{T^0}^T c_{pk}(T') dT'. \quad (1.1.3)$$

L'entropie massique s_k de l'espèce k en fonction de la température et de la pression est définie par :

$$s_k(T, P) = s_k^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{pk}(T')}{T'} dT' - \frac{R_u}{W_k} \ln \frac{P}{P^0}, \quad (1.1.4)$$

où R_u est la constante universelle des gaz parfaits, P la pression dans le mélange, s_k^0 l'entropie massique standard. La masse volumique du gaz ρ est déterminée selon l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{PW}{R_u T}. \quad (1.1.5)$$

La masse molaire du mélange W est définie par :

$$W = \left(\sum_{k=1}^{K_g} \frac{Y_k}{W_k} \right)^{-1}, \quad (1.1.6)$$

où K_g est le nombre d'espèces gazeuses.

L'enthalpie et l'entropie massiques du mélange gazeux sont données par :

$$h_m = \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k, \quad s_m = \sum_{k=1}^{K_g} \left(Y_k s_k - \frac{R_u}{W_k} \ln X_k \right). \quad (1.1.7)$$

où $X_k = Y_k \frac{W}{W_k}$ est la fraction molaire de l'espèce k .

1.1.1.3 Cinétique chimique

La cinétique chimique en phase gazeuse fait intervenir un mécanisme réactionnel contenant I_g réactions qui peut s'écrire :



où \mathcal{A}_k désigne le symbole chimique de l'espèce k et ν'_{ki} et ν''_{ki} sont les coefficients stoechiométriques de l'espèce k pour la réaction i dans les sens direct et inverse. Les coefficients stoechiométriques vérifient les lois de conservation des atomes de chaque type l :

$$\sum_{k=1}^{K_g} \nu'_{ki} a_{kl} = \sum_{k=1}^{K_g} \nu''_{ki} a_{kl}. \quad (1.1.9)$$

On en déduit notamment la conservation de la masse dans les réactions chimiques à partir des équations (1.1.2) et (1.1.9) :

$$\sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ki} W_k = 0, \quad (1.1.10)$$

où ν_{ki} est :

$$\nu_{ki} = \nu''_{ki} - \nu'_{ki}. \quad (1.1.11)$$

Le taux de production molaire d'une espèce $\dot{\omega}_k$ est donné par :

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{I_g} \nu_{ki} q_i, \quad (1.1.12)$$

En combinant les relations 1.1.10 et 1.1.12, il vient pour toutes les réactions i :

$$\sum_{k=1}^{K_g} \dot{\omega}_k \nu_{ki} = 0. \quad (1.1.13)$$

Le taux d'avancement molaire q_i de la réaction i est défini par :

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^{K_g} [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^{K_g} [X_k]^{\nu''_{ki}}, \quad (1.1.14)$$

où la concentration d'une espèce chimique k en phase gazeuse s'exprime par :

$$[X_k] = \frac{\rho Y_k}{W_k}. \quad (1.1.15)$$

La constante de vitesse directe de la réaction i est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R_u T}\right), \quad (1.1.16)$$

où A_i est le coefficient pré-exponentiel, β_i l'exposant de température et E_{ai} l'énergie d'activation. La constante de vitesse inverse est ensuite obtenue à l'aide de la constante d'équilibre K_i :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_i}, \quad (1.1.17)$$

où

$$K_i = K_{Pi} \left(\frac{P^0}{R_u T}\right)^{\sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ki}}, \quad (1.1.18)$$

avec

$$K_{Pi} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R_u} - \frac{\Delta H_i}{R_u T}\right), \quad (1.1.19)$$

et ΔS_i et ΔH_i représentent les différences d'entropie et d'enthalpie molaires à pression standard entre les réactifs et les produits :

$$\Delta S_i = \sum_{k=1}^{K_g} W_k \nu_{ki} s_k(T, P^0), \quad (1.1.20)$$

$$\Delta H_i = \sum_{k=1}^{K_g} W_k \nu_{ki} h_k(T, P^0). \quad (1.1.21)$$

Pour certaines réactions, un troisième corps $[M]$ est requis pour que la réaction s'active, ce qui est souvent le cas pour des réactions de dissociations et de recombinaisons, comme par exemple :



Si un troisième corps est nécessaire, la concentration du troisième corps doit apparaître dans l'expression du taux d'avancement molaire q_i de la réaction i :

$$q_i = [M] \left(k_{fi} \prod_{k=1}^{K_g} [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^{K_g} [X_k]^{\nu''_{ki}} \right), \quad \text{avec} \quad [M] = \left(\sum_{k=1}^{K_g} \alpha_{ki} [X_k] \right) \quad (1.1.23)$$

où α_{ki} est l'efficacité de l'espèce k comme troisième corps dans la réaction i .

Pour certaines réactions, on introduit pour la constante de vitesse une dépendance de la pression en plus de la température. Dans le mécanisme présenté dans la section 2.1.1, nous pouvons citer par exemple la réaction de dissociation d' AlH_2 faisant apparaître un troisième corps entre parenthèses :



La constante de vitesse k_{fi} de cette réaction est alors définie aux limites basse pression k_{0i} et haute pression $k_{\infty i}$ données par :

$$\begin{aligned} k_{0i} &= A_{0i} T^{\beta_{0i}} \exp\left(\frac{-E_{0i}}{R_u T}\right), \\ k_{\infty i} &= A_{\infty i} T^{\beta_{\infty i}} \exp\left(\frac{-E_{\infty i}}{R_u T}\right). \end{aligned} \quad (1.1.25)$$

La constante de vitesse à toute pression est alors :

$$k_{fi} = k_{\infty i} \left(\frac{P_{ri}}{1 + P_{ri}} \right) F_i, \quad (1.1.26)$$

où la pression réduite P_{ri} est donnée par :

$$P_{ri} = \frac{k_{0i}[M]}{k_{\infty i}}, \quad (1.1.27)$$

Le coefficient F_i dépend du formalisme utilisé. Dans le formalisme de Lindemann, $F_i = 1$ et selon le formalisme de Troe [Gilbert et al., 1983], F_i est donné par :

$$\log F_i = \left(1 + \left(\frac{\log P_{ri} + c}{n - d(\log P_{ri} + c)} \right)^2 \right)^{-1} \log F_{cent,i}, \quad (1.1.28)$$

où c , n et d sont trois coefficients donnés par :

$$\begin{aligned} c &= -0,4 - 0,67 \log F_{cent,i}, \\ n &= 0,75 - 1,27 \log F_{cent,i}, \\ d &= 0,14, \end{aligned} \quad (1.1.29)$$

et $F_{cent,i}$ est le paramètre de centrage :

$$F_{cent,i} = (1 - \alpha_i) \exp(-T/T^{***}) + \alpha_i \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T). \quad (1.1.30)$$

Les quatre paramètres α , T^{***} , T^* et T^{**} doivent alors être spécifiés pour utiliser le formalisme de Troe.

1.1.1.4 Transport moléculaire

Les termes de transport moléculaire sont issus de la théorie de la cinétique des gaz. Le flux de masse diffusif d'une espèce est donné par :

$$J_k = \rho Y_k v_k, \quad (1.1.31)$$

où v_k est la vitesse de diffusion de l'espèce k . Cette vitesse est exprimée en fonction des gradients de composition chimique et de température (effet Soret) :

$$v_k = - \sum_{l=1}^{K_g} D_{kl} (\nabla X_l + \chi_l \nabla \ln T), \quad (1.1.32)$$

où D_{kl} , X_l et χ_l désignent respectivement le coefficient de diffusion multiespèces entre les espèces k et l , la fraction molaire de l'espèce l et le rapport de thermodiffusion de l'espèce l . Les coefficients de diffusion multiespèces sont tels que :

$$D_{kl} = D_{lk}, \quad \sum_{l=1}^{K_g} D_{kl} Y_l = 0. \quad (1.1.33)$$

On obtient alors

$$\sum_{k=1}^{K_g} Y_k v_k = 0. \quad (1.1.34)$$

Le flux thermique q de l'équation (E_h) du système (1.1.1) est la somme des termes de diffusion, de conduction (Fourier) et de thermodiffusion (Dufour) :

$$q = \sum_{k=1}^{K_g} J_k h_k - \lambda \nabla T + P \sum_{k=1}^{K_g} \chi_k v_k, \quad (1.1.35)$$

où λ est la conductivité thermique du mélange. Les coefficients de transport des espèces pures et de mélange sont obtenus à partir du formalisme standard de la cinétique moléculaire. Les coefficients de transport D_{kl} , χ_k et λ sont déterminées numériquement à l'aide de la bibliothèque EGLib [Ern and Giovangigli, 1994][Ern and Giovangigli, 1995a] en fonction de l'état du gaz (P, T, Y_k) et des paramètres de transport des espèces pures [Glorian et al., 2016].

Un modèle de transport simplifié peut également être utilisé. Pour ce modèle, les effets Soret et Dufour sont négligés et la vitesse de diffusion est calculée à partir des coefficients de diffusion par rapport au mélange. La vitesse de diffusion, qui vérifie la condition (1.1.34) est évalué sous la forme :

$$v_k = v'_k - \sum_{l=1}^{K_g} Y_l v'_l, \quad (1.1.36)$$

où v'_k est la vitesse de diffusion de Hirschfelder-Curtiss :

$$v'_k = -D_k \nabla X_k, \quad (1.1.37)$$

et $\sum_l Y_l v'_l$ est le terme correctif. Le coefficient de diffusion de l'espèce k dans le mélange est :

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{l \neq k} \frac{X_l}{\mathcal{D}_{kl}}}, \quad (1.1.38)$$

où \mathcal{D}_{kl} est le coefficient de diffusion binaire de l'espèce k par rapport à l'espèce l , dont l'expression est détaillée dans le paragraphe suivant. Pour le modèle de transport simplifié, le flux thermique q ne contient que les termes de diffusion et de conduction :

$$q = \sum_{k=1}^{K_g} J_k h_k - \lambda \nabla T. \quad (1.1.39)$$

Les modèles de transport détaillés et simplifiés sont utilisés au cours de l'étude.

1.1.1.4.1 Coefficient de diffusion binaire

Le coefficient de diffusion binaire \mathcal{D}_{kl} de l'espèce k par rapport à l'espèce j est défini selon la théorie cinétique moléculaire [Hirschfelder et al., 1954] :

$$\mathcal{D}_{kl} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_b^3 T^3 / m_{kl}}}{P \pi \sigma_{kl}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{kl}^*, \delta_{kl}^*)}, \quad (1.1.40)$$

où k_b est la constante de Boltzmann. La masse moléculaire réduite m_{kl} pour la paire d'espèces (k,l) est donnée par :

$$m_{kl} = \frac{W_k W_l}{W_k + W_l}. \quad (1.1.41)$$

La variable $\Omega^{(1,1)*}$ représente l'intégrale de collision réduite basée sur les potentiels de Stockmayer, dépendant de la température réduite T_{kl}^* et du moment dipolaire réduit δ_{kl}^* définis par :

$$T_{kl}^* = \frac{k_b T}{\epsilon_{kl}}, \quad \delta_{kl}^* = \frac{1}{2} \mu_{kl}^{*2} = \frac{1}{2} \frac{\mu_{kl}^2}{\epsilon_{kl} \sigma_{kl}^2}, \quad (1.1.42)$$

où ϵ_{kl} , μ_{kl} et σ_{kl} sont respectivement le puit du potentiel de Lennard-Jones, le moment dipolaire et le diamètre de collision pour la paire d'espèces (k,l) . Si les deux espèces sont polaires ou non-polaires, les expressions suivantes s'appliquent :

$$\epsilon_{kl} = \sqrt{\epsilon_k \epsilon_l}, \quad \mu_{kl}^2 = \sqrt{\mu_k \mu_l}, \quad \sigma_{kl} = \frac{1}{2} (\sigma_k + \sigma_l). \quad (1.1.43)$$

Dans le cas où une molécule polaire désignée par l'indice p interagit avec une molécule non polaire désignée par l'indice n , on a :

$$\epsilon_{np} = \xi^2 \sqrt{\epsilon_n \epsilon_p}, \quad \mu_{np}^2 = 0, \quad \sigma_{np} = \frac{1}{2} (\sigma_n + \sigma_p) \xi^{-\frac{1}{6}}, \quad (1.1.44)$$

où ξ est un coefficient introduit pour tenir compte de la polarisabilité de l'espèce n :

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} \alpha_n^* \mu_p^* \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}}, \quad (1.1.45)$$

où α_n^* est la polarisabilité réduite de la molécule non polaire et μ_p^* le moment dipolaire réduit pour la molécule polaire :

$$\alpha_n^* = \frac{\alpha_n}{\sigma_n^3}, \quad \mu_p^* = \frac{\mu_p}{\sqrt{\epsilon_p \sigma_p^3}}. \quad (1.1.46)$$

Pour résumer, le coefficient de diffusion binaire \mathcal{D}_{kl} dépend des paramètres du potentiel de Lennard-Jones ϵ et σ , des espèces k et l , de leur moment dipolaire μ et de la polarisabilité α^* si l'une des deux est non polaire. L'intégrale de collision $\Omega^{(1,1)*}$ est déterminée en interpolant les données tabulées de Monchick et Mason [Monchick and Mason, 1961].

1.1.1.4.2 Coefficients de transport en approche multiespèces

Pour obtenir les coefficients de transports multiespèces, nous utilisons la bibliothèque EGlub. Ces coefficients de transport dépendent de fonctions solutions des équations linéarisées de Boltzmann [Waldmann and Triibenbacher, 1962][McCourt et al., 1991][Ferziger and Kaper, 1972]. Parmi les routines présentes dans cette bibliothèque, cinq sont utilisées pour un traitement vectoriel d'une multitude d'états du gaz pour un domaine de calcul.

La première est EGMPAR. Cette routine permet d'initialiser les paramètres moléculaires nécessaires pour évaluer les systèmes de transport linéaires. Cette routine doit être appelée à chaque modification de l'état de mélange gazeux. Elle admet comme arguments d'entrée le nombre d'états à traiter, la température, les fractions massiques, les fractions molaires et les

capacités calorifiques des espèces pour chaque état.

Nous utilisons ensuite deux routines pour l'évaluation de la conductivité thermique : EGML3 et EGMLCT1. La première permet d'évaluer la conductivité thermique, en négligeant la thermodiffusion, à partir de la température et des fractions massiques des espèces pour chaque état du gaz en résolvant les équations de Boltzmann linéarisées [Ern and Giovangigli, 1995b]. La matrice associée au système de transport est évaluée en supposant que les intégrales de collision dépendent de la température. La conductivité thermique du mélange dans les cellules est alors approchée en utilisant la méthode du gradient conjugué. La seconde routine tient compte de la thermodiffusion et calcule également les rapports de thermodiffusion des espèces. Une approximation précise de la conductivité thermique et des rapports de thermodiffusion des espèces est obtenue après trois pas de la méthode du gradient conjugué.

Si le modèle de transport simplifié est utilisé, la routine EGMVR1 permet d'évaluer le coefficient de diffusion par rapport au mélange. Si le modèle de transport détaillé est utilisé, les coefficients de transport multiespèces sont calculés à l'aide de EGMDR1. Pour ces deux routines, les énergies de translation et internes des molécules sont négligées.

1.1.2 Équations à l'interface goutte/gaz

1.1.2.1 Notions de la cinétique hétérogène

Le modèle de combustion de la goutte intègre la cinétique chimique hétérogène en surface. On considère trois phases : gazeuse, surfacique et cœur du matériau ou bulk. La phase bulk est constituée des espèces chimiques recouvertes par des espèces en surface (un atome adsorbé ou un atome d'Al(S)) et constitue le cœur de la goutte dont la surface est étudiée. L'intérieur de la goutte d'aluminium est donc constituée d'Al(B). Pour la notation, le symbole chimique des espèces adsorbées en surface est suivi par «(S)» et celui des espèces représentant le cœur du matériau par «(B)» provenant du terme anglais "bulk". Le nom des espèces gazeuses n'ont pas de caractère spécifique indiquant leur phase en relation avec la cinétique hétérogène. La cinétique hétérogène de surface peut globalement être décomposée en trois étapes :

- adsorption des espèces gazeuses réactives à la surface ;
- réactions mettant en jeu les espèces chimiques des trois phases à la surface ;
- désorption des produits de réactions.

L'adsorption est le phénomène de fixation d'une molécule de gaz à la surface de la goutte, sans pénétration à l'intérieur de celle-ci. À l'inverse, lors d'une désorption, la molécule quitte le site surfacique qu'elle occupe, à condition qu'elle détienne suffisamment d'énergie pour rompre la liaison entre elle et le site. Ces sites représentent les positions que peuvent occuper les espèces chimiques dont le nombre par unité de surface dépend de la structure cristalline de l'Al(B) comme matériau principal de la goutte. Bien qu'il s'agisse d'une goutte liquide, la physique d'adsorption des espèces à la surface est identique à celle des cristaux solides [Glorian, 2014]. En supposant une surface d'Al parfaite dans un état cristallin (1, 1, 1), Glorian et al. [Glorian, 2014][Glorian et al., 2016]

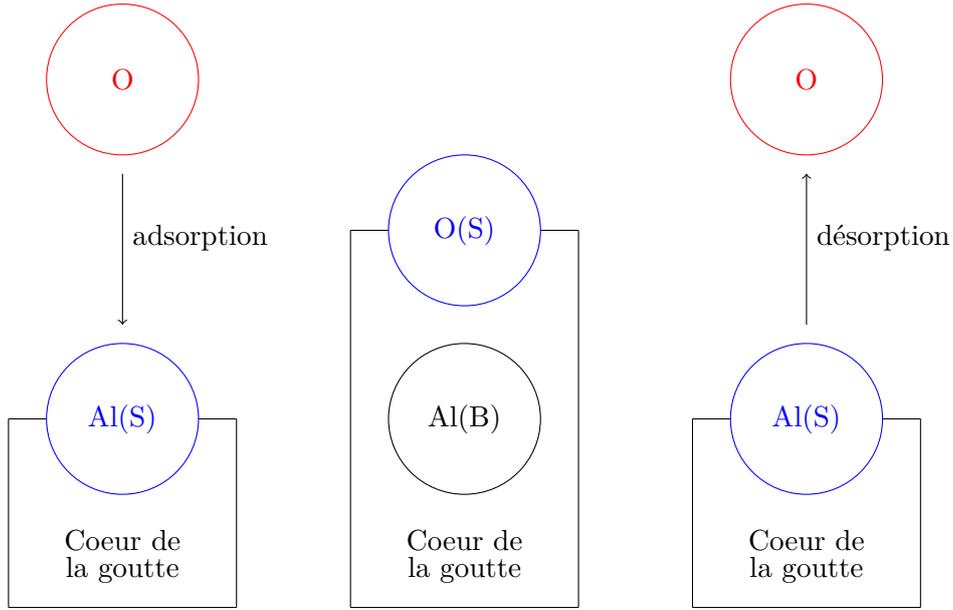
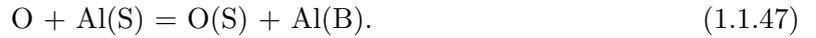


FIGURE 1.1 – Schématisation du mécanisme d'adsorption/désorption simple

donnent une densité de sites $\Gamma = 4,42 \times 10^{-9}$ mol/cm², valeur qui est reprise pour la modélisation présentée dans cette thèse.

Un exemple de réaction réversible d'adsorption simple est illustré sur la Figure 1.1 :



L'espèce gazeuse O est adsorbée sur un site avec Al(S) en surface, elle devient une espèce surfacique O(S) et Al(S) est converti en phase bulk Al(B). L'espèce surfacique O(S) est ensuite désorbée pour former l'espèce gazeuse O ce qui entraîne la réapparition de Al(S).

1.1.2.2 Équations à l'interface

À l'interface liquide-gaz, trois phases peuvent cohabiter : gazeuse, surfacique et bulk. Le nombre total d'espèces chimiques est K_t . Les espèces sont numérotées slon la règle suivante : de $k_g = 1$ à K_g pour la phase gazeuse ; de $k_s = K_g + 1$ à K_s pour la phase surfacique ; de $k_b = K_s + 1$ à $K_b = K_t$ pour la phase bulk. Les équations liées aux phases surfaciques et gazeuses à l'interface liquide-gaz sont détaillées dans cette section.

1.1.2.2.1 Espèces et thermique en phase surfacique

L'équation décrivant l'évolution d'une espèce en surface ($k \in [k_s, K_s]$) est la suivante :

$$\frac{d\gamma_k}{dt} = \dot{s}_k \sigma_k, \quad (1.1.48)$$

où σ_k est le nombre de sites occupés par une molécule de l'espèce k , \dot{s}_k est le taux de production surfacique de l'espèce k et γ_k la densité de sites occupés par l'espèce k . La fraction de site Z_k de l'espèce k peut également être introduite selon :

$$Z_k = \frac{\gamma_k}{\Gamma}. \quad (1.1.49)$$

Les fractions de site et les densités de sites vérifient les conditions :

$$\sum_{k=k_s}^{K_s} Z_k = 1, \quad \sum_{k=k_s}^{K_s} \gamma_k = \Gamma. \quad (1.1.50)$$

1.1.2.2.2 Espèces et thermique en phase gazeuse

L'équation pour le flux de masse d'une espèce gazeuse $k \in [k_g, K_g]$ à la surface de la goutte est :

$$\rho u Y_k + J_k = \rho Y_k (u + v_k) = \dot{s}_k, \quad (1.1.51)$$

où \dot{s}_k est le flux de masse surfacique de l'espèce k . La vitesse de convection u , aussi appelée vitesse de Stefan vérifie la relation :

$$u = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k, \quad (1.1.52)$$

car le modèle de diffusion assure la condition (1.1.34). Le bilan des flux thermiques à la surface de la goutte s'écrit sous la forme :

$$-\lambda \nabla T|_g + \rho \sum_k^{K_g} \chi_k v_k + \sum_k^{K_t} \dot{s}_k h_k + q_p = 0, \quad (1.1.53)$$

où $\lambda \nabla T|_g$ représente le flux thermique surfacique par conduction dans le gaz et q_p est le flux thermique surfacique par la goutte. Le terme de production peut s'exprimer en fonction de la phase des éléments à la surface :

$$\sum_{k=1}^{K_t} \dot{s}_k h_k = \sum_{k=k_s}^{K_t} \dot{s}_k h_k + \sum_{k=1}^{K_g} (\rho u Y_k + J_k) h_k. \quad (1.1.54)$$

Le terme de rayonnement a été négligé dans l'équation (1.1.53).

1.1.2.3 Cinétique chimique de surface

Le mécanisme réactionnel hétérogène, faisant le lien entre les espèces dans les différentes phases à l'interface, s'écrit sous la forme :

$$\sum_{k=1}^{K_t} \hat{\nu}'_{ki} \mathcal{A}_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{K_t} \hat{\nu}''_{ki} \mathcal{A}_k, \quad (1.1.55)$$

où $\hat{\nu}'_{ki}$ et $\hat{\nu}''_{ki}$ sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce k pour la réaction i dans les sens direct et inverse, et \mathcal{A}_k représente le symbole chimique de l'espèce k mais ici dans les différentes phases (gazeuse, surfacique et bulk). Ce mécanisme fait donc apparaître plus d'espèces que celui présenté pour la seule phase gazeuse. Le taux de production molaire de l'espèce k par les réactions surfaciques est donné par :

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{I_s} \hat{\nu}_{ki} q_i, \quad (1.1.56)$$

où I_s désigne le nombre de réactions surfaciques, $\hat{\nu}_{ki}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce k dans la réaction surfacique i et q_i le taux d'avancement molaire de la réaction i donné par :

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^{K_t} [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^{K_t} [X_k]^{\nu''_{ki}}. \quad (1.1.57)$$

La concentration molaire d'une espèce chimique surfacique $k \in [k_s, K_s]$ est définie par :

$$[X_k] = \frac{Z_k \Gamma}{\sigma_k} = \frac{\gamma_k}{\sigma_k}, \quad (1.1.58)$$

alors que la concentration de l'Al(B) est définie en termes d'activité qu'on prend toujours constante :

$$[X_{\text{Al(B)}}] = 1. \quad (1.1.59)$$

La constante de vitesse directe est donnée soit selon la loi d'Arrhenius (1.1.16), soit on utilise un coefficient de collage γ_i qui représente la probabilité qu'une réaction ait lieu au moment d'une collision entre une espèce gazeuse et une espèce surfacique. La constante de vitesse directe est alors donné par :

$$k_{fi} = \frac{\gamma_i}{(\Gamma)^{\nu_s}} \sqrt{\frac{R_u T}{2\pi W_{k,g}}}, \quad (1.1.60)$$

où Γ désigne la densité de sites, ν_s la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs surfaciques et $W_{k,g}$ la masse molaire de l'espèce gazeuse se trouvant parmi les réactifs. Le coefficient de collage est évalué avec l'expression :

$$\gamma_i = \min \left[1; A_i T^{\beta_i} \exp \left(-\frac{E_{ai}}{R_u T} \right) \right]. \quad (1.1.61)$$

où ; A_i , β_i et E_{ai} sont respectivement le coefficient pré-exponentiel, l'exposant de température et l'énergie d'activation de la réaction surfacique i . Lorsque γ_i est proche de 1, la correction de Motz et Wise [Motz and Wise, 1960] peut être appliquée, et k_{fi} devient :

$$k_{fi} = \frac{\gamma_i}{\left(1 - \frac{\gamma_i}{2}\right) (\Gamma)^{\nu_s}} \sqrt{\frac{R_u T}{2\pi W_{k,g}}}. \quad (1.1.62)$$

Comme pour la phase gazeuse, la constante de vitesse inverse est ensuite obtenue à l'aide de la constante d'équilibre K_i :

$$K_i = K_{Pi} \left(\frac{P^0}{R_u T} \right)^{\sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ki}} \Gamma^0 \sum_{k=k_s}^{K_s} \nu_{ki} \prod_{k=k_s}^{K_s} \sigma_k^{-\nu_{ki}}, \quad (1.1.63)$$

où Γ^0 désigne la densité de sites dans les conditions standard et K_{Pi} est défini par (1.1.19) où ΔS_i^0 et ΔH_i^0 sont déterminés pour les réactifs et les produits de toutes les phases intervenant dans la réaction i .

1.1.3 Modèle de goutte

Au cours de la combustion, une calotte peut se former à la surface de la goutte d'aluminium. On suppose que les espèces en phase condensée (bulk) produites ou adsorbées à la surface se regroupent en un unique lobe étant non miscibles avec l'aluminium liquide (Al(B)) et avec l'effet des tensions de surface [Kuentzmann, 1973]. En fonction du mélange gazeux dans lequel brûle la goutte, la composition de la calotte formée au cours de la combustion peut changer. En plus de l'alumine, la formation de carbide d'aluminium a déjà été observée [Sarou-Kanian et al., 2006]. En fin de combustion, des résidus creux ont également été retrouvés suite à une combustion en ambiance contenant de l'hydrogène, ce qui est le signe d'une adsorption d'espèces hydrogénées

puis de leur dégagement. Dans notre étude, la composition de la calotte dépend des espèces en phase bulk produites par le mécanisme surfacique que nous choisissons d'utiliser. Il peut s'agir de l'alumine, de l'hydrogène et de la carbide d'aluminium. Sans perte de généralité, nous supposons que la calotte est uniquement composée d'alumine dans la suite de cette section. Les modèles de calotte développés dans cette section sont utilisés pour les simulations bidimensionnelles, et est utilisé pour calculer les surfaces évaporantes et recouvertes par la calotte pour le modèle unidimensionnel.

1.1.3.1 Modèles de calotte

1.1.3.1.1 Calotte sphérique

Le premier modèle repose sur des considérations purement géométriques et suppose que l'aluminium et la calotte occupent deux segments d'une sphère, comme présenté sur la figure 1.2. La fraction massique de la calotte dans la goutte est définie par :

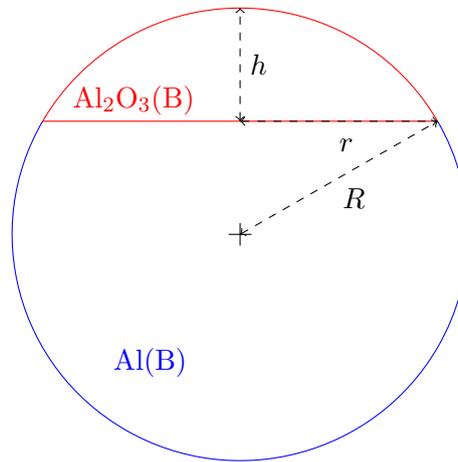


FIGURE 1.2 – Schéma du modèle géométrique simple pour la calotte d'alumine

$$Y_{cal} = \frac{m_{cal}}{m_{cal} + m_{Al(B)}} = \frac{1}{1 + k \frac{V_{Al(B)}}{V_{cal}}}, \quad (1.1.64)$$

où m_{cal} et $m_{Al(B)}$ sont respectivement les masses de la calotte et de l'Al(B) ; V_{cal} et V_{Al} sont les volumes de la calotte et de l'Al ; et k est le rapport des masses volumiques :

$$k = \frac{\rho_{Al(B)}}{\rho_{cal}}. \quad (1.1.65)$$

On évalue la masse volumique de l'alumine ρ_{cal} avec la corrélation de Glorieux [Glorieux, 2000] :

$$\rho_{cal}(T) = 3110 - 0,0954T, \quad (1.1.66)$$

et la masse volumique d'Al(B) à partir des corrélations de Marion [Marion et al., 1996] :

$$\rho_{Al(B)}(T) = 3236 - 0,604T. \quad (1.1.67)$$

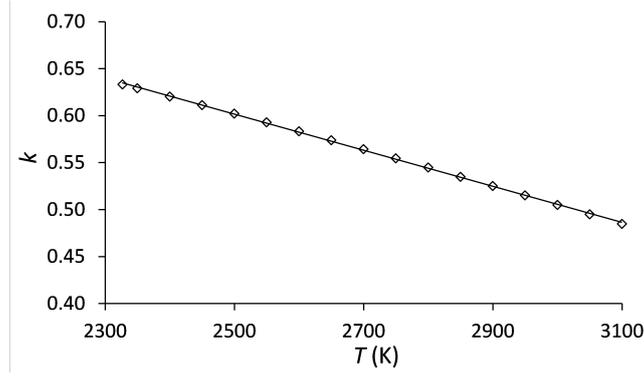


FIGURE 1.3 – Coefficient k en fonction de la température de la goutte.

Entre la température de fusion de l'alumine (2327 K) et la température de goutte estimée en ambiance propergol à 50 bar (3100 K), le rapport k diminue quasi-linéairement de 0,63 à 0,48 comme le montre la figure 1.3.

Le rayon r de la base de la calotte est obtenu avec le théorème de Pythagore :

$$r^2(h) = R^2 - (R - h)^2 = 2Rh - h^2. \quad (1.1.68)$$

En introduisant les grandeurs adimensionnées $\tilde{r} = r/R$ et $\tilde{h} = h/R$ on obtient :

$$\tilde{r}^2(\tilde{h}) = 2\tilde{h} - \tilde{h}^2. \quad (1.1.69)$$

Le volume de la calotte sphérique est obtenue par intégration selon la hauteur :

$$V_{cal}(h) = \int_0^h \pi r^2(x) dx = \frac{\pi h^2}{3} (3R - h). \quad (1.1.70)$$

En introduisant le volume adimensionné $\tilde{V} = V/(4/3\pi R^3)$ on obtient :

$$\tilde{V}_{cal}(\tilde{h}) = \frac{\tilde{h}^2}{4} (3 - \tilde{h}). \quad (1.1.71)$$

L'aire de la surface sphérique de la calotte est définie par :

$$A_{cal}(h) = 2\pi Rh. \quad (1.1.72)$$

En introduisant l'aire de la surface adimensionnée $\tilde{A} = S/(4\pi R^2)$ on a :

$$\tilde{A}_{cal}(\tilde{h}) = \frac{\tilde{h}}{2}. \quad (1.1.73)$$

Pour obtenir la hauteur de la calotte adimensionnée \tilde{h} , il faut résoudre l'équation polynomiale suivante :

$$\tilde{h}^3 - 3\tilde{h}^2 + \alpha = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{4kY_{cal}}{1 + (k-1)Y_{cal}}. \quad (1.1.74)$$

La résolution de l'équation (1.1.74), qui ne dépend que de la fraction massique de la calotte et de la température, permet de déterminer la géométrie de la goutte, et en particulier les surfaces évaporantes et recouvertes par la calotte, nécessaire pour le modèle de goutte (voir section 1.1.3.3).

1.1.3.1.2 Modèle de King [King, 2009]

Le deuxième modèle géométrique, décrit par King [King, 2009], est schématisé sur la Figure 1.4. Il suppose que la goutte d'aluminium reste sphérique au cours de la combustion. La calotte représente une portion de sphère collée à la goutte. La calotte est positionnée de manière à ce qu'à l'intersection des deux sphères (point I), leurs plans tangents soient orthogonaux. Le plan tangent à une sphère au point I passe par le centre de l'autre sphère.

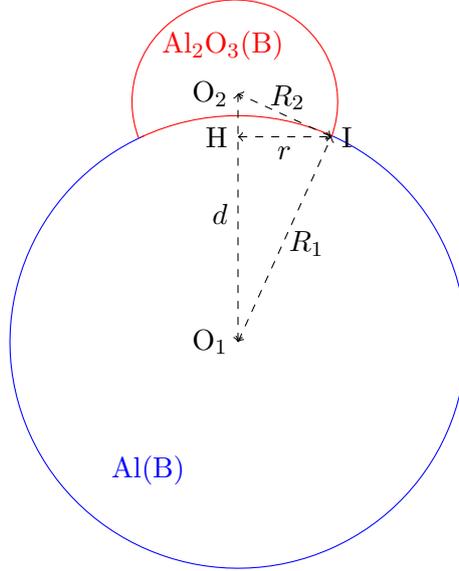


FIGURE 1.4 – Schéma du modèle de King pour la calotte d'alumine.

La distance d entre les centres O_1 et O_2 des deux sphères peut être calculée avec le théorème de Pythagore appliquée au triangle IO_1O_2

$$d^2 = R_1^2 + R_2^2. \quad (1.1.75)$$

En introduisant les variables adimensionnées $\tilde{d} = d/R_1$, $\tilde{R}_2 = R_2/R_1$ on obtient :

$$\tilde{d} = \sqrt{1 + \tilde{R}_2^2}. \quad (1.1.76)$$

La distance r peut être déterminée en appliquant le théorème de Pythagore aux triangles IO_1H et IO_2H :

$$r = \frac{R_1 R_2}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2}}. \quad (1.1.77)$$

Avec la variable adimensionnée $\tilde{r} = r/R_1$, on obtient :

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{R}_2}{\sqrt{1 + \tilde{R}_2^2}}. \quad (1.1.78)$$

Le volume commun aux deux sphères est défini par :

$$V_{com} = \frac{\pi}{12d} (R_1 + R_2 - d)^2 (d^2 + 2dR_2 - 3R_2^2 + 2dR_1 + 6R_1R_2 - 3R_1^2). \quad (1.1.79)$$

Pour la variable adimensionnée $\tilde{V}_{com} = V_{com}/(4/3\pi R_1^3)$, on obtient :

$$\tilde{V}_{com} = \frac{\pi}{16\tilde{d}}(1 + \tilde{R}_2 - \tilde{d})^2(\tilde{d}^2 + 2\tilde{d}\tilde{R}_2 - 3\tilde{R}_2^2 + 2\tilde{d} + 6\tilde{R}_2 - 3). \quad (1.1.80)$$

L'objectif est donc de trouver \tilde{R}_2 en résolvant l'équation non linéaire suivante :

$$\tilde{V}_{com} + \tilde{V}_{cal} - \tilde{R}_2^3 = 0, \quad (1.1.81)$$

où \tilde{V}_{cal} est le volume adimensionné de la calotte, défini par :

$$\tilde{V}_{cal} = \frac{kY_{cal}}{1 - Y_{cal}}. \quad (1.1.82)$$

La surface de la goutte recouverte par la calotte à l'aire adimensionnée suivante :

$$\tilde{A}_{com} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \tilde{r}^2}\right). \quad (1.1.83)$$

1.1.3.1.3 Modèle de Kuentzmann [Kuentzmann, 1973]

Le dernier modèle considéré est inspiré des travaux de Kuentzmann. Il suppose que la surface séparant l'aluminium et l'alumine est une portion de sphère de rayon R_{12} . Le volume occupé par la calotte est l'intersection entre deux sphères de rayons R_{12} et R_{20} , comme l'illustre la Figure 1.5 .

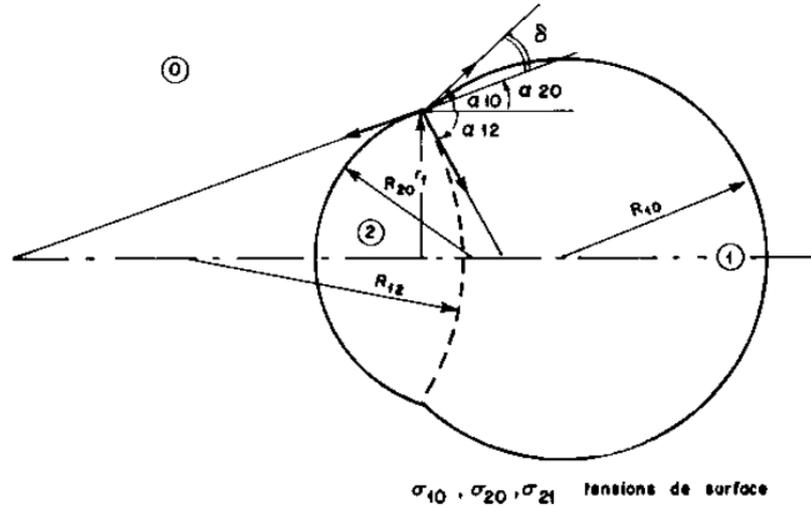


FIGURE 1.5 – Géométrie de la calotte selon le modèle de Kuentzmann [Kuentzmann, 1973].

La géométrie dépend des tensions de surface des deux matériaux en contact. Nous supposons que les autres composants éventuels de la calotte ont des tensions de surface équivalentes à celles de l'alumine. Marion a déterminé la tension superficielle de l'aluminium en fonction de la température [Marion et al., 1996] :

$$\sigma_{Al(B)} = 0,977 - 1,2 \times 10^{-4}T. \quad (1.1.84)$$

Glorieux a obtenu une mesure de la tension superficielle de l'alumine en fonction de la température [Glorieux, 2000] :

$$\sigma_{Al_2O_3(B)} = 0,745 - 4 \times 10^{-5}T. \quad (1.1.85)$$

On définit η le rapport entre les tensions superficielles $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}$ et $\sigma_{\text{Al}(\text{B})}$:

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}}{\sigma_{\text{Al}(\text{B})}}. \quad (1.1.86)$$

Ce rapport reste proche de 1 entre 2327 K et 3100 K, comme le montre la Figure 1.6. Dans notre approche, la tension de surface des deux composants ne dépend que de la température, même si la pression peut avoir un impact sur l'angle de contact entre les différentes surfaces [Marchand, 2011].

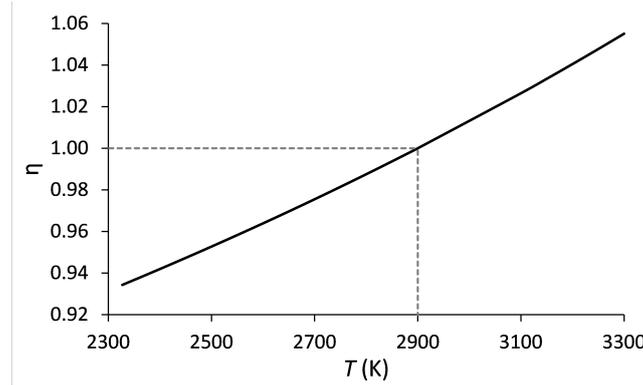


FIGURE 1.6 – Evolution du rapport de tension superficielle $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}/\sigma_{\text{Al}(\text{B})}$ en fonction de la température

Pour simplifier le modèle géométrique, Kuentzmann suggère de supposer que la surface de contact entre l'aluminium et la calotte est un disque, ce qui correspond au schéma sur la Figure 1.7. Ceci impose la condition d'égalité des pressions internes dans la goutte d'aluminium et la calotte. La pression interne est définie selon la formule de Lagrange :

$$\Delta P_{int} = \frac{2\sigma}{R}, \quad (1.1.87)$$

d'où on peut écrire :

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}}{\sigma_{\text{Al}(\text{B})}} = \eta. \quad (1.1.88)$$

Deux inconnues sont à évaluer pour déterminer la géométrie de la calotte en fonction de la température et de la fraction massique d'alumine : les hauteurs des segments sphériques h_1 et h_2 , illustrées en Figure 1.7.

En utilisant le théorème de Pythagore pour les triangles I_1O_1H et I_2O_2H on obtient

$$r^2 = 2R_1h_1 - h_1^2 = 2R_2h_2 - h_2^2. \quad (1.1.89)$$

On a ainsi une première relation entre h_1 et h_2 :

$$h_1^2 - h_2^2 - 2(R_1h_1 - R_2h_2) = 0. \quad (1.1.90)$$

En introduisant les variables adimensionnées $\tilde{r} = r/R_1$, $\tilde{h}_i = h_i/R_1$ et $\tilde{R}_2 = R_2/R_1 = \eta$, la relation (1.1.90) devient :

$$\tilde{h}_1^2 - \tilde{h}_2^2 - 2(\tilde{h}_1 - \eta\tilde{h}_2) = 0. \quad (1.1.91)$$

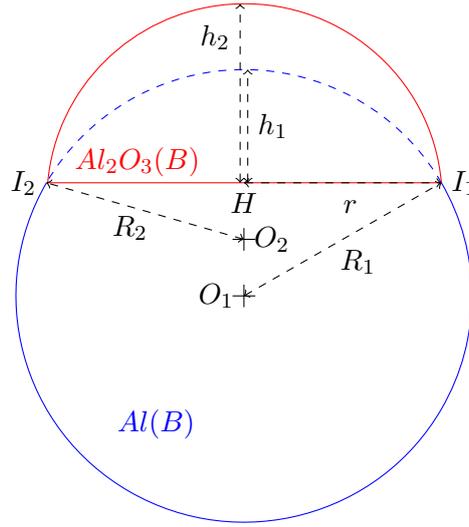


FIGURE 1.7 – Schéma du modèle de Kuentzmann simplifié pour la calotte d'alumine

Le volume d'un segment sphérique, défini par le rayon R_i et la hauteur h_i avec $i = 1$ ou 2 , est :

$$V_i(h_i) = \frac{\pi h_i^2}{3}(3R_i - h_i). \quad (1.1.92)$$

En introduisant le volume adimensionnée $\tilde{V}_i = V_i/(4/3\pi R_i^3)$ on obtient

$$\tilde{V}_i(\tilde{h}_i) = \frac{\tilde{h}_i^2}{4}(3 - \tilde{h}_i). \quad (1.1.93)$$

Le volume adimensionné de l'aluminium présent dans la goutte est défini par :

$$\tilde{V}_{\text{Al(B)}}(\tilde{h}_1) = 1 - \tilde{V}_1(\tilde{h}_1), \quad (1.1.94)$$

La fraction massique de la calotte est alors donnée par :

$$Y_{cal} = \frac{1}{1 + k \frac{V_{\text{Al(B)}}}{V_2}} = \frac{1}{1 + k \frac{1 - \tilde{V}_1(\tilde{h}_1)}{\tilde{V}_2(\tilde{h}_2)}}. \quad (1.1.95)$$

En utilisant les équations (1.1.93) et (1.1.95), une deuxième relation entre \tilde{h}_1 et \tilde{h}_2 peut être déduite :

$$\tilde{h}_1^3 - \beta \tilde{h}_1^3 - 3\tilde{h}_1^2 + 3\beta \tilde{h}_1 \tilde{h}_2^2 + 4 = 0 \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{Y_{cal} - 1}{k Y_{cal}}. \quad (1.1.96)$$

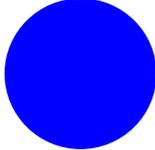
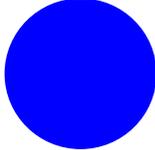
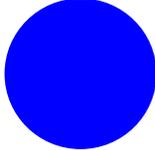
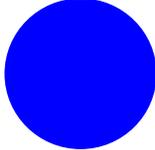
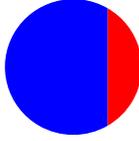
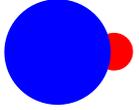
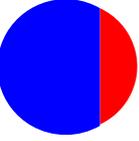
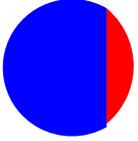
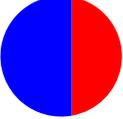
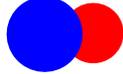
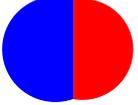
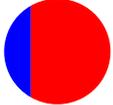
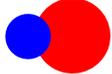
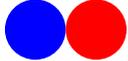
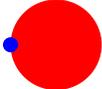
Au final, le système de deux équations (1.1.91) et (1.1.96) est à résoudre.

1.1.3.2 Discussion sur les modèles de calotte

Nous avons mis en équation trois modèles de calotte de la littérature. L'objectif à présent est d'étudier la géométrie de la goutte en fonction de la température T et de la fraction massique de la calotte Y_{cal} pour chacun des trois modèles. Pour cela, la résolution des équations (1.1.74), (1.1.81) et (1.1.91) avec (1.1.96) est effectuée à l'aide de la méthode itérative de Newton-Raphson.

L'évolution de la géométrie de la goutte avec une calotte en fonction de la fraction massique de la calotte Y_{cal} est présentée dans le tableau 1.1 pour les trois modèles analysés dans la section 1.1.3.1. Pour le modèle de calotte sphérique et le modèle de King [King, 2009], bien que la

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif de la géométrie de la goutte en fonction du modèle et de la fraction massique de la calotte

Fraction massique de la calotte	Calotte sphérique	Modèle de King	Modèle de Kuentzmann	
			$T_p < 2900$ K	$T_p > 2900$ K
$Y_{cal} = 0$				
$0 < Y_{cal} < 0,5$				
$Y_{cal} \approx 0,5$				
$0,5 < Y_{cal} < 1$				
$Y_{cal} \approx 1$				

hauteur de la calotte augmente d'autant plus vite que la température de la goutte est faible car le rapport des masses volumiques k s'accroît en même temps, la température de la goutte n'a que peu d'influence sur l'évolution de la géométrie du système en fonction de la fraction massique.

Avec le modèle de calotte sphérique, \tilde{h} varie entre 0 ($Y_{cal} = 0$) et 2 ($Y_{cal} = 1$). La masse volumique de la calotte étant toujours plus élevée que celle de l'aluminium dans la plage de température étudiée ($2327 \text{ K} < T_p < 3100 \text{ K}$), le volume occupé par la calotte est inférieur à celui occupé de l'aluminium à $Y_{cal} = 0,5$, par conséquent, on a $\tilde{h} < 1$. Il y a donc pas de symétrie dans l'évolution de \tilde{V} et de \tilde{h} pour $\tilde{h} < 1$ et $\tilde{h} > 1$ avec le modèle de calotte sphérique.

Avec le modèle de King, le rayon relatif de la calotte R_2 augmente très rapidement à partir de $Y_{cal} = 0$ puis tend vers l'infini quand Y_{cal} s'approche de 1, ce qui est dû à l'orthogonalité imposée pour les plans tangents à l'intersection des deux sphères. À la limite $Y_{cal} \rightarrow 1$, on a $\tilde{r} \rightarrow 1$ et $\tilde{A}_{cal} \rightarrow 0,5$, donc la moitié de la surface de la goutte d'Al est recouverte par la calotte.

Avec le modèle de Kuentzmann, trois comportements sont observés en fonction de la température de la goutte : $T_p < 2900$ K, $T_p = 2900$ K, $T_p > 2900$ K. Lorsque $T_p = 2900$ K, le rapport de tension de surface η vaut exactement 1. Le système des équations (1.1.91) et (1.1.96) se simplifie. On obtient alors l'équation (1.1.74) caractéristique du modèle de calotte sphérique, c'est pourquoi cette condition particulière de température n'est pas présentée sur la Figure 1.1. Lorsque $T_p < 2900$ K, le rapport de tension de surface η est inférieur à 1, le volume occupé par la calotte est supérieur au volume d'Al(B) consommé. Lorsque la fraction massique de calotte augmente, on observe d'abord que l'interface entre la goutte et la calotte se propage vers le centre de la goutte, donc \tilde{h}_1 et \tilde{h}_2 augmentent, puis que la goutte et la calotte ont tendance à s'écarter, donc \tilde{h}_1 diminue alors que \tilde{h}_2 augmente encore. Il existe une valeur limite de fraction massique de calotte comprise entre 0,6 et 0,7 dépendante de la température de goutte, pour laquelle la goutte et la calotte ne sont liés qu'en un point. Il est alors impossible d'augmenter la fraction massique de calotte au-delà de cette valeur. Lorsque $T_p > 2900$ K, le rapport de tension de surface η est supérieur à 1, le volume occupé par la calotte est alors inférieur au volume d'Al(B) consommé. Lorsque la fraction massique de calotte augmente, on observe d'abord que l'interface entre la goutte et la calotte se propage vers le centre de la goutte, donc \tilde{h}_1 et \tilde{h}_2 augmentent, puis on obtient une forme de lentille pour $Y_{cal} \approx 0,5$ car \tilde{h}_2 diminue alors que \tilde{h}_1 continue d'augmenter. Il existe donc également une valeur limite de fraction massique de calotte comprise entre 0,6 et 0,7 dépendante de la température de goutte correspondant à une forme de lentille infiniment mince.

L'analyse de la géométrie du système nous conduit à ne pas retenir le modèle de King car le système formé par la goutte et la calotte s'éloigne de la forme sphérique globale ce qui ne correspond pas aux observations expérimentales. Le modèle de Kuentzmann est également écarté car il est impossible de dépasser une valeur limite de fraction massique de calotte. Seul le modèle de calotte sphérique est donc utilisé par la suite. La surface de la goutte A_p est décomposée en deux parties correspondant à la surface évaporante d'Al A_{alu} et à la surface de la calotte A_{cal} . Cette dernière est supposée inerte donc les réactions de surface ne s'opèrent que sur la surface évaporante de la goutte.

1.1.3.3 Equations pour la goutte

Nous faisons l'hypothèse que le transfert thermique est infiniment rapide à l'intérieur de la goutte. Pour valider cette hypothèse, le nombre de Biot Bi permettant de comparer les résistances au transfert thermique à l'intérieur et à la surface d'un corps doit être relativement faible. Appliqué à une goutte d'aluminium, ce nombre est donné par :

$$Bi = \frac{h_{tr} D_p}{\lambda_p}, \quad (1.1.97)$$

où D_p est le diamètre de la goutte d'aluminium, λ_p est la conductivité thermique de la goutte et h_{tr} est le coefficient de transfert thermique. Le nombre de Biot est proche de $2,5 \times 10^{-3}$ selon Bhatia et al. [Bhatia and Sirignano, 1993]. Il est donc raisonnable de faire l'hypothèse que la conduction thermique à l'intérieur de la goutte est infiniment rapide : la température de la goutte est donc homogène.

Pour un jeu de paramètres $m_{Al(B)}$, m_{cal} et T_p , représentant respectivement la masse d'Al(B), la masse de la calotte et la température de la particule, la géométrie de la goutte peut être directement déterminée à partir du modèle de calotte sphérique décrit dans la section 1.1.3.1.1. Nous faisons l'hypothèse que les espèces constituant la calotte sont produites par les réactions hétérogènes qui s'opèrent sur la surface évaporante et qu'elles sont instantanément absorbées par la calotte.

La température et la taille de la goutte évoluent au cours de la combustion et deux régimes d'évaporation sont possibles : avec et sans ébullition. En régime avec ébullition, la goutte est à la température d'ébullition de l'Al(B). L'évolution de l'état de la particule est gouvernée par les équations de conservation de la masse des espèces et de l'énergie :

$$\begin{aligned} \frac{dm_k}{dt} &= A_{alu} \dot{s}_k + \dot{m}_{b,k}, \\ \frac{dm_p h_p}{dt} &= A_{alu} \sum_{k=k_b}^{K_b} \dot{s}_k h_k + \dot{m}_b h_b + Q_p, \end{aligned} \quad (1.1.98)$$

où A_{alu} est la surface évaporante, A_p est la surface totale de la goutte, \dot{s}_k est le flux de masse surfacique de l'espèce k en phase bulk, m_p et m_k sont respectivement les masses de la goutte et de l'espèce k dans la goutte, h_p et h_k sont respectivement les enthalpies massiques de la goutte et de l'espèce k et Q_p est le taux de chaleur absorbé par la goutte. $\dot{m}_{b,k}$ et $\dot{m}_b h_b$ sont les termes relatifs au régime d'ébullition. La surface totale de la goutte A_p est :

$$A_p = A_{alu} + A_{cal}, \quad (1.1.99)$$

où A_{cal} est la surface libre de la calotte. Le flux de chaleur Q_p absorbé par la goutte est donné par :

$$Q_p = A_p \left(q_g^{ext} - q_g^{cond} - q_g^{dif} \right) - A_{alu} \sum_{k=1}^{K_{tot}} \dot{s}_k h_k, \quad (1.1.100)$$

où q_g^{ext} est un flux thermique surfacique imposé (pour simuler l'allumage laser par exemple), q_g^{cond} et q_g^{dif} sont respectivement les flux thermiques surfaciques par conduction et thermodiffusion dans le gaz à la surface de la goutte. Le terme $\sum_{k=1}^{K_{tot}} \dot{s}_k h_k$ exprime l'effet thermique dû aux réactions de surface. Ce dernier terme s'applique à la surface évaporante contrairement aux autres termes qui s'appliquent à la surface totale de la goutte.

L'aluminium est le seul composant pour lequel la condition d'ébullition est introduite dans notre modèle. Si la température de la particule T_p est inférieure à la température d'ébullition T_b , les termes $\dot{m}_{b,k}$ et $\dot{m}_b h_b$ sont nuls. Pour le régime d'ébullition, la condition de température constante $T_p = T_b$ est utilisé à la place de l'équation de conservation de l'énergie (1.1.98). T_b est obtenu en résolvant l'équation non-linéaire suivante, qui exprime l'égalité entre la pression ambiante P et la pression de vapeur saturante d'Al :

$$P = P^0 \exp \left(\left(s_{Al(G),b}^0 - s_{Al(B),b}^0 - \frac{h_{Al(G),b} - h_{Al(B),b}}{T_b} \right) \frac{W_{Al}}{R_u} \right), \quad (1.1.101)$$

où s^0 est l'entropie à pression standard P^0 . La condition de température constante $T_p = T_b$ implique que le flux de chaleur dû à l'ébullition compense le flux de chaleur provenant de l'extérieur :

$$\dot{m}_{Al(B),b} \left(h_{Al(G),b} - h_{Al(B),b} \right) = -Q_p. \quad (1.1.102)$$

Par convention de signe, la goutte est chauffée si $Q_p > 0$. L'équation (1.1.102) est utilisée pour déterminer le terme $\dot{m}_{b,k}$ dans l'équation (1.1.98) pour le composant Al(B).

1.2 Résolution numérique des équations du modèle 1D

1.2.1 Méthode de volumes finis

La résolution du système des équations aux dérivées partielles (1.1.1) nécessite une discrétisation temporelle et spatiale. Différentes méthodes de discrétisation sont envisageables. En mécanique des fluides numérique, la méthode la plus utilisée est celle de volumes finis. Cette méthode est construite à partir d'une formulation intégrale basée sur la forme conservative des équations à résoudre. Les intégrales ne portent pas sur tout le domaine mais sur un ensemble de cellules appelées volumes de contrôle séparés par leurs interfaces. Avec cette méthode, les termes de divergence apparaissant dans les équations à résoudre sont traités en utilisant le théorème de Green-Ostrogradski : les intégrales de volume d'un terme de divergence sont transformées en intégrales de surface de flux. Les flux aux interfaces sont évalués à l'aide d'un schéma numérique. La méthode des volumes finis présente l'avantage d'être conservative car le flux entrant dans un volume de contrôle est égal au flux sortant du volume adjacent en cas d'un problème stationnaire. Elle est donc particulièrement adaptée à la résolution d'équations de conservation. Dans notre approche unidimensionnelle, chaque volume de contrôle est représenté par une couche sphérique.

1.2.2 Procédure algorithmique

Le schéma sur la Figure 1.8 représente la structure algorithmique développée pour simuler la combustion d'une goutte isolée d'Al en approche instationnaire.

Cette procédure est composée de deux blocs. Le premier concerne l'initialisation pour le calcul. Des procédures spécifiques sont utilisées pour lire les données liées aux réactions et aux espèces chimiques (données thermodynamiques et de transport). Les options pour le modèle de transport et les méthodes numériques que nous souhaitons utiliser pour réaliser une simulation sont renseignées dans un fichier d'entrée et lues par la procédure avant de démarrer le calcul. Il est également nécessaire de définir l'état initial pour la phase gazeuse (maillage, profil de température et des espèces chimiques), pour la goutte (température et rayon), et pour la surface (fractions des espèces surfaciques). Ces informations peuvent être directement renseignées dans des fichiers d'entrée ou récupérées à partir d'un calcul précédent : l'état initial pour le nouveau calcul correspond alors à l'état final obtenu dans une simulation antérieure. Cet état peut être projeté par interpolation sur un maillage différent.

Le deuxième bloc de cette procédure est dédié à la résolution des équations pour la phase gazeuse, la goutte et sa surface présentées dans la section 1.1. Les méthodes de résolution utilisées sont implicites pour obtenir une meilleure stabilité numérique. La méthode mise en place permet

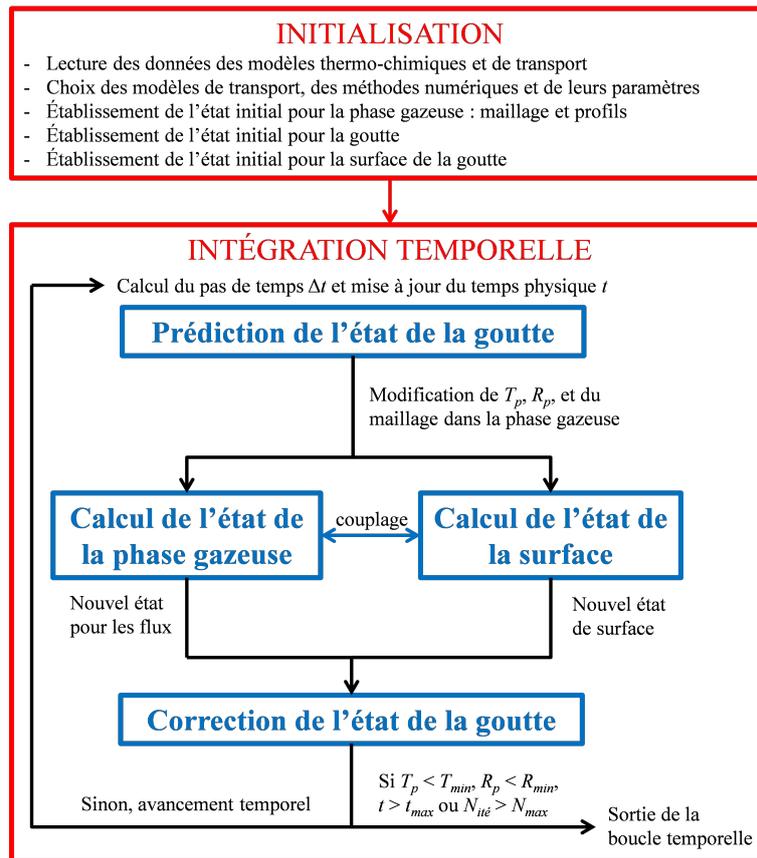


FIGURE 1.8 – Procédure algorithmique globale pour l’approche instationnaire

de calculer l’état du gaz hors surface, l’état du gaz à la surface et l’état de la surface. Le détail de l’intégration temporelle est décrit par la suite.

1.2.3 Intégration temporelle

1.2.3.1 Calcul du pas du temps

La discrétisation des équations de transport fait apparaître le pas de temps Δt qui doit être évalué. Pour une discrétisation spatiale donnée, un pas de temps trop élevé implique une erreur d’intégration importante. Au contraire, un pas de temps est trop faible nécessite un nombre d’itérations inutile pour atteindre un temps physique donné. Pour calculer le pas de temps, la condition Courant–Friedrichs–Lewy est utilisée. Le nombre de Courant CFL associé à cette condition pour un schéma unidimensionnel est défini par :

$$\text{CFL} = \frac{u\Delta t}{\Delta x}, \quad (1.2.1)$$

où Δx est le pas de discrétisation spatiale, u la vitesse. Pour démarrer un calcul, le pas de temps initial est imposé. Une faible valeur de l’ordre de 10^{-10} s peut être nécessaire dans certains cas pour commencer l’intégration. Le pas de temps est ensuite progressivement augmenté au cours de l’avancement temporel jusqu’à obtenir $\text{CFL} = 1$ afin de minimiser le temps de calcul en assurant un traitement correct du transport convectif pour un problème instationnaire. Le nombre de courant CFL peut être supérieur à 1 si on cherche uniquement à obtenir une solution établie.

Le pas de temps basé sur le CFL est calculé par :

$$\Delta t_{\text{CFL}} = \text{CFL} \min_j^{N_r} \left(\frac{\Delta r_j}{\max_j^{N_r} (|u_{j-\frac{1}{2}}|, |u_j|, |u_{j+\frac{1}{2}}|, \epsilon)} \right), \quad (1.2.2)$$

où j est le numéro de la cellule, N_r est le nombre de cellules, $|u_{j-\frac{1}{2}}|$, $|u_j|$ et $|u_{j+\frac{1}{2}}|$ sont respectivement les vitesses absolues calculées à l'interface amont, au centre et à l'interface aval de la cellule i , ϵ est une limite inférieure introduite pour éviter un pas de temps infini si le gaz est initialement au repos, Δr_j est la taille radiale de la cellule i et CFL est le nombre de Courant imposé.

1.2.3.2 Calcul de l'état de la phase gazeuse

1.2.3.2.1 Discrétisation des équations de transport

Le domaine de calcul, entre la surface de la goutte et la frontière extérieure, est divisé en cellules pour lesquelles on établit les bilans d'énergie et de masses des espèces (voir la Figure 1.9). Les interfaces de chaque cellule correspondent à des sphères concentriques. L'état du gaz est évalué au centre d'une cellule j tandis que les flux sont déterminés aux interfaces $j \pm 1/2$, le schéma numérique est ainsi conservatif. On définit un point de calcul supplémentaire correspondant à la surface de la goutte.

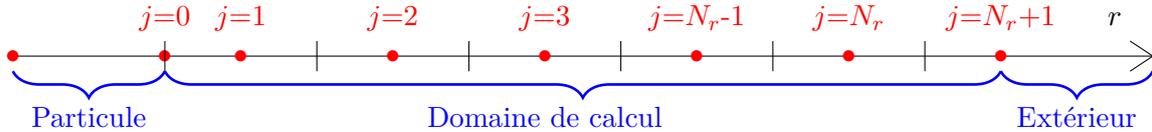


FIGURE 1.9 – Répartition des cellules sur l'axe

L'erreur numérique de la solution dépendant de la taille des cellules dans le domaine de calcul, il est nécessaire d'assurer un moyen de contrôler cette erreur. Utiliser une grille uniforme avec un pas adapté à la zone nécessitant la résolution la plus fine n'est pas une bonne stratégie car elle est très coûteuse. La grille initiale doit être suffisamment fine pour effectuer le calcul avec l'approche instationnaire, particulièrement dans la zone proche de la goutte. La grille initiale est définie par les coordonnées r_j et l'adaptation est paramétrée en terme de gradient et de courbure locaux de la solution $(T, Y_k)_j$.

La discrétisation des équations (1.1.1) peut être effectuée en suivant plusieurs méthodes. Les équations de bilan à l'instant $n + 1$ pour la cellule $j \in [1; N_r]$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} h_j^{n+1} - \rho_j^n V_j^n h_j^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta(AQ)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta(AQ)_j^n &= 0, \\ \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} Y_{k,j}^{n+1} - \rho_j^n V_j^n Y_{k,j}^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta(AJ)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta(AJ)_j^n &= \theta V_j^{n+1} \dot{m}_{k,j}^{n+1} + \\ & (1 - \theta) V_j^n \dot{m}_{k,j}^n, \\ \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} - \rho_j^n V_j^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta(M)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta(M)_j^n &= 0, \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

où V_j est le volume de la cellule j et θ le paramètre du schéma d'intégration. La discrétisation est effectuée suivant la méthode d'Euler implicite si $\theta = 1$ et suivant la méthode de Crank-Nicolson

si $\theta = 0,5$. Les différences des flux $\Delta(AQ)_j^n$, $\Delta(AJ)_j^n$ et $\Delta(M)_j^n$ obtenus à l'instant n entre les interfaces $j + \frac{1}{2}$ et $j - \frac{1}{2}$ sont calculés par :

$$\begin{aligned}\Delta(AQ)_j^n &= \left(M_{j+\frac{1}{2}}^n h_{j+\frac{1}{2}}^n - M_{j-\frac{1}{2}}^n h_{j-\frac{1}{2}}^n \right) + \left(A_{j+\frac{1}{2}}^n q_{j+\frac{1}{2}}^n - A_{j-\frac{1}{2}}^n q_{j-\frac{1}{2}}^n \right), \\ \Delta(AJ)_j^n &= \left(M_{j+\frac{1}{2}}^n Y_{k,j+\frac{1}{2}}^n - M_{j-\frac{1}{2}}^n Y_{k,j-\frac{1}{2}}^n \right) + \left(A_{j+\frac{1}{2}}^n J_{k,j+\frac{1}{2}}^n - A_{j-\frac{1}{2}}^n J_{k,j-\frac{1}{2}}^n \right), \\ \Delta(M)_j^n &= M_{j+\frac{1}{2}}^n - M_{j-\frac{1}{2}}^n,\end{aligned}\tag{1.2.4}$$

où $M_{j\pm\frac{1}{2}}$, $h_{j\pm\frac{1}{2}}$, $A_{j\pm\frac{1}{2}}$, $q_{j\pm\frac{1}{2}}$, $Y_{k,j\pm\frac{1}{2}}$ et $J_{k,j\pm\frac{1}{2}}$ sont respectivement le débit, l'enthalpie massique, l'aire de la surface, le flux thermique, la fraction massique de l'espèce k et le flux de masse diffusif de l'espèce k appliqués aux interfaces $j \pm \frac{1}{2}$.

Pour la cellule N_r+1 , les variables T_{N_r+1} et Y_{k,N_r+1} peuvent être directement imposées : ce qui permet des échanges avec le milieu environnant. Il est également possible d'imposer un débit nul et des conditions de symétrie sur la frontière extérieure (égalité des états N_r et N_r+1) : les flux massiques et thermiques à l'interface $N_r+1/2$ sont alors nuls ce qui assure une conservation de la masse et de l'énergie dans le domaine y compris la goutte.

L'échauffement du gaz durant la combustion entraîne son expansion : la frontière extérieure se déplace afin de maintenir une pression constante dans le gaz. Pour la cellule N_r , on modifie alors l'équation de bilan massique en remplaçant la conservation de la masse dans la cellule par la conservation de la masse sur l'ensemble du domaine :

$$\frac{m_t^{n+1} - m_t^n}{\Delta t^n} - M_0^n = 0,\tag{1.2.5}$$

où M_0^n est le débit massique à la surface de la goutte et m_t est la masse totale des gaz dans le domaine, définie par :

$$m_t = \sum_{j=1}^{N_r} \rho_j V_j.\tag{1.2.6}$$

Les propriétés thermodynamiques et de transport moléculaire sont déterminées aux centres des cellules. Leur évaluation sur les interfaces dépend du schéma numérique utilisé pour chaque flux. De manière générale, la valeur d'une quantité physique Q sur l'interface $j > 0$ est calculée comme suit :

$$Q_{j+\frac{1}{2}} = \phi_{j+\frac{1}{2}}^- Q_j + \phi_{j+\frac{1}{2}}^+ Q_{j+1},\tag{1.2.7}$$

où $\phi_{j+\frac{1}{2}}^-$ et $\phi_{j+\frac{1}{2}}^+$ sont les coefficients du schéma. Les flux sont ensuite assemblés à partir des quantités aux interfaces correspondantes. Pour les flux de transport moléculaire, le schéma numérique est centré d'ordre 2 avec $\phi_{j+\frac{1}{2}}^\pm = 0,5$. Pour les flux convectifs, le schéma est décentré en amont afin d'assurer la stabilité de la solution numérique. Le décentrement du schéma est variable en fonction du nombre de Péclet local :

$$Pe_{j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (Pe_{1,j} + Pe_{1,j+1}) (r_{j+1} - r_j), \quad Pe_1 = \frac{c_p M}{A\lambda},\tag{1.2.8}$$

où Pe_1 est le nombre de Peclet pour une longueur unitaire. Les coefficients du schéma décentré sont calculés comme suit, les indices étant omis :

$$\phi^\pm = \frac{\widehat{Pe} \pm Pe}{2\widehat{Pe}}, \quad \widehat{Pe} = \begin{cases} |Pe|, & \text{si } |Pe| > Pe_{lim} \\ \frac{Pe^2 + Pe_{lim}^2}{2Pe_{lim}}, & \text{si } |Pe| < Pe_{lim} \end{cases} \quad (1.2.9)$$

Le paramètre Pe_{lim} est pris égal à 1. Lorsque $|Pe_{j+\frac{1}{2}}| > Pe_{lim}$, $\phi_{j+\frac{1}{2}}^- = 1$ et $\phi_{j+\frac{1}{2}}^+ = 0$, ce qui correspond au schéma d'ordre 1 décentré un amont. Quand $Pe_{j+\frac{1}{2}}$ tend vers 0, les coefficients du schéma tendent vers 0,5, donc le schéma devient centré d'ordre 2. Ce principe permet d'améliorer la précision du schéma, quand les cellules sont suffisamment petites et le transport visqueux est prépondérant par rapport au transport convectif, en préservant la stabilité de la solution numérique. Les gradients des quantités physiques dans les flux de transport moléculaire sont approchés par les différences finies centrées :

$$\nabla Q_{j+\frac{1}{2}} = \frac{Q_{j+1} - Q_j}{r_{j+1} - r_j}. \quad (1.2.10)$$

1.2.3.2.2 Résolution des équations de transport discrétisées

Les équations de transport discrétisées représentent un système d'équations non-linéaires couplées, qui est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Des résidus sont construits à partir des équations discrétisées (1.2.3) :

$$\begin{aligned} r_{j,T}^{n+1} &= \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} h_j^{n+1} - \rho_j^n V_j^n h_j^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta (AQ)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta (AQ)_j^n, \\ r_{j,k}^{n+1} &= \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} Y_{k,j}^{n+1} - \rho_j^n V_j^n Y_{k,j}^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta (AJ)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta (AJ)_j^n \\ &\quad - \theta V_j^{n+1} \dot{m}_{k,j}^{n+1} - (1 - \theta) V_j^n \dot{m}_{k,j}^n, \\ r_{j,m}^{n+1} &= \frac{\rho_j^{n+1} V_j^{n+1} - \rho_j^n V_j^n}{\Delta t^n} + \theta \Delta (M)_j^{n+1} + (1 - \theta) \Delta (M)_j^n, \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

où $r_{j,T}^{n+1}$, $r_{j,k}^{n+1}$ et $r_{j,m}^{n+1}$ sont respectivement les résidus des équations de conservation de l'énergie, de la masse de l'espèce k et de la masse totale dans la cellule j à l'instant $n+1$. Le vecteur \mathbf{u}_j^n des inconnues dans la cellule j et le vecteur \mathbf{U}^{n+1} de l'ensemble des inconnues à l'instant $n+1$ sont définis par :

$$\mathbf{u}_j^{n+1} = \begin{pmatrix} T_j^{n+1} \\ Y_{j,1}^{n+1} \\ \vdots \\ Y_{j,N_g}^{n+1} \\ m_j^{n+1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}^{n+1} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1^{n+1} \\ \vdots \\ \mathbf{u}_j^{n+1} \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{N_r}^{n+1} \end{pmatrix}, \quad (1.2.12)$$

où N_g est le nombre d'espèces en phase gazeuse. Le vecteur \mathbf{r}_j^{n+1} des résidus dans la cellule j et le vecteur \mathbf{R}^{n+1} de l'ensemble des résidus à l'instant n sont définis par :

$$\mathbf{r}_j^{n+1} = \begin{pmatrix} r_{j,T}^{n+1} \\ r_{j,1}^{n+1} \\ \vdots \\ r_{j,N_g}^{n+1} \\ r_{j,m}^{n+1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}^{n+1} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1^{n+1} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_j^{n+1} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_{N_r}^{n+1} \end{pmatrix}. \quad (1.2.13)$$

Le principe de la méthode de Newton-Raphson est de linéariser localement le système d'équations discrétisées puis effectuer une itération en visant des résidus nuls. Le processus itératif s'arrête lorsque la norme des résidus est inférieure à une tolérance imposée ou le changement de la solution entre deux itérations devient petit.

La matrice jacobienne du système est définie par :

$$\mathbb{J}^{n+1} = \frac{\partial \mathbf{R}^{n+1}}{\partial \mathbf{U}^{n+1}}. \quad (1.2.14)$$

Cette matrice est tridiagonale par bloc car les flux aux interfaces $j \pm 1/2$ sont calculés à partir des états des cellules $j-1$, j et $j+1$. Habituellement, cette matrice est obtenue de façon approchée en perturbant chaque composante du vecteur \mathbf{U}^{n+1} puis en calculant tous les éléments du vecteur \mathbf{R}^{n+1} . Comme la matrice est tridiagonale par bloc, il est possible de perturber en même temps l'état dans une cellule sur trois. Le cycle itératif de la méthode de Newton-Raphson commence en définissant une première approche pour le vecteur des inconnues \mathbf{U}_l^{n+1} avec $l = 1$ pour le numéro d'itération. On calcule ensuite les résidus $\mathbf{R}_l^{n+1} = \mathbf{R}(\mathbf{U}_l^{n+1})$ et la matrice jacobienne $\mathbb{J}_l^{n+1} = \mathbb{J}(\mathbf{U}_l^{n+1})$. La solution approchée est corrigée par :

$$\mathbf{U}_{l+1}^{n+1} = \mathbf{U}_l^{n+1} - F_u \left(\mathbb{J}_l^{n+1} \right)^{-1} \mathbf{R}_l^{n+1}, \quad (1.2.15)$$

où F_u est un facteur d'amortissement introduit pour s'assurer que la norme $\|\mathbf{R}_{l+1}^{n+1}\|$ soit inférieure à la norme $\|\mathbf{R}_l^{n+1}\|$. L'inversion de la matrice jacobienne est facilitée par factorisation LU.

1.2.3.3 Calcul de l'état de surface

1.2.3.3.1 Calcul des bilans des flux

La discrétisation des équations de transport dans le gaz fait apparaître les flux aux interfaces, dont ceux à la surface de la goutte qui dépendent de l'état de gaz et des espèces surfaciques. L'objectif est de déterminer l'état à la surface en vérifiant les bilans des flux de masse et des flux thermiques. Pour cela, nous calculons les résidus associés aux équations (1.1.51) :

$$\mathbf{r}_s^n = \begin{pmatrix} r_k^n \\ r_T^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho Y_k(u + v_k)|_{j=0} - \dot{s}_k \\ T_p - T_g|_{j=0} \end{pmatrix}. \quad (1.2.16)$$

Pour résoudre les équations (1.1.51), on fait appel à la méthode de Newton selon laquelle le système est représenté sous forme linéarisée suivante :

$$\mathbb{J}_s^n \delta \mathbf{u}^n = -\mathbf{r}^n \quad (1.2.17)$$

où \mathbb{J}_s^n est la matrice jacobienne $(K_g+1) \times (K_g+1)$ définie comme suit :

$$\mathbb{J}_s^n = \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial \mathbf{u}^n}, \quad (1.2.18)$$

et \mathbf{u}^n est le vecteur des inconnues donné par :

$$\mathbf{u}^n = \begin{pmatrix} Y_{k_g}^n \\ \vdots \\ Y_{K_g}^n \\ T^n \end{pmatrix}. \quad (1.2.19)$$

Les éléments $J_{s,kl}$ de la matrice jacobienne \mathbb{J}_s^n sont calculés numériquement en perturbant chaque composant du vecteur \mathbf{u}^n et en recalculant \mathbf{r}^n suite à chaque perturbation. À chaque fois qu'une composante du vecteur résidu est modifiée, on calcule les propriétés du gaz, les flux de diffusion des espèces J_k et les flux dûs aux réactions de surface par une méthode décrite dans la section 1.2.3.3.2. Une itération newtonienne est formellement décrite par deux étapes :

$$\begin{aligned}\delta \mathbf{u}_l^{n+1} &= -(\mathbf{J}_{sl}^{n+1})^{-1} \mathbf{r}_l^n, \\ \mathbf{u}_{l+1}^{n+1} &= \mathbf{u}_l^{n+1} + F \delta \mathbf{u}_l^n,\end{aligned}\tag{1.2.20}$$

où $F \leq 1$ est le facteur d'amortissement. Ce terme est introduit afin de s'assurer que la norme $\|\mathbf{r}_{l+1}^{n+1}\|$ soit inférieure à $\|\mathbf{r}_l^{n+1}\|$. Le processus itératif de la méthode de Newton s'arrête lorsque les composantes du vecteur des corrections d' \mathbf{u}_l^{n+1} deviennent petites.

1.2.3.3.2 Calcul de la cinétique hétérogène

Pour chaque modification du vecteur $\mathbf{u}_{j=0}^{n+1}$, on recalcule les flux dûs aux réactions de surface. Pour cela, il est nécessaire de calculer les fractions massiques des espèces surfaciques en résolvant l'équation (1.1.48) pour la nouvelle température et composition des espèces gazeuses en surface. Plusieurs méthodes numériques peuvent être utilisées pour résoudre cette équation. La première méthode est celle des trapèzes. Par cette méthode, la discrétisation de l'équation (1.1.48) donne :

$$\frac{\gamma_k^{n+1} - \gamma_k^n}{\Delta t^n} = \frac{1}{2} \left(\dot{\gamma}_k^{n+1} \sigma_k^{n+1} + \dot{\gamma}_k^n \sigma_k^n \right),\tag{1.2.21}$$

Sous forme vectorielle, l'équation 1.2.21 devient :

$$\frac{\boldsymbol{\gamma}^{n+1} - \boldsymbol{\gamma}^n}{\Delta t^n} = \frac{1}{2} \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{n+1} + \dot{\boldsymbol{\gamma}}^n \right).\tag{1.2.22}$$

La méthode de Newton-Raphson est utilisée pour trouver l'état $\boldsymbol{\gamma}^{n+1}$. Le système d'équations (1.2.22) est représenté sous forme linéarisée suivante :

$$\mathbb{A}^{n+1} \delta \boldsymbol{\gamma}^{n+1} = -\mathbf{r}^{n+1},\tag{1.2.23}$$

où \mathbf{r}^{n+1} est le vecteur des résidus à l'instant $n + 1$:

$$\mathbf{r}^{n+1} = \frac{\boldsymbol{\gamma}^{n+1} - \boldsymbol{\gamma}^n}{\Delta t^n} - \frac{1}{2} \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{n+1} + \dot{\boldsymbol{\gamma}}^n \right).\tag{1.2.24}$$

En omettant l'exposant $n + 1$, on définit la matrice \mathbb{A} :

$$\mathbb{A} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \boldsymbol{\gamma}} = \frac{1}{\Delta \tau} \mathbb{I} - \frac{1}{2} \frac{\partial \dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\partial \boldsymbol{\gamma}} = \frac{1}{\Delta t} \mathbb{I} - \frac{1}{2} \mathbb{J},\tag{1.2.25}$$

où \mathbb{I} est la matrice identité. La matrice jacobienne \mathbb{J}^{n+1} est calculée numériquement en perturbant les composants du vecteur $\boldsymbol{\gamma}^{n+1}$ et en recalculant $\dot{\boldsymbol{\gamma}}^{n+1}$ suite à chaque perturbation. L'itération de Newton-Raphson sur un pas temporel est organisée comme suit. On définit une première approche $\boldsymbol{\gamma}_l^{n+1} = \boldsymbol{\gamma}^n$ avec $l = 1$ le numéro d'itération. On calcule ensuite $\mathbf{r}_l^{n+1} = \mathbf{r}(\boldsymbol{\gamma}_l^{n+1})$ et $\mathbb{A}_l^{n+1} = \mathbb{A}(\boldsymbol{\gamma}_l^{n+1})$.

À l'itération suivante, le vecteur $\boldsymbol{\gamma}_{l+1}^{n+1}$ est :

$$\boldsymbol{\gamma}_{l+1}^{n+1} = \boldsymbol{\gamma}_l^{n+1} + \delta \boldsymbol{\gamma}_l^{n+1} = \boldsymbol{\gamma}_l^{n+1} + F_\gamma \left(\mathbb{A}_l^{n+1} \right)^{-1} \mathbf{r}_l^{n+1},\tag{1.2.26}$$

où $\delta\gamma_l^{n+1}$ est le vecteur des corrections des densités de site et F_γ est un facteur d'amortissement introduit pour s'assurer que la norme $\|\mathbf{r}_{l+1}^{n+1}\|$ soit inférieure à la norme $\|\mathbf{r}_l^{n+1}\|$. Le processus itératif de Newton s'arrête lorsque la condition suivante est vérifiée :

$$|\delta\gamma_{k,l}^{n+1}| < \epsilon_\gamma, \quad (1.2.27)$$

où ϵ_γ est une tolérance imposée.

Les autres méthodes de discrétisation de l'équation (1.1.48) sont les méthodes ASIRK (Additive Semi-Implicit Runge-Kutta) présentées dans [Zhong, 1996].

1.2.3.4 Calcul de l'état de la goutte

L'état de la goutte est caractérisé par les masses des espèces en phase bulk et par la température, ce qui permet de définir le diamètre de la goutte. Cet état évolue sous effet des flux thermiques et de masse à la surface. Le système d'équations (1.1.98) est discrétisé à l'ordre 2 et résolu par la méthode de Newton-Raphson. Le système d'équations (1.1.98) est d'abord intégré en considérant que la goutte n'est pas en ébullition. Si la température de la goutte dépasse la température d'ébullition d'Al(B), le système d'équations est résolu en imposant les conditions d'ébullition. L'intégration est effectuée sur un pas d'avancement temporel défini pour l'écoulement.

1.2.3.4.1 Cas sans ébullition

En première approximation, la masse des espèces en phase bulk m_k^{n+1} avec $k \in [k_b, K_b]$, la masse de la goutte m_p^{n+1} et la température de la goutte T_p^{n+1} sont obtenues par la méthode d'Euler explicite :

$$\begin{aligned} m_k^{n+1} &= m_k^n + \Delta t^n \left(A_{alu}^n \dot{s}_k^n + \dot{m}_{b,k}^n \right), \\ m_p^{n+1} &= m_p^n + \Delta t^n \sum_{k=k_b}^{K_b} \left(A_{alu}^n \dot{s}_k^n + \dot{m}_{b,k}^n \right), \\ T_p^{n+1} &= \min \left(T_p^n + \Delta T_p, T_b \right) \end{aligned} \quad (1.2.28)$$

avec
$$\Delta T_p = \frac{h_p^n (m_p^n - m_p^{n+1}) + \Delta t^n \left(A_{alu}^n \sum_{k=k_b}^{K_b} \dot{s}_k^n h_k^n + \dot{m}_b^n h_b^n + Q_p^n \right)}{C_p^n m_p^{n+1}},$$

où Δt^n est le pas de temps entre les instants temporels n et $n+1$, A_{alu}^n la surface évaporante de la goutte, \dot{s}_k^n est le flux massique de l'espèce k en phase bulk, h_k^n est l'enthalpie massique de l'espèce k , h_p^n est l'enthalpie massique de la goutte, Q_p^n est la puissance thermique absorbée par la goutte, $\dot{m}_{b,k}^n$ et h_b^n sont les termes d'ébullition. Ces derniers termes sont nuls si la goutte n'est pas en ébullition à l'instant n . Q_p^n peut être décomposé en deux termes relatifs à la surface évaporante et à la surface totale de la goutte :

$$Q_p^n = A_{alu}^n q_{alu}^n + A_p^n q_p^n. \quad (1.2.29)$$

La masse volumique ρ_p^{n+1} et les paramètres géométriques de la goutte sont ensuite déduits à partir de m_p^{n+1} et T^{n+1} . L'enthalpie des espèces h_k^{n+1} est déterminée à partir de T^{n+1} .

Pour la suite du processus itératif, on fait appel à la méthode de Crank-Nicolson. La masse de l'espèce k à l'instant $n+1$ est obtenue par :

$$m_k^{n+1} = m_k^n + \frac{\Delta t^n}{2} \left(A_{alu}^n \dot{s}_k^n + A_{alu}^{n+1} \dot{s}_k^{n+1} + \dot{m}_{b,k}^n \right), \quad (1.2.30)$$

Les résidus r_m^n et r_h^n des équations de conservation (1.1.98) discrétisées selon le schéma de Crank-Nicolson sont :

$$\begin{aligned} r_m^{n+1} &= V_p^{n,1} - \sum_{k=k_b}^{K_b} \frac{m_k^{n+1}}{\rho_k^{n+1}}, \\ r_h^{n+1} &= \sum_{k=k_b}^{K_b} h_k^{n+1} m_k^{n+1} - h_p^n m_p^n \\ &\quad + \frac{\Delta t^n}{2} \left(A_{alu}^n \sum_{k=k_b}^{K_b} \dot{s}_k^n h_k^n + A_{alu}^{n+1} \sum_{k=k_b}^{K_b} \dot{s}_k^{n+1} h_k^{n+1} + Q_p^n + Q_p^{n+1} + \dot{m}_b^n h_b^n \right). \end{aligned} \quad (1.2.31)$$

Pour décrire la méthode de Newton-Raphson, on introduit les vecteurs des variables et des résidus :

$$\mathbf{r}_p^{n+1} = \begin{pmatrix} r_m^{n+1} \\ r_h^{n+1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_p^{n+1} = \begin{pmatrix} D_p^{n+1} \\ T_p^{n+1} \end{pmatrix}. \quad (1.2.32)$$

et la matrice jacobienne :

$$\mathbb{J}_p^{n+1} = \frac{\partial \mathbf{u}_p^{n+1}}{\partial \mathbf{r}_p^{n+1}}. \quad (1.2.33)$$

La première approche pour les inconnues est $\mathbf{u}_{p,l}^{n+1}$ avec $l = 1$.

On calcule ensuite $\mathbf{r}_{p,l}^{n+1} = \mathbf{r}_p(\mathbf{u}_{p,l}^{n+1})$ et $\mathbb{J}_{p,l}^{n+1} = \mathbb{J}_p(\mathbf{u}_{p,l}^{n+1})$. La solution approchée est corrigée par :

$$\mathbf{u}_{p,l+1}^{n+1} = \mathbf{u}_{p,l}^{n+1} - \left(\mathbb{J}_{p,l}^{n+1} \right)^{-1} \mathbf{r}_{p,l}^{n+1} \quad (1.2.34)$$

À partir de la nouvelle approche pour D_p^{n+1} et T_p^{n+1} , les autres variables caractéristiques (thermodynamique des espèces, masse volumique et géométrie de la goutte) sont calculées. Ce processus itératif s'arrête lorsque les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\left| \frac{u_{p,l+1}^{n+1} - u_{p,l}^{n+1}}{u_{p,l}^{n+1}} \right| < \epsilon_p, \quad (1.2.35)$$

où $u_{p,l}^{n+1}$ est un élément du vecteur $\mathbf{u}_{p,l}^{n+1}$.

Lorsque ce processus itératif prend fin, si $T_p^{n+1} > T_b$ alors un nouveau processus doit être initié en traitant la goutte en régime d'ébullition à l'instant $n+1$. Ce processus est décrit par la suite.

1.2.3.4.2 Cas avec ébullition

Lorsque la particule est en ébullition, sa température T_p est supposée constante et égale à la température d'ébullition de l'espèce bouillante T_b . Le flux de masse $\dot{m}_{b,k}^{n+1}$ de l'espèce k à l'instant $n+1$ est déterminé par l'équation :

$$\dot{m}_{b,k}^{n+1} = - \frac{A_{alu}^{n+1} q_{alu}^{n+1} + A_p^{n+1} q_p^{n+1}}{H_{b,k}}, \quad (1.2.36)$$

où $H_{b,k}$ est l'enthalpie latente de l'espèce bouillante k . Pour trouver le diamètre D_p^{n+1} , on utilise seulement le résidu r_m^{n+1} de (1.2.31) dans le cadre d'une procédure itérative analogue à celle décrite dans la sous-section précédente.

1.2.4 Cas particulier : approche quasi-stationnaire

L'approche quasi-stationnaire, dérivée de l'approche instationnaire, permet de simuler le régime permanent pour une particule en combustion dont le diamètre reste constant, ce qui suppose que la vitesse de régression de la goutte est négligeable par rapport aux phénomènes de transport en phase gazeuse.

1.2.4.1 Équations pour la phase gazeuse

En approche quasi-stationnaire, on simplifie le système d'équations aux dérivées partielles (1.1.1) en enlevant les termes temporels :

$$\begin{cases} \nabla(Mh) + \nabla(AQ) = 0, & (E_h) \\ \nabla(MY_k) + \nabla(AJ_k) = A\dot{m}_k, & (E_k) \\ \nabla(M) = 0. & (E_m) \end{cases} \quad (1.2.37)$$

1.2.4.1.1 Discrétisation des équations de transport

Les équations de bilan pour la cellule j sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta(AQ)_j^{n+1} &= 0, \\ \Delta(AJ_k)_j^{n+1} &= V_j^{n+1} \dot{m}_{k,j}^{n+1}, \\ \Delta(M) &= 0, \end{aligned} \quad (1.2.38)$$

où $\Delta(AQ)^{n+1}$ et $\Delta(AJ)^{n+1}$ sont définis selon les relations (1.2.4). La méthode de calcul des flux et de résolution numérique ressemble à celle pour l'approche instationnaire (voir section 1.2.3.2.1) en supposant que l'état $n+1$ correspond à la solution stationnaire. Toutefois, la résolution du système (1.2.38) peut être délicate car la solution finale peut être éloignée de celle utilisée pour initialiser le calcul. Il est alors souhaitable de garder les termes temporels pour renforcer la stabilité numérique. Le pas temporel étant petit au départ, est progressivement augmenté. Lorsqu'il devient suffisamment grand (typiquement 1 s pour nos études), une itération finale sans les termes temporels est effectuée pour trouver la solution stationnaire.

À la frontière extérieure du domaine, la température T_{oxy} et les fractions massiques des espèces oxydantes $Y_{k,oxy}$ sont toujours imposées comme conditions aux limites.

1.2.4.1.2 Adaptation de la grille de calcul

Le maillage prédéfini par les coordonnées r_j reste fixe au cours de la résolution du système (1.2.38) mais il peut nécessiter une adaptation afin de minimiser les erreurs de discrétisation. L'adaptation du maillage est réalisée a posteriori en analysant la solution stationnaire en termes de gradient et de courbure locaux de la solution $\mathbf{u}_{j \in [1, N_r]}$ où $\mathbf{u}_j = (T, Y_{k \in [1, K_g]})_j$. Pour chaque composante u_{ij} avec $i \in [1, K_g + 1]$ de la solution, on évalue le minimum global $u_{i,min} = \min_{j \in [1, N_r]} (u_{ij})$ et le maximum global $u_{i,max} = \max_{j \in [1, N_r]} (u_{ij})$. En fonction de la valeur $u_{i,max}$, l'adaptation est plus ou moins stricte. Elle est contrôlée par les paramètres communs G et C ainsi que par les paramètres dédiés à chaque composante G_i et C_i . Trois cas sont possibles

- $u_{i,max} > \epsilon_1$: l'adaptation est stricte avec $G_i = G$ et $C_i = C$;
- $\epsilon_2 < u_{i,max} < \epsilon_1$: on prend $G < G_i < 1$ et $C < C_i < 1$;
- $u_{i,max} < \epsilon_2$: la composante n'est pas prise en compte en mettant $G_i = C_i = 1$.

Les paramètres ϵ_1 et ϵ_2 sont fixés respectivement à 10^{-4} et 10^{-8} , ce qui signifie que les espèces à très faible fraction ne sont pas considérées pour l'adaptation de la grille. Le niveau d'adaptation de la cellule j est estimé par le critère :

$$a_j = \max_i \left(\frac{1}{S_i} \max \left(\frac{|\Delta u_{ij}|}{G_i}, \frac{\max(|\Delta^2 u_{i,j-1}|, |\Delta^2 u_{ij}|)}{C_i} \right) \right) \quad (1.2.39)$$

avec

$$\begin{aligned} S_i &= \max_i (u_{i,max} - u_{i,min}, Gu_{i,max}, \epsilon_1), \\ \Delta u_j &= u_{ij} - u_{i,j-1}, \quad \text{et} \quad \Delta u_i^2 = \Delta u_{i,j+1} - \Delta u_{ij}. \end{aligned} \quad (1.2.40)$$

L'algorithme d'adaptation de la grille de calcul comprend les étapes suivantes :

- évaluation de a_j sur $j \in [1, N_r]$ pour la solution sur le maillage courant selon la relation (1.2.39) ;
- arrêt du calcul si $a_j \leq 1$ pour tout $j \in [1, N_r]$ car le maillage est adapté ;
- division des cellules où $a_j \geq 1$;
- vérification des distances entre les centres des cellules voisines : si les distances différent au-delà d'un certain seuil, la cellule plus grand est divisée afin d'éviter une forte disparité des pas de la grille ;
- interpolation de la solution courante sur le nouveau maillage ;
- calcul de la nouvelle solution puis rebouclage sur la première étape.

1.2.4.2 Équations pour la surface de la goutte

Avec l'approche quasi-stationnaire, les espèces en phase surfacique sont supposées à l'état d'équilibre (taux nets de production nuls) pour une température et une composition des espèces gazeuses données. La recherche directe des fractions de site vérifiant les conditions $\dot{s}_k = 0$ pour $k \in [k_s, K_s]$ est en générale difficile compte tenue de la raideur importante de la cinétique de surface. Une méthode numérique plus sûre a été choisie pour intégrer le système d'équations suivant :

$$\frac{d\gamma_k}{d\tau} = \dot{s}_k \sigma_k, \quad (1.2.41)$$

où τ est le pseudo-temps, $\gamma_k = Z_k \Gamma$ la densité de sites surfaciques occupés par l'espèce k , \dot{s}_k le taux de production de l'espèce k et σ_k le nombre de sites occupés par une molécule de l'espèce k . La solution numérique met en oeuvre le schéma implicite d'Euler :

$$\frac{\gamma_k^{n+1} - \gamma_k^n}{\Delta\tau^n} = \dot{\gamma}_k^{n+1} = \dot{s}_k^{n+1} \sigma_k^{n+1}, \quad (1.2.42)$$

où n est le numéro du pas temporel $\Delta\tau$ et $\dot{\gamma}_k$ le taux de production surfacique. La résolution du système (1.2.42) sur un pas de temps est effectuée selon la même technique que pour l'approche

instationnaire (voir la section 1.2.3.3.2). La solution est avancée en pseudo-temps pour atteindre un état proche de l'équilibre qui doit vérifier la condition suivante pour chaque γ_k :

$$\left| \frac{\gamma_k^{n+1} - \gamma_k^n}{\Delta\tau^n} \right| < \epsilon_p. \quad (1.2.43)$$

où ϵ_p est une tolérance imposée. Une étape finale consiste à résoudre le système (1.2.41) sans le terme temporel selon la même méthode de Newton-Raphson en prenant γ_k^{n+1} comme état final.

1.2.4.3 Calcul du temps de combustion

Le temps de combustion d'une goutte d'Al est l'une des caractéristiques principales que nous avons besoin d'évaluer par simulation. Contrairement à l'approche instationnaire, l'estimation du temps de combustion nécessite une multitude de simulations quasi-stationnaires pour différents diamètres de goutte.

Pour calculer le temps de combustion, la relation suivante peut être utilisée :

$$\tau_b = \frac{\rho_{\text{Al(B)}}}{2} \int_{D_{ext}}^{D_0} \frac{dD_p}{\dot{s}_{\text{Al(B)}}}, \quad (1.2.44)$$

où $\rho_{\text{Al(B)}}$ est la masse volumique de l'Al(B), $\dot{s}_{\text{Al(B)}}$ est le flux de masse d'Al(B) consommé en surface de la particule, D_0 est le diamètre initial de la particule et D_{ext} le diamètre d'extinction. La masse volumique d'Al(B) dépendante de la température de la particule T_p est obtenue à partir d'une relation empirique, proposée par Marion et al. [Marion et al., 1996] :

$$\rho_{\text{Al(B)}} = 3236 - 0,604T_p. \quad (1.2.45)$$

L'intégrale dans la formule (1.2.44) est approximativement calculée en linéarisant l'évolution de $1/\dot{s}_{\text{Al(B)}}$ en fonction de D_p entre les points de simulation. Par conséquent, lorsque la goutte passe d'un diamètre D_p^i à un diamètre inférieur D_p^{i+1} , le temps de combustion entre ces deux états :

$$\Delta\tau_b^i = \frac{1}{2} \left(\rho_{\text{Al(B)}}^i + \rho_{\text{Al(B)}}^{i+1} \right) \left(\frac{1}{\dot{s}_{\text{Al(B)}}^i} + \frac{1}{\dot{s}_{\text{Al(B)}}^{i+1}} \right) \left(D_p^i - D_p^{i+1} \right). \quad (1.2.46)$$

En sommant les valeurs $\Delta\tau_b^i$ pour N_i derniers points de simulation, on obtient de façon récursive les temps de combustion pour chaque diamètre D_p^i . Le plus petit diamètre considéré est celui permettant encore une combustion établie. Une procédure automatique est utilisée pour trouver ce diamètre avant extinction, à partir duquel le temps de combustion est supposé nul.

Le temps de combustion est généralement approché par une loi du type :

$$\tau_b = aD_p^n + b, \quad (1.2.47)$$

où a , b et n sont des paramètres déterminés empiriquement et D_p le diamètre initial de la goutte. En théorie, le modèle de la goutte isolée prédit $n = 2$. Cette valeur convient parfaitement aux gouttes d'hydrocarbure mais dans le cas de l'aluminium, n se situe entre 1 et 2 et dépend de différents facteurs physiques mis en jeu, comme le recouvrement partiel de la surface par la calotte

d'alumine où la réactivité de surface. Plusieurs corrélations ont été proposées pour déterminer le temps de combustion compte tenu des conditions de l'oxydant (température, pression et composition chimique) [Belayev et al., 1968][Zenin et al., 2000][Beckstead, 2002].

Une loi de combustion locale peut être déduite pour quelques diamètres voisins. En appliquant la loi (1.2.47) à trois points de calcul $i-1$, i , $i+1$, il est possible de calculer les paramètres a_i , b_i et n_i pour le point i en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \tau_b^{i-1} = a_i \left(D_p^{i-1}\right)^{n_i} + b_i, \\ \tau_b^i = a_i \left(D_p^i\right)^{n_i} + b_i, \\ \tau_b^{i+1} = a_i \left(D_p^{i+1}\right)^{n_i} + b_i. \end{cases} \quad (1.2.48)$$

Cette méthode est également applicable à l'approche instationnaire et permet de décrire localement le régime de combustion.

Chapitre 2

Étude de la combustion d'une goutte d'Al en approche unidimensionnelle

L'objectif de ce chapitre est de valider puis d'utiliser l'approche unidimensionnelle présentée dans le chapitre 1, notamment les cinétiques chimiques, en réalisant des simulations de la combustion d'une goutte d'Al dans différents milieux. Il n'existe que très peu de résultats en ambiance propergol et le mécanisme surfacique que nous utilisons n'a jamais été validé dans ces conditions. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude dans différents gaz en comparant nos résultats numériques aux données disponibles dans la littérature. Ce chapitre est donc consacré à l'étude des mécanismes en phase gazeuse et surfacique dans des ambiances contrôlées de plus en plus complexes afin de prendre en compte différents composés présents dans les gaz propergol.

L'ambiance de base est un mélange de O_2 avec Ar ou N_2 qu'on considère pour valider les cinétiques en phase gazeuse et en surface ainsi que le modèle de transport. Les résultats de combustion en O_2/Ar sont comparés avec les données de Bucher et al. [Bucher et al., 1998]. La formation de résidus de combustion est également analysée en comparaison aux données de Zenin et al. [Zenin et al., 2000].

H_2O est un oxydant majoritaire en ambiance propergol, donc l'action des composés hydrogénés sur la combustion est ensuite étudiée. Une première étude en H_2O pure est conduite, bien que la combustion dans cette atmosphère soit purement imaginaire en comparaison avec les résultats de Glorian et al. [Glorian et al., 2016]. L'effet de la saturation en H_2O d'un mélange O_2/Ar est étudié en comparaison aux données de Prentice [Prentice, 1974].

CO et CO_2 sont également des oxydants majoritaires en ambiance propergol. La combustion en CO pur est conduite par simulation en comparaison aux observations expérimentales de Braconnier et al. [Braconnier et al., 2019] et aux simulations de Glorian [Glorian, 2014]. La comparaison aux données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] en CO_2 pur est présentée et une analyse du mécanisme surfacique Al-O-C de Glorian est menée. L'efficacité de CO_2 comme oxydant par rapport à O_2 est étudiée en comparaison aux données expérimentales de Legrand [Legrand, 2000].

Les produits de combustion du propergol font apparaître N_2 qui peut réagir en particulier avec l'Al. L'étude du mécanisme surfacique Al-O-N est présentée et la formation d'AlN en phase condensée est introduite pour corroborer aux observations expérimentales [Gromov et al., 2011] [Boborykin et al., 1983]. L'azote est considéré comme inerte en phase gazeuse de Catoire et al. [Catoire et al., 2003], or les réactions de NO thermique sont actives à haute température, donc ces réactions sont ajoutées au mécanisme et leur influence sur la combustion en ambiance O_2/N_2 est analysée. L'étude de N_2 comme diluant par rapport à Ar est présentée en comparaison aux données expérimentales de Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018].

HCl est un des composants principaux des gaz de combustion du propergol. Peu d'études ont été effectuées sur cette espèce. L'analyse du mécanisme surfacique Al-O-H-Cl est conduite, puis l'influence de HCl sur la combustion est étudiée en comparaison aux données expérimentales de Legrand [Legrand, 2000].

Enfin, une étude en ambiance propergol est réalisée afin de déterminer le mécanisme surfacique qui sera utilisé pour une étude en approche bidimensionnelle.

2.1 Cinétiques en phase gazeuse et en surface utilisées pour l'étude

Les mécanismes que nous utilisons dans cette étude sont les mécanismes de Catoire et al. [Catoire et al., 2003] pour la phase gazeuse et de Glorian et al. [Glorian, 2014] pour la phase surfacique. Le mécanisme de Glorian et al. n'a jamais été validé en ambiance propergol c'est pourquoi une étude spécifique est nécessaire pour différents composants présents dans ces mécanismes.

2.1.1 Mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al.

Le mécanisme réactionnel en phase gazeuse de Catoire et al. [Catoire et al., 2003] fait apparaître les éléments Al, O, H, Cl, C, et Ar et contient 91 réactions avec 37 espèces. Il faut noter que cinq espèces sont considérées comme inertes (Ar, N, N_2 , NO et AlN). Ce mécanisme est décomposé en plusieurs sous-mécanismes adaptés aux éléments présents dans l'ambiance de combustion. Pour chaque réaction, le coefficient pré-exponentiel A , l'exposant de température β et la température d'activation $T_a = E_a/R_u$ de la loi d'Arrhénius associés à la constante de vitesse directe sont détaillés. La constante de vitesse inverse est calculée à l'aide de la constante d'équilibre (voir section 1.1.1.3). L'efficacité des espèces intervenant comme troisième corps dans les réactions concernées est également présentée si elle est différente de 1. Pour les réactions dont la formule contient (+M), les paramètres de la constante de vitesse directe aux limites haute (k_∞) et basse pression (k_0) sont spécifiés. Si le modèle de Troe [Gilbert et al., 1983] est appliqué pour une telle réaction, les paramètres α , T^{***} , T^* et T^{**} sont indiqués. Sinon, le formalisme de Lindemann est utilisé.

2.1.1.1 Mécanisme réactionnel en phase gazeuse Al-O

Le mécanisme réactionnel détaillé dans le tableau 2.1 contient 15 réactions faisant apparaître 10 espèces gazeuses : Al, AlO, Al₂O, Al₂O₂, O, O₂, OAlO, Al₂O₃, son isomère cyclique Al₂O_{3c} et Al₂O₃(l). La formation d'Al₂O₃(l) est assurée par les réactions globales 13 et 14. Les réactions de dissociations d'AlO (2) et d'O₂ (15) mettent en jeu des espèces hydrogénées, carbonées et chlorées ainsi que l'argon.

TABLE 2.1 – Mécanisme réactionnel Al-O.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
1	Al+O ₂ =AlO+O	9,72E13	0,0	80,5
2	Al+O+M=AlO+M Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/3/ H ₂ /2,8/ O ₂ /1,1/ H ₂ O/1,1/ CO ₂ /4,3/ CO/2,1/	3,00E17	-1,0	0,0
3	AlO+O ₂ =OAlO+O	4,62E14	0,0	10008,0
4	Al ₂ O ₃ =AlOAlO+O	3,00E15	0,0	49144,4
5	Al ₂ O ₃ =OAlO+AlO	3,00E15	0,0	63915,4
6	Al ₂ O _{3c} =AlOAlO+O	3,00E15	0,0	36864,6
7	Al ₂ O _{3c} =OAlO+AlO	3,00E15	0,0	51635,6
8	AlOAlO=AlO+AlO	1,00E15	0,0	59335,7
9	AlOAlO=Al+OAlO	1,00E15	0,0	74937,1
10	AlOAlO=AlOAl+O	1,00E15	0,0	52466,0
11	OAlO=AlO+O	1,00E15	0,0	44564,6
12	AlOAl=AlO+Al	1,00E15	0,0	67035,7
13	Al ₂ O ₃ =Al ₂ O ₃ (l)	1,00E15	0,0	0,0
14	Al ₂ O _{3c} =Al ₂ O ₃ (l)	1,00E15	0,0	0,0
15	2O+M = O ₂ +M Efficacité du 3 ^{ème} corps : Ar/0,83/ H ₂ /2,4/ H ₂ O/15,4/	1,20E17	-1,0	0,0

2.1.1.2 Réactions en phase gazeuse pour les espèces hydrogénées

Le tableau 2.2 regroupe 29 réactions pour 14 espèces : Al, AlH, AlH₂, AlH₃, AlO, AlOH, H, H₂, H₂O, HO₂, H₂O₂, O, O₂, OH. Certaines réactions font intervenir des espèces carbonées et chlorées comme troisième corps.

TABLE 2.2 – Réactions pour les espèces hydrogénées en phase gazeuse.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
16	Al+H+M=AlH+M	1,60E17	-0,34	0,0

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/3/			
17	AlH+H=Al+H ₂	1,00E13	0,0	0,0
18	AlH ₂ +H=AlH+H ₂	2,00E13	0,0	0,0
19	AlH ₃ +H=AlH ₂ +H ₂	4,75E9	1,5	0,0
20	AlH ₂ (+M)=AlH+H(+M) (k_∞) AlH ₂ (+M)=AlH+H(+M) (k_0) TROE : $\alpha = 5,1$, $T^{***} = 21,6$, $T^* = 493$, $T^{**} = 942$	1,46E15 9,68E14	0,0 0,0	23376,0 19962,0
21	AlH ₃ (+M)=AlH+H ₂ (+M) (k_∞) AlH ₃ (+M)=AlH+H ₂ (+M) (k_0) TROE : $\alpha = 0,06$, $T^{***} = 885$, $T^* = 552$, $T^{**} = 3807$	1,48E13 1,01E15	0,0 0,0	30756,0 27089,0
22	Al+H ₂ O=H+AlOH	1,14E12	0,0	442,8
23	Al+H ₂ O=AlO+H ₂	9,60E13	0,0	2868,6
24	AlOH=AlO+H	1,00E15	0,0	57725,2
25	AlOH=Al+OH	1,00E15	0,0	66431,8
26	H ₂ +M=H+H+M	2,23E14	0,0	48350,0
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/3/			
27	H+O+M=OH+M	6,20E16	-0,6	0,0
28	H+O ₂ =OH+O	1,59E17	-0,927	8492,0
29	H ₂ +O=OH+H	3,87E4	2,70	3151,5
30	H ₂ +OH=H ₂ O+H	2,16E8	1,51	1732,1
31	OH+OH=O+H ₂ O	2,10E8	1,4	-199,7
32	H+OH+M=H ₂ O+M	8,40E21	-2,0	0,0
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : H ₂ /1,9/ O ₂ /2,6/ H ₂ O/9,5/ CO/2,6/ CO ₂ /2,6/			
33	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	7,00E17	-0,8	0,0
34	HO ₂ +H=OH+OH	1,50E14	0,0	505,2
35	HO ₂ +H=H ₂ +O ₂	2,50E13	0,0	348,8
36	HO ₂ +H=H ₂ O+O	5,00E12	0,0	709,6
37	HO ₂ +O=O ₂ +OH	2,00E13	0,0	0,0
38	HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	6,02E13	0,0	0,0
39	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	4,20E14	0,0	6030,0
40	H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	1,00E17	0,0	22854,1
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : H ₂ /2,9/ O ₂ /1,2/ H ₂ O/18,5/ CO/2,1/ CO ₂ /4,3/			

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
41	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1,70E12	0,0	1888,5
42	H ₂ O ₂ +H=H ₂ O+OH	1,00E13	0,0	1804,2
43	H ₂ O ₂ +O=HO ₂ +OH	2,80E13	0,0	3223,6
44	H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	7,00E12	0,0	721,7

2.1.1.3 Réactions en phase gazeuse pour les espèces chlorées

Le tableau 2.3 regroupe 40 réactions pour 21 espèces : Al, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, AlH, AlH₂, AlH₃, AlHCl, AlH₂Cl, AlO, Cl, ClO, H, H₂, H₂O, HCl, HOCl, O, O₂, OH, OAlCl.

TABLE 2.3 – Réactions pour les espèces chlorées en phase gazeuse.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
45	Al+HCl=AlCl+H	9,27E8	1,5	-326,0
46a	AlCl+HCl=AlCl ₂ +H	4,75E-2	3,98	7734,0
46b	AlCl+HCl=AlCl ₂ +H	9,55E4	2,55	15970,0
48	AlH ₂ +HCl=AlH ₂ Cl+H	5,00E2	3,0	0,0
49	AlHCl ₂ +H=AlHCl+HCl	3,45E8	1,64	10610,0
50	AlHCl ₂ +H=AlCl ₂ +H ₂	1,25E8	1,78	318,0
51	AlH ₂ Cl+H=AlHCl+H ₂	3,17E9	1,5	0,0
52	AlCl ₃ +H=AlCl ₂ +HCl	7,76E8	1,63	10321,0
53	AlCl ₃ (+M)=AlCl ₂ +Cl(+M) (k_∞)	1,7E15	0,0	54788,0
	AlCl ₃ (+M)=AlCl ₂ +Cl(+M) (k_0)	3,9E16	0,0	43602,0
	TROE : $\alpha = 0,38$, $T^{***} = 309$, $T^* = 5695$, $T^{**} = 7478$			
54	AlCl ₂ (+M)=AlCl+Cl(+M) (k_∞)	1,92E14	0,0	32291,0
	AlCl ₂ (+M)=AlCl+Cl(+M) (k_0)	1,63E15	0,0	26915
	TROE : $\alpha = -0,17$, $T^{***} = 1307$, $T^* = 376$, $T^{**} = 2209$			
55	AlHCl(+M)=AlCl+H(+M) (k_∞)	4,94E15	0,0	17284,0
	AlHCl(+M)=AlCl+H(+M) (k_0)	3,36E14	0,0	14180,0
	TROE : $\alpha = -0,6$, $T^{***} = 642$, $T^* = 4609$, $T^{**} = 250$			
56	AlH ₂ Cl(+M)=AlH+HCl(+M) (k_∞)	3,6E14	0,0	37351,0
	AlH ₂ Cl(+M)=AlH+HCl(+M) (k_0)	1,96E15	0,0	31774,0
	TROE : $\alpha = 0,65$, $T^{***} = 3323$, $T^* = 299$, $T^{**} = 13590$			
57	AlH ₂ Cl(+M)=AlCl+H ₂ (+M) (k_∞)	4,47E13	0,0	37840,0
	AlH ₂ Cl(+M)=AlCl+H ₂ (+M) (k_0)	1,95E15	0,0	31774,0

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
	TROE : $\alpha = 0,99$, $T^{***} = -951$, $T^* = 1613$, $T^{**} = 187$			
58	AlHCl ₂ (+M)=AlCl+HCl(+M) (k_∞)	1,63E12	0,0	33016,0
	AlHCl ₂ (+M)=AlCl+HCl(+M) (k_0)	4,07E15	0,0	29140,0
59	Al+Cl+M=AlCl+M	1,20E17	-0,20	0,0
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/3/			
60	AlH ₃ +Cl=AlH ₂ +HCl	4,75E9	1,5	0,0
61	AlH ₂ Cl+Cl=AlHCl+HCl	3,17E9	1,5	0,0
62	AlHCl ₂ +Cl=AlCl ₂ +HCl	1,58E9	1,5	0,0
63	Cl ₂ +AlHCl=AlHCl ₂ +Cl	1,00E3	3,0	0,0
64	Cl ₂ +AlCl ₂ =AlCl ₃ +Cl	1,00E3	3,0	0,0
65	AlH+Cl=AlCl+H	1,00E13	0,0	0,0
66	AlH+Cl=Al+HCl	1,00E13	0,0	0,0
67	AlH ₂ +Cl=AlH+HCl	2,00E13	0,0	0,0
68	AlHCl+H=AlCl+H ₂	1,00E13	0,0	0,0
69	AlHCl+Cl=AlCl+HCl	1,00E13	0,0	0,0
70	AlCl+Cl ₂ =AlCl ₂ +Cl	1,97E7	2,0	-574,0
71	Al+Cl ₂ =AlCl+Cl	7,43E9	1,5	-74,0
72	AlO+Cl ₂ =OAlCl+Cl	1,80E14	0,0	1250,0
73	AlO+HCl=OAlCl+H	3,36E13	0,0	139,0
74	AlCl+O ₂ =OAlCl+O	2,01E15	0,0	16100,0
75	OAlCl=O+AlCl	1,00E15	0,0	51006,5
76	OAlCl=AlO+Cl	1,00E15	0,0	51580,2
77	Cl ₂ +M=Cl+Cl+M	2,30E13	0,0	23630,0
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/3/			
78	HCl+M=H+Cl+M	9,00E13	0,0	44000,0
	Efficacité du 3 ^{ème} corps : HCl/10/			
79	Cl ₂ +H=HCl+Cl	3,31E14	0,0	1460,0
80	H ₂ +Cl=HCl+H	2,88E8	1,58	1610,0
81	HCl+O=OH+Cl	3,37E3	2,87	1765,7
82	HCl+OH=H ₂ O+Cl	2,71E7	1,65	-111,86
83	O+Cl ₂ =Cl+ClO	2,50E12	0,0	1371,1
84	OH+Cl ₂ =HOCl+Cl	1,00E12	0,0	914,1

2.1.1.4 Réactions en phase gazeuse pour les espèces carbonées

Le tableau 2.4 regroupe 7 réactions pour 12 espèces : Al, AlCl, AlO, CO, CO₂, H, HO₂, O, O₂, OAlCl, OAlO, OH. Les espèces carbonées sont CO et CO₂ et suffisent pour la chimie des produits de combustion.

TABLE 2.4 – Réactions pour les espèces carbonées en phase gazeuse.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
85	AlCl+CO ₂ =OAlCl+CO	1,50E12	0,0	7550,0
86	Al+CO ₂ =AlO+CO	1,74E14	0,0	3221,0
87	AlO+CO ₂ =OAlO+CO	1,50E10	0,0	-400,0
88	CO ₂ (+M)=CO+O(+M) (k_∞)	9,00E12	0,0	65274,0
	CO ₂ (+M)=CO+O(+M) (k_0)	5,1E14	0,0	55561,0
89	CO+O ₂ =CO ₂ +O	2,53E12	0,0	24001,0
90	CO+OH(+M)=CO ₂ +H(+M) (k_∞)	2,45E-3	3,68	-625,46
	CO+OH(+M)=CO ₂ +H(+M) (k_0)	1,17E7	1,35	-360,8
91	CO+HO ₂ =CO ₂ +OH	1,50E14	0,0	11872,1

2.1.1.5 Mécanismes réactionnels en phase gazeuse utilisés pour l'étude

Différents mécanismes cinétiques en phase gazeuse peuvent être assemblés à partir des groupes des réactions présentés dans les tableaux 2.1 à 2.4. Les mécanismes utilisés pour l'étude ainsi que le nombre d'espèces en phase gazeuse N_g et le nombre de réactions I_g sont spécifiés dans le tableau 2.5.

TABLE 2.5 – Mécanismes réactionnels en phase gazeuse.

Nom	Jeu de réactions	Commentaires	N_g	I_g
Al-O	Tableau 2.1		10	15
Al-O-H	Tableaux 2.1 et 2.2		20	44
Al-O-H-Cl	Tableaux 2.1 à 2.3		30	84
Al-O-C	Tableaux 2.1 et 2.4	sans les réactions 85, 90 et 91	12	19
Al-O-H-C	Tableaux 2.1, 2.2 et 2.4	sans la réaction 85	22	50
Al-O-H-Cl-C	Tableaux 2.1 à 2.4		32	95

2.1.2 Mécanisme surfacique de Glorian et al.

Le mécanisme réactionnel surfacique de Glorian et al. [Glorian, 2014] fait apparaître les éléments Al, O, H, Cl, C, et N. En plus des 37 espèces en phase gazeuse, ce mécanisme contient 19 espèces surfaciques et 4 espèces en phase bulk pour 57 réactions. Ce mécanisme est décomposé en plusieurs sous-mécanismes adaptés aux éléments présents dans l'ambiance de combustion. La loi d'Arrhénius est spécifiée par le coefficient pré-exponentiel A , l'exposant de température β et

la température d'activation $T_a = E_a/R$ soit par la constante de vitesse, soit par le coefficient de collage γ (voir section 1.1.2.3). Pour le second cas, le mot clé "STICK" est indiqué à la suite de la réaction. La correction de Motz et Wise [Motz and Wise, 1960] est appliquée en présence du mot clé "MWON".

2.1.2.1 Mécanisme réactionnel surfacique Al-O

Le mécanisme réactionnel dans le tableau 2.6 contient 25 réactions pour 12 espèces surfaciques : Al(S), AlO(S), Al₂O(S), Al₂O₂(S), O(S), OAlO(S). Deux espèces en phase bulk apparaissent, Al(B) qui est le matériau initial de la goutte et Al₂O₃(B) qui compose la calotte se formant par oxydation en surface ou adsorption de Al₂O₃ en surface.

TABLE 2.6 – Mécanisme réactionnel surfacique Al-O.

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
1	Al+Al(S)=Al(B)+Al(S) STICK MWON	1,00E00	0,0	0,00
2	O+Al(S)=O(S)+Al(B) STICK MWON	1,00E00	0,0	0,00
3	O ₂ +2Al(S)=2O(S)+2Al(B) STICK	5,00E-3	0,0	0,00
4	2O(S)+Al+Al(B)=OAlO(S)+Al(S)	2,29E13	0,0	0,00
5	Al(S)+O=AlO(S)	2,29E13	0,0	0,00
6	Al(S)+AlO=AlO(S)+Al(B) STICK	1,00E00	0,0	0,00
7	Al(S)+AlO(S)+Al(S)=Al ₂ O(S)+Al(B)	2,26E19	0,0	0,00
8	2Al(S)+O+Al(S)=Al ₂ O(S)+Al(B)	2,29E13	0,0	0,00
9	AlO+Al(S)+2Al(S)=Al ₂ O(S)+2Al(B)	2,29E13	0,0	0,00
10	AlO(S)+Al(S)=Al(S)+O(S)+Al(B)	2,26E19	0,0	11840,3
11	AlO(S)+Al+2Al(S)=Al ₂ O(S)+2Al(B)	2,29E13	0,0	0,00
12	AlO+O(S)=OAlO(S)	2,29E13	0,0	0,00
13	AlO(S)+AlO+2Al(S)=Al ₂ O ₂ (S)+2Al(B)	2,29E13	0,0	0,00
14	AlOAl+3Al(S)=Al ₂ O(S)+3Al(B) STICK	1,00E0	0,0	0,00
15	AlOAl+O(S)+2Al(S)=Al ₂ O ₂ (S)+2Al(B)	2,29E13	0,0	47093,7
16	Al ₂ O(S)+O=Al ₂ O ₂ (S)	2,29E13	0,0	0,00
17	Al ₂ O ₂ (S)+O+3Al(B)=Al ₂ O ₃ (B)+3Al(S)	2,29E13	0,0	0,00
18	AlOAlO+3Al(S)=Al ₂ O ₂ (S)+3Al(B) STICK	0,75E0	0,0	0,00
19	OAlO+Al(S)=OAlO(S)+Al(B) STICK	0,75E0	0,0	0,00
20	OAlO+AlO(S)+Al(B)=Al ₂ O ₃ (B)+Al(S)	2,29E13	0,0	0,00
21	OAlO(S)+AlO+Al(B)=Al ₂ O ₃ (B)+Al(S)	2,29E13	0,0	0,00

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
22	OAIO+Al(S)+2Al(S)=Al ₂ O ₂ (S)+2Al(B)	2,29E13	0,0	0,00
23	Al ₂ O ₃ →Al ₂ O ₃ (B) STICK	1,00E0	0,0	0,00
24	2AlO(S)+O(S)+3Al(B)=Al ₂ O ₃ (B)+3Al(S)	2,26E19	0,0	0,00
25	3O(S)+2Al(S)+5Al(B)→Al ₂ O ₃ (B)+5Al(S)	1,00E48	0,0	0,00

2.1.2.2 Réactions surfaciques pour les espèces hydrogénées

Le tableau 2.7 regroupe 13 réactions pour 6 espèces surfaciques : Al(S), AlH(S), AlOH(S), H(S), H₂O(S), OH(S). La réaction 38 fait apparaître une nouvelle espèce en phase bulk H(B), qui caractérise l'hydrogène dissous dans la calotte d'alumine.

TABLE 2.7 – Réactions surfaciques pour les espèces hydrogénées.

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
26	H+Al(S)=H(S)+Al(B) STICK MWON	1,00E0	0,0	0,00
27	Al(S)+H=AlH(S)	2,29E13	0,0	0,00
28	AlH+Al(S)=AlH(S)+Al(B) STICK	1,00E0	0,0	0,00
29	O(S)+H+Al(S)=OH(S)+Al(B)	2,29E13	0,0	15009,6
30	OH+2Al(S)=OH(S)+2Al(B) STICK	1,00E0	0,0	0,00
31	2OH(S)+2Al(B)=H ₂ O(s)+O(S)+2Al(S)	2,26E19	0,0	55795,9
32	H+OH(S)+Al(B)=H ₂ O(S)+Al(S)	2,29E13	0,0	13334,1
33	H ₂ +2Al(S)=2H(S)+2Al(B) STICK	5,00E-3	0,0	45607,1
34	AlH(S)+Al(S)=Al(S)+H(S)+Al(B)	2,26E19	0,0	29562,6
35	H ₂ O+Al(S)=H ₂ O(S)+Al(B) STICK	0,75	0,0	0,00
36	H ₂ O(S)+2Al(S)=H(S)+OH(S)+2Al(B)	2,26E19	0,0	36178,3
37	OH(S)=H(S)+O(S)	2,26E19	0,0	45010,0
38	H(S)+Al(B)→H(B)+Al(S)	1,00E15	0,0	0,00

2.1.2.3 Réactions surfaciques pour les espèces chlorées

Ce mécanisme surfacique contient 8 réactions pour 6 espèces surfaciques : Al(S), AlCl(S), AlO(S), Cl(S), H(S), OAlCl(S). Il n'y a pas d'espèce en phase bulk contenant l'atome Cl.

TABLE 2.8 – Réactions surfaciques pour les espèces chlorées.

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
39	Cl+Al(S)=Cl(S)+Al(B) STICK MWON	1,00E0	0,0	0,00
40	Al(S)+Cl=AlCl(S)	2,29E13	0,0	0,00
41	Cl ₂ +2Al(S)=Cl(S)+Cl(S)+2Al(B) STICK	1,00E-2	0,0	0,00
42	AlCl+Al(S)=AlCl(S)+Al(B) STICK	1,00E0	0,0	0,00
43	AlCl(S)+Al(S)=Al(S)+Cl(S)+Al(B)	2,26E19	0,0	22445,0
44	OAlCl(S)+Al(S)=AlO(S)+Cl(S)+Al(B)	2,26E19	0,0	86735,2
45	HCl+2Al(S)=H(S)+Cl(S)+2Al(B)	1,44E22	0,0	9450,3
46	OAlCl+Al(S)=OAlCl(S)+Al(B) STICK	0,75E0	0,0	0,00

2.1.2.4 Réactions surfaciques pour les espèces nitrées

Le tableau 2.9 regroupe 3 réactions pour 3 espèces surfaciques : Al(S), AlN(S), N(S). Il s'agit des réactions d'adsorption de N, de N₂ et d'AlN en surface.

TABLE 2.9 – Réactions surfaciques pour les espèces nitrées.

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
47	N+Al(S)=N(S)+Al(B) STICK MWON	1,00E0	0,0	0,00
48	N ₂ +2Al(S)=2N(S)+2Al(B)	1,44E22	0,0	80521,0
49	AlN+Al(S)=AlN(S)+Al(B) STICK	1,00E0	0,0	0,00

2.1.2.5 Réactions surfaciques pour les espèces carbonées

Le tableau 2.10 regroupe 8 réactions pour 5 espèces surfaciques : Al(S), C(S), CO(S), CO₂(S), O(S). La réaction globale 57 génère Al₄C₃(B) qui fait partie d'une calotte formée à la surface.

TABLE 2.10 – Réactions surfaciques pour les espèces carbonées.

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
50	C+Al(S)=C(S)+Al(B) STICK MWON	1,00E0	0,0	0,00

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

#	Réaction	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a/R (K)
51	$C(S)+O+Al(S)=CO(S)+Al(B)$	2,29E13	0,0	29161,1
52	$CO+2Al(S)=CO(S)+2Al(B)$ STICK	0,84	0,0	0,00
53	$CO_2+2Al(S)=CO_2(S)+2Al(B)$ STICK	0,75	0,0	15767,2
54	$CO_2(S)+Al(S)=CO(S)+O(S)+Al(B)$	2,26E19	0,0	42688,8
55	$CO(S)=C(S)+O(S)$	2,26E19	0,0	113205,1
56	$CO(S)+O=CO_2(S)$	2,29E13	0,0	39340,3
57	$3C(S)+4Al(S)+7Al(B)\rightarrow Al_4C_3(B)+7Al(S)$	1,00E62	0,0	0,00

2.1.2.6 Mécanismes réactionnels surfaciques utilisés pour l'étude

Différents mécanismes cinétiques surfaciques peuvent être assemblés à partir des groupes des réactions présentés dans les tableaux 2.6 à 2.10. Les mécanismes utilisés pour l'étude ainsi que le nombre d'espèces en phase surfacique N_s et le nombre de réactions de surface I_s sont spécifiés dans le tableau 2.11.

TABLE 2.11 – Mécanismes réactionnels surfaciques.

Nom	Jeu de réactions	N_s	I_s
Al-O	Tableau 2.6	12	25
Al-O-H	Tableaux 2.6 et 2.7	17	38
Al-O-H-Cl	Tableaux 2.6 à 2.8	20	46
Al-O-N	Tableaux 2.6 et 2.7	14	28
Al-O-C	Tableaux 2.6 et 2.10	15	33
Al-O-H-C	Tableaux 2.6, 2.7 et 2.10	20	46

2.2 Étude de la combustion en ambiance contrôlée

2.2.1 Combustion en mélange O₂/Ar

Dans cette partie, on présente des résultats pour la combustion d'une goutte d'Al dans des mélanges O₂/Ar. Cette ambiance a fait l'objet de plusieurs études expérimentales depuis de nombreuses années [Prentice, 1974], [Bucher et al., 1998] et continue d'être considérée comme cas de référence [Braconnier et al., 2018]. En effet, l'argon étant un gaz noble, il ne réagit pas avec l'aluminium ou l'oxygène et n'agit donc que comme diluant en permettant de contrôler la réactivité du système. L'objectif de cette section est de vérifier que notre approche unidimensionnelle permet de simuler la combustion de l'Al dans cette ambiance simple. Une comparaison avec une simulation bidimensionnelle et avec les résultats expérimentaux de Bucher [Bucher et al., 1998] permet de valider notre modèle. Une comparaison avec les résultats expérimentaux de Wilson et Williams [Wilson and Williams, 1971] et de Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018] montre que notre modèle permet de suivre l'évolution du diamètre de la goutte au cours du temps. L'étude de divers paramètres méconnus et des différents modèles disponibles est conduite afin de sélectionner ceux qui sont utilisés par la suite. Enfin, les résultats de plusieurs simulations sont confrontés à des résultats expérimentaux afin de vérifier la capacité de l'approche sphérique détaillée à calculer le temps de combustion et la taille des résidus de combustion dans cette ambiance.

2.2.1.1 Comparaison avec [Bucher et al., 1998] et avec une simulation 2D CEDRE

L'approche bidimensionnelle axisymétrique est décrite dans le chapitre 3 ainsi que les résultats obtenus. L'objectif de la comparaison présentée dans cette section est de valider l'approche unidimensionnelle développée dans le chapitre 1 sur un cas test de référence afin de montrer les capacités de cette dernière à produire des résultats cohérents. L'écoulement stationnaire bidimensionnel autour d'une goutte est simulé avec le code CEDRE. Le cas expérimental de [Bucher et al., 1998] est repris ici en considérant une goutte de 220 µm de diamètre dans un mélange contenant 21% de O₂ et 71% d'Ar en volume. La pression statique de l'oxydant est de 106 kPa et la température est de 300 K. Les mécanismes Al-O de la cinétique en phase gazeuse (2.1) et de surface (2.6) sont employés. Dans les deux simulations comparées, la modélisation du transport moléculaire utilise le modèle de diffusion détaillé incluant le formalisme multiespèces complet (voir la section 1.1.1.4).

Le domaine de calcul bidimensionnel axisymétrique est délimité par un axe de symétrie et deux demi-cercles : le demi-cercle intérieur d'un rayon de 0,11 mm matérialise la surface de la goutte alors que le second d'un rayon de 11 mm représente sa frontière extérieure ; cette dernière est divisée en deux parties correspondant à l'entrée et à la sortie de l'écoulement autour de la goutte. L'étendue radiale du domaine de calcul est donc de 100 rayons de goutte. Pour la frontière d'entrée extérieure, la vitesse d'écoulement est imposée à 0,1 m/s. La température et le débit massique sur la surface de la goutte sont directement calculés. Le maillage bidimensionnel est composé de 89 lignes radiales uniformément distribuées et de lignes circulaires dont le rayon est défini à partir du maillage adapté obtenu avec le calcul unidimensionnel. La distance radiale

minimale est de 220 nm et maximale est de 318 μm entre les lignes circulaires.

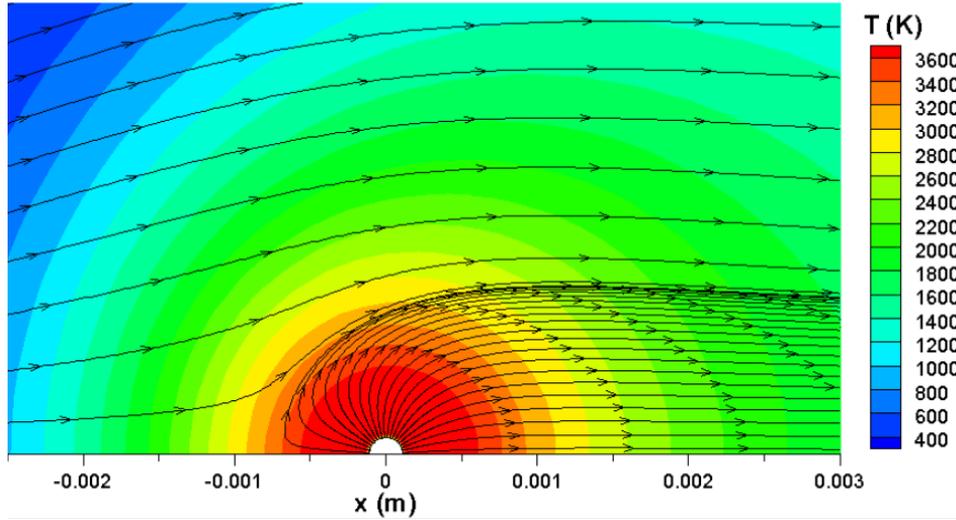


FIGURE 2.1 – Champ de température et lignes de courant dans la simulation bidimensionnelle axisymétrique.

Le résultat de cette simulation bidimensionnelle axisymétrique est présenté sur la Figure 2.1 à travers le champ de température et les lignes de courant à proximité de la goutte. La zone d'influence de la combustion (augmentation de la température) dépasse largement la ligne séparant l'écoulement d'oxydant et l'écoulement émis sur la surface de la goutte. La convection induit une dissymétrie entre les parties amont et aval de l'écoulement.

Une comparaison entre les résultats bidimensionnels axisymétriques et unidimensionnels est présentée sur la Figure 2.2. Les profils ont été prélevés le long de l'axe x en amont et en aval de la goutte à partir du champ bidimensionnel. En comparant ces profils, on constate que la convection n'a d'impact que lorsque $x > 5 R_p$. Sinon, les profils correspondants aux simulations unidimensionnelle et bidimensionnelle axisymétrique sont en très bons accords. Il est à noter que les profils 1D ont été obtenus en adaptant la position de la frontière extérieure du domaine de calcul à $25 R_p$, ce qui donne le meilleur accord avec les résultats bidimensionnels axisymétriques en amont de la goutte. L'étude de l'influence de la position de cette frontière est présentée par la suite.

Une comparaison avec les données expérimentales de [Bucher et al., 1998] est également présentée sur la Figure 2.2. Ces auteurs présentent les profils adimensionnés d'AlO et d'Al₂O₃(l) ainsi que le profil de température pour la combustion d'une goutte d'Al dans différentes ambiances. Le protocole expérimental consiste à allumer par laser un nuage de gouttes d'Al de diamètre initial 230 μm en chute libre. Des mesures PLIF couplées avec une inversion d'Abel permettent de déterminer les profils d'AlO autour de la goutte en combustion, et les profils de fumées d'alumine sont obtenus à l'aide d'une microsonde de Castaing. Les profils de température obtenus avec les simulations font apparaître un plateau ce qui est dû à la dissociation d'Al₂O₃(l) car les réactions 13 et 14 du tableau 2.1 sont réversibles. Ce phénomène est corroboré par les

données expérimentales de Bucher et al. La position du pic d'AlO et l'étalement du profil obtenus par simulation correspondent aux données expérimentales. La position du pic d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ est également cohérente avec les données, mais nous obtenons un profil beaucoup plus étalé. Cette différence avec l'expérience peut provenir de l'assimilation des fumées d'alumine à un gaz, dont le transport vers l'oxydant est favorisé par rapport à une phase condensée. Les résultats de simulations unidimensionnelles et bidimensionnelles axisymétriques montrent au final un bon accord avec les données expérimentales de [Bucher et al., 1998].

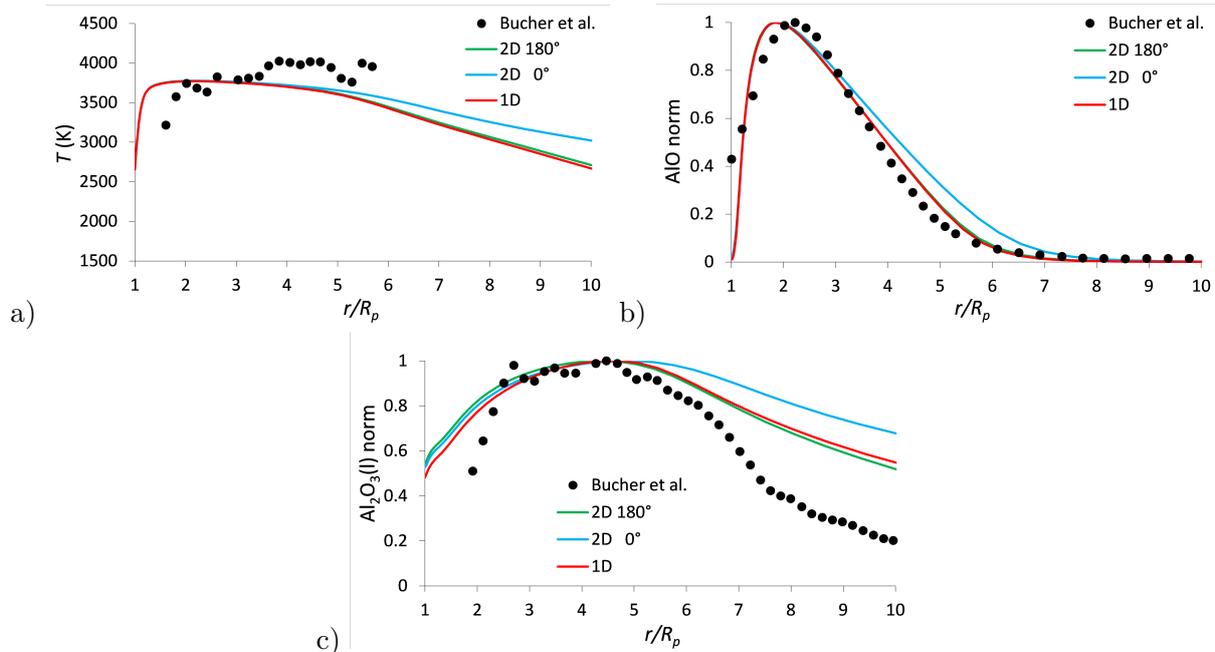


FIGURE 2.2 – Comparaison des résultats des simulations unidimensionnelles et bidimensionnelles axisymétriques quasi-stationnaires avec les données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O_2/Ar : profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée.

2.2.1.2 Effet de la position de la frontière extérieure

Nous étudions l'influence de la position R_e de la frontière extérieure du domaine 1D sur les résultats de simulation de la combustion d'une goutte d'Al. Sur la Figure 2.3 on compare les résultats expérimentaux de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] avec les profils obtenus par simulations avec trois positions $R_e/R_p = 10, 25$ et 1000 . Dans un cadre plus général, on montre sur la Figure 2.4 l'effet du rapport R_e/R_p sur la température de surface, le temps de combustion et l'exposant de la loi D^n locale en fonction du diamètre de goutte.

D'après cette comparaison, la position de la frontière extérieure contrôle l'allure du profil dans le mélange. Lorsqu'elle est plus proche de la surface de la goutte, la flamme est moins étendue du côté de l'oxydant. Dans la zone interne de la flamme, l'effet sur les profils est assez faible, ce qui admet généralement une certaine liberté de choix du rapport R_e/R_p dans les études présentées par la suite. Pour $D_p > 40 \mu\text{m}$, l'influence de R_e/R_p est très faible en diminuant légèrement la température de surface et en augmentant le temps de combustion. À plus faible

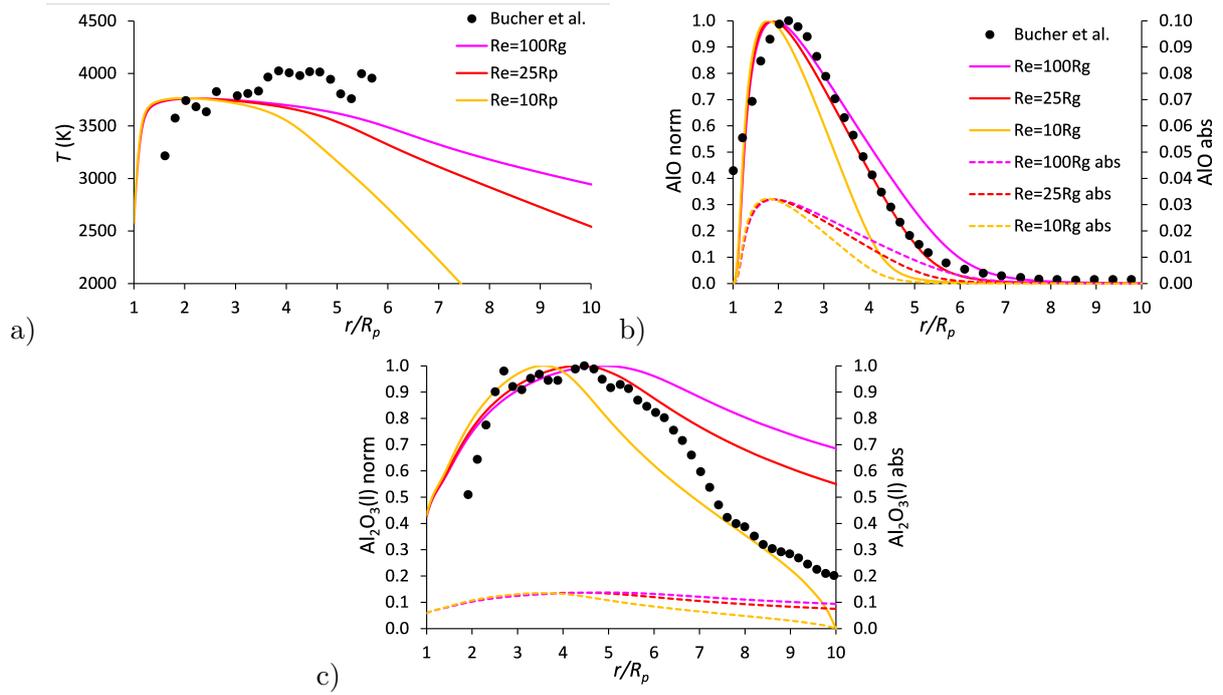


FIGURE 2.3 – Profils de température (a) et de fraction molaire d'AIO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée pour le mélange O_2/Ar . Résultats des simulations 1D avec différentes positions de la frontière extérieure en comparaison avec les données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998].

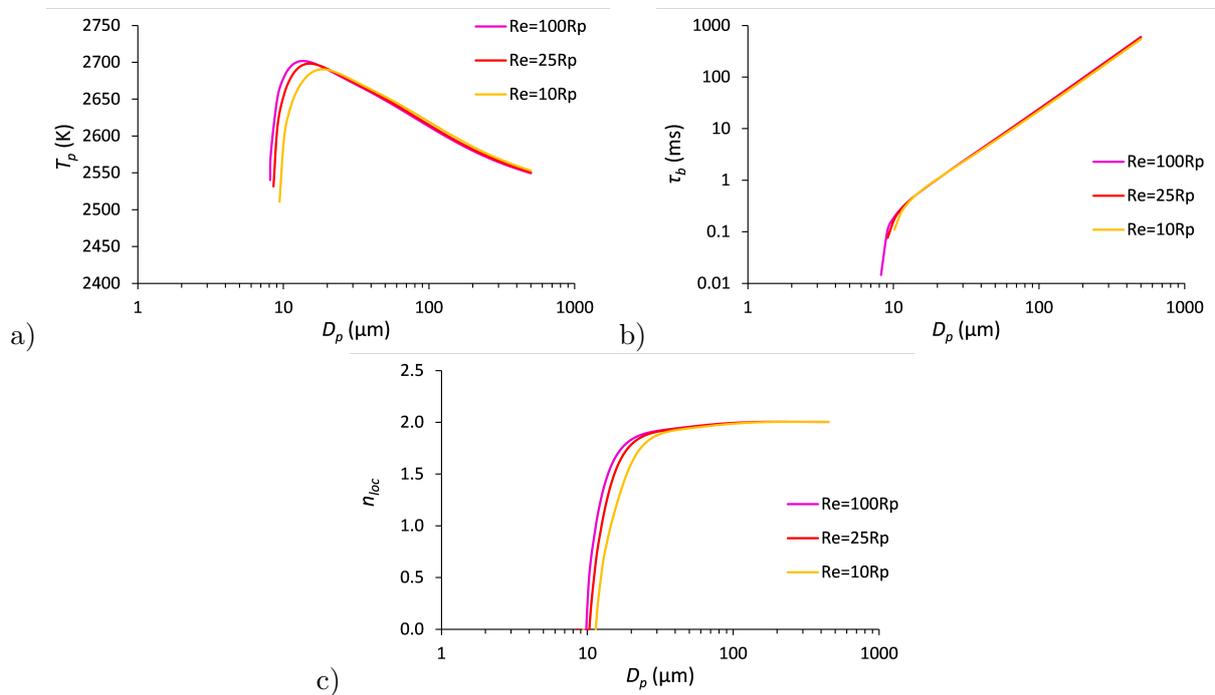


FIGURE 2.4 – Température de la goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte dans le mélange O_2/Ar pour différentes positions de la frontière extérieure.

diamètre de goutte, la diminution de R_e/R_p conduit à des échanges plus intenses entre la flamme et l'extérieur, ce qui produit une extinction plus tôt si on diminue le diamètre de goutte.

2.2.1.3 Comparaison aux résultats expérimentaux de Wilson et Williams

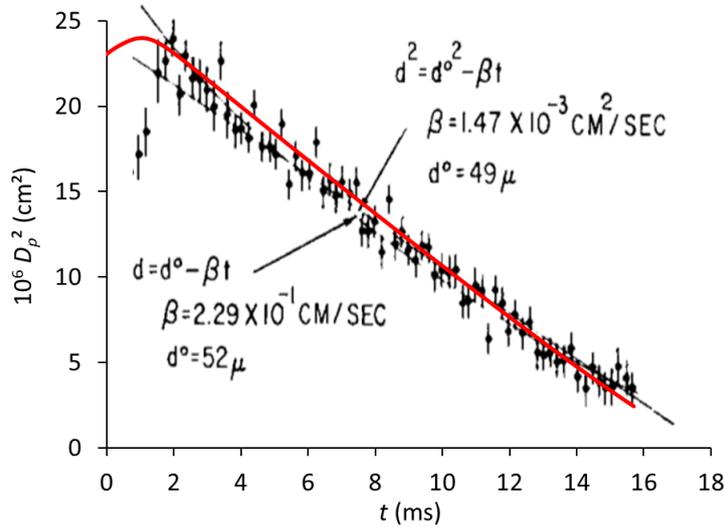


FIGURE 2.5 – Évolution temporelle du carré du diamètre de la goutte en fonction du temps. Comparaison des résultats d'une simulation unidimensionnelle instationnaire avec les données tirées de [Wilson and Williams, 1971].

Nous comparons les résultats obtenus avec l'approche sphérique détaillée par rapport à ceux présentés par Wilson et Williams [Wilson and Williams, 1971]. Pour le transport moléculaire et la cinétique en phase gazeuse et en surface, on utilise les mêmes modèles que dans les simulations présentées précédemment.

La combustion d'une goutte d'Al de diamètre initial $D_p = 48 \mu\text{m}$ dans un mélange O_2/Ar avec $X_{\text{O}_2} = 0,1$ à $P = 5 \text{ atm}$ est simulée à l'aide de l'approche unidimensionnelle instationnaire avec $R_e/R_p = 1000$. Les résultats pour D_p^2 en fonction du temps sont présentés sur la Figure 2.5 en comparaison avec les résultats expérimentaux et les tendances tirées de [Wilson and Williams, 1971]. Le modèle de calotte utilisé pour cette étude est celui présenté dans la section 1.1.3.1.1. Le diamètre de goutte augmente dans la simulation pendant les premiers instants de la combustion en raison de la dilatation thermique de la goutte en phase d'échauffement. Nous obtenons une très bonne correspondance entre les résultats de simulation et les données expérimentales, à la fois pour le temps de combustion et pour l'évolution temporelle du carré du diamètre. Avec l'approche instationnaire, la combustion se termine lorsque le diamètre de goutte atteint $16 \mu\text{m}$, correspondant à la fois au diamètre de résidu final et au dernier diamètre représenté par Wilson et Williams.

2.2.1.4 Effets des modèles utilisés dans des études antérieures

Pour le cas de validation présenté dans la section 2.2.1.1, certains choix des modèles diffèrent des études connues de la littérature. Il est important d'identifier les effets des choix différents retenus pour la présente étude sur les résultats des simulations. Trois facteurs sont considérés :

- la réactivité de surface ;
- la réversibilité des réactions générant l'alumine liquide ;
- le modèle de diffusion.

L'étude de ces facteurs est faite à l'aide de l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire. Quatre cas considérés sont résumés dans le tableau 2.12. Pour le cas A, seule la réaction d'évaporation d'Al à la surface de la goutte est utilisée comme dans l'étude de Washburn et al. [Washburn et al., 2010] alors que le mécanisme surfacique Al-O décrit dans la section 2.1 est utilisé pour les autres cas. Pour le cas C, les réactions en phase gazeuse générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ dans la flamme sont irréversibles comme supposé par Glorian et al. [Glorian, 2014] alors qu'elles sont supposées réversibles dans les autres cas. La réversibilité de ces réactions permet de modéliser la dissociation de l'alumine liquide à haute température, ce qui est physiquement plus consistant. Pour le cas D, le transport moléculaire est modélisé selon le formalisme multispèces complet (voir section 1.1.1.4) alors que le modèle simplifié sans les effets Soret et Dufour est choisi pour les autres cas suivant l'exemple des études précédentes. Pour cette étude, on reprend les conditions correspondant à l'expérience de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] avec le mélange O_2/Ar (voir la section 2.2.1.1). La position de la frontière extérieure est prise à $R_e = 25R_p$.

TABLE 2.12 – Cas de simulations en atmosphère O_2/Ar .

Cas	Réactions de surface	Réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$	Modèle de diffusion
A	Evaporation	Réversible	Simplifié
B	Al-O	Réversible	Simplifié
C	Al-O	Irréversible	Simplifié
D	Al-O	Réversible	Détaillé

Les profils de température et de fraction molaire d'AlO et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ sont présentés sur la Figure 2.6 pour un diamètre de goutte $D_p = 220 \mu\text{m}$. Peu de différences sont observées entre les cas A et B, ce qui montre que la réactivité de surface n'a que peu d'influence sur les profils en phase gazeuse. En comparant les cas B et C, une forte augmentation du maximum de température est observée dans la flamme pour le cas C car la température n'est pas limitée par la dissociation d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$. L'irréversibilité des réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ n'a pas d'impact sur la queue de la courbe, mais seulement dans la flamme. Le profil d'AlO est beaucoup plus bas dans le cas C car cette espèce est fortement consommée pour former $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$. Le maximum du profil d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ est décalé vers la surface de la goutte dans le cas C. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Glorian et al. [Glorian et al., 2016]. La comparaison entre les cas B et D montre un profil de température et d'AlO plus élevé avec une queue de profil plus étalée lorsque le transport détaillé est utilisé. Le maximum d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ est plus éloigné de la goutte.

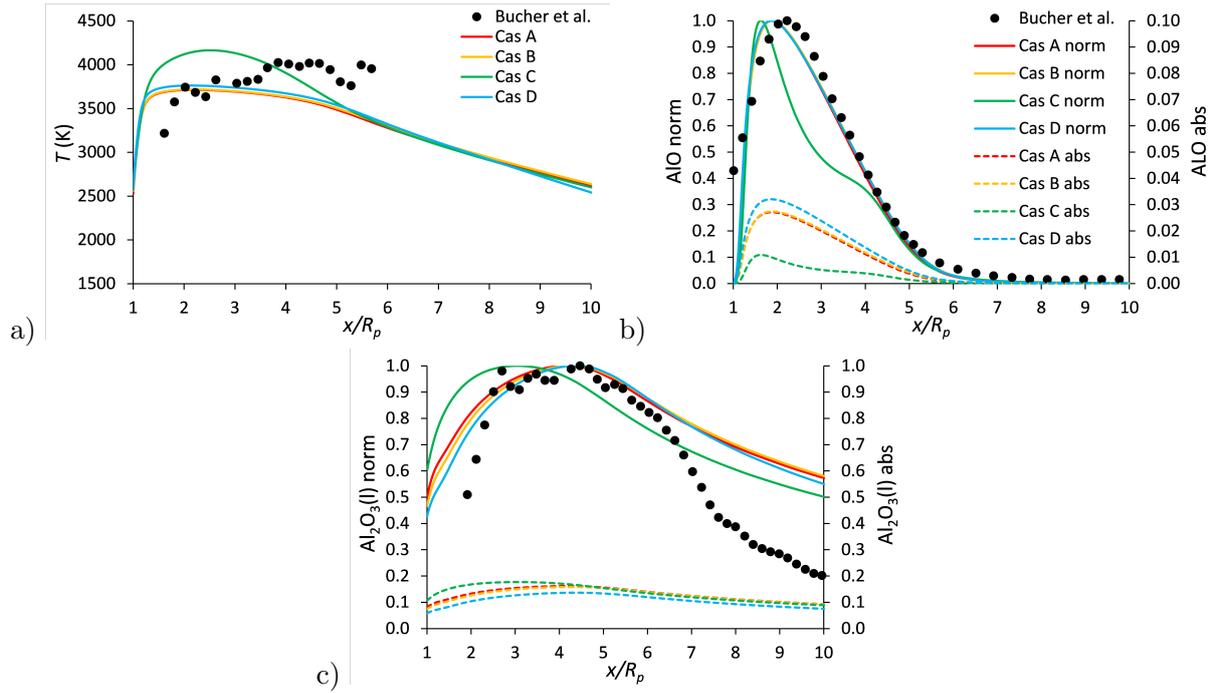


FIGURE 2.6 – Profils de température (a) et de fraction molaire d’AIO (b) et d’ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. avec les résultats des simulations pour les cas présentés dans le tableau 2.12.

Les profils de fraction molaire d’Al, d’ Al_2O , d’ Al_2O_2 et d’O sont présentés sur la Figure 2.7 pour un diamètre de goutte $D_p = 220 \mu\text{m}$. Comme pour les profils d’AIO et d’ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$, on constate peu de différences entre les cas A et B. En comparant les cas B et C, une forte diminution des fractions molaires des suboxydes Al_2O et Al_2O_2 est observée pour le cas C, car ces espèces sont davantage consommées pour former $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$, mais peu de différences pour O. Lorsque les réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ sont réversibles, un maximum local pour Al_2O_2 est observé pour $r \approx 2R_p$ car bien que cette espèce soit consommée pour former $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$, sa consommation est limitée par la température de dissociation d’ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$. En comparant les cas B et D, des profils plus élevés sont constatés pour ces quatre espèces pour le cas D ce qui est dû à l’effet du transport détaillé.

La variation du diamètre de goutte D_p est considérée dans un cadre plus général pour les quatre cas étudiés. L’évolution de la température, du temps de combustion et de l’exposant n de la loi de combustion locale en fonction du diamètre de la goutte est montrée sur la Figure 2.8. L’effet des réactions de surface sur la température de la goutte est observé sur toute la plage de diamètre, en particulier pour les diamètres les plus faibles ($D_p < 50 \mu\text{m}$). Pour le cas A, la température de la goutte décroît lorsque $D_p < 60 \mu\text{m}$ et la combustion s’arrête à $D_p \approx 20 \mu\text{m}$ à cause des pertes thermiques. Dans les autres cas, la température de la goutte est globalement plus haute et continue d’augmenter avec la diminution du diamètre jusqu’à $15 \mu\text{m}$ environ. La combustion reste stable pour ces faibles diamètres car les pertes thermiques par évaporation sont partiellement compensées par les réactions d’oxydation à la surface.

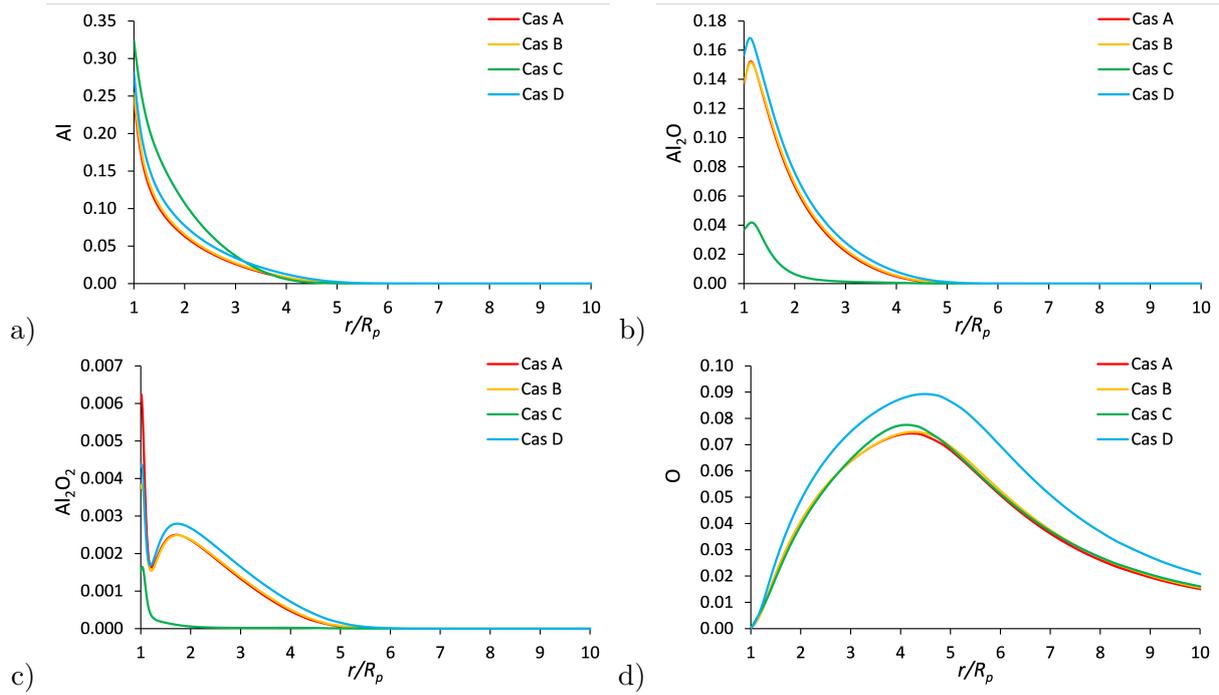


FIGURE 2.7 – Profils de fraction molaire d'Al (a), d' Al_2O (b), d' Al_2O_2 (c) et d'O (d) en fonction de la distance radiale adimensionnée avec les résultats des simulations pour les cas présentés dans le tableau 2.12.

En comparant les cas B et C, on peut remarquer que la température de la goutte est plus élevée pour les grands diamètres ($D_p > 60 \mu\text{m}$) lorsque les réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ dans la flamme sont traitées comme irréversibles, ce qui est cohérent avec l'augmentation de température dans la flamme. À plus petit diamètres, le maximum de température diminue au-dessous du seuil de dissociation pour $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ et la différence entre les cas B et C disparaît. En comparant les résultats pour les cas B et D, on constate pour ce dernier une élévation de la température de la goutte d'environ 20 K sur toute la plage de diamètre. Le temps de combustion τ_b est faiblement impacté par les modèles considérés malgré les différences observées pour la température de la goutte, sauf pour le cas A avec $D < 60 \mu\text{m}$. Cela signifie que le taux de consommation de l'Al de la goutte a un comportement assez conservatif. Le taux d'évaporation augmente en fonction de la température de la goutte mais il dépend en même temps de la surface d'évaporation effective limitée en présence des espèces surfaciques autres que $\text{Al}(\text{S})$. Pour cette raison, la prise en compte de la cinétique de surface Al-O (cas B à D) n'a pas de forte influence sur le temps de combustion par rapport à la réaction d'évaporation seule (A). Les autres modèles modifient la température de la goutte mais changent également la composition des espèces surfaciques, ce qui compense l'effet de la température.

L'exposant n de la loi de combustion locale diminue avec le diamètre. Les résultats montrent une évolution du régime de combustion contrôlé par la diffusion avec $n = 2$ pour les grands diamètres vers un régime de combustion contrôlé par la cinétique avec $n = 1$ lorsque le diamètre de la goutte diminue, ce qui correspond aux résultats observés par Glorian et al. [Glorian, 2014] [Glorian et al., 2016]. On note que la diminution de l'exposant n a lieu à $D_p < 300 \mu\text{m}$ pour

le cas A tandis que n reste très proche de 2 est diminuée à $D_p < 50 \mu\text{m}$ pour les autres cas. À l'approche de la taille minimale de combustion stable, n descend au-dessous de 1 et prend même des valeurs négatives, ce qui sort du cadre de la théorie classique. Ce comportement est dû à l'action des différents facteurs, en particulier de la réactivité surfacique et de la variation de la masse volumique de la goutte lors d'une diminution importante de température.

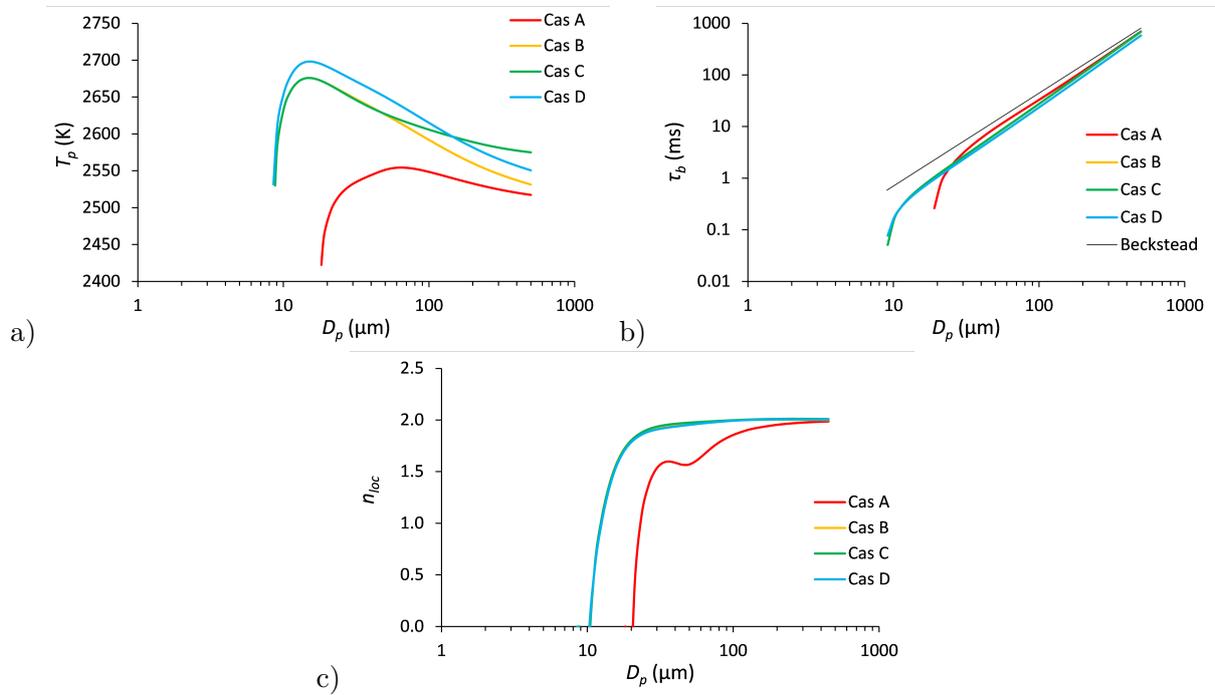


FIGURE 2.8 – Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour les cas du tableau 2.12.

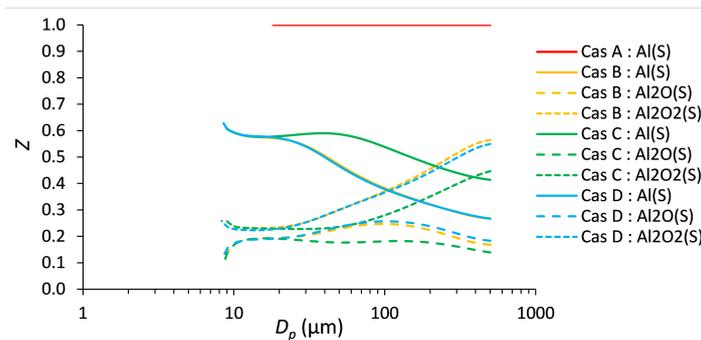


FIGURE 2.9 – Fractions de site des espèces surfaciques majoritaires en fonction du diamètre de la goutte pour les cas du tableau 2.12.

Les fractions de site des espèces surfaciques majoritaires en fonction du diamètre de la goutte sont présentées sur la Figure 2.9. Pour le cas A, seule l'évaporation de l'Al est prise en compte pour la réactivité en surface, donc Al(S) est la seule espèce surfacique. En comparant les cas B et C, on constate que la réversibilité des réactions générant Al₂O₃(l) a un impact sur les fractions de site en surface pour $D_p > 20 \mu\text{m}$ via l'influence sur la température de la goutte et sur les espèces gazeuses. Le modèle de transport n'a donc que peu d'influence sur la réactivité en surface.

2.2.1.5 Modélisation d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ dans la flamme

Des incertitudes demeurent en ce qui concerne la modélisation de l'alumine liquide dans la flamme. Tout d'abord, l'effet de la vitesse des réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ doit être étudié car il est nécessaire de vérifier que cette valeur est suffisamment élevée. En principe, la diffusivité des fumées d'alumine en phase condensée est plus faible que l'alumine en phase gazeuse car elles sont sous forme de gouttes très fines mais ce paramètre reste arbitraire dans le cadre du modèle actuel en assimilant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ à un gaz, on suppose que les fumées sont transportées comme Al_2O_3 et Al_2O_3c en phase gazeuse. Pour réduire la diffusivité de l'alumine liquide, le diamètre de collision de cette espèce peut être augmentée. Enfin, l'effet de la solidification de l'alumine liquide du côté de l'oxydant froid n'a pas encore été pris en compte. Pour étudier les trois facteurs, on reprend les conditions de l'expérience de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] avec le mélange O_2/Ar . Les conditions sont décrites dans la section 2.2.1.1. Les profils obtenus dans les simulations en approche quasi-stationnaire sont d'abord comparés avec les données expérimentales pour $D_p = 220 \mu\text{m}$. Les résultats sur la température de la goutte, le temps de combustion et l'exposant n de la loi de combustion locale sont ensuite présentés en fonction du diamètre de la goutte dans un cadre plus général.

2.2.1.5.1 Influence de la vitesse des réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$

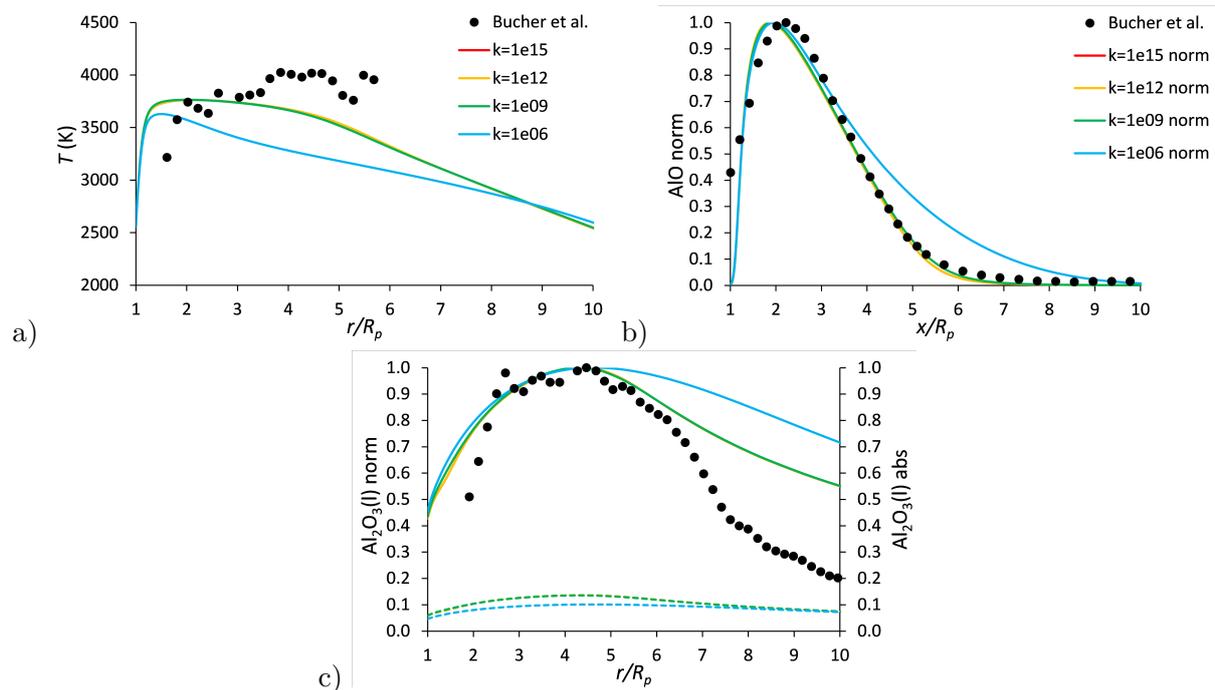


FIGURE 2.10 – Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O_2/Ar avec les profils simulés avec différentes constantes de vitesse des réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$.

La formation des fumées d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ se fait par nucléation. Dans notre modèle, $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ est assimilée à une espèce gazeuse donc traitée via une cinétique classique, ce qui est une hypothèse

simplificatrice. Les réactions produisant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ à partir d' Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{c}$ ont un fort effet exothermique donc le taux de réaction, à un certain niveau, doit limiter le dégagement de chaleur dans la flamme. L'étude de la constante de vitesse k des réactions 13 et 14 du tableau 2.1 est donc menée pour le vérifier. La valeur de k est prise identique pour les deux réactions. La diminution de k de 10^{15} à 10^9 s^{-1} n'a pas d'impact sur les profils tracés sur la Figure 2.10, ce qui signifie que ces réactions sont à l'équilibre. La diminution de la constante de vitesse des réactions 13 et 14 jusqu'à 10^6 s^{-1} produit une diminution du niveau absolu d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ et un décalage du maximum des profils d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ vers l'extérieur sous l'influence du transport. Comme conséquence, on observe une baisse importante de la température, une diminution forte de l'épaisseur de flamme et un décalage du maximum de température vers la goutte. L'augmentation transitoire du niveau d' AlO est dû à la diminution de la consommation de cette espèce pour produire $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ pendant que la température reste globalement haute. La décroissance d' AlO est enfin obtenue suite à la diminution de la température de la goutte, donc une réduction de l'évaporation d' Al , et de la température dans la flamme, ce qui produit d'autres suboxydes qu' AlO . Les profils simulés s'éloignent des profils expérimentaux. Sans modèle de nucléation et prise en compte de la nature liquide, il est donc indispensable de traiter les réactions de formations d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ comme étant à l'équilibre en imposant une valeur de constante de vitesse suffisamment élevée, ce qui permet d'être consistant physiquement et en cohérence avec les données expérimentales.

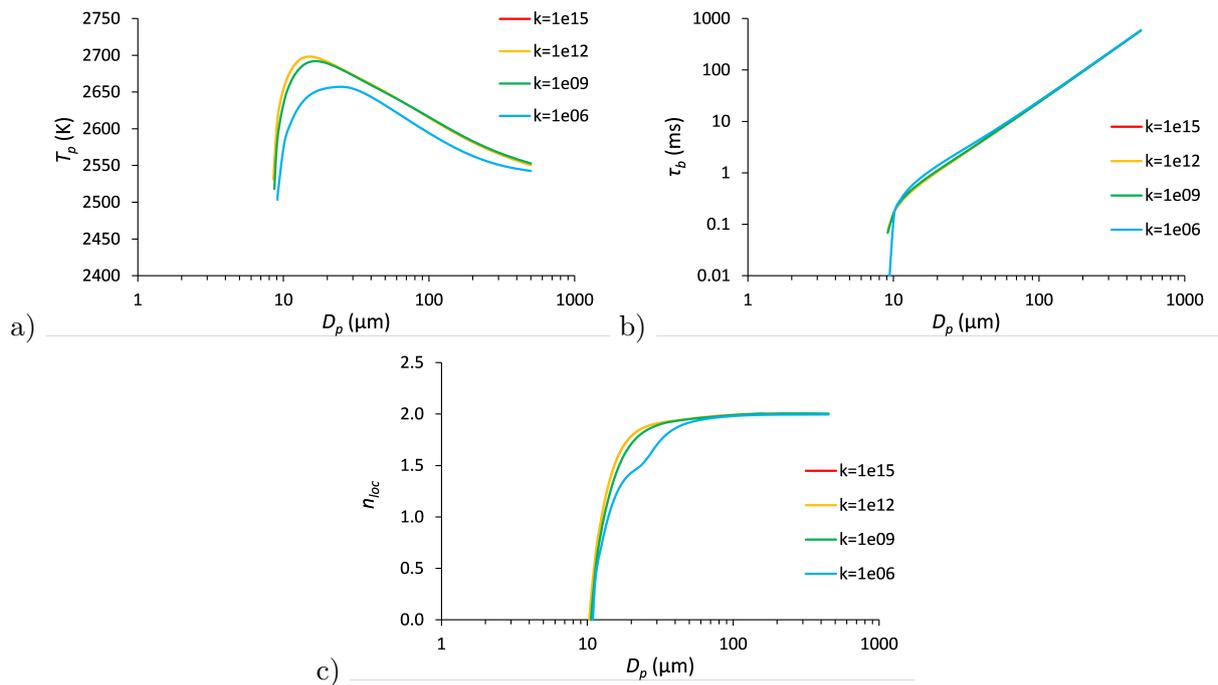


FIGURE 2.11 – Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour différentes constantes de vitesse des réactions générant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$.

Les profils de la température de goutte T_p , du temps de combustion τ_b et de l'exposant n de la loi de combustion locale en fonction du diamètre de goutte D_p sur la Figure 2.11 sont légèrement impactés avec $k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ pour $D_p < 20 \mu\text{m}$. La diminution de k jusqu'à 10^6 s^{-1} conduit à une baisse significative de la température de la goutte suite à la décroissance de la température de

flamme et à une diminution de n pour $D_p < 60 \mu\text{m}$. Cependant, le temps de combustion et la limite d'extinction en termes de diamètre de goutte ne changent pas significativement grâce à la réactivité en surface. Nous choisissons donc pour la suite $k = 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

2.2.1.5.2 Influence de la diffusivité de l'alumine liquide

Pour cette étude, le diamètre de collision D_{col} pour $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ est progressivement augmenté de 4 Å (valeur correspondant à l' Al_2O_3 gazeuse) jusqu'à 20 Å afin de réduire sa diffusivité. Les résultats sont présentés sur les Figures 2.12 et 2.13 .

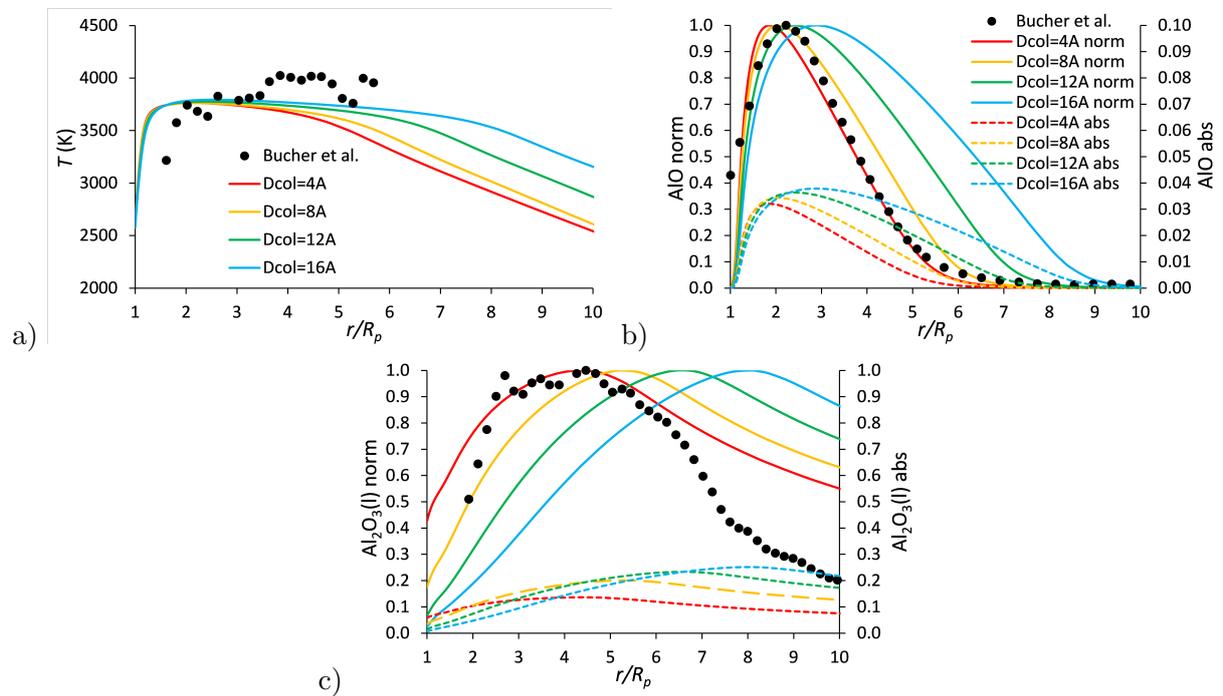


FIGURE 2.12 – Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O_2/Ar avec les profils simulés avec différents diamètres de collision d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$.

Pour les valeurs augmentées de D_{col} , on observe un épaississement de la flamme et un décalage important des profils simulés par rapport aux données expérimentales. La température de la goutte est fortement affectée par l'augmentation de D_{col} pour les faibles diamètres de goutte. Lorsque $D_p > 20 \mu\text{m}$, la température de la goutte augmente fortement. Le temps de combustion augmente en même temps, ce qui montre une diminution du débit d'évaporation due à la modification des espèces surfaciques. On constate d'après les courbes du facteur n un retard de la transition entre le régime de combustion contrôlé par la diffusion vers le régime contrôlé par la cinétique. Globalement, on retient $D_{col} = 4 \text{ \AA}$ car cela donne le meilleur accord entre l'expérience et la simulation.

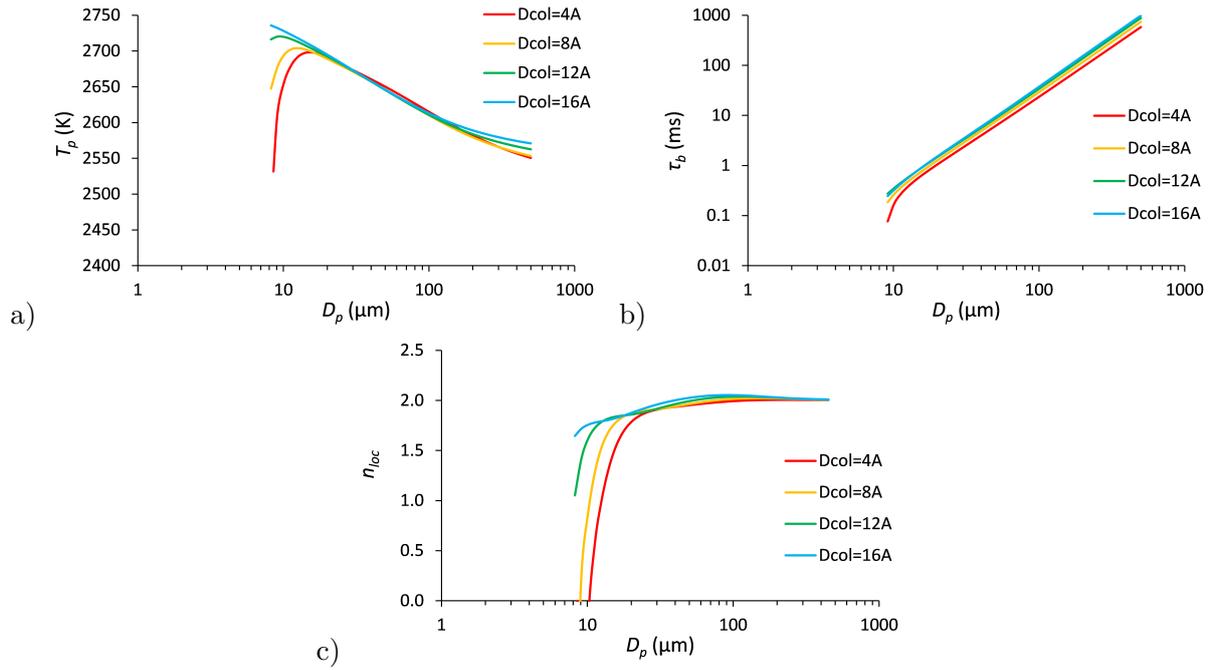


FIGURE 2.13 – Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte pour différents diamètres de collision d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$.

2.2.1.5.3 Influence de la solidification de l'alumine liquide

La réaction de solidification de l'alumine liquide est prise en compte par l'ajout d'une réaction chimique réversible au mécanisme en phase gazeuse :



où $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ représente l'alumine solide. La constante de vitesse de cette réaction est définie dans les deux sens avec les paramètres d'Arrhénius donnés dans le tableau 2.13 pour assurer la transition de phase dans une plage de température suffisamment étroite de 2327 K. Les profils

TABLE 2.13 – Paramètres d'Arrhénius pour la réaction de solidification de l'alumine liquide.

Réaction supplémentaire	A (mol-cm ³ -s-K)	β_i	E_a
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l}) \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	10^{10}	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$9,8224 \cdot 10^{-193}$	60	0

de température, de fraction molaire d'AlO, d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ sont présentés sur la Figure 2.14. La solidification de l'alumine liquide n'a pas d'impact sur le processus de combustion car elle se produit loin de la surface de la goutte, lorsque la température du mélange devient suffisamment faible. Les profils de température et de fraction molaire d'AlO sont identiques au niveau de la flamme, seule la queue du profil de température se retrouve légèrement modifiée. La réaction (2.2.1) n'a donc pas été retenue dans le mécanisme cinétique.

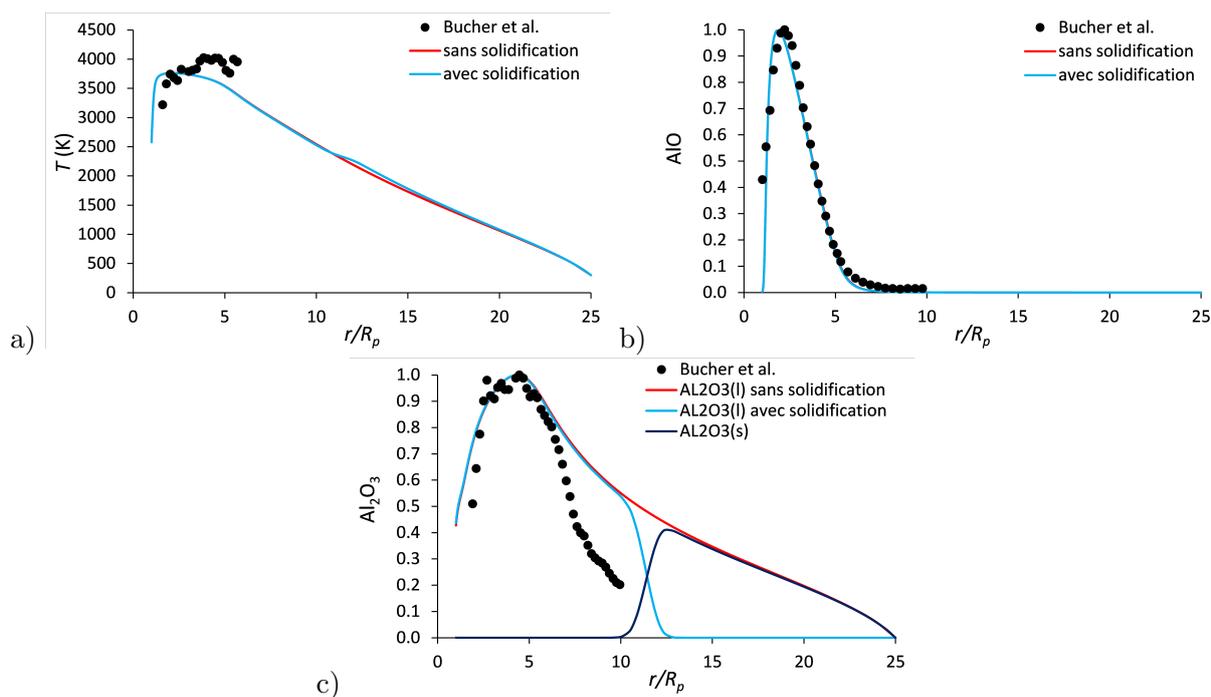


FIGURE 2.14 – Profil de température (a) et de fraction molaire d'AIO (b), d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des données expérimentales de Bucher et al. pour le mélange O_2/Ar , et des profils simulés avec et sans prise en compte de la solidification de l'alumine liquide.

2.2.1.6 Influence de la concentration d'oxydant

La concentration d'oxydant est un paramètre important pour la combustion en ambiance propergol. Le propergol est généralement constitué de grains de perchlorate d'ammonium et de particules d'Al dans un liant, ce qui en fait un matériau hétérogène. Deux gouttes de la même taille peuvent avoir des temps de combustion différents en fonction de l'environnement local. Il est donc nécessaire de tester le comportement du modèle avec plusieurs tailles de goutte en faisant varier la fraction de l'oxydant. Plusieurs études expérimentales en O_2/Ar ont été réalisées et leurs résultats sont montrés sur la Figure 2.15 en comparaison avec les résultats de simulation. Des tailles de gouttes différentes sont utilisées pour chaque étude. Legrand présente des temps de combustion pour des gouttes de diamètres compris entre 53 et 63 μm [Legrand, 2000]. Les temps de combustion pour des gouttes de diamètres compris entre 69 et 78 μm sont détaillés par [Braconnier et al., 2018]. Pour ces deux études expérimentales, les auteurs ont utilisés un lévitateur électrodynamique permettant d'étudier la combustion d'une goutte isolée. La combustion de gouttes de diamètres beaucoup plus importants est étudiée par Prentice [Prentice, 1974]. Un disque d'aluminium est allumé par laser puis forme une goutte qui brûle en chute libre dans une chambre de combustion.

Pour toutes ces expériences, les auteurs montrent que la combustion d'une goutte d'Al en ambiance O_2/Ar est d'autant plus rapide que la fraction molaire d'oxydant est élevée. Avec l'approche détaillée dans le chapitre 1, des tendances semblables aux données expérimentales sont obtenues. Nous obtenons des temps de combustion plus élevés en comparaison avec ceux

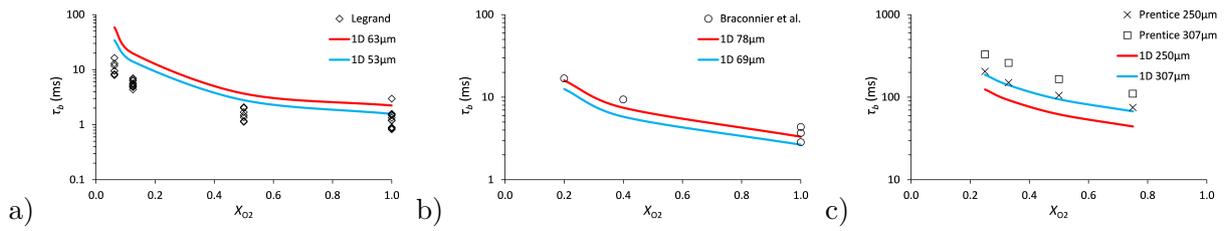


FIGURE 2.15 – Temps de combustion en fonction de la fraction molaire d' O_2 dans le mélange O_2/Ar avec $P = 1$ bar. Résultats de simulation comparés aux résultats expérimentaux : a) $D_p = 53$ à $63 \mu m$ [Legrand, 2000]; b) $D_p = 69$ à $78 \mu m$ [Braconnier et al., 2018]; c) $D_p = 250$ et $307 \mu m$ [Prentice, 1974].

obtenus par Legrand lorsque la fraction molaire d' O_2 est petite, et plus faibles que ceux obtenus par Prentice. Legrand a montré que la combustion était assistée par laser pour des faibles fractions molaires d' O_2 , ce qui peut expliquer les différences de temps de combustion obtenus par simulation et avec son montage expérimental. Il n'y a pas d'indication sur la taille des gouttes réelles observées par Prentice, et celles-ci sont obtenues à partir de disque d'Al en supposant qu'il n'y a aucune perte de masse. Cela peut expliquer l'erreur constatée entre les résultats de simulation et les données expérimentales. Malgré ces incertitudes, nous vérifions à l'aide de nos simulations que le temps de combustion en ambiance O_2/Ar est d'autant plus faible que la fraction molaire d'oxydant est élevée.

2.2.1.7 Influence de la pression

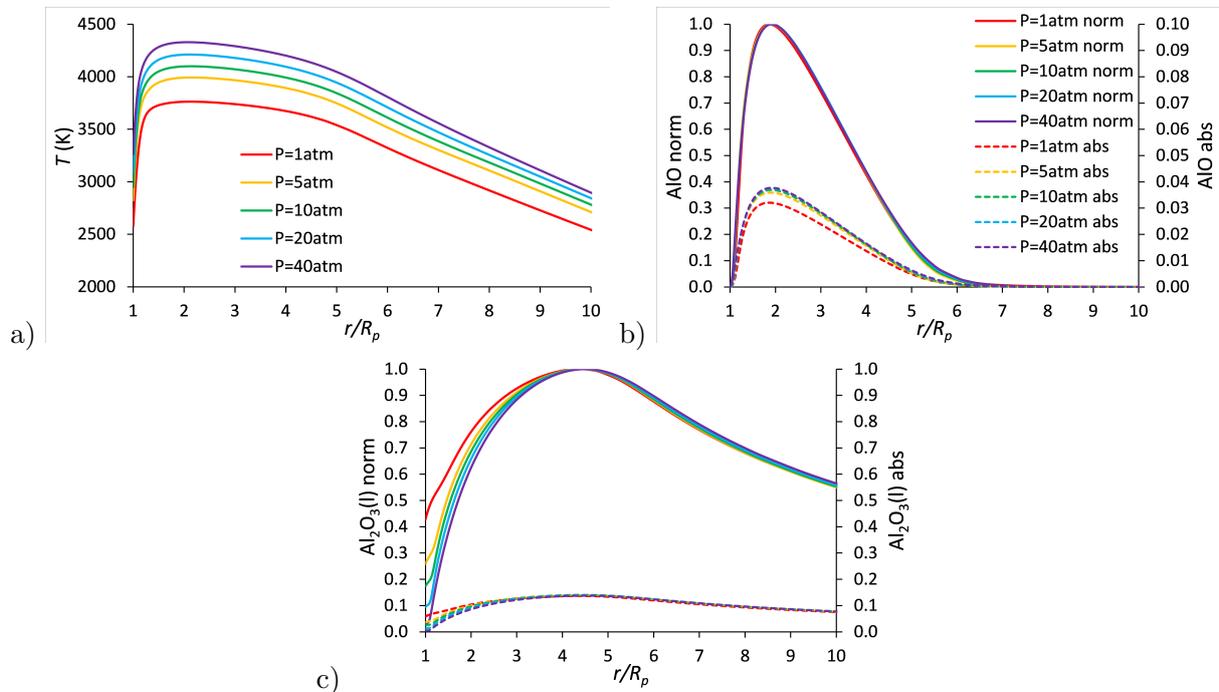


FIGURE 2.16 – Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) et d' $Al_2O_3(l)$ (c) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Résultats des simulations pour différentes pressions.

La pression est un facteur physique important qui agit sur les vitesses des réactions, l'équilibre chimique et le transport moléculaire. Par ailleurs, la combustion dans les moteurs-fusées se produit à haute pression. Une étude sur l'influence de la pression est spécifiquement effectuée dans cette section et ses résultats sont présentés sur les Figures 2.16, 2.17 et 2.18 pour les mêmes conditions que pour le cas de référence de la section 2.2.1.1.

La pression varie de 1 à 40 atm. Les profils obtenus par simulation pour une goutte de 220 μm de diamètre sont montrés sur les Figures 2.16 et 2.17. Les profils de température sont semblables. Le maximum des profils de température augmente avec la pression car la dissociation diminue dans la flamme. Malgré la variation de température dans le gaz, les profils d'AlO sont faiblement influencés par l'augmentation de pression. Les profils d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ changent près de la goutte. La diminution d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ près de la goutte est due à la diminution de la diffusivité des espèces avec la pression.

L'augmentation de pression favorise la combustion, ce qui explique une forte diminution du niveau d'Al près de la goutte. La formation des suboxydes Al_2O et Al_2O_2 est également plus importante, mais la position des maxima des profils ne varient pas. La diminution du maximum de la fraction dans la flamme montre clairement l'effet de la pression sur la dissociation des gaz comme il est mentionné plus haut.

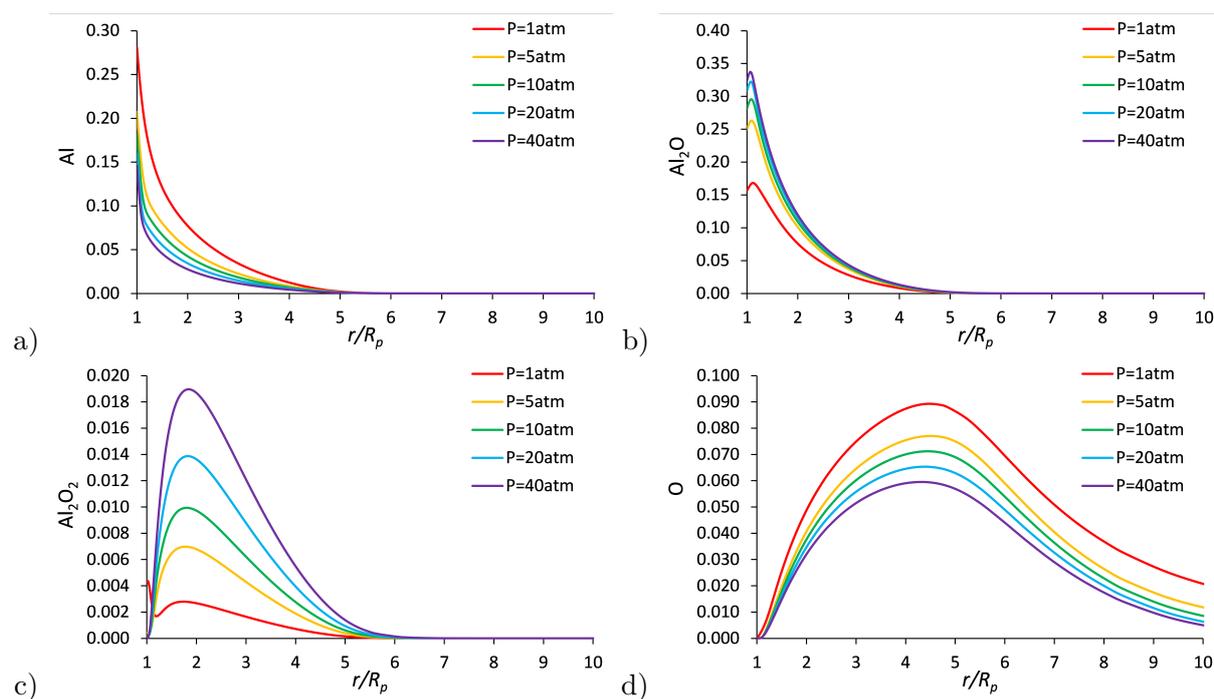


FIGURE 2.17 – Profils de fraction molaire d'Al (a), d' Al_2O (b), d' Al_2O_2 (c) et d'O (d) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Résultats des simulations pour différentes pressions.

Les résultats des simulations pour la température de la goutte, le temps de combustion et l'exposant de la loi de combustion locale sont présentés sur la Figure 2.18. La température de goutte et le débit d'évaporation augmentent avec la température de flamme ce qui explique la diminution du temps de combustion. Cet effet est observé par Washburn et al. [Washburn et al., 2010]

et Marion et al. [Marion et al., 1996] dans l'air. L'augmentation de pression favorise le régime de combustion contrôlé par la diffusion à faible diamètre de goutte puisqu'elle agit défavorablement sur la diffusivité des espèces gazeuses, ce qui est confirmé par les résultats pour l'exposant n .

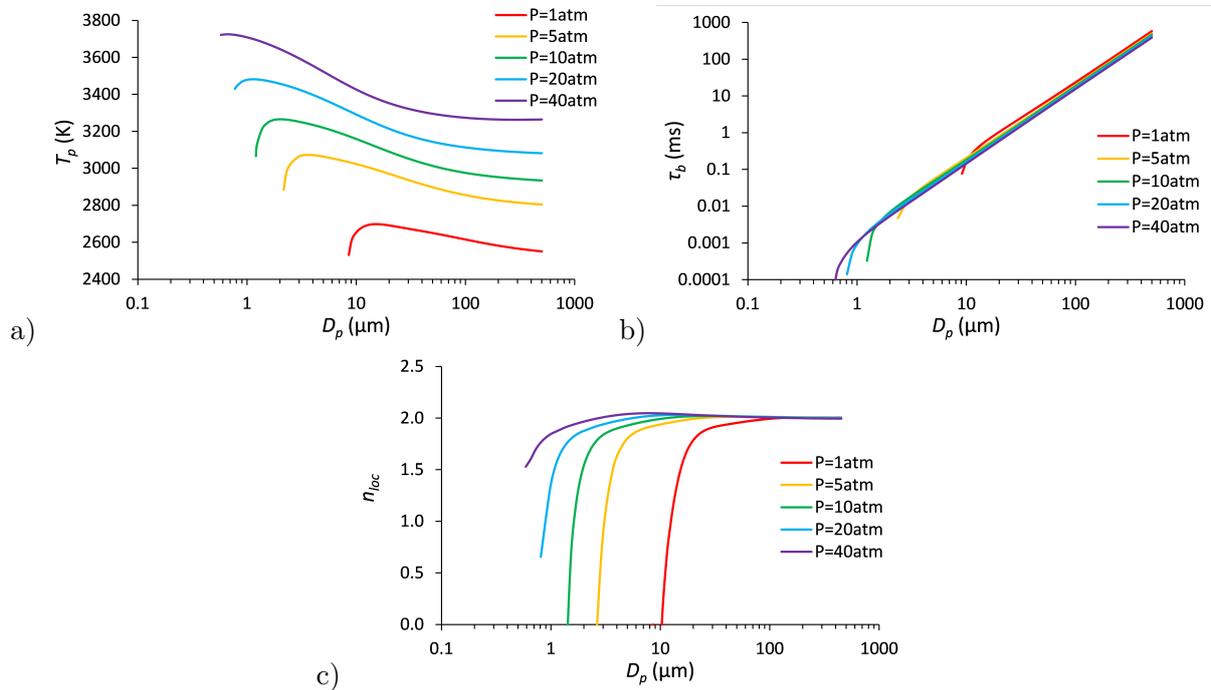


FIGURE 2.18 – Température de goutte (a), temps de combustion (b) et exposant de la loi de combustion locale (c) en fonction du diamètre de la goutte. Résultats des simulations pour différentes pressions.

2.2.1.8 Formation du résidu de combustion de la goutte

Les résidus de combustion sont formés lors de la combustion des gouttes d'Al dans les moteurs-fusées. Ces résidus peuvent être piégés au fond arrière du moteur, ce qui l'allourdit ; ralentir l'écoulement, ce qui entraîne une perte d'impulsion spécifique ; ou modifier la structure de l'écoulement et favoriser un couplage aéroacoustique en augmentant les niveaux d'instabilités. L'étude de la formation de ces résidus est donc essentielle car ils ont un impact important sur la combustion. Zenin et al. [Zenin et al., 2000] présentent des données expérimentales pour le temps de combustion et la taille de résidu obtenus pour la combustion de grosses gouttes d'Al dans un mélange O_2/Ar pour différentes pressions. Le dispositif utilisé pour cette étude est constitué d'un laser He-Ne, d'une chambre de combustion et d'une plateforme permettant la chute libre de la chambre de combustion dans laquelle un nuage de gouttes d'Al brûle.

La comparaison des résultats numériques et des données expérimentales de Zenin et al. est présentée sur la Figure 2.19. Les résultats de simulation obtenus avec l'approche quasi-stationnaire sont cohérents avec les données expérimentales pour $D_p \approx 200 \mu\text{m}$. Le temps de combustion par simulation pour $D_p = 350 \mu\text{m}$ est globalement plus faible que les données expérimentales, qui sont par ailleurs indépendantes de la pression. Cette incohérence peut être due aux techniques expérimentales, en particulier au fait que Zenin et al. étudient la combustion

d'un nuage de gouttes.

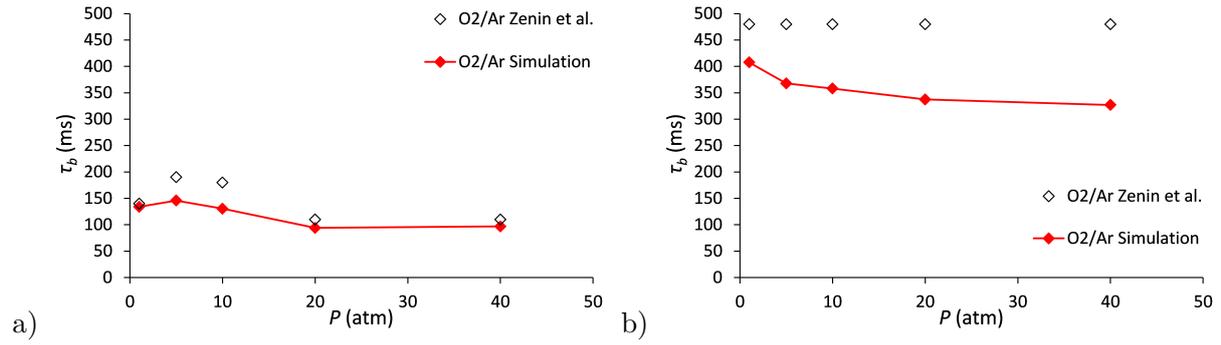


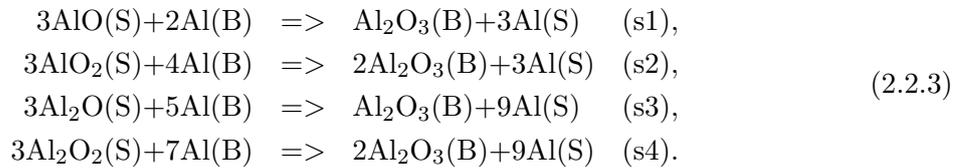
FIGURE 2.19 – Temps de combustion en fonction de la pression : a) $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ et b) $D_p = 350 \mu\text{m}$. Comparaison des résultats de simulation avec les données de Zenin et al.

Zenin et al. présentent également des données pour la taille des résidus de combustion. En notant m_{res} la masse accumulée d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ et m_0 la masse initiale de la goutte d' $\text{Al}(\text{B})$, la fraction σ de m_0 convertie en résidu est définie par :

$$\sigma = \frac{2W_{\text{Al}}}{W_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})}} \frac{m_{res}}{m_0} \quad (2.2.2)$$

En utilisant le mécanisme Al-O (voir le tableau 2.11) comme cinétique de surface, les valeurs obtenues de σ sont négligeables pour toutes les pressions et les diamètres de goutte considérés. Cela peut également s'expliquer par le fait que Zenin et al. étudient la combustion d'un nuage de gouttes, donc les résidus finaux peuvent être plus gros que dans le cas d'une combustion d'une goutte isolée.

Pour approcher les valeurs de Zenin et al., une étude de sensibilité de toutes les réactions de surface a été menée, mais aucune modification des constantes de vitesse n'a permis d'augmenter significativement le niveau de σ . L'une des quatre réactions globales suivantes générant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ à partir des espèces en phase surfacique et bulk ont été ajoutées au mécanisme Al-O :



En imposant une valeur fixe pour la constante de vitesse k de chaque réaction, une étude paramétrique est menée en simulant la combustion d'une goutte de diamètre $D_p = 350 \mu\text{m}$. Nous avons trouvé que l'ajout des réactions (s1) et (s2) ne modifiaient pas la valeur de σ de manière significative.

L'influence des constantes de vitesse k des réactions (s3) et (s4) est présentée sur les Figures 2.20 et 2.21 respectivement. La fraction de site d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{S})$ est dépendante de la pression lorsque le taux de réaction (s3) est faible et reste peu influencée par cette réaction avec $k < 10^{22} \text{ cm}^6/\text{mol}^2/\text{s}$. En augmentant k de 10^{22} à $10^{26} \text{ cm}^6/\text{mol}^2/\text{s}$, on obtient une forte diminution de $Z_{\text{Al}_2\text{O}(\text{S})}$ avec

disparition de la dépendance en pression. L'augmentation ultérieure de k conduit à la disparition progressive de $Z_{\text{Al}_2\text{O}(\text{S})}$. La valeur de σ reste faible et sans changement significatif avec $k < 10^{24}$ cm⁶/mol²/s puis s'accroît fortement avec l'augmentation de k et se stabilise à partir de $k \approx 10^{24}$ cm⁶/mol²/s pour $P = 40$ atm et jusqu'à $k = 10^{28}$ cm⁶/mol²/s pour $P = 1$ atm. Les résultats pour σ montrent une tendance croissante avec la pression lorsque l'effet de (s3) devient significatif.

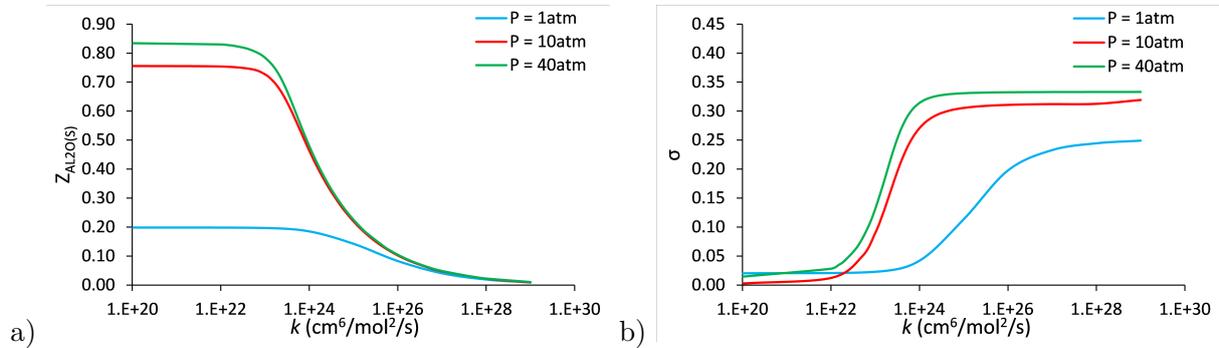


FIGURE 2.20 – Fraction de site d'Al₂O(S) (a) et masse relative d'Al(B) accumulée convertie en résidu (b) en fonction de la constante de vitesse de la réaction (s3).

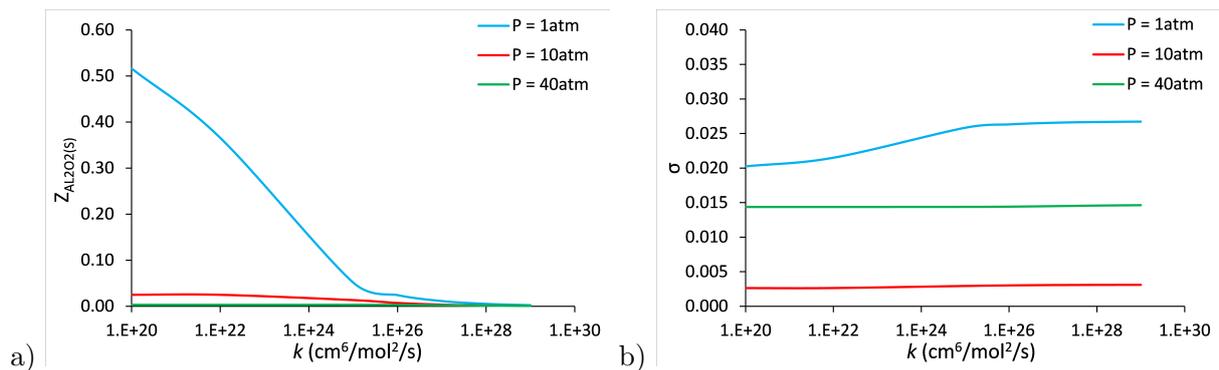


FIGURE 2.21 – Fraction de site d'Al₂O₂(S) (a) et masse relative d'Al(B) accumulée convertie en résidu (b) en fonction de la constante de vitesse de la réaction (s4).

D'après la Figure 2.21, $Z_{\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})}$ est importante à $P = 1$ atm et diminue fortement avec l'augmentation du taux de (s4). L'influence de ce taux sur σ est assez limitée et ne permet pas d'obtenir une augmentation significative jusqu'à la disparition complète d'Al₂O₂(S). La dépendance $\sigma(P)$ à une valeur fixe de k de (s4) est inverse par rapport à celle obtenue avec $k > 10^{22}$ cm⁶/mol²/s pour (s3).

Les simulations avec et sans l'ajout de la réaction (s3) avec $k = 10^{24}$ cm⁶/mol²/s sont effectuées afin de comparer les résultats pour σ avec les données de Zenin et al. [Zenin et al., 2000]. Cette comparaison est présentée sur la Figure 2.22. L'ajout de la réaction (s3) permet d'obtenir des niveaux très satisfaisants pour σ par rapport à l'expérience. Sans cette réaction, σ reste négligeable pour toute pression. L'action de (s3) n'a aucun impact sur le temps de combustion à $P = 1$ atm, mais diminue le temps de combustion jusqu'à 20% pour $P = 40$ atm. Les résultats

de la présente étude montrent certains défauts du mécanisme surfacique Al-O de Glorian et al. Il semble qu'il y ait un manque de réactions produisant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ à partir d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{S})$.

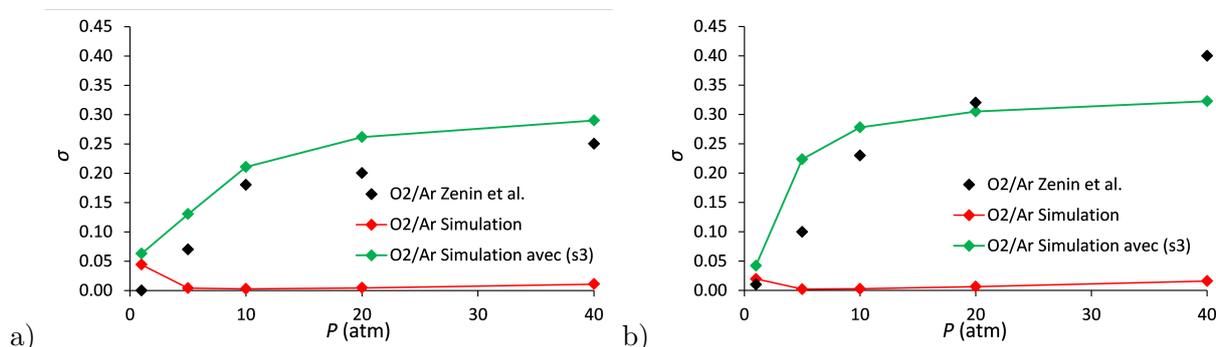


FIGURE 2.22 – Masse relative d'Al(B) convertie en résidu en fonction de la pression pour des gouttes de diamètre initial $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ (a) et $D_p = 350 \mu\text{m}$ (b). Résultats des simulations avec et sans réaction (s3) comparés avec les données de Zenin et al.

2.2.2 Combustion en ambiance hydratée

H_2O est l'un des composants majeurs des gaz en ambiance propergol, il est donc nécessaire d'étudier l'influence de cette espèce sur la combustion d'Al.

2.2.2.1 Combustion en vapeur de H_2O

Glorian et al. [Glorian et al., 2016] ont présenté des simulations de la combustion d'une goutte de $220 \mu\text{m}$ dans H_2O pure. Bien qu'il soit impossible physiquement d'obtenir ce milieu à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$, il est intéressant de comparer ses résultats numériques avec ceux obtenus à l'aide de notre approche sphérique. Nous réalisons donc des simulations avec le modèle de transport simplifié (voir la section 1.1.1.4), proche de celui utilisé par Glorian et al., ainsi que le modèle détaillé. Deux régimes de combustion ont été repérés au cours des simulations.

- L'oxydation d'Al se passe principalement en phase gazeuse. La flamme est caractérisée par une température maximale T_{max} élevée et très supérieure à la température de la goutte T_p telle que $T_{max} - T_p > 200 \text{ K}$. La zone de flamme est séparée de la goutte. La surface de la goutte est principalement occupée par $\text{Al}(\text{S})$ et $\text{Al}_2\text{O}(\text{S})$ tandis que $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ reste minoritaire. Ce régime que nous appellerons le régime gazeux est caractéristique des grands diamètres.
- L'oxydation d'Al en phase gazeuse est réduite en faveur de l'oxydation en surface de la goutte. T_{max} est relativement basse et proche de T_p telle que $T_{max} - T_p < 200 \text{ K}$. La température de surface est également réduite. La zone de flamme est étroite et se trouve près de la goutte. La surface de la goutte est principalement occupée par $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ tandis que $\text{Al}(\text{S})$ et $\text{Al}_2\text{O}(\text{S})$ sont minoritaires. Nous appellerons ce régime le régime surfacique, caractéristique des petits diamètres. Cependant, ce régime est obtenu dans certains cas pour D_p assez grand.

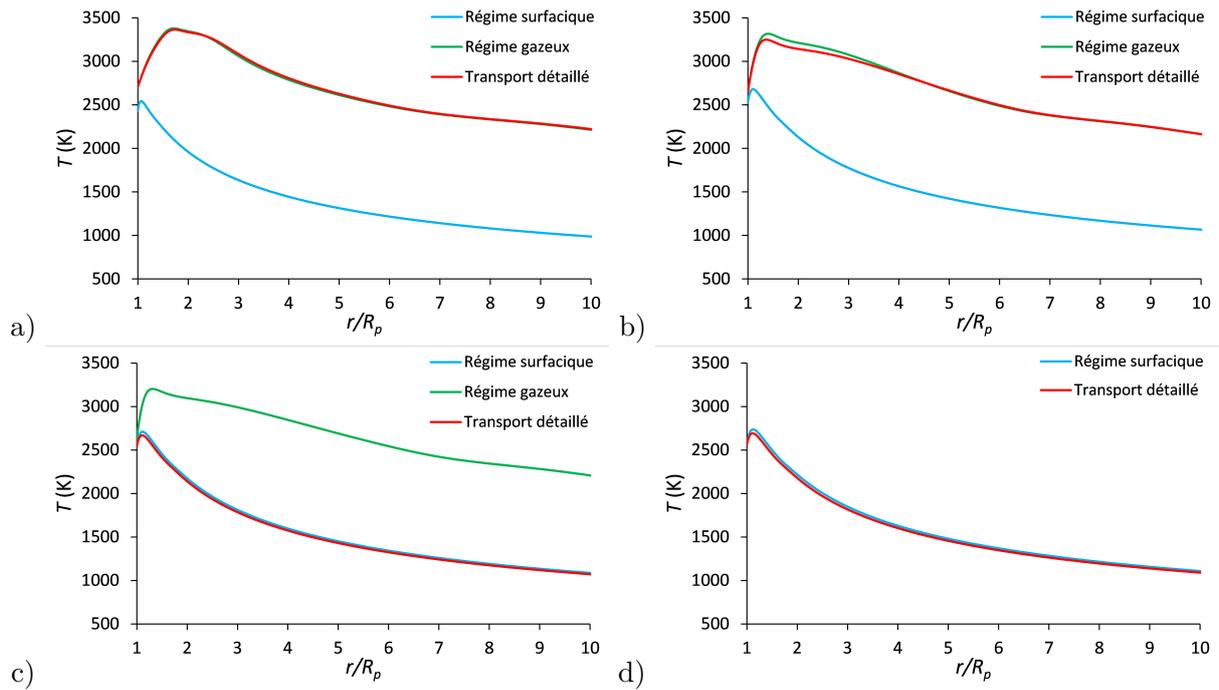


FIGURE 2.23 – Profils de température en fonction de la distance radiale adimensionnée pour des diamètres de goutte de $500\ \mu\text{m}$ (a), $102\ \mu\text{m}$ (b), $82\ \mu\text{m}$ (c), $66\ \mu\text{m}$ (d) et pour les modèles de transport simplifié et détaillé. Profils correspondant aux régimes gazeux et surfacique obtenus avec le modèle de transport simplifié.

Lorsque le modèle de transport simplifié est utilisé pour les simulations, les deux régimes de combustion sont possibles dans certaines plages de diamètre, comme l'illustrent les résultats présentés sur la Figure 2.23 (a) et (b). La technique de continuation a été exploitée pour rester sur un régime donné en faisant varier le diamètre. Le régime gazeux est plus stable à grands diamètres donc la simulation a tendance à produire une solution correspondant à ce régime. Pour des diamètres inférieurs, l'état initial est interpolé à partir de la solution pour un diamètre supérieur et la solution converge vers le même régime tant qu'il reste stable. Au-dessous d'une certaine limite ($D_p \approx 70\ \mu\text{m}$) la solution ne converge plus vers le régime gazeux, ce qui indique que ce régime n'est pas stable pour des diamètres inférieurs. Le régime surfacique a été initialement obtenu pour un diamètre faible. Afin de garder le même régime avec un diamètre plus grand, on établit l'état initial à partir de la solution disponible en régime surfacique. Il est possible de garder ce régime pour des diamètres supérieurs à l'aide de la technique de continuation. Il existe donc une plage de diamètres ($D_p > 70\ \mu\text{m}$) où les deux régimes coexistent.

Nous effectuons également des simulations en utilisant le modèle de transport détaillé (voir la section 1.1.1.4). Les résultats de simulations sont également présentés sur la Figure 2.23. Avec le modèle détaillé, le régime gazeux reste stable sur une plage de diamètre plus importante, puis nous observons une transition vers le régime surfacique entre $D_p = 102\ \mu\text{m}$ et $82\ \mu\text{m}$ sans intercalage des deux régimes de combustion.

La comparaison avec les résultats de Glorian et al. [Glorian et al., 2016] est présentée sur la

Figure 2.24. La position de la frontière extérieure du domaine de calcul est ajustée pour avoir un profil de température proche de celui de Glorian et al. Le modèle de transport simplifié est utilisé pour une meilleure conformité. Le profil de température est assez cohérent avec un niveau maximal plus élevé d'environ 200 K ; le pic d'AlO est pourtant 2 fois plus élevé en raison de la différence de température à laquelle AlO est très sensible. Les différences observées peuvent être dues à l'approximation de la conductivité thermique du gaz ainsi qu'aux propriétés thermiques d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$, car celles utilisées par Glorian et al. correspondent à l'alumine en phase solide. Les effets 2D peuvent également être à l'origine des désaccords constatés. Compte tenu du fait que le régime surfacique n'est pas accessible avec le modèle de diffusion détaillé dans les conditions considérées, les résultats de Glorian et al. peuvent être remis en question.

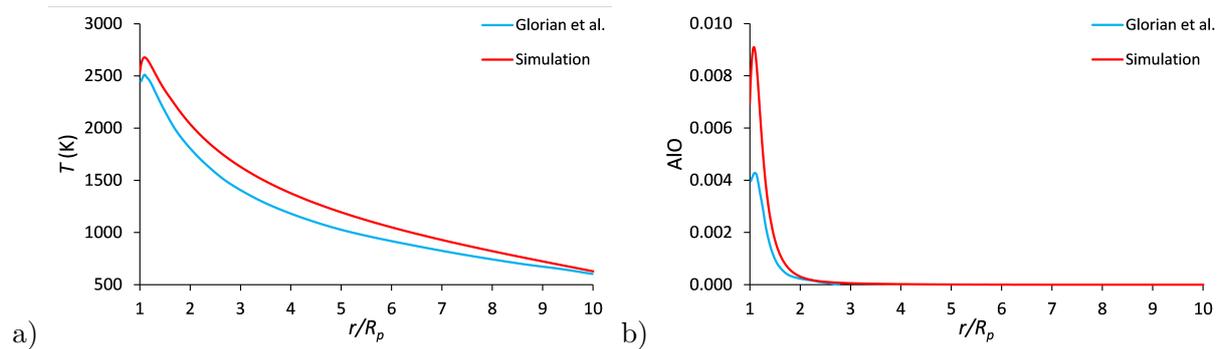


FIGURE 2.24 – Profils de température (a) et de fraction molaire d'AlO (b) en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison entre les résultats numériques de Glorian et al. [Glorian et al., 2016] et la présente approche unidimensionnelle avec le modèle de transport simplifié pour la combustion dans la vapeur d' H_2O .

2.2.2.2 Combustion en mélange O_2/Ar saturé en H_2O

Prentice [Prentice, 1974] étudie l'effet de la vapeur d'eau sur le processus de combustion de l'aluminium en mélanges O_2/Ar et O_2/N_2 . Il utilise pour cela un banc d'essai mis au point en coopération avec des scientifiques du laboratoire Sandia [Nelson et al., 1968]. Un disque d'aluminium est placé à l'intersection d'un ensemble de fils croisés qui sont soutenues par une base métallique en forme de C. L'ensemble est déposé dans une enceinte métallique disposant de fenêtres de visualisation. La base métallique en forme de C est articulée. Chaque disque est découpé à partir de plaques de $17 \mu\text{m}$ de diamètre et a un volume équivalent à des sphères de diamètres $D_p = 250, 279, 307, 339, 369$ et $400 \mu\text{m}$. Le disque d'Al est allumé par laser. La goutte d'Al brûle en chute libre et les paramètres caractéristiques de la combustion sont mesurés par photographie et photométrie. Le temps de combustion est mesuré à partir de l'intensité lumineuse.

Prentice montre que lorsque l'oxydant est saturé en H_2O , le régime de combustion est radicalement différent qu'en absence d' H_2O . En effet, en mélange O_2/Ar , seules les fumées d'alumine sont observées au cours de la combustion alors qu'un large résidu en plus de ces fumées est formé lorsque ce mélange est saturé en H_2O . Ainsi, les réactions de surface avec l'hydrogène semblent avoir un impact significatif sur le processus de combustion. Pour étudier l'influence de H_2O dans le mélange O_2/Ar , nous réalisons des simulations quasi-stationnaires avec l'approche sphérique

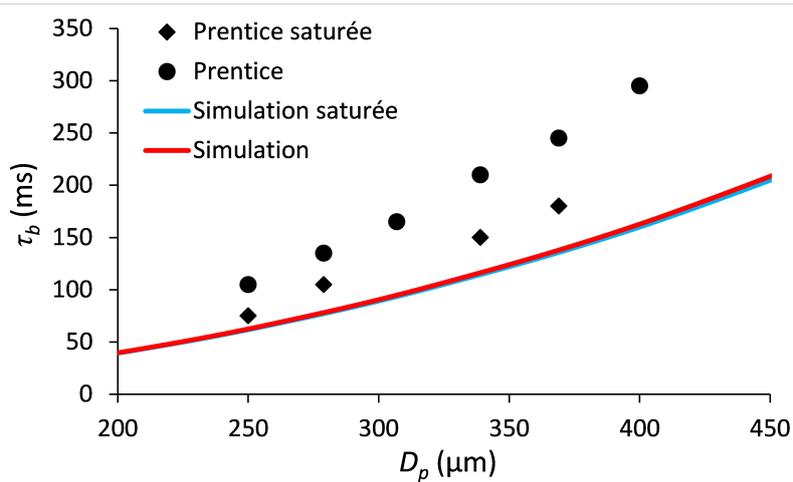


FIGURE 2.25 – Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte. Comparaison entre les données expérimentales de Prentice et al. et les résultats numériques.

détaillée. Pour calculer la pression de vapeur saturante de H_2O , nous utilisons l'approximation de [Daubert and Danner, 1994] :

$$\begin{aligned} P_{vs} &= P^0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \\ &= P^0 \exp\left(73,649 - \frac{7258,2}{T} - 7,3037 \ln(T) + 4,1653 \times 10^{-6} T^2\right), \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

où P_{vs} est la pression de vapeur saturante en Pa, T est la température initiale du mélange en K, ΔS et ΔH sont respectivement les différences des entropies et des enthalpies molaires de H_2O en phase vapeur et liquide. Pour $T = 300$ K, nous obtenons $P_{vs} = 3537$ Pa. La composition du milieu oxydant saturé en H_2O à $P = 1$ atm est donc la suivante : $X_{\text{O}_2} = 0,5$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,038$ et $X_{\text{Ar}} = 0,462$. Sans H_2O , la composition est : $X_{\text{O}_2} = 0,5$ et $X_{\text{Ar}} = 0,5$. La comparaison des temps de combustion obtenus par l'approche unidimensionnelle et les données expérimentales est présentée sur la Figure 2.25. Dans la simulation, l'ajout de H_2O au mélange O_2/Ar ne modifie quasiment pas le processus de combustion et le temps de combustion est très légèrement réduit. Prentice observe des temps de combustion globalement plus élevés que dans nos simulations et montre que l'ajout de H_2O permet de diminuer fortement le temps de combustion. Les gouttes d'Al sont supposées formées à partir des disques sans pertes de masse, mais il n'y a aucune indication sur la taille des gouttes réelles observées. Ces facteurs peuvent produire l'erreur constatée entre les données expérimentales et les résultats de simulation.

Ainsi, il semble que le mécanisme surfacique Al-O-H de Glorian nécessite des améliorations pour modéliser les différents comportements observés expérimentalement dans les ambiances hydratées.

2.2.3 Combustion en ambiance carbonée

L'élément carbone est présent dans le liant du propergol composite. Lors de la combustion du propergol, deux principaux oxydants issus de la combustion du propergol sont CO et CO_2 . Il est donc essentiel d'étudier l'influence de ces gaz sur le processus de combustion d'une goutte d'Al pour valider l'approche détaillée dans le chapitre 1 et les mécanismes cinétiques utilisés.

2.2.3.1 Combustion en CO pur

Une simulation numérique de la combustion d'une goutte de 220 μm de diamètre brûlant en CO pur à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$ a été réalisée par Glorian et al. [Glorian et al., 2016]. La combustion se passe sans flamme ni fumées d'alumine dans cette simulation. En effet, seule une réactivité de surface est présente car la cinétique en phase gazeuse n'a pas de réaction entre CO et Al. L'absence de réactivité en phase gazeuse est expliquée dans [Glorian, 2014] par méconnaissance de la réaction $\text{Al} + \text{CO} = \text{AlC} + \text{O}$ qui n'a fait l'objet d'aucune étude jusqu'à présent. CO ne réagit qu'avec la surface en étant adsorbée puis dissociée selon le mécanisme surfacique Al-O-C (voir le tableau 2.11). La particularité de ce cas est également dans l'absence de modèle de condensation d'Al qui reste en phase vapeur à forte concentration. Compte tenu de toutes les simplifications, le caractère de ce cas reste purement artificiel.

Une comparaison entre les profils de température obtenus par Glorian et al. et par notre approche unidimensionnelle est présentée sur la Figure 2.26. La position de la frontière extérieure dans le calcul unidimensionnel est adaptée pour tenir compte de la convection présente dans la simulation de Glorian et al. Nous observons un très bon accord entre les profils comparés montrant une décroissance monotone en fonction de la distance. Ces résultats numériques corroborent les observations de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] et de Braconnier et al. [Braconnier et al., 2019] d'une combustion exclusivement pilotée par les réactions de surface en CO.

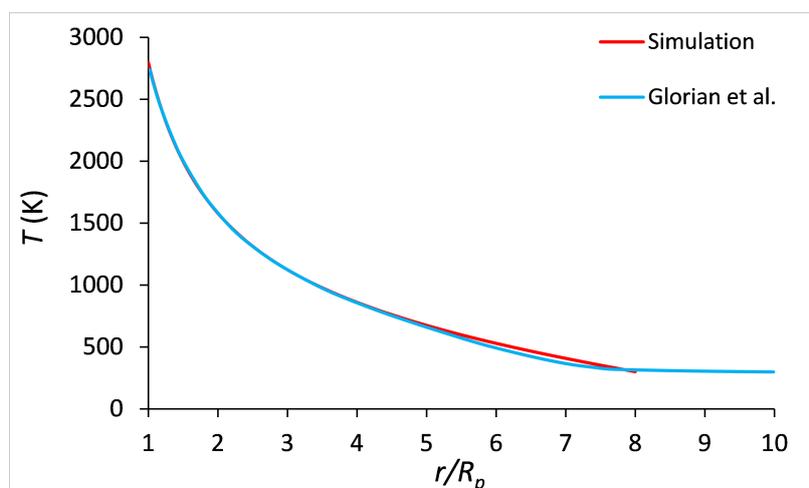


FIGURE 2.26 – Profil de température en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison entre les résultats numériques de Glorian et al. et l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire pour la combustion dans CO pur.

2.2.3.2 Étude du mécanisme surfacique Al-O-C

L'approche unidimensionnelle a précédemment été validée pour O_2/Ar en comparant les résultats de simulation avec les données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998], qui présentent également des mesures pour la combustion d'une goutte de 220 μm en CO_2 pur à $P = 1,06 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Nous réalisons deux simulations à l'aide de l'approche unidimensionnelle détaillée en utilisant les mécanismes surfaciques Al-O et Al-O-C (voir le tableau 2.11). Les résultats sont présentés sur la Figure 2.30 en comparaison avec les données expérimentales.

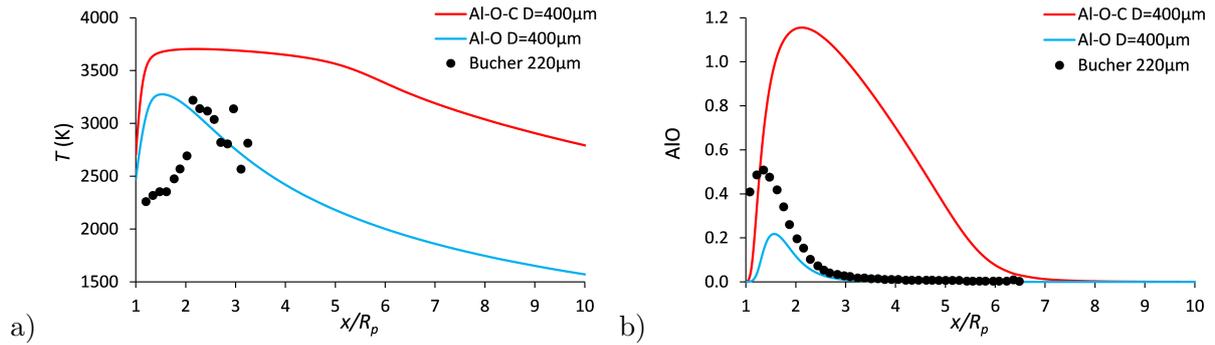


FIGURE 2.27 – Profils de température (a) et de fraction molaire relative d’AlO (b) en fonction de la distance radiale normalisée. Comparaison entre les données expérimentales de Bucher et al. pour la combustion dans CO_2 pur avec les résultats des simulations unidimensionnelles avec les mécanismes surfaciques Al-O et Al-O-C.

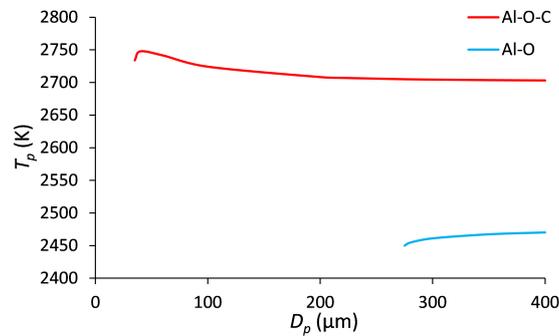


FIGURE 2.28 – Température de surface en fonction du diamètre de goutte. Résultats des simulations unidimensionnelles avec les mécanismes surfaciques Al-O et Al-O-C.

Les profils de fraction molaire d’AlO sont relatifs par rapport au profil obtenu en atmosphère O_2/Ar . Nous pouvons constater que le mécanisme surfacique a un très fort impact sur la flamme et que les points expérimentaux se positionnent entre les deux profils calculés.

Il faut noter qu’avec le mécanisme Al-O, une extinction est observée pour un diamètre proche de 275 µm comme le montrent les graphiques sur la Figure 2.28, c’est pourquoi les profils présentés sur la Figure 2.30 concernent des diamètres de gouttes de 400 µm pour effectuer une comparaison entre les deux mécanismes surfaciques. Les maxima de température et d’AlO dans la flamme sont bas par rapport aux mesures et la température de surface est proche de 2450 K. Avec le sous-mécanisme surfacique Al-O-C, une combustion stable est obtenue à 220 µm avec des maxima de température et d’AlO surestimés dans la flamme. La température de la goutte est également haute. Toutefois, les résultats obtenus avec ces deux mécanismes surfaciques encadrent les données expérimentales : il est donc possible d’ajuster la température de surface et de flamme, ainsi que le pic d’AlO en modifiant le taux des réactions d’adsorption de CO et CO_2 dans le mécanisme surfacique Al-O-C.

Les réactions d’adsorption des espèces carbonées sont résumées dans le tableau 2.14 avec les paramètres d’Arrhénius pour le coefficient de collage γ . Le coefficient de collage de CO est fixé à 0,84 alors que celui de CO_2 dépend de la température. En traçant ce dernier coefficient

TABLE 2.14 – Réactions d'adsorption de CO et CO₂ du mécanisme surfacique Al-O-C.

Réaction d'adsorption	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E _a (cal/mol)
CO+2AL(S) \rightleftharpoons CO(S)+2AL(B)	0,84	0	0
CO ₂ +2AL(S) \rightleftharpoons CO ₂ (S)+2AL(B)	0,75	0	15767,20

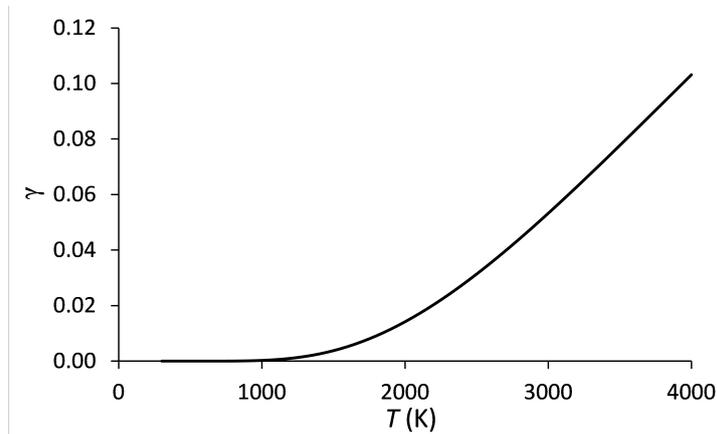


FIGURE 2.29 – Coefficient de collage de CO₂ en fonction de la température.

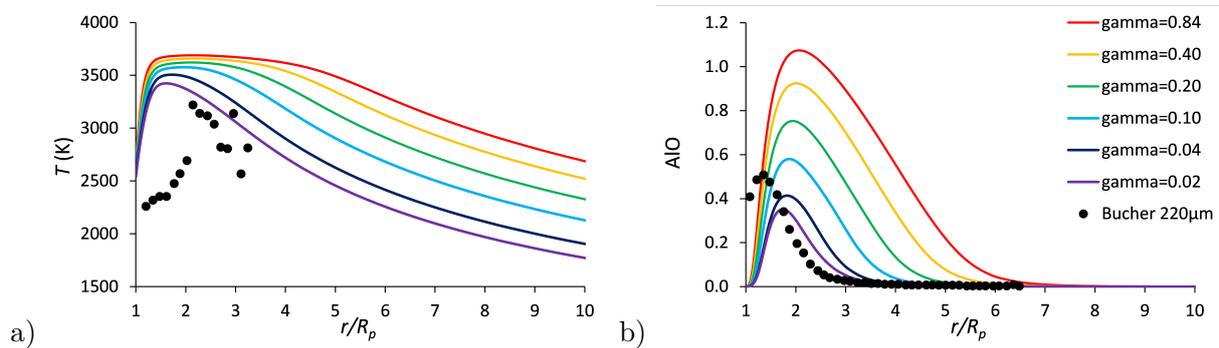


FIGURE 2.30 – Profils de température et de fraction molaire relative d'AlO en fonction de la distance radiale adimensionnée pour différentes valeurs du coefficient de collage de CO en comparaison avec les données de Bucher et al. pour la combustion dans CO₂ pur.

en fonction de la température, nous observons sur la Figure 2.29 qu'il reste beaucoup plus faible que celui de CO pour les plages de température étudiées. Par conséquent, l'adsorption de CO est beaucoup plus rapide que celle de CO₂. La modification des paramètres liés à la réaction d'adsorption de CO₂ n'a entraînée aucune modification des profils en phase gazeuses, c'est donc la réaction d'adsorption de CO qui produit l'effet majeur sur les résultats lorsque le mécanisme Al-O-C est utilisé. Sur la Figure 2.29, nous pouvons observer que la modification du coefficient du collage de CO permet d'ajuster les profils en phase gazeuse pour avoir une meilleure correspondance avec les données expérimentales de Bucher et al. La présente étude montre que le mécanisme Al-O-C de Glorian nécessite des ajustements et des améliorations éventuelles pour être applicable aux milieux carbonés.

2.2.3.3 Efficacité de CO₂ comme oxydant

CO₂ est l'un des oxydants majeurs en ambiance propergol. Son efficacité comme oxydant a été analysée en comparaison avec O₂ par Legrand [Legrand, 2000]. Pour cela, un dispositif électrodynamique de lévitation a été utilisé pour l'étude de la combustion de gouttes sans l'influence d'un support. Plusieurs particules chargées électriquement sont introduites dans le dispositif, puis en ajustant le champ électrique, il est possible de se débarrasser des particules pour n'en garder plus qu'une.

Les temps de combustion mesurés dans O₂ et CO₂ à $P = 1$ atm et $T = 300$ K par Legrand sont présentés sur la Figure 2.31. Les résultats obtenus avec l'approche sphérique présentée dans le chapitre 1 y sont également montrés. Pour CO₂, le mécanisme surfacique Al-O-C (voir le tableau 2.11) est utilisé avec des coefficients de collage de CO $\gamma_{CO} = 0,84$ et 0,08. Avec la modification apportée au mécanisme de Glorian, le diamètre d'extinction dans CO₂ est proche de 100 μm , or Legrand observe des gouttes en combustion de diamètre inférieur à 60 μm , ce qui peut être atteint avec le mécanisme surfacique originel de Glorian. Le temps de combustion obtenu expérimentalement dans CO₂ est plus élevé qu'en O₂, ce qui est retrouvé par simulation bien que les temps de combustion calculés soient assez éloignés des données expérimentales. Cet écart entre les données expérimentales et les résultats numériques peut être expliqué par la convection naturelle qui n'est pas reproduite par la simulation. De plus, le dépôt de carbone en surface n'est pas pris en compte dans notre calcul donc les effets observés par Sarou-Kanian [Sarou-Kanian et al., 2006] ne peuvent pas être reproduits. La réduction de γ_{CO} ne semble pas satisfaisante après comparaison aux données expérimentales de Legrand, et une amélioration du mécanisme surfacique Al-O-C semble donc nécessaire.

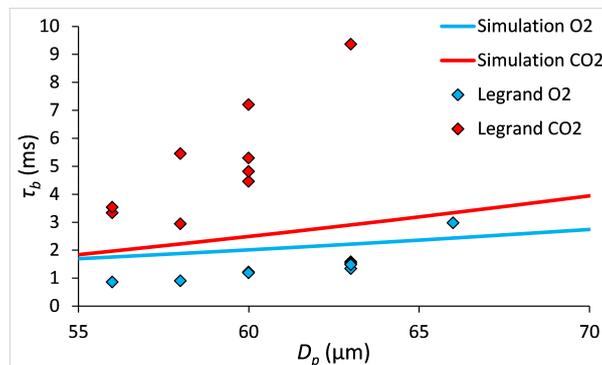


FIGURE 2.31 – Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte dans O₂ et CO₂ purs. Comparaison des données expérimentales de Legrand avec les résultats des simulations avec le mécanisme Al-O-C originel de Glorian.

2.2.4 Combustion en ambiance azotée

L'azote est principalement contenu dans le perchlorate d'ammonium utilisé comme oxydant mais également dans le liant des propergols composites. Les produits de décomposition du propergol font apparaître N₂, qui peut en particulier réagir avec Al pour former AlN. Il a été montré que N₂ n'avait pas d'influence sur la flamme, mais que cette espèce intervenait dans les réactions

hétérogènes [Sarou-Kanian et al., 2005]. Des résidus d'AlN en surface par voie hétérogène sont observés lors de la combustion de gouttes d'Al [Gromov et al., 2011] [Boborykin et al., 1983]. Ces résidus peuvent être encapsulés dans le lobe d'alumine [Kwon et al., 2003]. Il est donc important de s'intéresser aux mélanges contenant des espèces azotées afin d'étudier leur influence sur la combustion de l'Al. Le mécanisme surfacique Al-O-N (voir le tableau 2.11) est testé car ce mécanisme n'a jamais été validé et nécessite donc d'être analysé. Le mécanisme en phase gazeuse (voir le tableau 2.5) est également étudié. Dans le mécanisme originel de Catoire et al., le diazote est considéré comme inerte. Or nous savons que N_2 peut réagir avec d'autres espèces. Nous ajoutons donc les réactions de formation de NO thermique au mécanisme en phase gazeuse car ces réactions sont actives à haute température. Nous vérifions ensuite que notre approche permet de simuler l'évolution temporelle du diamètre de goutte et nous comparons l'effet du diazote comme diluant par rapport à l'argon.

2.2.4.1 Ajout des réactions de NO thermique

Le mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al. [Catoire et al., 2003] ne contient pas de réactions pour N_2 : cette espèce est considérée comme inerte. Or N_2 peut réagir avec d'autres espèces en particulier à haute température et peut donc avoir un effet au sein de la flamme. Nous y ajoutons deux réactions de NO thermique détaillées dans le tableau 2.15.

TABLE 2.15 – Réactions NO thermique introduites au mécanisme Al-O en phase gazeuse.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
92	$N + NO = N_2 + O$	$2,70 \cdot 10^{13}$	0	178,6
93	$N + O_2 = NO + O$	$9,00 \cdot 10^9$	1	3270,9

La Figure 2.32 présente une comparaison des profils en phase gazeuse obtenus lorsque N_2 est considéré comme inerte (voir le tableau 2.5) ou réactif avec ajout des réactions pour le NO thermique. Ces profils ont été obtenus pour la combustion d'une goutte d'Al de 220 μm de diamètre dans l'air à $P = 1$ atm et $T = 300$ K. Le mécanisme surfacique est Al-O (voir le tableau 2.11) dans les deux cas. La réactivité de N_2 entraîne une baisse du profil de température. NO est formée dans la flamme puis diffusée vers l'extérieur, c'est pourquoi les profils de N_2 et d' $Al_2O_3(l)$ sont légèrement plus bas. La fraction molaire de NO reste toujours inférieure à 0,016 et la fraction molaire de N est négligeable dans la flamme. Le temps de combustion est également impacté par les réactions de NO thermique, comme l'illustre la Figure 2.33. Suite à la baisse de la température de flamme, la température de surface devient plus faible de 10 K et le temps de combustion plus élevé.

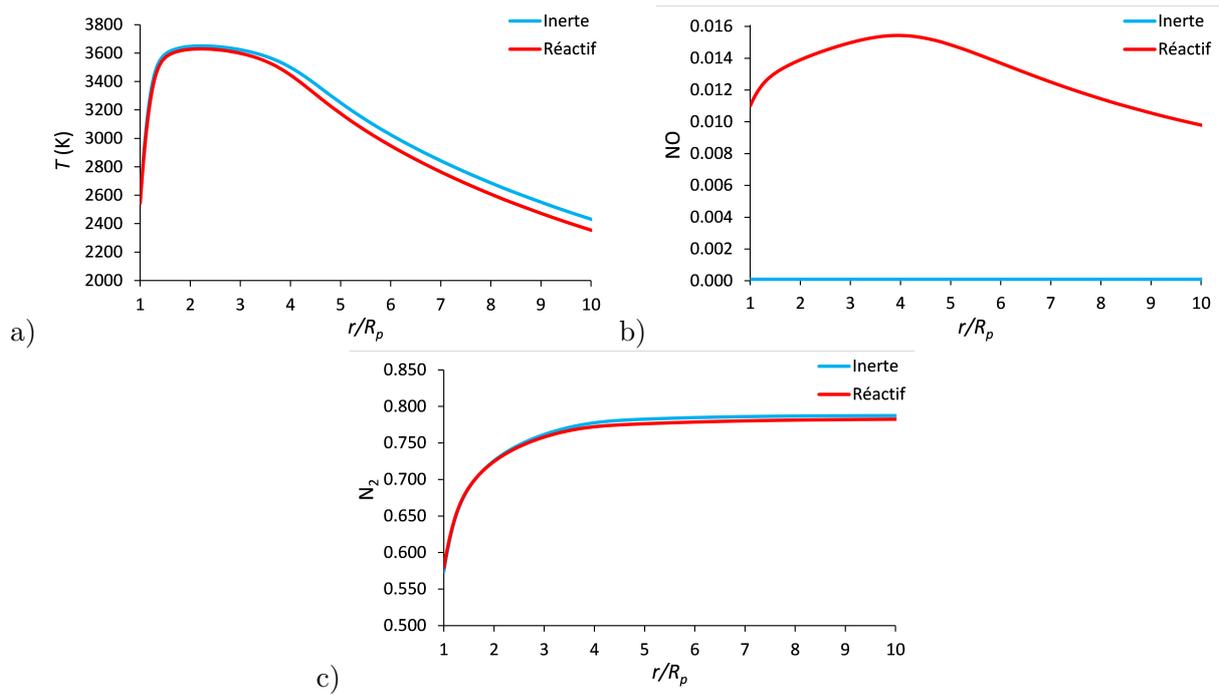


FIGURE 2.32 – Profils de température, de fraction molaire de NO et de N_2 en fonction de la distance radiale normalisée lorsque N_2 est considéré comme réactif ou inerte. Simulations de la combustion dans l'air.

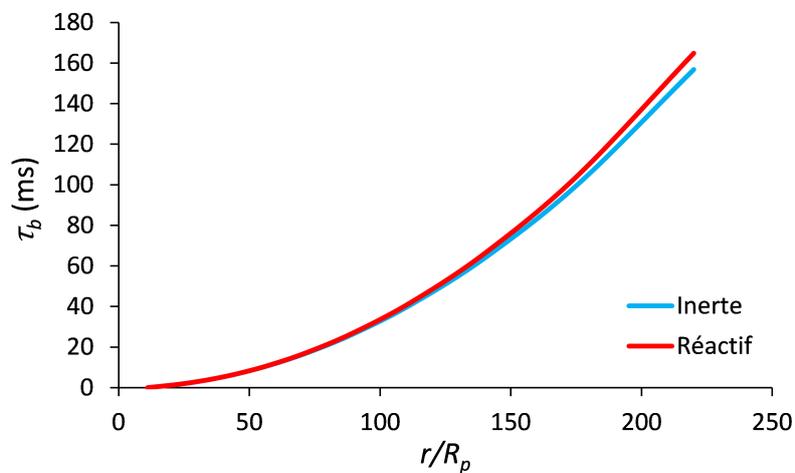


FIGURE 2.33 – Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte lorsque N_2 est considéré comme réactif ou inerte. Simulations de la combustion dans l'air.

2.2.4.2 Étude du mécanisme surfacique Al-O-N

Le mécanisme surfacique de Glorian [Glorian et al., 2016] fait apparaître un sous-mécanisme Al-O-N (voir le tableau 2.9) contenant des réactions d'adsorption et de dissociation d'espèces azotées. Toutefois, Glorian n'a jamais présenté de résultats de simulation en ambiance contenant des espèces azotées. Comme première étape de validation de ce mécanisme surfacique, une simulation de la combustion d'une goutte d'Al dans un mélange O_2/N_2 est réalisée en approche unidimensionnelle instationnaire.

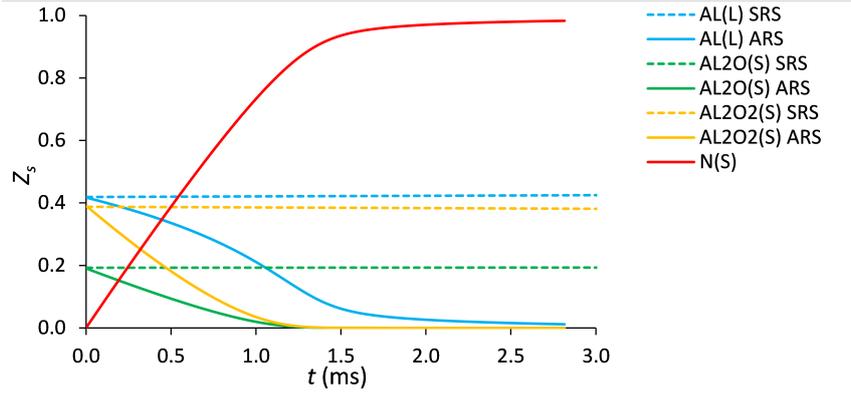
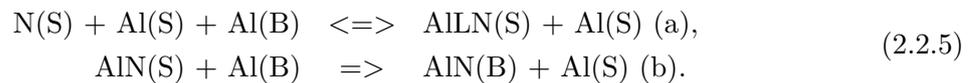


FIGURE 2.34 – Evolution des fractions de site surfaciques majoritaires en fonction du temps : avec (ARS) et sans (SRS) réactions surfaciques pour les espèces azotées. Simulation de la combustion en mélange O_2/N_2 en approche unidimensionnelle instationnaire.

Sur la Figure 2.34 sont présentées les évolutions des fractions de site surfaciques des espèces majoritaires au cours du temps. Ces résultats ont été obtenus pour la combustion d'une goutte d'Al de diamètre $D_p = 60 \mu\text{m}$ en mélange O_2/N_2 avec $X_{O_2} = 0,25$ à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Lorsque le mécanisme surfacique Al-O-N est utilisé, les fractions de site surfaciques des espèces Al(S), $Al_2O(S)$ et $Al_2O_2(S)$ diminuent très rapidement pour laisser place à N(S) qui finit par occuper la quasi-totalité de la surface en moins de 3 ms, ce qui arrête la combustion. L'expérience prouve qu'il est possible de réaliser la combustion de gouttes d'Al en mélange O_2/N_2 . Ainsi, le blocage de surface par N(S) en quelques ms ne semble pas physique. Il est donc nécessaire de modifier le mécanisme surfacique Al-O-N afin de réaliser des simulations en ambiance azotée. Des espèces azotées surfaciques figurent dans 3 réactions. L'effet de l'ajout de chaque réaction au mécanisme surfacique Al-O est résumé dans le tableau 2.16

C'est donc la réaction d'adsorption de N à la surface qui limite la combustion de la goutte, l'adsorption de N_2 étant plus lente. Il a été observé expérimentalement la formation d'AlN par réactions hétérogènes à la surface [Boborykin et al., 1983] [Gromov et al., 2011]. Pour éviter le recouvrement total de la surface par N(S), deux réactions ont été ajoutées au mécanisme surfacique Al-O-N. La première est une étape élémentaire réversible, permettant la formation d'AlN(S) par recombinaison de N(S) et Al(S) ou inversement la dissociation d'AlN(S) tandis que la seconde est une réaction globale permettant d'évacuer AlN(S) en la transformant en AlN(B). Les réactions surfaciques à introduire sont les suivantes :



Pour l'étape élémentaire, il faut déterminer le coefficient pré-exponentiel et l'énergie d'activation présents de loi d'Arrhénius. On utilisera une valeur fixe pour la constante de vitesse de l'étape globale donc seul le coefficient pré-exponentiel nécessite d'être évalué. Il y a donc trois paramètres à définir. Une première étude sur une seule réaction équivalente a été menée afin de déterminer une plage de valeurs admissibles pour l'énergie d'activation de la réaction élémentaire. Cette réaction équivalente est la suivante :

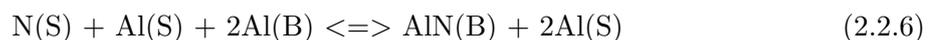


TABLE 2.16 – Résumé des résultats obtenus dans la simulation de la combustion en mélange O_2/N_2 en ajoutant les réactions avec des espèces azotées au mécanisme surfacique Al-O.

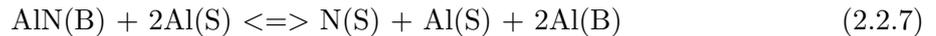
Réaction ajoutée	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a (cal/mol)	Commentaire
$N+Al(S) \rightleftharpoons N(S)+Al(B)$	1,00	0	0	Recouvrement de la quasi-totalité de surface par N(S) en 3 ms
$N_2+2Al(S) \rightleftharpoons 2N(S)+2Al(B)$	$1,44 \cdot 10^{22}$	0	80521	Augmentation de la fraction de site de N(S) plus lente qu'avec la réaction précédente
$AlN+Al(S) \rightleftharpoons AlN(S)+Al(B)$	1,00	0	0	Pas d'effet car AlN n'est pas initialement présent ni produit en phase gazeuse
Sous-mécanisme AlN complet				Recouvrement de la quasi-totalité de surface par N(S) en moins de 3 ms

Le coefficient pré-exponentiel de la réaction 2.2.6 correspond à celui de la réaction élémentaire (2.2.5 (a)). Pour le définir, nous nous inspirons des réactions homologues pour les autres espèces qui sont résumées dans le tableau 2.17.

TABLE 2.17 – Réactions du mécanisme de Glorian homologues à la réactions élémentaire présentée en 2.2.5.

Réactions	A (mol-cm ² -s-K)	β	E_a (cal/mol)
$AlO(S)+Al(S) \rightleftharpoons Al(S)+O(S)+Al(B)$	$2,26 \cdot 10^{19}$	0	11840
$AlH(S)+Al(S) \rightleftharpoons Al(S)+H(S)+Al(B)$	$2,26 \cdot 10^{19}$	0	29563

Par analogie, on impose $A = 2,26 \cdot 10^{19}$ cm²/mol/s en réécrivant la réaction équivalente :



Afin de trouver une plage admissible pour l'énergie d'activation, la combustion d'une goutte de diamètre $D_p = 200$ μ m en mélange O_2/N_2 ($X_{O_2} = 0,25$) à $P = 1$ atm a été simulée. La Figure 2.35 présente les résultats obtenus pour la fraction de site surfacique de N(S) après 10^5 pas temporels en fonction de l'énergie d'activation, ce qui représente près de 10 ms de temps physique.

Lorsque l'énergie d'activation est nulle, la quasi-totalité de N(S) est transformée en AlN(B). En augmentant progressivement l'énergie d'activation, il est possible de régler la quantité de

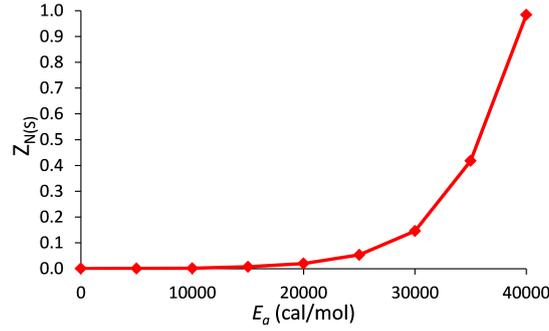


FIGURE 2.35 – Fraction de site de N(S) en fonction de l'énergie d'activation après 10^5 pas de temps dans la simulation de la combustion en O_2/N_2 .

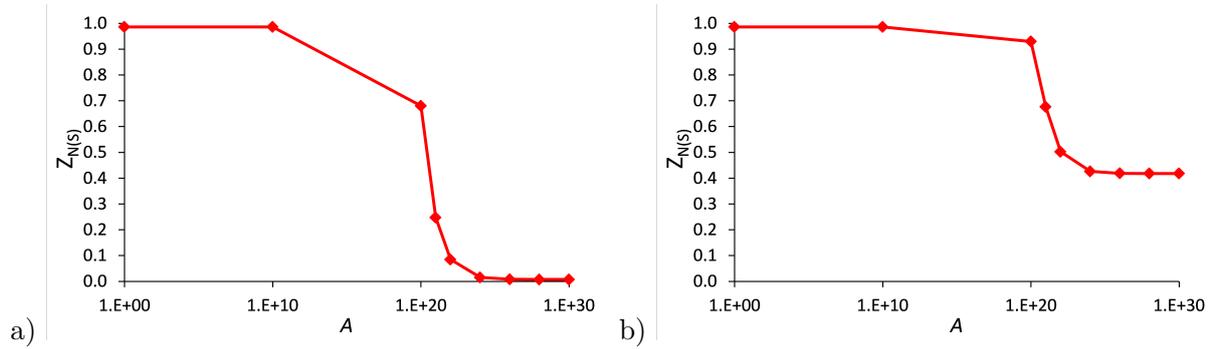


FIGURE 2.36 – Fraction de site de N(S) en fonction du coefficient pré-exponentiel de la réaction globale avec $E_a = 10^4$ cal/mol (a) 3×10^4 cal/mol (b) pour l'étape élémentaire dans la simulation de la combustion en O_2/N_2 .

N(S) qui va être transformée en AlN(B). Si cette énergie d'activation est trop élevée, la réaction introduite n'agit plus sur le système et nous retrouvons une surface totalement recouverte par N(S). Les paramètres retenus pour l'étape élémentaire (2.2.5 (a)) sont spécifiés dans le tableau 2.19.

La Figure 2.36 montre la fraction de site de N(S) en fonction du coefficient pré-exponentiel A_{glob} de la réaction globale (2.2.5 (b)) pour les deux valeurs extrêmes de l'énergie d'activation $E_{a,elem}$ de l'étape élémentaire (2.2.5 (a)). Lorsque le coefficient A_{glob} est faible, il n'y a pas de transformation de AlN(S) en AlN(B) et nous retrouvons un recouvrement quasi-total de la surface par N(S). En augmentant la constante de vitesse de l'étape globale, il est possible de diminuer progressivement la fraction de site de N(S). La limite inférieure de la fraction de site de N(S) dépend de l'énergie d'activation imposée pour l'étape élémentaire : $Z_{N(S),min} = 0$ pour $E_{a,elem} = 10^4$ cal/mol et $Z_{N(S),min} = 0,4$ pour $E_{a,elem} = 3 \times 10^4$ cal/mol. Avec une constante de vitesse assez grande pour l'étape globale, seule l'étape élémentaire influence la fraction de site de N(S) mais cela conduit à une forte raideur du système et, par conséquent, à un temps de calcul plus long. Les valeurs retenues finalement pour A_{glob} sont données dans le tableau 2.17.

Les paramètres des réactions supplémentaires sont à présent cadrées. Des simulations avec l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire pour les valeurs extrêmes de ces paramètres ont été réalisées afin d'étudier l'influence du nouveau mécanisme surfacique Al-O-N sur l'écoulement,

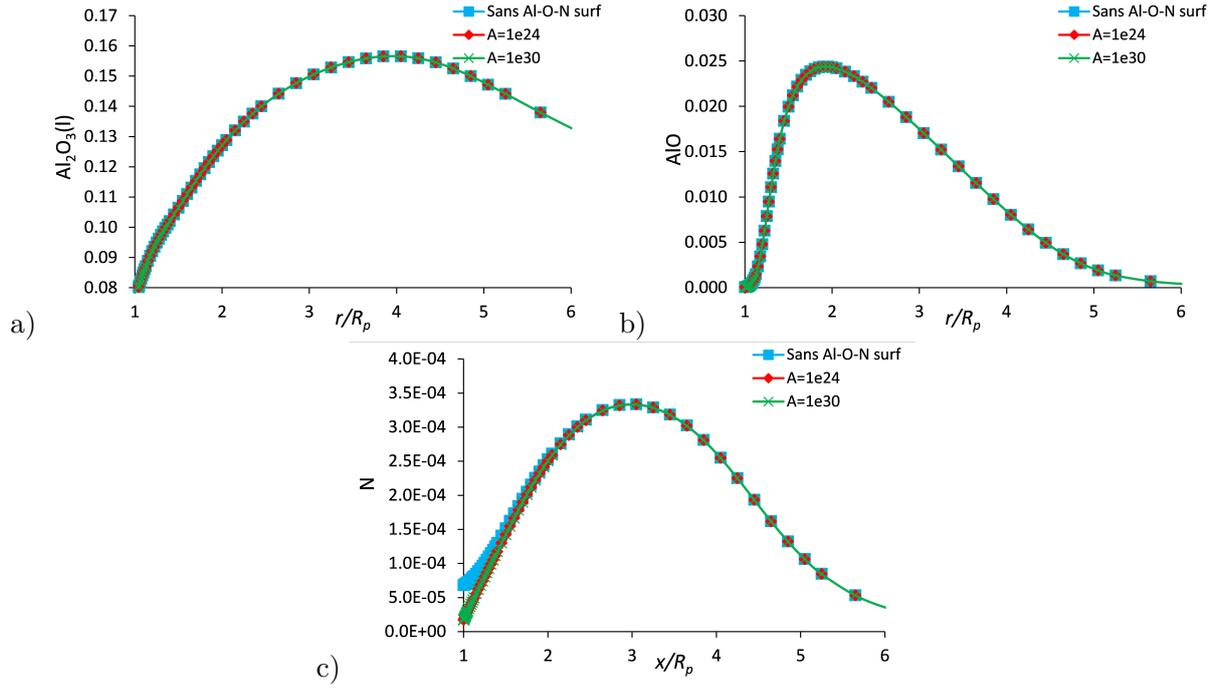

 FIGURE 2.37 – Profils de température, de fraction molaire d’AlO et de N dans la flamme en fonction de la distance radiale adimensionnée dans la simulation de la combustion en O_2/N_2 .

TABLE 2.18 – Réactions supplémentaires introduites au sous-mécanisme Al-O-N.

Réactions	A (mol,cm ² ,s,K)	β	E_a (cal/mol)
$AlN(S)+Al(S)\rightleftharpoons Al(S)+N(S)+Al(B)$	$2,26 \cdot 10^{19}$	0	$[10^4 ; 3 \cdot 10^4]$
$2AlN(S)+2Al(B)\rightleftharpoons 2AlN(B)+2Al(S)$	$[10^{24} ; 10^{30}]$	0	0

l’état surfacique et le temps de combustion. Les profils dans la flamme présentés sur la Figure 2.37 sont obtenus pour un diamètre de goutte $D_p = 200 \mu\text{m}$ et pour le mélange O_2/N_2 ($X_{O_2} = 0,25$) à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$ avec $E_a = 10^4 \text{ cal/mol}$. Globalement, tous les profils restent inchangés exceptés les profils de N et d’AlN, mais ces espèces sont minoritaires. Nous constatons également un profil légèrement plus bas pour NO mais la différence reste minime.

TABLE 2.19 – Comparaison des états surfaciques en fonction des paramètres des réactions supplémentaires du mécanisme Al-O-N.

Conditions surfaciques	Sans Al-N	Avec Al-N et réactions supplémentaires			
		$E_{a,elem} = 10^4 \text{ cal/mol}$		$E_{a,elem} = 3 \times 10^4 \text{ cal/mol}$	
		$A_{glob} = 10^{24}$	$A_{glob} = 10^{30}$	$A_{glob} = 10^{24}$	$A_{glob} = 10^{30}$
T_{sur} (K)	2627	2627	2627	2641	2640
$Z_{Al(S)}$	0,45	0,44	0,44	0,33	0,34
$Z_{Al_2O(S)}$	0,23	0,22	0,22	0,09	0,09
$Z_{Al_2O_2(S)}$	0,33	0,32	0,32	0,12	0,13
Z_N	0,00	0,02	0,01	0,46	0,44

L’ajout des réactions supplémentaires au mécanisme surfacique Al-O-N a un impact sur les

fractions de site, en particulier lorsque l'énergie d'activation de l'étape élémentaire est élevée. La nouvelle répartition des sites surfaciques est accompagnée d'une légère élévation de la température de goutte. Les temps de combustion sont également calculés à partir des résultats des simulations unidimensionnelles quasi-stationnaires effectuées pour différents diamètres de goutte. Les résultats sont tracés sur la Figure 2.38.

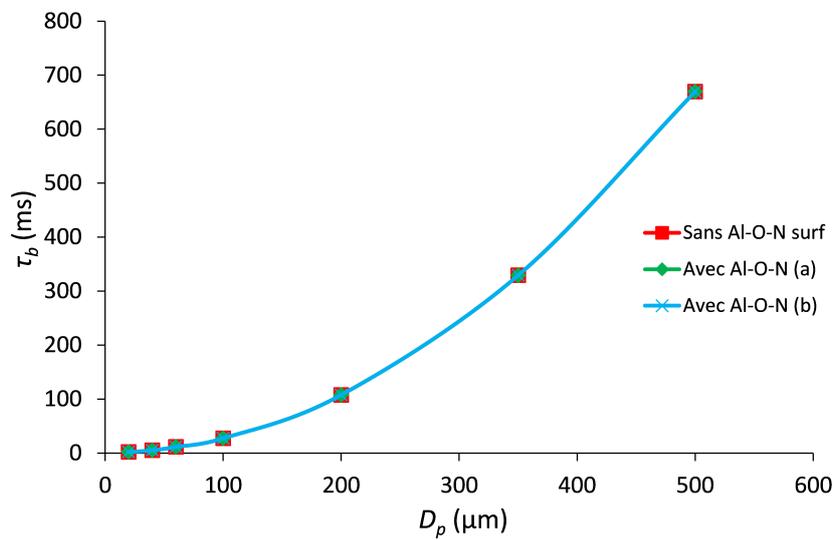


FIGURE 2.38 – Temps de combustion dans le mélange O_2/N_2 en fonction du diamètre de la goutte avec le mécanisme surfacique Al-O et avec le mécanisme surfacique Al-O-N modifié : $E_{a,elem} = 10^4$ cal/mol et $A_{glob} = 10^{24}$ $\text{cm}^2/\text{mol/s}$ (a); $E_{a,elem} = 3 \times 10^4$ cal/mol et $A_{glob} = 10^{30}$ $\text{cm}^2/\text{mol/s}$ (b).

Globalement, les temps de combustion obtenus sont très proches dans tous les cas indépendamment du diamètre, malgré les différences dans la répartition des espèces à la surface. En conclusion, deux réactions supplémentaires au mécanisme Al-O-N de Glorian ont été introduites. Toutefois, les résultats obtenus avec ce nouveau mécanisme pour les profils en phase gazeuse et pour le temps de combustion sont équivalents à ce qui est obtenu avec le mécanisme surfacique Al-O. Ce nouveau mécanisme surfacique peut produire un effet sur le résidu de combustion mais aucune analyse de la composition du résidu de combustion en ambiance azotée n'a été trouvée dans la littérature. Par conséquent, il a été choisi de ne pas utiliser les réactions de surface pour les espèces azotées. Le mécanisme surfacique Al-O (voir le tableau 2.11) sera donc utilisé par la suite pour les mélanges O_2/N_2 .

2.2.4.3 Influence de l'azote comme diluant

Dans cette section, nous nous intéressons au diazote comme diluant pour comparer son impact sur la combustion par rapport à l'argon. Des résultats de combustion d'une goutte isolée d'Al dans l'air ont récemment été présentés par Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018]. Pour cela, ils ont utilisé un dispositif de lévitateur électrodynamique dans lequel sont introduites des particules. En réglant leur dispositif, ils sont capables d'isoler une seule particule qui est ensuite allumée par un laser CO_2 . La signature optique de la goutte en combustion est enregistrée à l'aide d'une caméra haute-cadence. Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018] observent que N_2

a un effet sur la combustion en favorisant l'apparition d'une asymétrie dans la phase gazeuse en comparaison à Ar. Bien que ce comportement spécifique ne puisse être reproduit avec notre approche unidimensionnelle détaillée, l'objectif est ici d'étudier l'impact de N_2 sur le temps de combustion en comparaison à Ar. Plusieurs simulations en approche quasi-stationnaire ont été menées pour des mélanges $O_2/Ar/N_2$ avec $X_{O_2} = 0,2$ à $P = 1$ atm. Leurs résultats sont comparés aux données expérimentales de Braconnier et al. présentés sur la Figure 2.39.

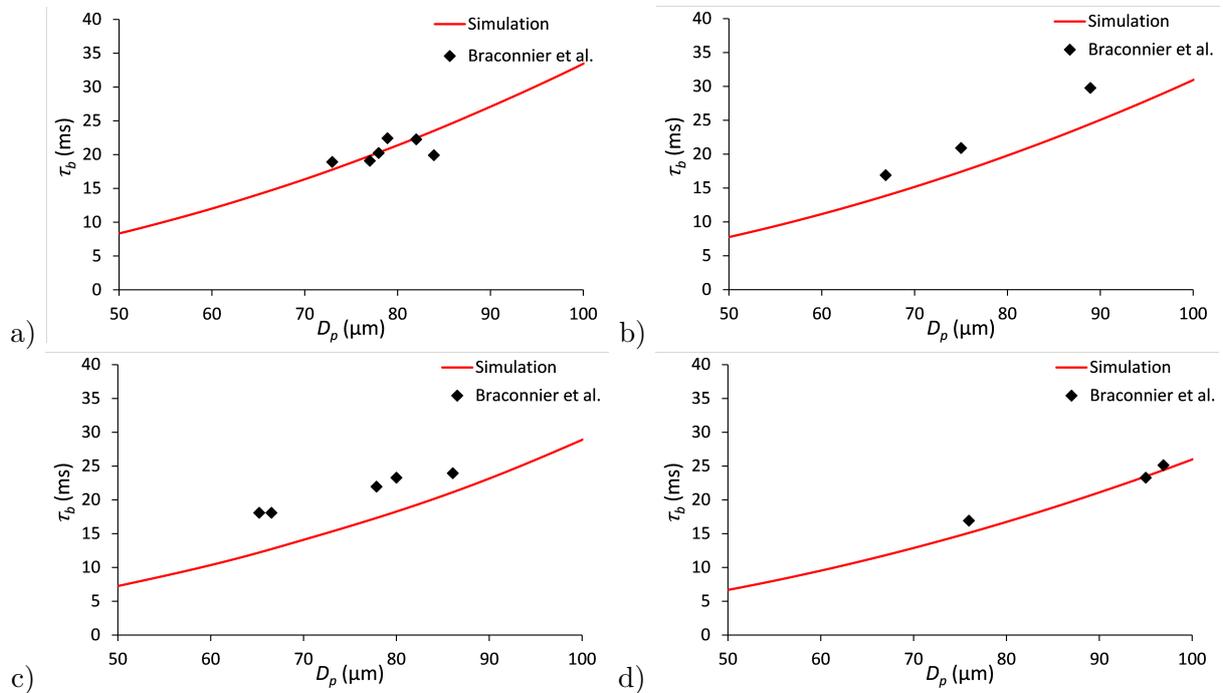


FIGURE 2.39 – Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte initial en mélange $O_2/Ar/N_2$ avec $X_{O_2} = 0,2$ et $X_{Ar} = 0,2$ (a), $0,4$ (b), $0,6$ (c) et $0,8$ (d). Comparaison des résultats de simulations unidimensionnelles avec les données expérimentales de Braconnier et al.

Globalement, les résultats des simulations sont en bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats montrent des temps de combustion plus élevés lorsque la fraction molaire de N_2 est plus importante. Les données expérimentales sont plus contrastées, notamment pour les cas avec $X_{Ar} = 0,4$ et $0,6$, mais la comparaison pour les cas avec $X_{Ar} = 0,2$ et $0,8$ corrobore bien notre analyse. Prentice montre également que pour des fractions molaires d' O_2 faibles, les temps de combustion obtenus en O_2/Ar sont plus courtes qu'en O_2/N_2 [Prentice, 1974]. Les profils de température et de capacité thermique du gaz obtenus avec l'approche sphérique détaillée pour une goutte de diamètre $D_p = 75 \mu m$ sont présentés sur la Figure 2.40. Lorsque la fraction molaire d'Ar est plus importante, la flamme est plus chaude car la capacité thermique du gaz est plus faible.

2.2.4.4 Comparaison aux résultats expérimentaux de Braconnier

Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018] présentent des résultats de mesure pour l'évolution temporelle du diamètre d'une goutte d'aluminium en combustion dans l'air à $P = 6$ bar. L'objectif ici est de vérifier que notre approche unidimensionnelle instationnaire permet de suivre l'évolution temporelle de la taille de la goutte. Deux simulations sont réalisées : la première sans

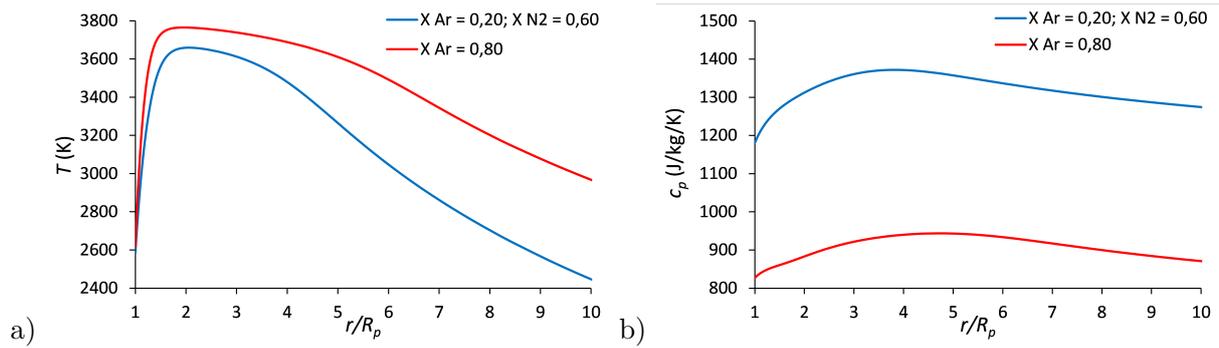


FIGURE 2.40 – Profils de température et de capacité thermique du gaz en fonction de la distance radiale adimensionnée. Simulation unidimensionnelle quasi-stationnaire de la combustion d'une goutte de diamètre $D_p = 75 \mu\text{m}$ en mélange $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ avec $X_{\text{O}_2} = 0,2$.

modèle de calotte et la seconde avec le modèle géométrique simple (voir 1.1.3.1.1). Les résultats de ces simulations sont comparés aux données expérimentales de Braconnier et al. sur la Figure 2.41.

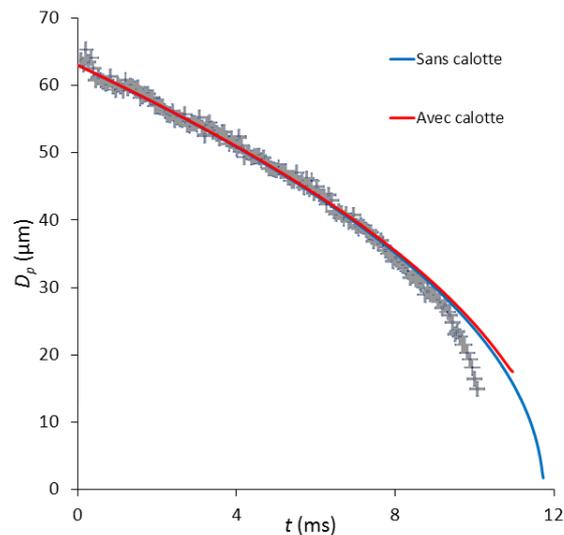


FIGURE 2.41 – Évolution temporelle du diamètre de la goutte en combustion dans l'air à $P = 6 \text{ bar}$. Comparaison des résultats des simulations avec et sans modèle de calotte avec les données de Braconnier et al. (points).

Pour les deux simulations, nous obtenons des tendances très satisfaisantes sur l'évolution du diamètre. Avec la formation de la calotte d'alumine, l'évolution temporelle du diamètre de goutte change très légèrement, mais la combustion s'interrompt plus tôt lorsque la totalité de l'Al(B) dans la goutte est consommée : la goutte est alors constituée uniquement d'alumine. La taille du résidu correspond bien au diamètre final observé expérimentalement mais on ne peut pas vérifier si l'aluminium a été totalement consommé dans l'expérience. En fin de combustion, l'évolution du diamètre semble moins rapide dans la simulation par rapport aux données expérimentales ce qui peut être dû à des échanges plus intenses avec le milieu dans l'expérience, notamment en raison d'une convection naturelle non pris en compte dans la simulation.

2.2.5 Combustion en ambiance chlorée

Il n'existe que peu de travaux expérimentaux en ambiance chlorée, alors qu'il s'agit d'un des constituants majeurs des gaz de propergol. Legrand [Legrand, 2000] a montré que HCl avait un effet inhibiteur sur la combustion. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la cinétique de surface Al-O-Cl de Glorian, car elle n'a jamais été validée, et d'analyser l'influence de HCl comme composant de la phase gazeuse sur le temps de combustion des gouttes.

2.2.5.1 Etude du mécanisme surfacique Al-O-Cl

L'objectif de cette section est d'étudier le mécanisme surfacique Al-O-Cl (voir tableau 2.11). Pour cela, deux simulations en ambiance O_2/HCl sont effectuées. La première est réalisée avec le mécanisme surfacique Al-O (voir le tableau 2.6) et la seconde avec le mécanisme Al-O-Cl (voir le tableau 2.11). Le mélange étudié est O_2/HCl ($X_{O_2} = 0,25$) à $P = 1$ atm et $T = 300$ K dans lequel brûle une goutte de diamètre $D_p = 60$ μm , ce qui correspond aux conditions utilisées par Legrand [Legrand, 2000] pour son étude expérimentale.

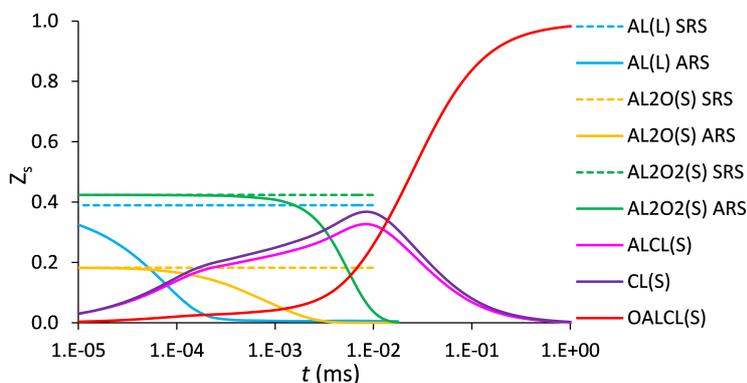
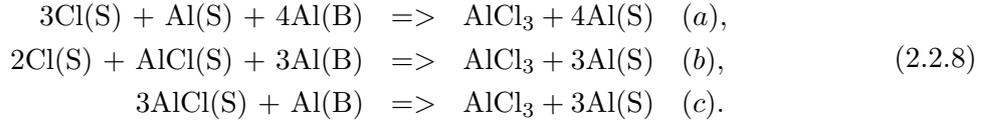


FIGURE 2.42 – Evolution des fractions de site surfaciques majoritaires en fonction du temps avec les mécanismes Al-O (SRS) et Al-O-Cl (ARS) dans la simulation unidimensionnelle instationnaire de la combustion O_2/HCl .

Sur la Figure 2.42 sont présentées les évolutions des fractions de site surfaciques des espèces au cours du temps. Avec le mécanisme surfacique Al-O les fractions de site majoritaires ne varient quasiment pas dans un temps très court (10 μs). Avec mécanisme surfacique Al-O-Cl, la fraction d'Al(S) diminue très rapidement et disparaît en moins de 1 μs , les fractions d'Al₂O(S) et d'Al₂O₂(S) deviennent nulles ensuite en laissant leur place à celles d'AlCl(S) et de Cl(S) qui recouvrent 75% de la surface après 10 μs , le reste étant occupé par OAlCl(S). Les fractions d'AlCl(S) et de Cl(S) diminuent ensuite au profit d'OAlCl(S) qui finit par occuper toute la surface après 1 ms. L'adsorption d'AlCl et de Cl puis la formation en surface de OAlCl(S) sont à l'origine du recouvrement de surface. Ce recouvrement empêche la combustion dans la simulation alors qu'elle est possible expérimentalement d'après les données de Legrand. Il est donc nécessaire de modifier le mécanisme surfacique Al-O-Cl pour simuler la combustion dans les ambiances chlorées.

Pour éviter ce phénomène, trois réactions globales ont été introduites, permettant d'éliminer

Cl(S) et AlCl(S) via la production d'AlCl₃. Cette espèce est susceptible de se former en phase gazeuse. Les trois réactions de surface ajoutées sont les suivantes :



L'étude de l'influence de chacune de ces réactions a été menée. Comme il s'agit de réactions globales, leurs constantes de vitesse étaient imposées à 10³⁰ en mol-cm³-s afin d'avoir un effet fort sur les résultats. L'ajout de la réaction (a) n'a pas d'effet sur la combustion. Par contre, l'ajout des réactions (b) ou (c) provoque de fortes modifications sur les profils, ce qui est illustré sur la Figure 2.43.

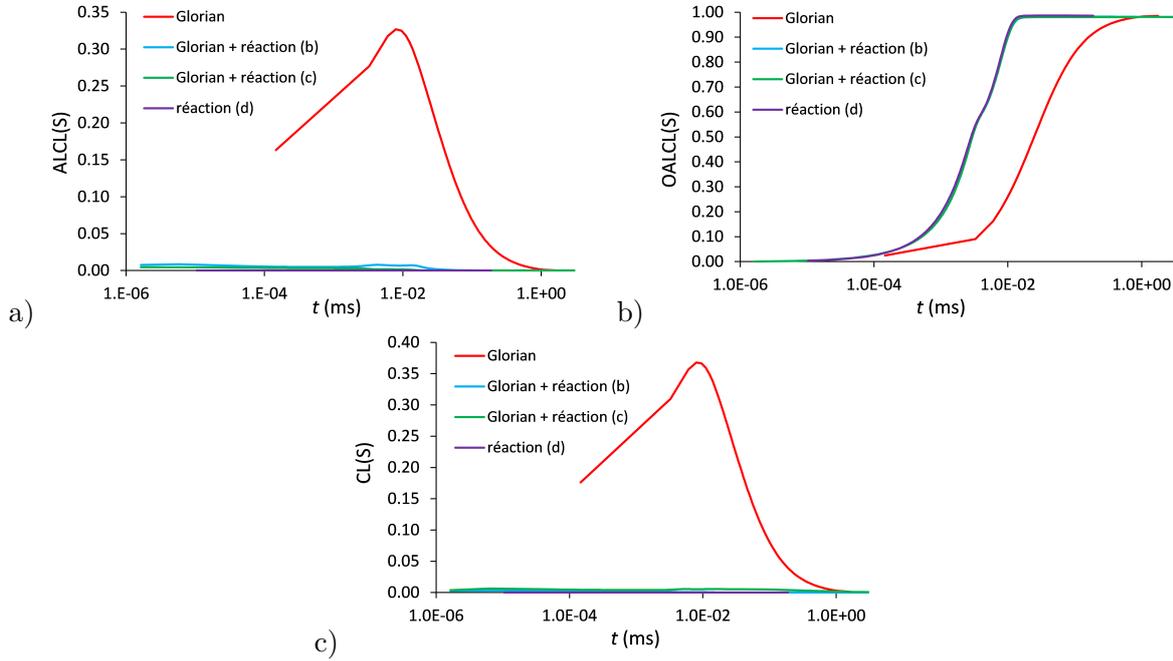


FIGURE 2.43 – Profils de fraction de site surfacique des espèces chlorées en fonction du temps pour différentes versions du mécanisme surfacique dans la simulation unidimensionnelle instationnaire de la combustion en O₂/HCl.

Avec la réaction (b) ou (c) les fractions de site de Cl(S) et d'AlCl(S) deviennent quasi nulles, tandis que la fraction d'OAlCl(S) recouvre toute la surface de la goutte plus rapidement. Sur la Figure 2.43, nous présentons également les résultats obtenus avec la réaction d'adsorption d'OAlCl seule à la place du mécanisme surfacique Al-O-Cl :



Les profils pour ces derniers résultats sont semblables à ceux pour le mécanisme Al-O-Cl complet avec la réaction (b) ou (c). Par conséquent, les réactions (b) ou (c) permettent de consommer Cl(S) et AlCl(S) pour former AlCl₃, mais la surface reste couverte d'OAlCl(S). Ainsi, ce n'est pas la formation d'OAlCl(S) à partir de Cl(S) et d'AlCl(S) qui empêche la combustion de la goutte mais bien l'adsorption d'OAlCl(S). En conclusion, l'ajout des réactions globales (2.2.8) ne permet pas de s'affranchir du problème que pose actuellement le mécanisme Al-O-Cl. Il faudrait

pour cela modifier le mécanisme cinétique originel de Glorian ou introduire d'autres réactions permettant la consommation d'OAlCl(S).

2.2.5.2 Combustion en mélange O₂/HCl

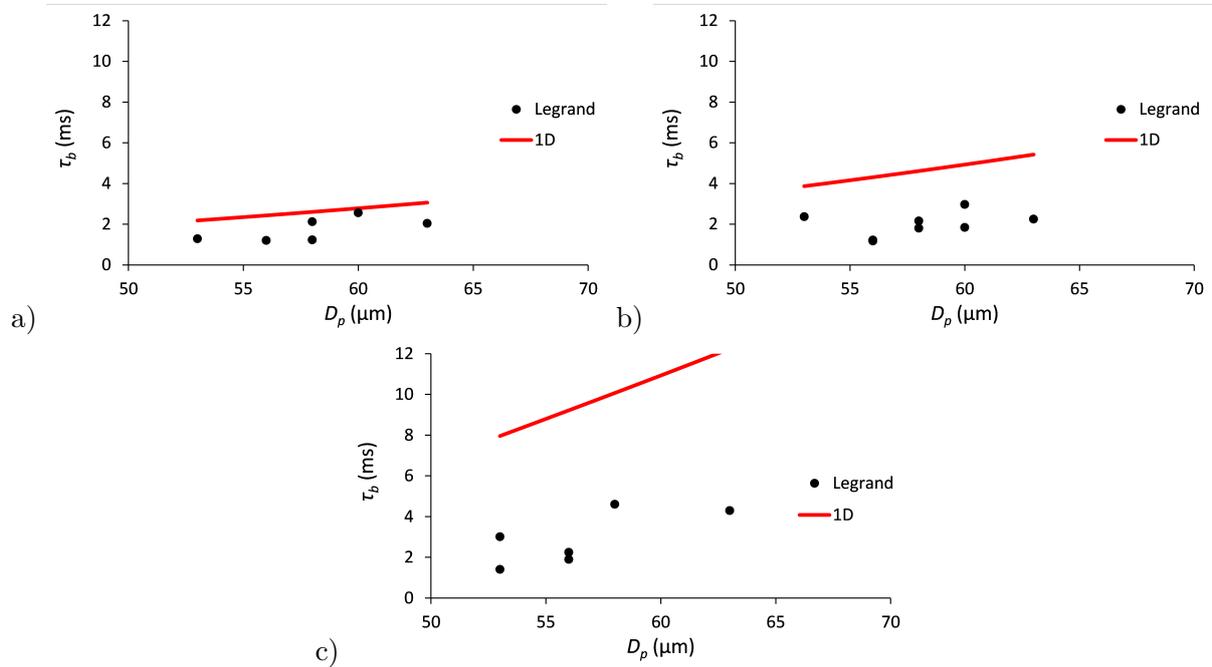


FIGURE 2.44 – Temps de combustion en fonction du diamètre de goutte en mélange O₂/HCl à $P = 1$ atm et $X_{\text{O}_2} = 0,75$ (a), $0,50$ (b) et $0,25$ (c).

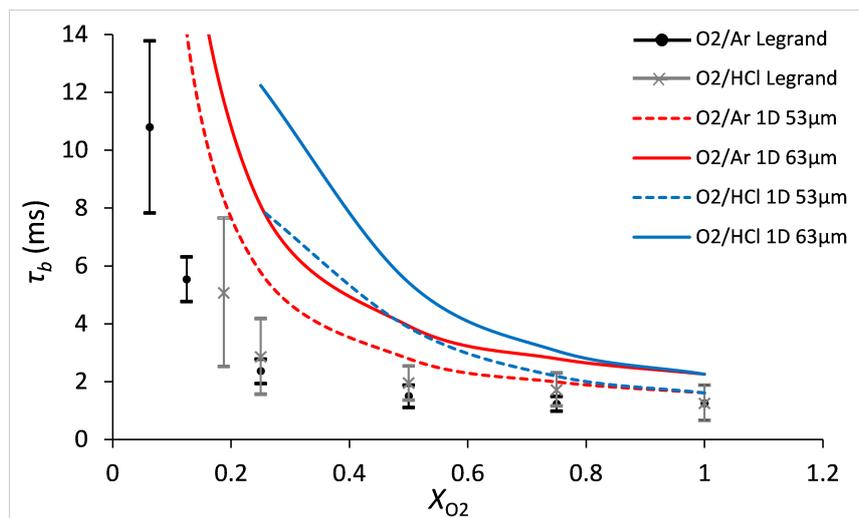


FIGURE 2.45 – Temps de combustion en fonction de la fraction molaire d'O₂ dans les mélanges O₂/Ar et O₂/HCl. Comparaison des résultats des simulations unidimensionnelles quasi-stationnaires avec les données de Legrand.

Legrand [Legrand, 2000] présente des résultats expérimentaux pour la combustion d'une

goutte isolée d'aluminium en O_2/HCl pour voir l'effet de HCl sur le processus de combustion. Le même dispositif que pour la combustion dans CO_2 présenté à la section 2.2.3.3 est utilisé. L'ambiance oxydante étudiée est O_2/HCl à $P = 0,1MPa$ et $T = 300 K$ avec trois fractions massiques d'oxydant : $X_{O_2} = 0,75, 0,5$ et $0,25$. Les données expérimentales de Legrand pour le temps de combustion sont comparées sur la Figure 2.44 avec les résultats des simulations avec l'approche monodimensionnelle présentée dans le chapitre 1. D'après les données expérimentales, le temps de combustion de gouttes dont le diamètre est compris entre 53 et $63 \mu m$ n'est que peu impacté par la modification de la fraction molaire d' O_2 . Pour les simulations numériques, le temps de combustion est proche des données expérimentales en cas de fortes fractions molaires d' O_2 , mais de larges différences apparaissent lorsque la fraction d' O_2 diminue. Legrand note que la fin de la combustion peut être entretenue par laser pour des mélanges contenant peu d' O_2 , et que la goutte peut s'écarter de la nappe laser, ce qui peut expliquer l'écart entre les temps de combustion obtenus expérimentalement et numériquement.

Sur la Figure 2.45, une comparaison des temps de combustion en fonction de la fraction molaire d' O_2 pour les mélanges O_2/Ar et O_2/HCl à $1 atm$ est présentée. Les résultats numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux pour $X_{O_2} \geq 0,5$. De plus, l'aspect inhibiteur de HCl est retrouvé car les temps de combustion pour O_2/HCl sont plus élevés qu'avec l' Ar comme diluant.

2.2.6 Conclusion sur les résultats en ambiance contrôlée

L'approche sphérique détaillée est d'abord validée en comparaison aux résultats bidimensionnels axisymétriques et aux données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] en mélange O_2/Ar . L'approche unidimensionnelle instationnaire se révèle efficace pour suivre l'évolution temporelle du diamètre de goutte en comparaison aux données expérimentales de [Wilson and Williams, 1971] et de [Braconnier et al., 2018]. Une étude paramétrique a été ensuite effectuée afin de tester l'influence de différents éléments du modèle de combustion en présentant systématiquement des résultats des simulations en comparaison avec des données expérimentales de référence. Une amélioration du mécanisme surfacique $Al-O$ de Glorian et al. [Glorian, 2014] est proposée pour obtenir une masse d' $Al_2O_3(B)$ dans le résidu de combustion satisfaisante par rapport aux données de Zenin et al. [Zenin et al., 2000].

D'après les résultats des simulations de la combustion dans la vapeur H_2O avec le modèle de diffusion détaillé, la progression du régime en phase gazeuse vers un régime surfacique est observé avec la diminution du diamètre de goutte. Ces régimes peuvent coexister artificiellement si le modèle de diffusion simplifié est utilisé. Le modèle de diffusion détaillé est donc préférable pour les simulations en ambiance propergol afin d'éviter ce type d'effet numérique. Par ailleurs, l'influence de H_2O sur le temps de combustion dans un mélange saturé en vapeur d'eau n'a pu être mise en évidence avec le mécanisme surfacique $Al-O-H$, ce qui montre un manque probable dans le modèle cinétique. Toutefois, l'ajout de l'eau dans le mélange O_2/Ar permet de diminuer légèrement le temps de combustion, ce qui correspond à la tendance observée par Prentice et al [Prentice, 1974].

La simulation de la combustion en CO montre une absence de flamme en phase gazeuse et une réactivité purement de surface, avec un profil de température décroissant ce qui corrobore les observations expérimentales [Braconnier et al., 2019]. Une étude du mécanisme surfacique Al-O-C a permis d'améliorer les résultats des simulations en modifiant le coefficient de collage de CO pour obtenir de meilleurs profils en comparaison aux résultats expérimentaux [Bucher et al., 1998]. Toutefois, avec cette modification, une extinction est observée en CO₂ pour un diamètre proche de 100 µm alors que Legrand montre des résultats pour des gouttes de diamètre proche de 60 µm [Legrand, 2000]. Cela confirme que des améliorations du mécanisme surfacique Al-O-C sont encore nécessaires.

Il s'est révélé impossible d'effectuer la simulation de la combustion d'une goutte d'Al en mélange O₂/N₂ avec le mécanisme surfacique Al-O-N. En effet, la combustion est bloquée par le recouvrement total de la surface par N(S). Une amélioration du mécanisme surfacique a été proposée pour évacuer N(S) en formant AlN(B) dont l'existence a été observée expérimentalement [Boborykin et al., 1983][Gromov et al., 2011]. L'ajout des réactions proposées permet de retrouver les résultats obtenus avec le mécanisme surfacique Al-O. L'influence des réactions de NO thermiques est ensuite étudiée. En mélange O₂/N₂/Ar, à fraction molaire d'O₂ constante, les temps de combustion obtenus sont d'autant plus importants que la fraction molaire de N₂ est forte, ce qui correspond aux résultats présentés par Braconnier et al. [Braconnier et al., 2018]. Une très bonne correspondance est obtenue pour l'évolution temporelle du diamètre de goutte dans l'air.

Il n'est pas possible d'effectuer des simulations de la combustion d'une goutte d'Al en mélange O₂/HCl avec le mécanisme surfacique Al-O-Cl à cause du recouvrement de la surface par OAlCl(S). Une amélioration du mécanisme a été testée permettant d'évacuer Cl(S) et AlCl(S) de la surface de la goutte en formant AlCl₃ en phase gazeuse. Toutefois, cela n'empêche pas le recouvrement de la surface par l'adsorption directe d'OAlCl. Une étude du mécanisme surfacique Al-O-Cl est donc nécessaire afin de le rendre utilisable. L'effet inhibiteur de HCl est ensuite montré par comparaison des temps de combustion obtenus en mélanges O₂/Ar et O₂/HCl avec le mécanisme surfacique Al-O. Ces résultats corroborent les données de Legrand [Legrand, 2000].

2.3 Combustion en ambiance propergol

Pour l'étude en ambiance propergol, nous utilisons le mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al. [Catoire et al., 2003] pour lequel les réactions de NO thermique présentées à la section 2.2.4.1 sont ajoutées. De plus, comme les gaz de propergol contiennent une quantité significative de HCO, non pris en compte dans le mécanisme originel Al-O-H-C [Catoire and Swihart, 2001], on y ajoute un sous-mécanisme provenant du modèle cinétique GRI-MECH 3.0 résumé dans le tableau 2.20.

Pour la cinétique de surface, nous utilisons le mécanisme de Glorian et al. [Glorian, 2014] en enlevant les réactions pour les espèces azotées et chlorées car elles présentent des problèmes analysés dans les sections 2.2.4.2 et 2.2.5.1. Au total, 100 réactions en phase gazeuse et 46 réactions surfaciques sont considérées.

TABLE 2.20 – Sous-mécanisme pour HCO ajouté au modèle de Catoire et al.

#	Réaction	A (mol-cm ³ -s-K)	β	E_a/R (K)
94	O+HCO=OH+CO	3,00E13	0,0	0,0
95	O+HCO=H+CO ₂	3,00E13	0,0	0,0
96	H+HCO=H ₂ +CO	7,34E13	0,0	0,0
97	OH+HCO=H ₂ O+CO	5,00E13	0,0	0,0
98	HCO+H ₂ O=H+CO+H ₂ O	1,50E18	-1,0	8554,7
99	HCO+M=H+CO+M	1,87E17	-1,0	8554,7
	Efficacité du 3 ^{ème} corps :			
	H ₂ /2/ H ₂ O/0/			
	CO/1,5/ CO ₂ /2/			
100	HCO+O ₂ =HO ₂ +CO	1,34E13	0,0	201,3

2.3.1 Comparaison aux résultats de Chen et al.

Bien que la compréhension des processus de combustion des gouttes d'aluminium dans les gaz de propergol soit un enjeu important pour l'amélioration des performances des moteurs-fusées, peu de résultats expérimentaux dans des conditions proches de l'ambiance réelle sont disponibles dans la littérature. Une haute densité du milieu gazeux à la pression de la chambre rend les mesures optiques très compliquées même en laboratoire. Pour cette raison, les études actuelles sont limitées à des pressions assez basses. Chen et al. [Chen et al., 2017] présentent une étude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium dans des gaz de propergol à haute température (2537 K) mais à basse pression (0,83 bar). La composition du gaz dans lequel brûlent les gouttes est donnée dans le tableau 2.21. Chen et al. utilisent l'holographie afin de mesurer l'évolution de la taille et de la vitesse des gouttes, ainsi que la pyrométrie pour obtenir le champ de température. En parallèle de leur étude expérimentale, ils présentent également des résultats issus de simulations en utilisant les modèles de Beckstead et Liang [Beckstead et al., 2005] en

ajoutant les modifications présentées dans [Washburn et al., 2008] et [Washburn et al., 2010]. La température de surface est calculée en utilisant les équations de conservation des espèces et de l'énergie ainsi que la loi de Raoult pour la surface d'Al liquide.

TABLE 2.21 – Composition des gaz oxydants en fraction molaire correspondant aux expériences de Chen et al. [Chen et al., 2017].

Cl	CO	CO ₂	H	H ₂	H ₂ O	HCl	HO	N ₂	NO	O	O ₂
0,0136	0,1418	0,1037	0,0094	0,0822	0,3751	0,1703	0,0094	0,0917	0,0007	0,0007	0,0013

Les profils radiaux de température obtenus par simulation avec l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire sont comparés aux données expérimentales et aux simulations de Chen et al. sur la Figure 2.46. Pour les simulations utilisant notre approche, la goutte de diamètre $D_p = 300 \mu\text{m}$ est modélisé sans calotte et la frontière extérieure est fixée à 1000 rayons de goutte en négligeant ainsi l'effet de la convection. Les résultats de modélisation de Chen et al. se situent à l'intérieur des données expérimentales dispersées mais semblent être plus hauts que leur niveau moyen. Les résultats obtenus avec le mécanisme surfacique Al-O (ligne verte) montre la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux moyennés. Avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C, la température de flamme est considérablement surestimée. Cette élévation de la température de flamme est dûe aux réactions hétérogènes impliquant les espèces hydrogénées et carbonées, produisant un effet fortement exothermique, dont l'analyse est présentée dans la section 2.3.2

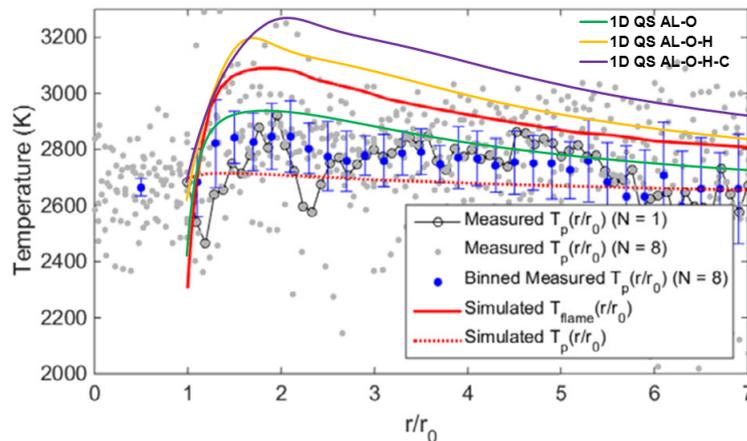


FIGURE 2.46 – Comparaison des profils de température obtenus par l'approche unidimensionnelle (1D QS) avec les données expérimentales (points) et les résultats de simulations (ligne rouge) de Chen et al.

2.3.2 Combustion en ambiance typique de moteur à propergol solide

L'objectif à présent est de réaliser des simulations en ambiance typique de moteur à propergol solide afin d'évaluer les grandeurs locales (température de flamme et de goutte) et globales (temps de combustion et taille de résidu) caractérisant la combustion des gouttes d'aluminium dans ces conditions. La composition du propergol solide utilisé pour cette étude est résumée dans le tableau 2.22. Cette composition contient les éléments chimiques Al, O, C, H, N et Cl.

TABLE 2.22 – Composition en fractions massiques pour le propergol solide.

Composés	PA	DOZ	PBHT	Al
Fraction massique	0,68	0,0314	0,1086	0,18

L'état homogène des produits de combustion est déterminé à l'aide de COPPELIA qui est un code développé à l'ONERA et dédié au calcul de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques de produits de combustion à l'équilibre chimique. La composition du propergol étant connue, le code sélectionne automatiquement dans un fichier de données thermodynamiques JANNAF toutes les espèces qui sont formées par combinaison des atomes constitutifs du propergol. L'état d'équilibre chimique est recherché comme correspondant au minimum de l'énergie libre de ce système d'espèces à une pression donnée et en vérifiant l'égalité des enthalpies du propergol et des produits de combustion.

L'utilisation de COPPELIA avec la composition détaillée dans le tableau 2.22 permet de calculer l'état des produits d'une combustion complète de tous les composés. Pour déterminer la composition des gaz de propergol sans combustion d'Al(B), on introduit une espèce fictive inerte appelée AX ayant les mêmes propriétés qu'Al(B). Cette deuxième méthode permet de calculer facilement l'équilibre chimique en fonction de la fraction d'Al(B) brûlé. Ainsi, avec $Y_{AX} = 0,18$ et $Y_{Al(B)} = 0$, COPPELIA détermine l'état des gaz de propergol avant allumage des gouttes d'Al(B); avec $Y_{AX} = 0$ et $Y_{Al(B)} = 0,18$, l'état des produits correspond à la fin de combustion.

La composition des gaz de combustion, obtenue avec COPPELIA pour une pression imposée $P = 5$ MPa dans la chambre de combustion avant allumage des gouttes, est détaillée dans le tableau 2.23. Elle est typique d'un booster d'Ariane 5. La température de ces gaz est de 2331 K, ce qui est légèrement supérieur à la température de fusion de l'alumine.

TABLE 2.23 – Composition en fractions molaires pour les gaz de propergol dans un moteur solide avant la combustion d'Al(B).

H ₂	HO	H ₂ O	Cl	HCl	CO ₂	CO	N ₂
0,0127	0,0002	0,2499	0,0007	0,2566	0,1444	0,2352	0,1002

On suppose donc qu'initialement, les gouttes d'Al(B) brûlent dans les gaz de combustion du propergol à $T = 2331$ K et $P = 5$ MPa. Pour ces conditions, il a été montré que les gouttes d'Al sont globalement divisées en deux classes : les particules primaires ($D_p = 34$ μm), représentant 2/3 des gouttes en nombre, et les agglomérats ($D_p = 120$ μm) représentant le reste [Turns, 2000]. La combustion de ces deux classes de gouttes sera étudiée par la suite.

Nous avons vu précédemment que le mécanisme surfacique avait un fort impact sur la combustion en ambiance contrôlée. Nous avons montré les problèmes relatifs aux sous-mécanismes surfaciques Al-O-N et Al-O-Cl du mécanisme surfacique de Glorian (voir les sections 2.2.4.2 et 2.2.5.1). Par conséquent, il a été choisi de ne pas prendre en compte les réactions surfaciques

faisant intervenir des espèces nitrées et chlorées. Quatre cinétiques provenant du mécanisme de Glorian sont étudiés : évaporation seule, Al-O, Al-O-H et Al-O-H-C (voir le tableau 2.11). Avec l'évaporation seule, aucune calotte n'est formée alors qu'une calotte sphérique sera modélisée avec les autres cinétiques surfaciques. L'état initial de la goutte est également étudié.

2.3.2.1 Influence de l'état surfacique initial

Lorsque la goutte d'Al(B) commence à brûler en ambiance propergol, l'état surfacique initial peut avoir un effet sur le processus de combustion de la goutte. Il est raisonnable de supposer que la température initiale de la goutte soit la même que celle des gaz de propergol (2331 K). Concernant les espèces en surface, deux cas sont étudiés. Nous pouvons tout d'abord supposer que la goutte est entièrement couverte d'Al(S). La seconde hypothèse est de supposer que les fractions de site surfaciques soient à l'équilibre chimique, ce qui admet à supposer que le temps que mettent les espèces surfaciques à atteindre cet équilibre est négligeable devant le temps de combustion. Il a été prouvé que la couche d'alumine initiale a une épaisseur de quelques nanomètres [Yetter et al., 2009] [Ely, 2016], ce qui représente une masse d'alumine négligeable devant la masse de la goutte faisant plusieurs dizaines de microns de diamètre. La température de fusion de l'alumine étant inférieure à la température des gaz de propergol (2327 K), cela revient à considérer dans les deux cas que le temps que met cette couche à se liquéfier et à se réunir sous forme de calotte est négligeable devant le temps de combustion de la goutte.

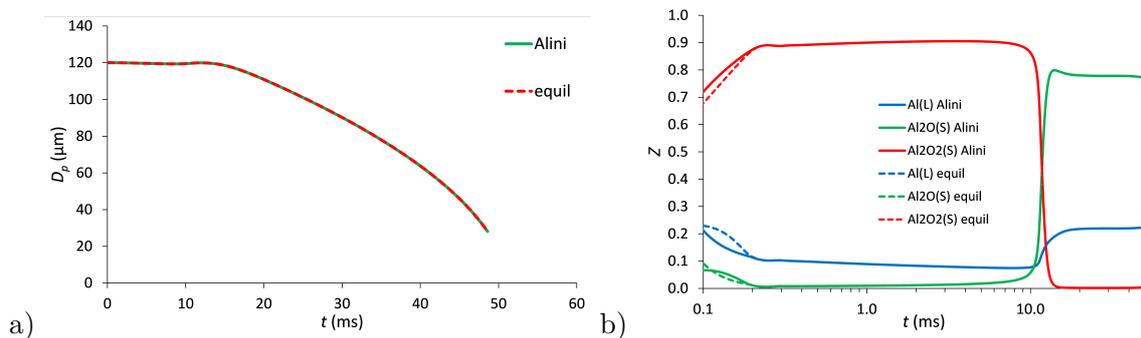


FIGURE 2.47 – Évolution temporelle du diamètre de goutte et des fractions de site surfacique en fonction du temps. Résultats obtenus pour la combustion d'un agglomérat avec le mécanisme surfacique Al-O en supposant que les fractions de site initiales correspondent à 100% d'Al(S) (Alini) ou à l'équilibre chimique (equil).

Sur la Figure 2.47, est présentée l'évolution du diamètre de la goutte et des fractions de site surfacique majoritaires en fonction du temps à partir d'une simulation instationnaire de la combustion d'un agglomérat. Pour ces deux états initiaux, les courbes sont confondues à part du premier instant ($t < 0,2$ ms). Les fractions initiales d'espèces surfaciques n'ont donc pas d'influence globale sur la combustion. Ce comportement a également été observé pour la particule primaire.

2.3.2.2 Résultats des simulations instationnaires

La combustion d'une particule primaire et d'un agglomérat a été simulée en approche unidimensionnelle instationnaire. Afin de prendre en compte l'évolution des conditions environnantes

au cours de la combustion, la frontière extérieure du domaine de calcul est fermée. Le rapport initial entre les masses de la goutte et des gaz est 0,18/0,82 selon la composition du propergol.

Sur les Figures 2.48 et 2.49 sont représentées les évolutions temporelles du diamètre et de la température de la particule primaire et de l'agglomérat en fonction du temps pour les différents mécanismes surfaciques étudiés. Globalement, des tendances semblables sont observées entre les profils temporels pour la particule primaire et l'agglomérat. Dans tous les cas, la combustion suit trois étapes. Tout d'abord, la goutte est chauffée et commence à brûler : sa température augmente alors plus ou moins fortement en fonction du mécanisme de surface utilisé ; le diamètre de la goutte peut décroître lentement, rester constant voire augmenter, ce qui traduit la compétition entre la dilatation thermique de la goutte et l'échange de masse à sa surface. Ensuite, la combustion s'établit avec une température de goutte plus ou moins stable et avec un taux de décroissance du diamètre élevé. Enfin, une rapide variation de la température de goutte peut être observée durant une période finale très courte.

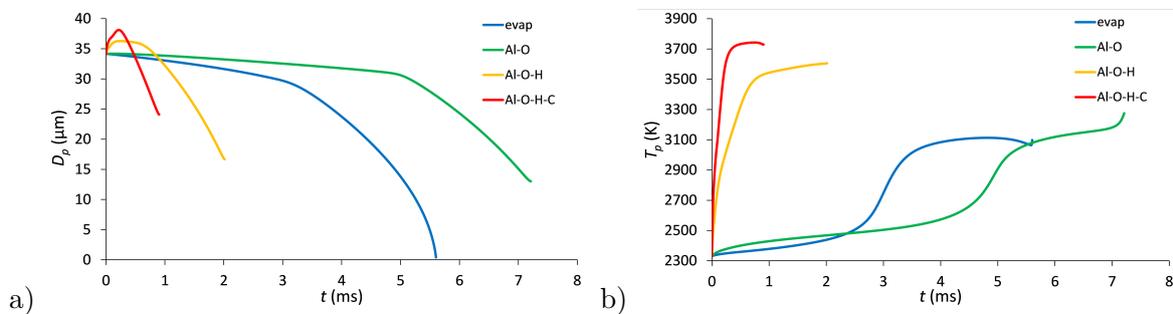


FIGURE 2.48 – Évolution temporelle du diamètre (a) et de température (b) de la particule primaire avec les différents mécanismes surfaciques.

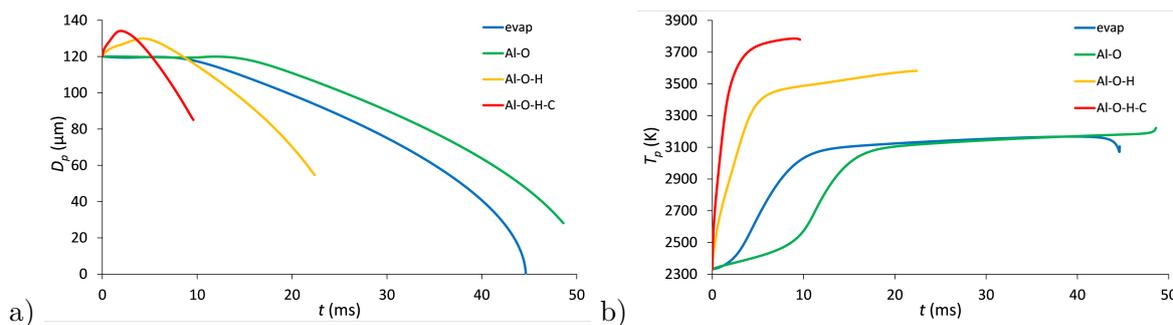


FIGURE 2.49 – Évolution temporelle du diamètre (a) et de température (b) de l'agglomérat avec les différents mécanismes surfaciques.

Avec le mécanisme surfacique d'évaporation seule ("evap" sur les figures), l'étape de chauffage dure plus de 3 ms pour la particule primaire et 10 ms pour l'agglomérat, ce qui représente une grande partie du temps de combustion de la goutte. Le diamètre diminue légèrement pour la particule primaire et reste constant pour l'agglomérat car la perte de masse par évaporation est compensée par la dilatation thermique. La température de goutte augmente d'abord lentement puis rapidement lors de l'établissement de la flamme jusqu'à ce qu'elle soit proche de 3100 K, soit 100 K plus élevé que les résultats présentés dans [Orlandi, 2002]. Le temps de chauffage de la

particule primaire est essentiellement définie par le temps de la phase lente. Pour l'agglomérat, la phase de chauffage lent est relativement faible mais le temps de chauffage complet représente une grande part du temps de combustion (environ 20%) ce qui est dû à la capacité thermique de la goutte.

Avec le mécanisme surfacique Al-O, l'étape de chauffage est plus longue respectivement de 2 et 5 ms pour la particule primaire et l'agglomérat, car la phase de chauffage lent devient beaucoup plus longue, en particulier pour l'agglomérat. L'évolution des paramètres qui suit a la même tendance que dans les cas avec évaporation seule. Ce comportement est lié à l'allumage et au processus de développement de la flamme qui dépendent du flux de masse d'Al. Ce dernier peut être limité par la fraction surfacique d'Al(S) si celle-ci est fortement réduite en présence d'autres espèces en surface.

Sur la Figure 2.50 est présentée l'évolution temporelle des espèces surfaciques pour les deux classes de goutte avec le mécanisme surfacique Al-O. Pour l'agglomérat, la fraction de site d'Al(S), initialement à 100%, diminue presque instantanément à moins de 10% et reste à ce niveau durant 10 ms, lorsque $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ est prépondérant en surface. Quand la température de surface devient suffisamment élevée, la fraction de site d' $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ diminue en faveur d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{S})$ et d'Al(S) ce qui permet d'augmenter le flux de masse d'Al. Le développement de la flamme s'accélère ce qui a un effet rétroactif sur la température de la goutte. Cette transition se termine vers $t = 15$ ms, et les fractions de site majoritaires restent presque constantes jusqu'à la fin de la combustion. Des observations similaires peuvent être faites pour la particule primaire.

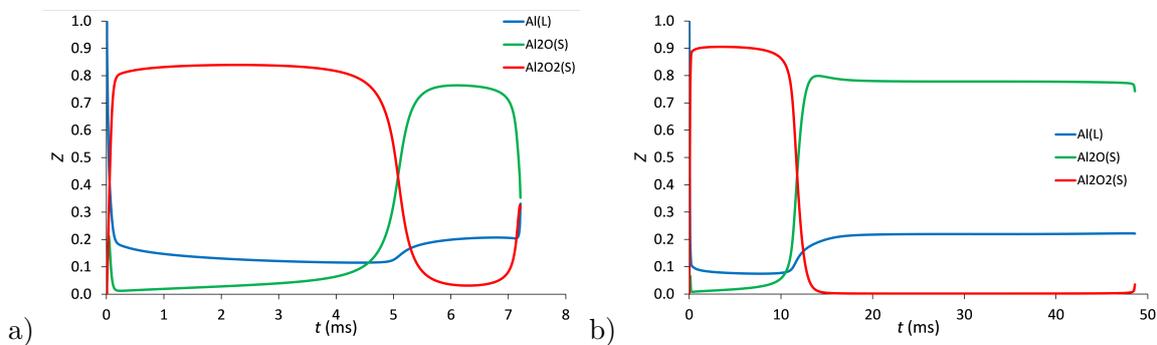


FIGURE 2.50 – Évolution temporelle des fractions de site surfacique des espèces majoritaires pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec le mécanisme surfacique Al-O.

La phase de combustion établie est similaire pour les mécanismes surfaciques d'évaporation seule et Al-O, tant en terme de durée que d'évolution temporelle. Lors de la 3^{ème} étape, l'évolution de la température de la goutte est différente (voir Figure 2.49). Dans le cas de l'évaporation seule, la température décroît rapidement ce qui peut être dû aux effets endothermiques dus à l'évaporation. Avec le mécanisme surfacique Al-O, la goutte reçoit plus de chaleur de la flamme environnante à cause de la calotte d'alumine. Sur les Figures 2.48 et 2.49, nous pouvons remarquer que le diamètre final correspondant au résidu de combustion D_{res} est plus faible pour l'agglomérat que pour la particule primaire proportionnellement à leur diamètre initial.

L'utilisation des mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C produit des résultats très différents par rapport à ce qui est discuté précédemment. Le chauffage de la goutte est rapide dès les premiers instants et bien plus intense, ce qui entraîne l'expansion de la goutte par dilatation thermique. Le processus de combustion s'établit en moins de 1 ms pour la particule primaire et entre 3 et 6 ms pour l'agglomérat. La combustion établie est également courte avec une température de goutte beaucoup plus élevée que dans les cas précédents : respectivement environ 400 K et 600 K avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C. Les différences observées sur la température de la goutte sont dues aux effets thermiques des réactions hétérogènes impliquant les espèces hydrogénées et carbonées. Pour analyser cela, les flux de chaleur résultant des réactions hétérogènes sont présentés dans le tableau 2.24 pour des instants correspondant à la première étape de combustion. L'effet endothermique principal, de l'ordre de 29 MW/m², est produit par la réaction d'évaporation d'Al pour les deux mécanismes surfaciques ; la réaction globale d'élimination d'O(S) a un effet endothermique très inférieur. Les autres réactions de surface ont un effet exothermique. Le plus important correspond à l'adsorption de H, qui compense presque intégralement l'effet endothermique de l'évaporation d'Al. L'effet des trois réactions contenant AlH(S) est comparable. Les réactions avec les espèces hydrogénées apportent donc un effet exothermique net compris entre 16 et 19 MW/m². Les réactions du mécanisme Al-O-C, en particulier celle de dissociation de CO(S), renforcent encore cet effet exothermique d'environ 15 MW/m².

TABLE 2.24 – Flux de chaleur en surface dûs aux réactions hétérogènes avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C pour l'agglomérat.

Mécanisme surfacique	Al-O-H	Al-O-H-C
Instant temporel t (ms)	4	1
Réactions	Flux de chaleur (MW/m ²)	
$\text{Al} + \text{Al}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{B}) + \text{Al}(\text{S})$	28,8	29,7
$3\text{O}(\text{S}) + 2\text{Al}(\text{S}) + 5\text{Al}(\text{B}) \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3(\text{B}) + 5\text{Al}(\text{S})$	0	1,1
$\text{H} + \text{Al}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{H}(\text{S}) + \text{Al}(\text{B})$	-23,8	-27,1
$\text{Al}(\text{S}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{AlH}(\text{S})$	-8,2	-9,5
$\text{AlH}(\text{S}) + \text{Al}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) + \text{Al}(\text{B})$	-6,5	-7,11
$\text{AlH} + \text{Al}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{AlH}(\text{S}) + \text{Al}(\text{B})$	-6,5	-6,2
$\sum \text{Al-O-H}$	-16,2	-19,1
$\text{CO}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$	-	-11,5
$3\text{C}(\text{S}) + 4\text{Al}(\text{S}) + 7\text{Al}(\text{B}) \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3(\text{B}) + 7\text{Al}(\text{S})$	-	-2,8
$\text{CO} + 2\text{Al}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{S}) + 2\text{Al}(\text{B})$	-	-0,6
$\sum \text{Al-O-C}$	-	-14,9

Le mécanisme surfacique utilisé a un impact très important sur la flamme, comme l'illustre la Figure 2.51, représentant les profils de température, de fractions molaires d'AlH et de CO. Le temps physique choisi pour chaque cas correspond au moment où le diamètre de goutte est de 100 μm . Les profils pour l'évaporation seule et le mécanisme surfacique Al-O sont coïncidents signifiant que pour la combustion établie à cet instant, ni le mécanisme surfacique Al-O ni la

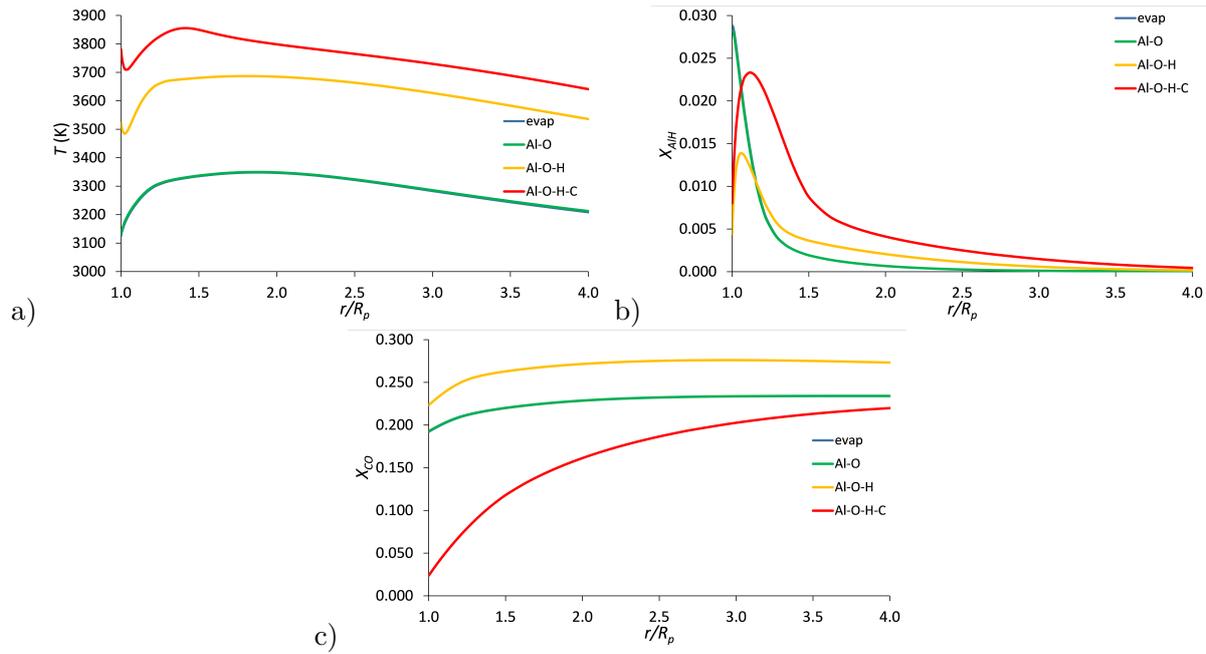


FIGURE 2.51 – Profil radial de température (a), de fraction molaire d’AlH (b) et de CO (c) dans la flamme pour l’agglomérat. Résultats des simulations unidimensionnelles instationnaires lorsque $D_p = 100 \mu\text{m}$ avec différentes cinétiques de surface.

présence d’une calotte n’influent la structure de la flamme. Pour ces deux cas, le profil de température monte de la goutte à la flamme ($r \leq 2R_p$) puis descend jusqu’à la frontière extérieure. AlH est généré en phase gazeuse près de la surface où cette espèce atteint son maximum. CO est transporté du côté oxydant par diffusion mais ne réagit que très peu c’est pourquoi sa fraction molaire diminue progressivement vers la surface de la goutte. Avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C, l’effet net des réactions hétérogènes est fortement exothermique, ce qui entraîne une augmentation globale de température ainsi qu’un maximum local à la surface de la goutte ; la température maximale dans la flamme est plus élevée de 350 à 550 K en fonction de l’exothermicité des réactions hétérogènes. La consommation d’AlH par les réactions d’adsorption provoque une forte réduction de sa fraction molaire à la surface. De la même manière, avec le mécanisme surfacique Al-O-H-C, le profil de CO décroît fortement près de la surface de la goutte, ce qui est dû aux réactions d’adsorption de CO.

La dynamique de formation de la calotte pendant la combustion est présentée sur la Figure 2.52 par l’évolution temporelle du diamètre équivalent D_{res} calculé à partir du volume de la calotte :

$$D_{res} = \left(\frac{6V_{res}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.3.1)$$

Avec le mécanisme surfacique Al-O, le diamètre équivalent de la calotte augmente pendant l’étape de chauffage et reste quasi-constant ensuite jusqu’à la fin de la combustion. Par exemple, pour l’agglomérat, D_{res} augmente jusqu’à $26 \mu\text{m}$ durant 12 ms puis seulement jusqu’à $27,8 \mu\text{m}$ à la fin de la combustion. La calotte, composée d’ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$, est principalement formée par la réaction globale d’élimination d’O(S). Avec les mécanismes surfaciques Al-O-H and Al-O-H-C, il n’y a pas de relations évidentes entre l’augmentation du diamètre équivalent de la calotte et

les étapes de combustion. Pour ces deux cas, D_{res} augmente rapidement aux premiers instants de l'étape de chauffage. La croissance de D_{res} se poursuit moins lentement avec le mécanisme Al-O-H mais continue à augmenter fortement jusqu'à la fin de la combustion avec le mécanisme Al-O-H-C.

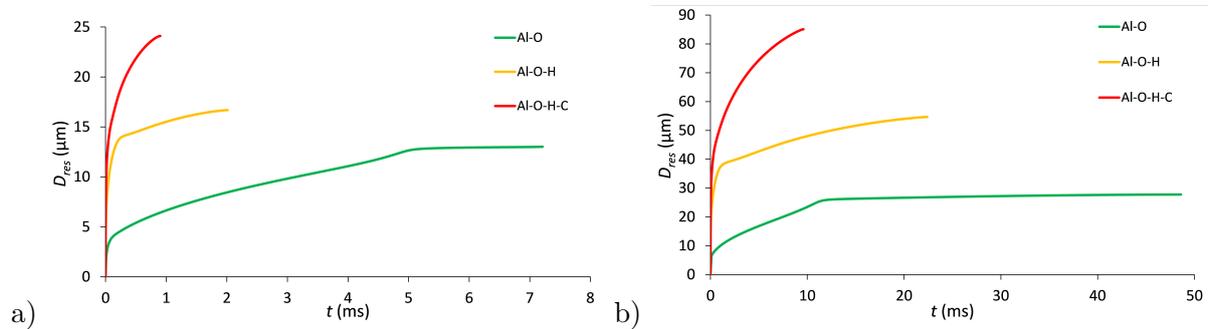


FIGURE 2.52 – Évolution temporelle du diamètre équivalent de la calotte pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques.

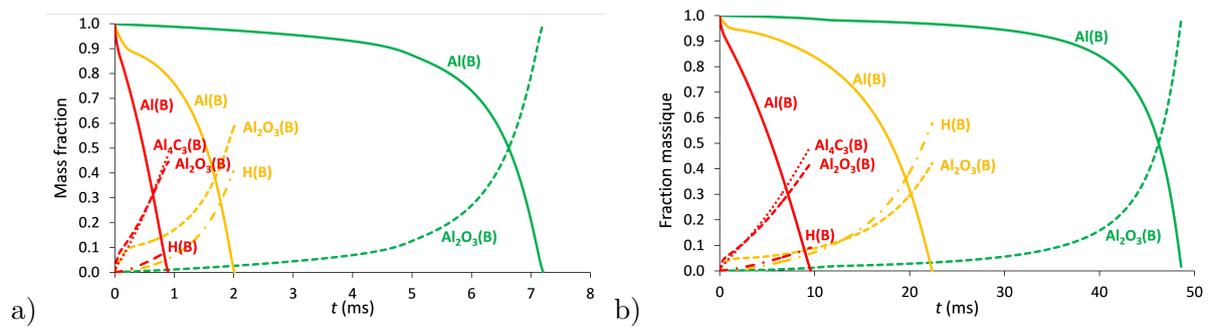


FIGURE 2.53 – Évolution temporelle de la fraction massique des constituants de la goutte pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques. La couleur des courbes correspond au mécanisme comme en Figure 2.52.

L'analyse des composants de la calotte permet d'avoir des informations supplémentaires sur le comportement de D_{res} observé précédemment. L'évolution temporelle des fractions massiques des constituants de la goutte est représentée sur la Figure 2.53 pour les trois mécanismes surfaciques étudiés. Dans tous les cas, la goutte brûle jusqu'à ce que la totalité de l'Al(B) soit consommée. Avec le mécanisme Al-O, la calotte est composée seulement d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ et représente une faible fraction de la masse de la goutte à la fin de l'étape de chauffage : de l'ordre de 10% pour la particule primaire et de 1% pour l'agglomérat. Avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C, le processus de formation de la calotte est plus complexe car celle-ci contient plus d'espèces, mais pour chaque cas, la croissance rapide de la calotte est due à la courte période de formation de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$. L'espèce H(B) est produit pendant tout le processus de combustion mais plus lentement. Ces observations expliquent le changement brutal du comportement pour l'évolution temporelle de D_{res} observée précédemment (voir la Figure 2.52). L'effet de génération de H(B) est cependant très important avec le mécanisme Al-O-H car le résidu de combustion final est composé de 40% d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ et de 60% de H(B) en masse pour l'agglomérat, et inversement pour la particule primaire. L'espèce $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{B})$ est généré plus rapidement que H(B) par le

mécanisme Al-O-H-C, entraînant une augmentation plus rapide de la taille de la calotte, comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.52. Comme le temps de combustion est court, le résidu de combustion final contient majoritairement $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ et $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{B})$ dans des proportions semblables, et moins de 10% de H(B) pour les deux classes de goutte.

Le temps de combustion τ_b et la diamètre final du résidu de combustion $D_{res}(t = \tau_b)$ sont résumés dans le tableau 2.25. Le temps de combustion tient compte des trois étapes de combustion détaillées précédemment. Pour les deux classes de goutte, le temps de combustion le plus grand est obtenu avec le mécanisme surfacique Al-O à cause d'une période de chauffage plus longue par rapport aux cas avec évaporation seule. Avec les deux autres mécanismes, le temps de combustion est beaucoup plus court et montre des tendances similaires pour chaque classe : plus le temps de combustion est court, plus le résidu de combustion est gros.

TABLE 2.25 – Temps de combustion et diamètre de résidu obtenus avec différents mécanismes surfaciques pour les deux classes de goutte.

Classe	Mécanisme de surface	τ_b (ms)	D_{res} (μm)
Particule primaire $D_0 = 34 \mu\text{m}$	évaporation seule	5,6	0
	Al-O	7,2	13,0
	Al-O-H	2,0	16,7
	Al-O-H-C	0,9	22,1
Agglomérat $D_0 = 120 \mu\text{m}$	évaporation seule	44,6	0
	Al-O	48,6	27,8
	Al-O-H	22,4	54,7
	Al-O-H-C	9,6	85,1

En utilisant les valeurs de D_0 et τ_b du tableau 2.25, il est possible d'estimer l'exposant n de la loi de combustion correspondant aux quatre mécanismes surfaciques : 1,65, 1,51, 1,92 et 1,88. L'exposant est le plus faible avec le mécanisme Al-O et le plus élevé avec le mécanisme Al-O-H. Il est difficile d'interpréter directement la relation entre les mécanismes de surface et les valeurs n à cause de la grande complexité des processus modélisés. A la place, nous analysons l'évolution temporelle de la géométrie de la goutte pour identifier le régime de combustion aux différentes étapes. La taille de la goutte peut être représentée par son diamètre équivalent correspondant à la surface évaporante d'Al :

$$D_{alu} = \sqrt{A_{alu}/\pi} \quad (2.3.2)$$

Pour un instant donné t , la fonction suivante est utilisée pour évaluer l'exposant de la loi de combustion n_{loc} :

$$\tau_b - t = aD_{alu}^{n_{loc}}(t) + b \quad (2.3.3)$$

où a et b sont des coefficients déterminés pour un intervalle proche de t . Les variations temporelles de n_{loc} sont présentées sur la figure 2.55. Il n'y a pas a priori de correspondance entre les valeurs globales n présentées précédemment et les exposants n_{loc} car l'état de l'oxydant et de la goutte changent au cours du temps.

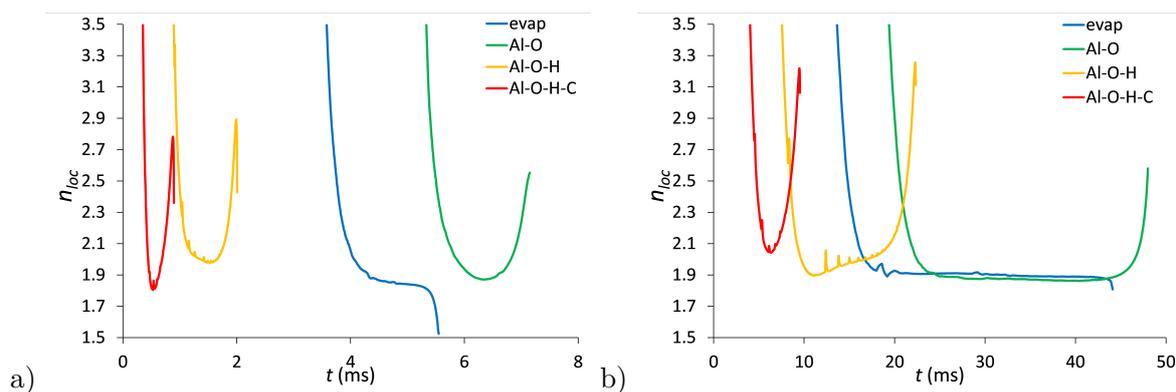


FIGURE 2.54 – Évolution temporelle de l'exposant n de la loi de combustion locale pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) avec les différents mécanismes surfaciques.

Durant l'étape de chauffage, la goutte est fortement affectée par la dilatation thermique et l'évolution de n_{loc} est chaotique : l'étude de l'évolution de n_{loc} pour cette étape de combustion n'a donc pas de sens. Lorsque la combustion est établie, n_{loc} descend rapidement à une valeur entre 1,8 et 2, ce qui correspond au régime de combustion contrôlé par la diffusion. L'évolution de n_{loc} dépend ensuite du mécanisme surfacique utilisé. Avec l'évaporation d'Al, n_{loc} reste à une valeur proche de 1,9 puis diminue rapidement durant la dernière étape de combustion pour les deux classes de goutte. Cette diminution peut être interprétée comme la transition d'un régime de combustion contrôlé par le taux d'évaporation vers un régime contrôlé par la cinétique. Les profils temporels de n_{loc} pour le mécanisme Al-O suivent la même tendance, excepté pour l'étape finale de la combustion. La différence est due à la présence de la calotte. Cet effet est encore plus prononcé pour la particule primaire car la taille relative de sa calotte est plus grande. Il a déjà été mentionné que la présence de la calotte favorise le chauffage de la goutte durant l'étape finale de la combustion. Avec le mécanisme Al-O-H, n_{loc} est compris entre 1,9 et 2 dans la partie la plus basse de la courbe. Avec le mécanisme surfacique Al-O-H-C, le minimum de n_{loc} est près de 1,8 pour la particule primaire et supérieur à 2 pour l'agglomérat. Avec ces deux derniers mécanismes, l'augmentation de n_{loc} est ensuite beaucoup plus importante, ce qui est dû à l'agrandissement de la calotte. A la fin de la combustion, une chute de n_{loc} est observé en raison de la diminution des effets exothermiques des réactions de surface.

Ainsi, les simulations réalisées montrent une forte influence des mécanismes surfaciques sur le temps de combustion et la taille des résidus de combustion. Les valeurs de τ_b , présentées dans le tableau 2.25, peuvent être comparées à la corrélation de Beckstead [Beckstead, 2004], ce qui est montré en Figure 2.55. Les temps de combustion obtenus avec l'évaporation seule et le mécanisme surfacique Al-O sont supérieurs d'un facteur 1,8 et 2,32 pour la particule primaire et d'un facteur 1,5 et 1,63 pour l'agglomérat. L'écart peut être dû à l'étape de chauffage, qui dure de 3 à 5 ms pour la particule primaire et de 10 à 15 ms pour l'agglomérat. Les simulations instationnaires 1D ne permettent pas de prendre en compte l'influence de la convection qui peut être un facteur réduisant le temps nécessaire à l'établissement de la combustion. En soustrayant le temps de chauffage au temps de combustion, les résultats suivent plus fidèlement la corrélation de Beckstead. À l'inverse, les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C prédisent des temps

de combustion plus faibles respectivement d'un facteur 0,65 et 0,29 pour la particule primaire et d'un facteur 0,75 et 0,32 pour l'agglomérat. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de ces derniers mécanismes avec notre approche produit des résultats erronés. En particulier, cela pourrait provenir de manques dans la cinétique de surface car les espèces en phase bulk sont générées par des réactions globales, dont le rôle principal est d'éliminer certaines espèces surfaciques.

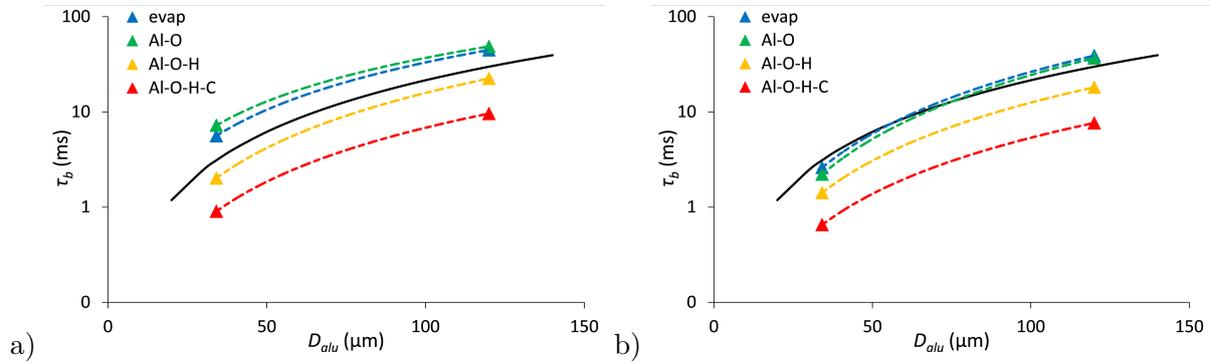


FIGURE 2.55 – Temps de combustion tenant compte du chauffage (a) et sans chauffage (b) de la goutte en fonction du diamètre équivalent correspondant à la surface évaporante pour les simulations numériques en comparaison avec la corrélation de Beckstead (en noir).

2.3.3 Conclusion sur les résultats des simulations instationnaires en ambiance propergol

Nous avons réalisé des simulations instationnaires de combustion de gouttes isolées d'Al en ambiance propergol. Deux classes de gouttes et quatre mécanismes surfaciques ont été étudiés. Globalement, les tendances observées pour les deux classes de goutte sont semblables. Dans tous les cas, trois étapes sont observées au cours de la combustion : chauffage de la goutte, combustion à température stable et évolution rapide de la température de goutte en fin de combustion. Avec le mécanisme surfacique Al-O, le chauffage de la goutte est retardé à cause du recouvrement partiel de la surface par $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$, puis l'évolution de l'état de la goutte suit celle observée lorsque seule l'évaporation de l'Al est utilisée. Avec les deux autres mécanismes, la température de goutte est beaucoup plus élevée, ce qui est dû aux réactions exothermiques impliquant les espèces hydrogénées et carbonées. Les temps de combustion sont alors beaucoup plus faibles. Les résidus sont beaucoup plus gros grâce aux réactions produisant $\text{H}(\text{B})$ et $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{B})$. En comparaison aux corrélations de Beckstead [Beckstead, 2004], il semblerait que les temps de combustion soit sous-estimés avec ces deux derniers mécanismes. En complément des résultats présentés dans la section 2.2, il est nécessaire d'améliorer ces mécanismes surfaciques pour pouvoir les utiliser lors d'une étude bidimensionnelle.

Chapitre 3

Étude de la combustion d'une goutte d'Al en approche bidimensionnelle

Nous avons montré dans le chapitre 2 la capacité du modèle unidimensionnel détaillé de simuler la combustion d'une goutte isolée d'Al dans différents environnements. Malgré la richesse de la modélisation physique et même avec le modèle de calotte réduit, de part sa nature, l'approche sphérique montre ses limites.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier la combustion d'une goutte isolée d'Al en configuration bidimensionnelle axisymétrique en prenant en compte la calotte et la convection. Les équations et les méthodes de résolution utilisées pour l'approche bidimensionnelle axisymétrique sont d'abord détaillées. Les résultats obtenus pour la simulation de la combustion d'une goutte d'Al en régime permanent dans une ambiance typique de moteur-fusée sont présentés. Les conditions correspondent aux simulations unidimensionnelles ainsi qu'à une pression plus élevée pour étudier son effet. Une série de calculs en régime permanent est ensuite effectuée afin de simuler la combustion instationnaire d'une particule primaire et d'un agglomérat d'Al en fonction de la position par rapport à la surface du propergol. De nouvelles lois de combustion sont alors déduites des résultats bidimensionnels pour deux points de fonctionnement moteur.

3.1 Modèle mathématique

3.1.1 Équations pour la phase gazeuse

Compte tenu de la symétrie du problème de combustion de goutte, les équations de Navier-Stokes sont résolues par une approche bidimensionnelle axisymétrique. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et des espèces sont :

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_c}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{G}_c}{\partial y} = \frac{\partial \mathbf{F}_d}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{G}_d}{\partial y} + \mathbf{S}, \quad (3.1.1)$$

où \mathbf{U} est le vecteur des variables conservatives, \mathbf{S} est un terme source, \mathbf{F}_c et \mathbf{G}_c sont les flux convectifs respectivement selon les directions x et y donnés par :

$$\mathbf{U} = y \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u_x \\ \rho u_y \\ \rho E \\ \rho Y_k \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}_c = y \begin{pmatrix} \rho u_x \\ \rho u_x^2 + p \\ \rho u_x u_y \\ \rho u_x E + p u_x \\ \rho u_x Y_k \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_c = y \begin{pmatrix} \rho u_y \\ \rho u_x u_y \\ \rho u_y^2 + p \\ \rho u_y E + p u_y \\ \rho u_y Y_k \end{pmatrix}, \quad (3.1.2)$$

où ρ est la masse volumique du gaz, u_x et u_y la vitesse de l'écoulement selon les directions x et y , p la pression, E l'énergie totale, Y_k la fraction massique de l'espèce k . Les flux diffusifs \mathbf{F}_d et \mathbf{G}_d selon les directions x et y sont donnés par :

$$\mathbf{F}_d = y \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ u_x \tau_{xx} + u_y \tau_{xy} + Q_x \\ J_{k,x} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_d = y \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yy} \\ u_x \tau_{xy} + u_y \tau_{yy} + Q_y \\ J_{k,y} \end{pmatrix}, \quad (3.1.3)$$

où les éléments du tenseur de contraintes sont donnés par :

$$\tau_{xx} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y} \right), \quad \tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \quad \tau_{yy} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial u_y}{\partial y} - \frac{\partial u_x}{\partial x} \right), \quad (3.1.4)$$

où μ est la viscosité moyenne du gaz. Le flux de diffusion \mathbf{J}_k pour l'espèce k est donné par :

$$\mathbf{J}_k = \begin{pmatrix} J_{k,x} \\ J_{k,y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho Y_k v_{k,x} \\ \rho Y_k v_{k,y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\rho Y_k \left(\sum_{l=1}^{K_g} D_{kl} \left(\frac{\partial X_l}{\partial x} + \chi_l \frac{\partial \ln T}{\partial x} \right) \right) \\ -\rho Y_k \left(\sum_{l=1}^{K_g} D_{kl} \left(\frac{\partial X_l}{\partial y} + \chi_l \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right) \right) \end{pmatrix}. \quad (3.1.5)$$

où $v_{k,x}$ et $v_{k,y}$ sont respectivement les vitesses de diffusion de l'espèce k selon les directions x et y , D_{kl} est le coefficient de diffusion multiespèces entre les espèces k et l , X_l est la fraction molaire de l'espèce l et χ_l est le rapport de thermodiffusion de l'espèce l . Le flux de chaleur \mathbf{Q} est donné par :

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^{K_g} J_{k,x} h_k - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + P \sum_{k=1}^{K_g} \chi_k v_{k,x} \\ \sum_{k=1}^{K_g} J_{k,y} h_k - \lambda \frac{\partial T}{\partial y} + P \sum_{k=1}^{K_g} \chi_k v_{k,y} \end{pmatrix}, \quad (3.1.6)$$

où λ est la conductivité thermique du mélange. Les coefficients de transport D_{kl} , χ_k et λ sont déterminées numériquement en fonction de l'état du gaz (P , T , Y_k) et des paramètres de transport des espèces pures [Glorian et al., 2016].

Dans l'équation (3.1.1), le terme source s'exprime par :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p - \tau_\theta \\ 0 \\ \rho y \dot{m}_k \end{pmatrix}, \quad (3.1.7)$$

où \dot{m}_k est le taux de production massique de l'espèce k et τ_θ est une composante supplémentaire du tenseur des contraintes donnée par :

$$\tau_\theta = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{u_y}{y} - \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \right). \quad (3.1.8)$$

3.1.2 Conditions aux limites

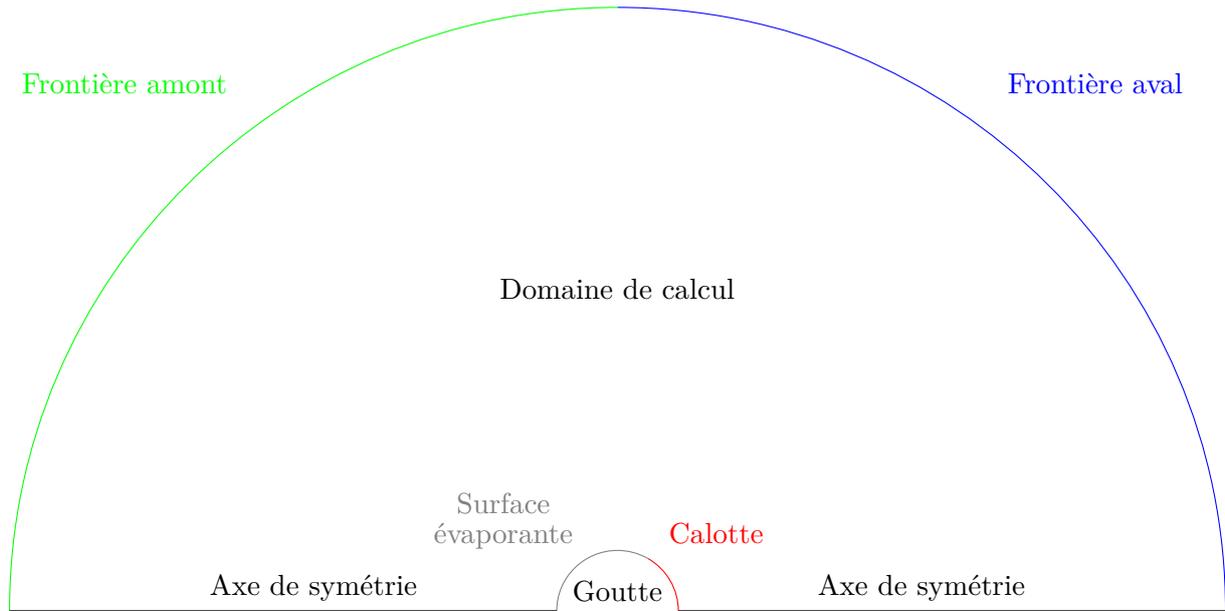


FIGURE 3.1 – Schéma du domaine de calcul et des frontières

La vitesse V_{conv} , la température T_{oxy} et la composition de l'écoulement Y_{oxy} sont imposées sur la frontière amont du domaine de calcul, et la pression est imposée sur la frontière aval. Pour cette dernière, il est possible d'utiliser une condition de non-réflexion utilisant un coefficient de relaxation pour évacuer une partie de l'énergie acoustique. Lorsque ce coefficient est proche de 0, la limite est peu réflexive, donc l'énergie acoustique s'évacue facilement. Au contraire, lorsque ce coefficient est égal à 1, on se ramène au cas sans non-réflexion. Pour notre étude, nous avons imposé une valeur de 0,0001. Cette condition de non-réflexion à la frontière extérieure est utilisée pour évacuer une partie de l'énergie acoustique lors de la phase transitoire, mais entraîne une oscillation des grandeurs limites autour de leurs valeurs moyennes. Une reprise du calcul est alors effectuée en désactivant cette option pour imposer les états à la limite plus fermement.

La surface de la goutte est séparée en deux frontières. Une condition de paroi réactive est utilisée pour la surface évaporante. Pour cette interface, nous pouvons imposer une condition limite équivalente à celle présentée dans la section 1.1.2, ce qui permet de calculer la température de surface en supposant la goutte adiabatique. Nous pouvons également imposer une température de surface ce qui permet de calculer les flux thermiques à la surface de la goutte. Cette condition particulière est appliquée lors de l'étude du chauffage de la goutte (voir la section 3.3.7). Pour la calotte d'alumine, on impose une paroi inerte : il n'y a donc pas d'échange avec le gaz excepté par conduction thermique.

3.1.3 Méthodes de résolution dans CEDRE

Le système d'équations 3.1.1 fait apparaître les flux convectifs \mathbf{F}_c et \mathbf{G}_c , approximés par HLLC bas-Mach dans CEDRE. Cette approximation est une modification du flux HLL proposée par [Luo et al., 2005], dont le calcul est basé sur une résolution du problème de Riemann exact. L'objectif de cette modification est d'améliorer les calculs à bas nombre de Mach. Les champs physiques aux faces entre les cellules pour le calcul des flux sont interpolés à l'ordre 1. Cette interpolation permet de reconstruire le champ à partir de ses moyennes de mailles. Les gradients des champs physiques sont calculés à partir d'une approximation des valeurs aux faces par la formule de Green-Gauss.

Le système d'équation 3.1.1, une fois linéarisé, est intégré de manière implicite et résolu par généralisation de la méthode de minimisation du résidu (GMRES) [Saad and Schultz, 1986]. L'intégration numérique fait apparaître le terme θ de manière analogue à celle présentée dans la section 1.2.3.2.1, dont la valeur est prise à 1 ici, ce qui donne à pas de temps infini une méthode quasi-Newton pour le système stationnaire. Comme pour la résolution avec l'approche unidimensionnelle, le pas de temps est initialisé à 10^{-10} s pour le premier calcul, en effectuant quelques centaines d'itérations. Le pas de temps est ensuite augmenté progressivement à chaque nouveau calcul, afin d'accélérer la convergence pour atteindre le régime permanent.

3.2 Simulations bidimensionnelles axisymétriques en régime permanent

L'objectif de cette section est de présenter les résultats de simulation pour la combustion d'une goutte isolée dans un environnement typique du propulseur solide d'Ariane 5. Deux classes de gouttes sont étudiées : particule primaire ($D_p = 34 \mu\text{m}$) et agglomérat ($D_p = 120 \mu\text{m}$). Dans le chapitre 2, nous avons pu mettre en évidence les problèmes que posent les mécanismes surfaciques Al-O-N et Al-O-H-Cl. Pour l'ambiance propergol, il a été montré que le mécanisme surfacique d'évaporation seule et Al-O de Glorian permettait d'obtenir des temps de combustion cohérents avec les corrélations de Beckstead et al. [Beckstead, 2004], alors qu'avec les mécanismes Al-O-H et Al-O-H-C la goutte était surchauffée et le temps de combustion était sous-estimé. Par conséquent, pour l'étude dans ce chapitre, le modèle cinétique de surface sera représenté, soit par la réaction d'évaporation seule, soit par le mécanisme Al-O de Glorian et al. (voir le tableau 2.1). Une première comparaison de l'influence de la calotte sur l'écoulement est présentée dans la section 3.2.1. La section 3.2.2 décrit les approches utilisées et les résultats obtenus dans les simulations du début de la combustion établie d'une goutte, ce qui correspond à l'état initial pour les séries de calculs présentés dans la section 3.3.

3.2.1 Influence de la calotte

Dans cette section, nous faisons une comparaison des champs d'écoulement obtenus pour une goutte en combustion avec et sans calotte. Lorsque la calotte est prise en compte, deux positions sont étudiées : en avant et en arrière de la goutte. Le modèle utilisé est celui d'une calotte sphérique (voir la section 1.1.3.1.1). Le diamètre de la goutte est de $120 \mu\text{m}$ dans tous les cas, ce qui signifie que lorsque le diamètre initial de celle-ci est différent selon que l'on tient

compte de la formation de la calotte ou non. Par conséquent, cette comparaison n'a comme objectif que d'étudier l'influence de la calotte sur l'écoulement et non pas de tenir compte de l'historique de combustion de la goutte. L'analyse de l'histoire de la combustion d'une goutte est présentée dans la section 3.3. Pour l'étude présentée ici, nous avons imposé une température de surface de la goutte $T_p = 3100$ K et une vitesse de convection $v_{conv} = 1$ m/s en amont de la goutte. L'ambiance propergol dans laquelle brûle la goutte correspond à celle présentée dans le tableau 2.23 pour une température de 2331 K. Le maillage est défini selon la même méthode que celle présentée par la suite dans la section 3.2.2.1. Le mécanisme surfacique Al-O est utilisé dans tous les cas (voir le tableau 2.5).

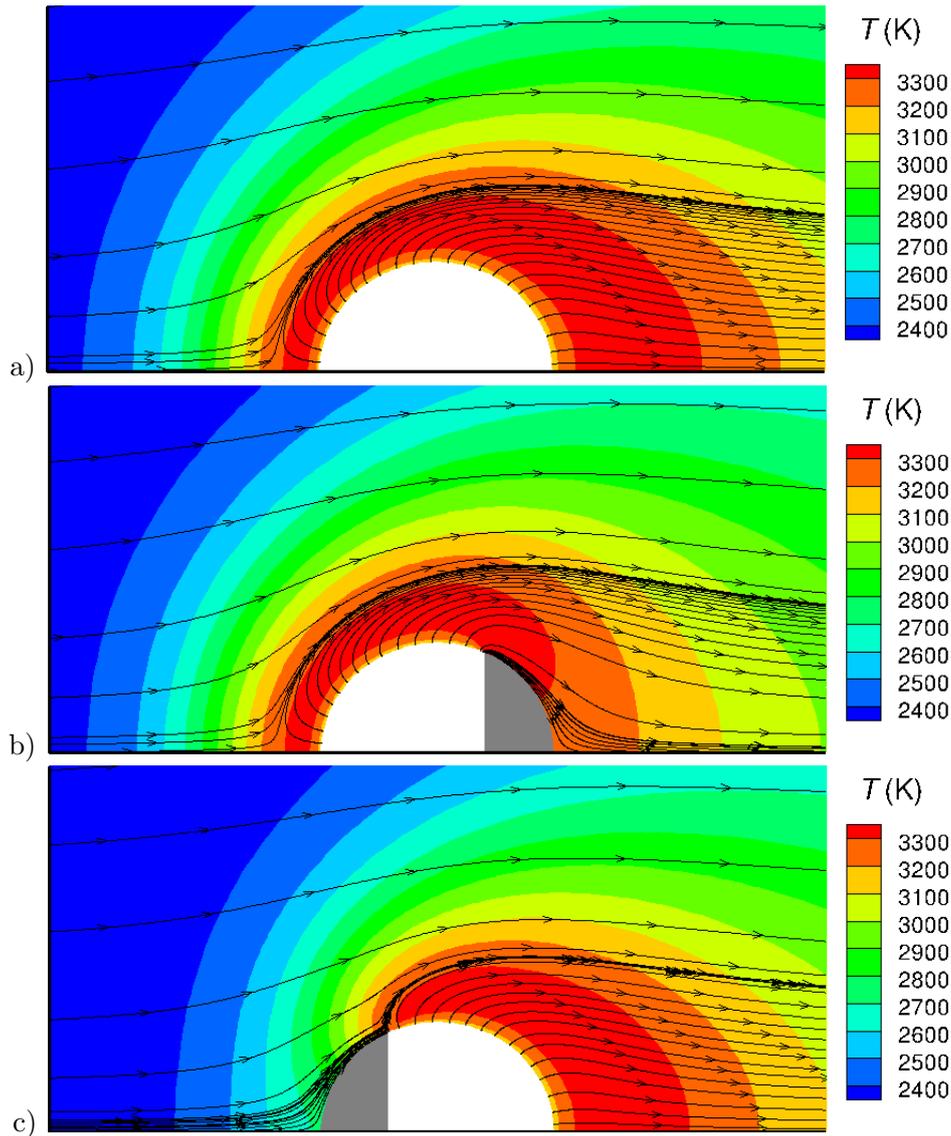


FIGURE 3.2 – Champ de température et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de $120 \mu\text{m}$ de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)

Sur la Figure 3.2 sont représentés les champs de température pour les trois cas analysés. Les calottes sont coloriées en gris sur les images pour la visualisation. En comparant les images a) et b), nous pouvons constater que la présence de la calotte en arrière de la goutte ne modifie

pas le champ en amont. La température diminue plus rapidement en aval de la goutte lorsque la calotte est prise en compte, car il y a moins de production d'alumine à cet endroit puisque la calotte empêche l'évaporation d'Al et donc l'apport d'Al nécessaire pour produire ces fumées. En comparant les images a) et c), nous pouvons constater que les champs en aval de la goutte sont globalement identiques. La flamme semble légèrement moins étalée sur l'image c) ce qui est dû à une consommation d'Al moins importante causée par la présence de la calotte. La température en amont de la goutte est beaucoup plus faible sur l'image c) car la calotte empêche l'évaporation.

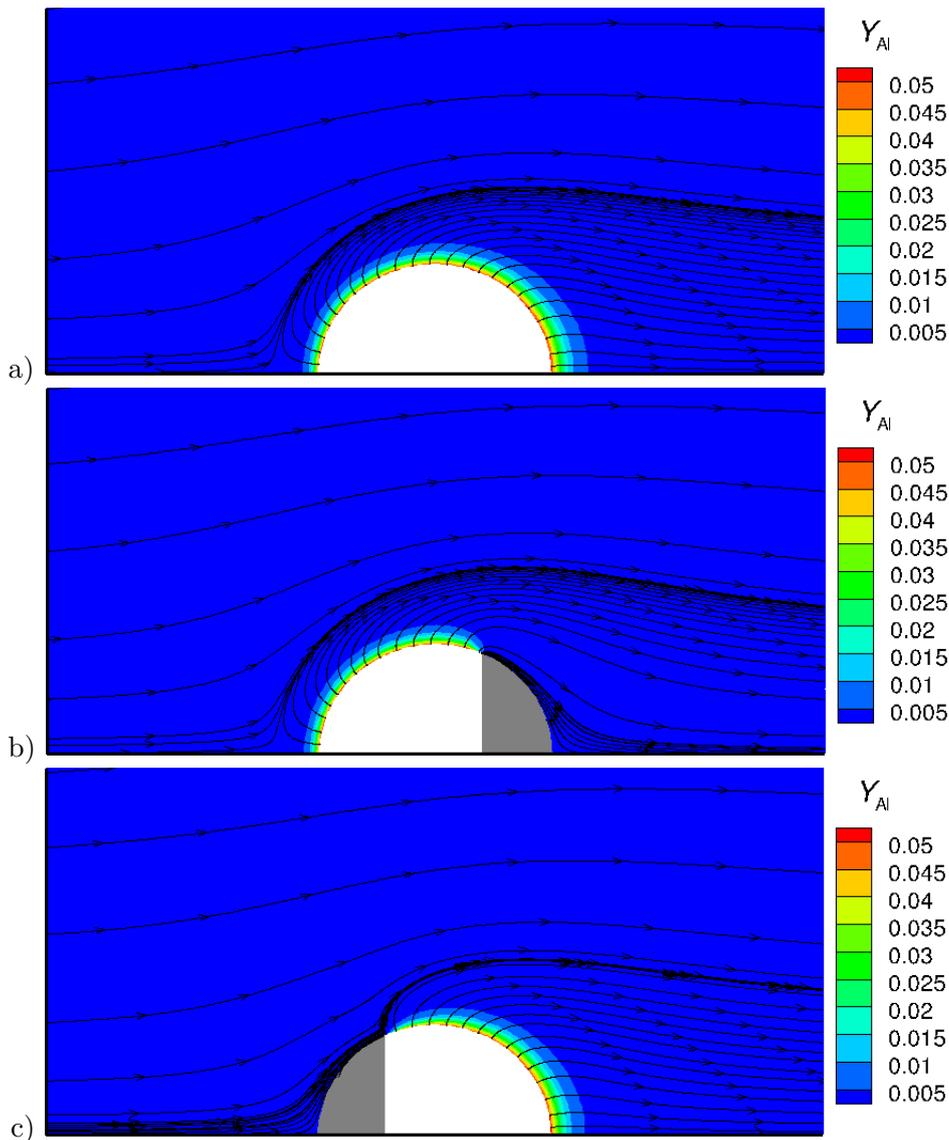


FIGURE 3.3 – Champ de fraction massique d'Al et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de 120 μm de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)

Les champs d'Al sont représentés sur la Figure 3.3. Globalement, nous pouvons observer des tendances identiques pour les différentes surfaces évaporantes. En présence d'une calotte, considérée comme inerte, l'évaporation n'a pas lieu. Pour les cas b) et c), nous pouvons constater qu'il n'y a pas d'Al près de la calotte, ce qui signifie que la consommation de cette espèce pour former les suboxydes d'aluminium est très rapide devant les effets de diffusion et de convection.

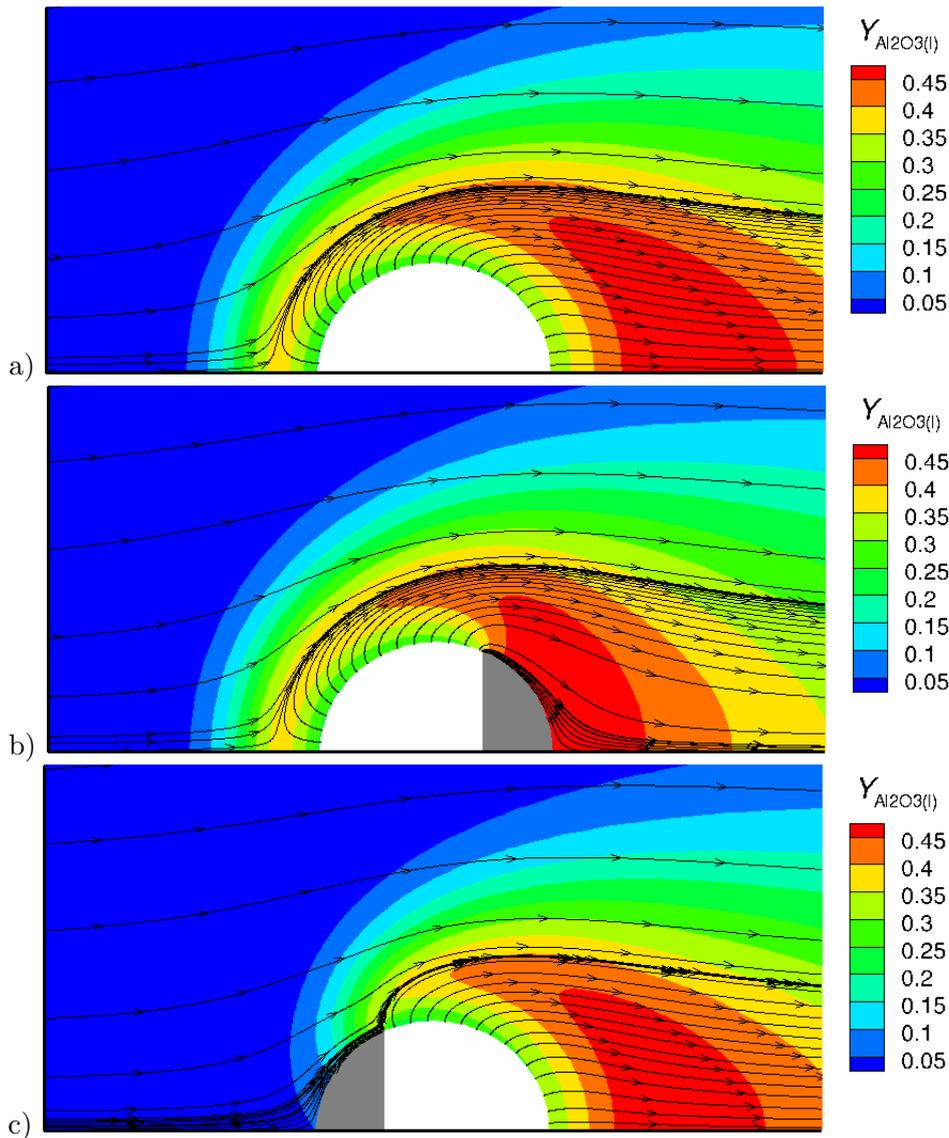


FIGURE 3.4 – Champ de fraction massique d' $Al_2O_3(l)$ et lignes de courant pour la combustion d'une goutte de $120\ \mu m$ de diamètre avec le mécanisme surfacique Al-O. Résultats obtenus sans calotte (a), avec calotte en arrière (b) et en amont (c)

Sur la Figure 3.4 sont représentés les champs de fraction massique d' $Al_2O_3(l)$ pour les trois cas analysés. Sans calotte, les fumées d'alumine sont créées dans flamme puis transportées en aval de la goutte. Ces fumées sont accumulées dans une zone entre 2 et 3 rayons de gouttes puis diffusée vers l'aval. La zone d'accumulation des fumées est plus éloignée de la surface de la goutte que la flamme ce qui est dû au transport de ces fumées assimilées à un gaz. La comparaison des images a) et b) montre que la zone d'accumulation des fumées est fortement impactée par la présence d'une calotte. La calotte étant inerte, les fumées s'accumulent plus près de la goutte, mais le champ en amont reste inchangé. Enfin, en comparant les images a) et c), nous pouvons remarquer la présence de fumées d'alumine près de la calotte car celles-ci sont diffusées en amont de la goutte.

Au final, la présence d'une calotte et sa position sur la goutte a donc un impact important

sur les champs des espèces et de la température. Il est donc nécessaire d'étudier différentes configurations lors de la combustion instationnaire d'une goutte car la formation de la calotte et sa position pourrait également impacter le temps de combustion.

3.2.2 Calcul bidimensionnel axisymétrique du début de la combustion établie

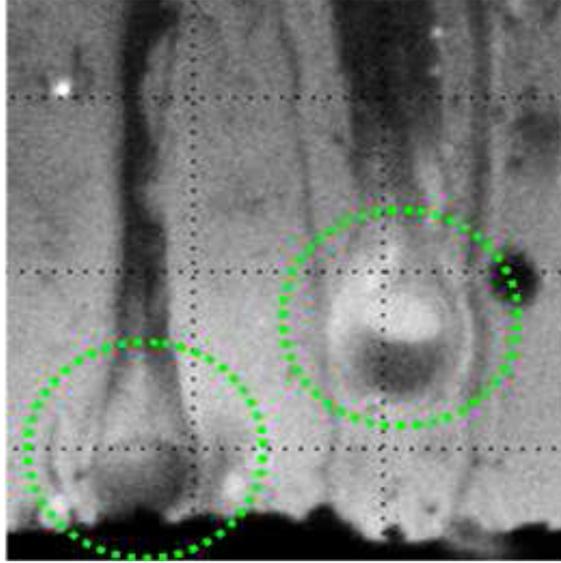


FIGURE 3.5 – Image d'une goutte en combustion près de la surface d'un propergol

Pour ce premier point de calcul bidimensionnel axisymétrique, nous faisons l'hypothèse d'une combustion établie, ce qui revient à négliger le temps de chauffage nécessaire pour atteindre cet état. Nous avons pu remarquer avec l'approche unidimensionnelle détaillée dans le chapitre 1 que ce temps de chauffage pouvait être long (voir section 2.3.2). Les expériences menées à l'ONERA montrent pourtant que l'allumage peut se produire très près de la surface du propergol, ce qui est illustré sur la Figure 3.5. Une étude de la période du chauffage sur l'état de la goutte est présentée à part.

Pour chaque simulation en régime permanent, il est nécessaire d'imposer les conditions ambiantes dépendant de l'avancement du processus de combustion car la composition et la température des gaz environnants dépendent du pourcentage d'Al brûlé. Dans cette section, on considère le début de la combustion établie en négligeant la consommation d'Al éventuelle précédant ce stade.

Comme condition ambiante, une pression de 5 MPa est imposée correspondant à un point de fonctionnement du booster d'Ariane 5. La composition des gaz oxydants correspond à celle obtenue à l'aide de COPPELIA pour l'état avant allumage des gouttes (voir la section 2.3.2 pour le détail du calcul COPPELIA). La température initiale des gaz oxydants est de 2331 K d'après ce même calcul, et nous la prenons comme température de la goutte pour estimer la masse initiale de la goutte. La vitesse de l'écoulement d'oxydant par rapport à la goutte est calculée à partir d'une simulation de l'entraînement de la goutte dont l'approche est détaillée dans la section 3.2.2.2.

La taille de la goutte et les paramètres de l'écoulement amont étant définies, nous réalisons un calcul bidimensionnel axisymétrique en utilisant les mêmes modèles de cinétique et de transport que ceux présentés dans le chapitre 1.

La calotte est supposée absente en négligeant la couche d'alumine initiale devant la masse de l'aluminium [Yetter et al., 2009] [Ely, 2016]. Sans calotte, la totalité de la surface de la goutte est donc considérée comme évaporante. Lors de la simulation bidimensionnelle axisymétrique, la température et les flux à la surface sont directement calculés suivant l'approche détaillée dans le chapitre 1.

Une fois ce calcul réalisé, nous pouvons connaître la température moyenne de la goutte qui peut être différente de la température utilisée lors des étapes précédant le calcul bidimensionnel axisymétrique. Il est donc important de vérifier que la masse de la particule est égale à celle définie par son état à l'initialisation du calcul car nous voulons préserver cette masse pour chaque classe de goutte. Tenant compte de la dépendance de la masse volumique de l'Al en température, on corrige le diamètre de la goutte en préservant sa masse initiale. Si la correction est importante, on doit refaire le maillage et répéter la simulation bidimensionnelle axisymétrique. En pratique, une seule correction du diamètre est nécessaire pour que l'erreur sur la masse d'Al soit inférieure à 0,5%, car la variation de température entre deux simulations bidimensionnelles axisymétriques est en général faible.

3.2.2.1 Domaine de calcul et maillage bidimensionnels

Le domaine de calcul bidimensionnel est délimité par un axe de symétrie et deux demi-cercles : le demi-cercle intérieur matérialise la surface de la goutte alors que le second représente la frontière extérieure du domaine de calcul. Cette dernière frontière est divisée en deux parties correspondant à l'entrée et à la sortie de l'écoulement convectif. Pour la simulation, on impose la température, la composition et la vitesse des gaz oxydants à l'entrée du domaine, tandis que la pression est imposée en sortie.

Le maillage bidimensionnel est composé de lignes radiales uniformément distribuées, avec une ligne par degré, et de lignes circulaires. Il est très important d'adapter le maillage radial, notamment près de la surface et dans la flamme, là où la chimie est particulièrement active, pour minimiser les erreurs dues à la discrétisation spatiale. Pour cela, nous utilisons les résultats en régime permanent obtenus avec l'approche unidimensionnelle détaillée pour laquelle le maillage est adapté automatiquement.

Les pas de maillage adimensionnés $\Delta r/R_p$ obtenus pour différentes conditions sont représentés par les points sur la Figure 3.6. Pour chaque cas, le mécanisme surfacique Al-O est utilisé (voir le tableau 2.1).

Le maillage adapté adimensionné pour les simulations bidimensionnelles a été défini pour convenir aux deux classes de gouttes. L'évolution de $\Delta r/R_p$ de ce maillage est représentée par la ligne noire sur la Figure 3.6. Radialement, le maillage est composé de 160 cellules avec un facteur

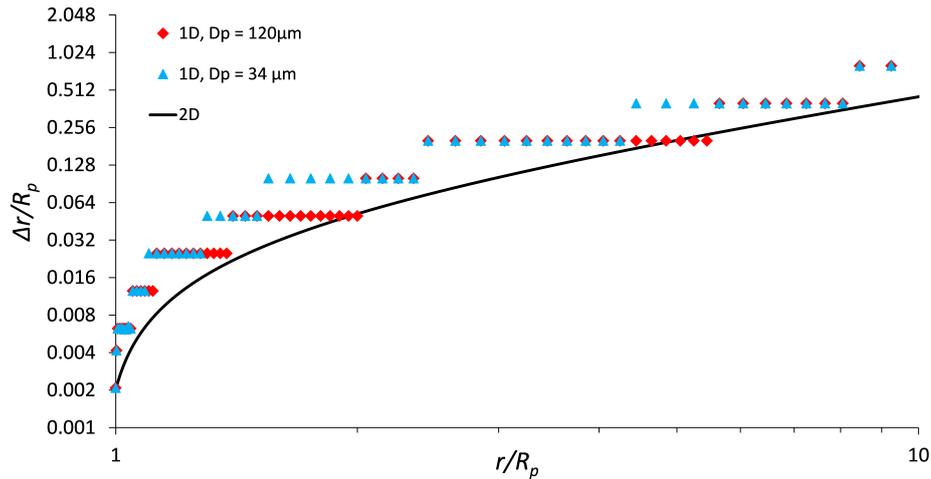


FIGURE 3.6 – Pas de maillage radial adimensionné en fonction de la distance radiale adimensionnée. Comparaison des maillages unidimensionnels adaptés et du maillage utilisé pour les simulations bidimensionnelles axisymétriques.

d'agrandissement de taille de 1,05. La première cellule ayant une taille radiale de $0,002R_p$, le maillage s'étend sur près de $100R_p$. Ce maillage, obtenu avec le logiciel GMSH, est illustré sur la Figure 3.7.

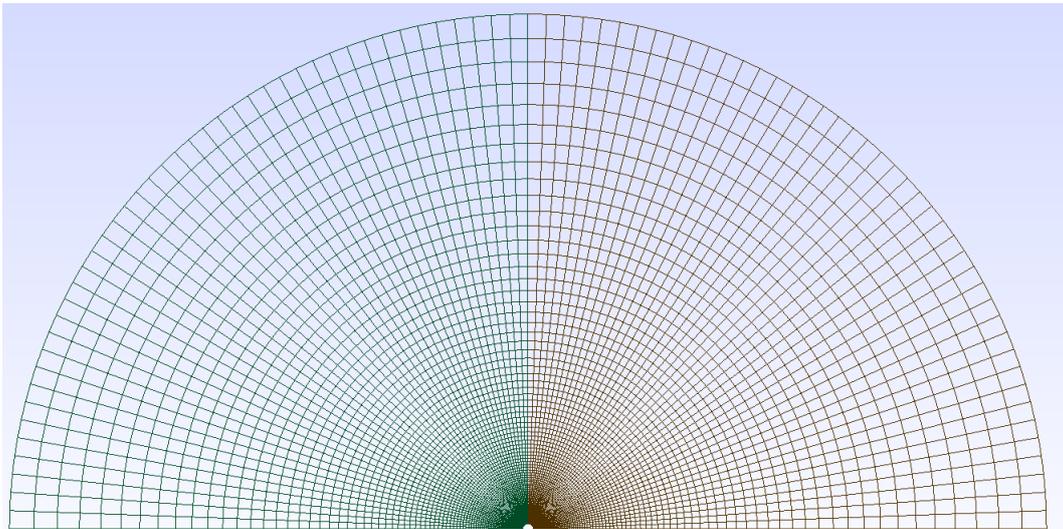


FIGURE 3.7 – Maillage pour les simulations bidimensionnelles axisymétriques.

3.2.2.2 Calcul de la vitesse de convection initiale

Dans ce chapitre, nous étudions la combustion de l'Al en ambiance propergol caractéristique du moteur P230 d'Ariane 5. Le chargement de propergol de ce moteur a trois segments S1, S2 et S3 (voir Figure 3.8). La masse volumique du propergol est $\rho_{prop,c} = 1737 \text{ kg/m}^3$. La vitesse de régression du propergol V_{reg} en mm/s est définie par la loi de Vieille :

$$V_{reg} = aP^n, \quad (3.2.1)$$

où P est la pression dans la chambre en bar, a et n deux coefficients dépendant du segment considéré, résumés dans le tableau 3.1 [Dupays and Fabignon, 2002].

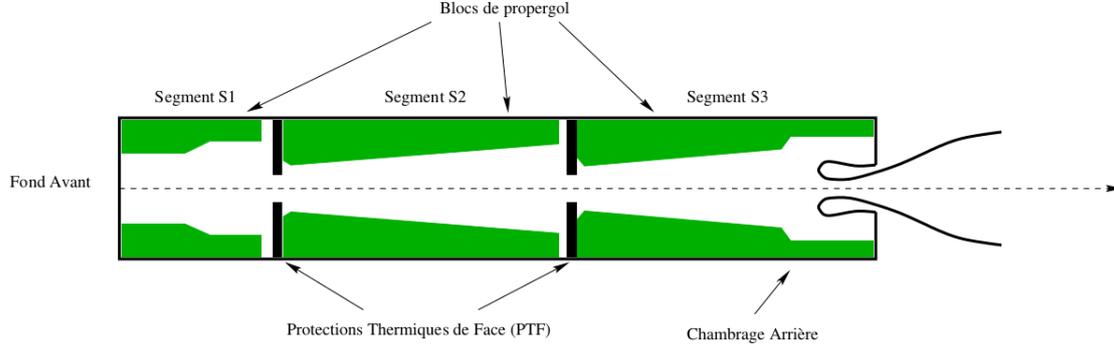


FIGURE 3.8 – Représentation Schématique de la géométrie interne du P230, d'après [Chedevergne, 2007]

TABLE 3.1 – Coefficients utilisés pour définir la vitesse de régression du propergol.

Segment	a	n
S2	1,7058	0,365
S3	1,7374	0,366

Pour une pression de 50 bar, la vitesse de régression du bloc de propergol est de 7,11 mm/s pour le segment S2 et de 7,27 mm/s pour le segment S3. Nous avons donc choisi une valeur moyenne $V_{reg} = 7,2$ mm/s. La masse volumique des gaz de propergol $\rho_{prop,g} = 6,067$ kg/m³ près de la surface est déterminée grâce au calcul COPPELIA (voir section 2.3.2) à partir de la composition du propergol sans Al. Le bilan des flux à la surface du propergol permet d'exprimer la vitesse d'injection des gaz en négligeant le volume des particules d'Al :

$$V_{inj} = \frac{\rho_{prop,c} V_{reg} (1 - Y_{Al})}{\rho_{prop,g}}, \quad (3.2.2)$$

où $Y_{Al} = 0,18$ est la fraction massique d'Al dans le propergol. Pour les conditions choisies, on obtient $V_{inj} = 1,72$ m/s.

Une approche unidimensionnelle est ensuite utilisée afin de simuler l'entraînement de la goutte près de la surface. La vitesse de la goutte est supposée nulle à la surface du propergol. La force de gravité et la force de thermophorèse sont négligées ainsi que les échanges thermiques entre la goutte et l'environnement. La force de traînée F_D appliquée à la goutte est alors donnée par :

$$F_D = \frac{C_D Re}{24} (V_{inj} - V_p), \quad (3.2.3)$$

où V_p est la vitesse de la goutte, Re est le nombre de Reynolds basé sur le diamètre de la goutte et C_D est le coefficient de traînée donné par le modèle de Morsi-Alexander :

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2}. \quad (3.2.4)$$

Les coefficients a_1 , a_2 et a_3 sont résumés dans le tableau 3.2 pour différentes plages de Re .

TABLE 3.2 – Coefficients utilisés pour définir le coefficient de traînée selon le modèle de Morsi-Alexander.

Re	$[0, 0,1]$	$[0,1, 1]$	$[1, 10]$	$[10, 10^2]$	$[10^2, 10^3]$	$[10^3, 5 \times 10^3]$	$[5 \times 10^3, 10^4]$	$[10^4, +\infty[$
a_1	0	3,690	1,222	0,6167	0,3644	0,357	0,46	0,5191
a_2	24	22,73	29,1667	46,50	98,33	148,62	-490,546	-1662,5
a_3	0	0,0903	-3,8889	-116,67	-2778	-47500	578700	5416700

La Figure 3.9 représente l'évolution de la vitesse de la particule primaire et de l'agglomérat par entraînement dans les gaz de propergol en négligeant les effets de combustion et en fixant la vitesse des gaz de propergol. La vitesse de la particule primaire augmente plus rapidement que celle de l'agglomérat car son inertie est plus faible. Lorsque la goutte est à un diamètre de la surface du propergol, la vitesse de convection est donc de 1,43 m/s pour la particule primaire et 1,54 m/s pour l'agglomérat. Ces vitesses, correspondant à la différence de vitesse entre les gaz et la goutte, sont imposées à l'entrée du domaine pour le premier calcul bidimensionnel axisymétrique.

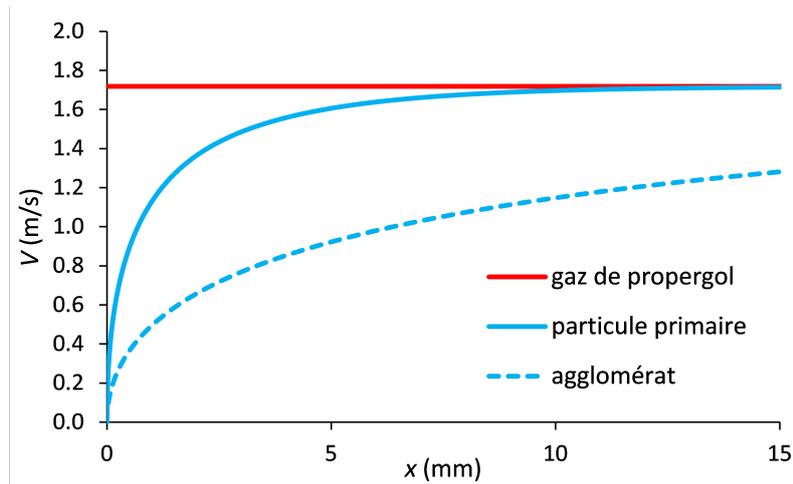


FIGURE 3.9 – Vitesse des gaz, de la particule primaire et de l'agglomérat en fonction de la distance à partir de la surface de propergol pour l'entraînement sans combustion.

3.2.2.3 Champs de l'écoulement bidimensionnel axisymétrique

Les résultats obtenus dans les simulations bidimensionnelles axisymétriques de la combustion des deux classes de gouttes sont présentés sur les Figures 3.10 et 3.11. L'effet de la convection est illustré par l'asymétrie du champ de température autour de la goutte. Pour les deux classes, le maximum de température est proche de la surface en amont alors que la zone plus chaude s'étale sur plus d'un rayon en aval de la goutte. L'alumine liquide formée en phase gazeuse est transportée en aval par l'écoulement puis diffusée dans le mélange. Une forte différence existe pour la température de goutte entre la particule primaire et l'agglomérat. La température de l'agglomérat est $T_p = 3108$ K alors que la température de la particule primaire est $T_p = 2381$ K. Pour la particule primaire, la température de flamme est de l'ordre de 2440 K, soit près de 900 K inférieure à celle obtenue avec l'agglomérat car la forte convection empêche l'établissement de

la combustion pour cette goutte plus petite. Par conséquent, on observe une faible élévation de température en phase gazeuse. Il est donc nécessaire de diminuer la vitesse de convection afin d'observer l'établissement de la flamme, ce qui correspond à une position de la particule primaire plus éloignée de la surface du propergol.

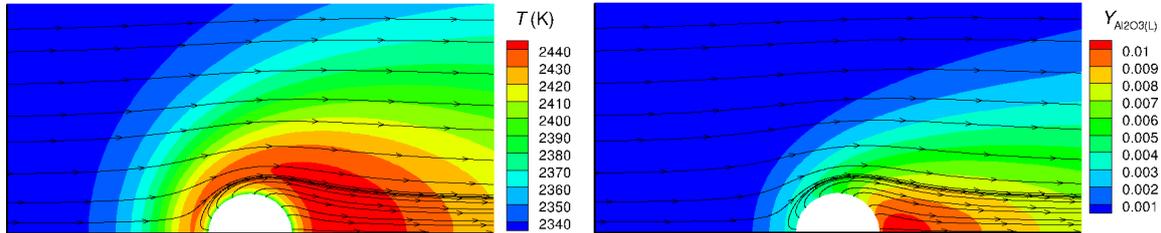


FIGURE 3.10 – Champ de température et de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ avec des lignes de courant pour la combustion de la particule primaire.

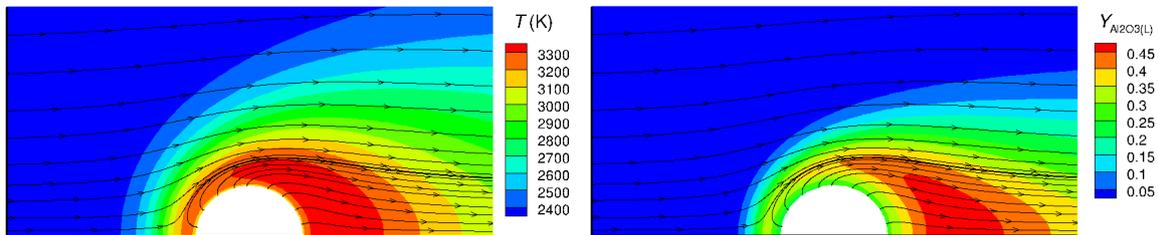


FIGURE 3.11 – Champ de température et de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ avec des lignes de courant pour la combustion de l'agglomérat.

3.2.2.4 Influence de la vitesse convective pour la particule primaire

Dans cette section, nous étudions l'influence de la vitesse convective sur les résultats de la simulation bidimensionnelle axisymétrique pour la particule primaire en recherchant la limite d'établissement de la combustion. Trois vitesses convectives sont considérées, correspondant à trois distances à la surface du propergol, comme résumés dans le tableau 3.3. Pour chaque cas, le diamètre de la particule primaire est identique $D_p = 34 \mu\text{m}$.

TABLE 3.3 – Distances à la surface du propergol, vitesses convectives, températures de la goutte et flux massiques totaux à la surface de la goutte pour la particule primaire.

$x(\mu\text{m})$	34	120	240	1000
V_{conv} (m/s)	1,43	1,22	1,04	0,59
T_p (K)	2381	2382	2883	2963
\dot{s}_{conv} (kg/m ² /s)	1,50	1,49	5,80	5,40

La température moyenne de la surface de goutte et le flux massique moyen est présenté sur le tableau 3.3. Deux régimes peuvent être distingués. La diminution de la vitesse de convection de 1,43 à 1,22 m/s ne modifie ni la température de surface ni le flux massique à la surface de la goutte : la convection reste trop importante. Une forte augmentation de la température

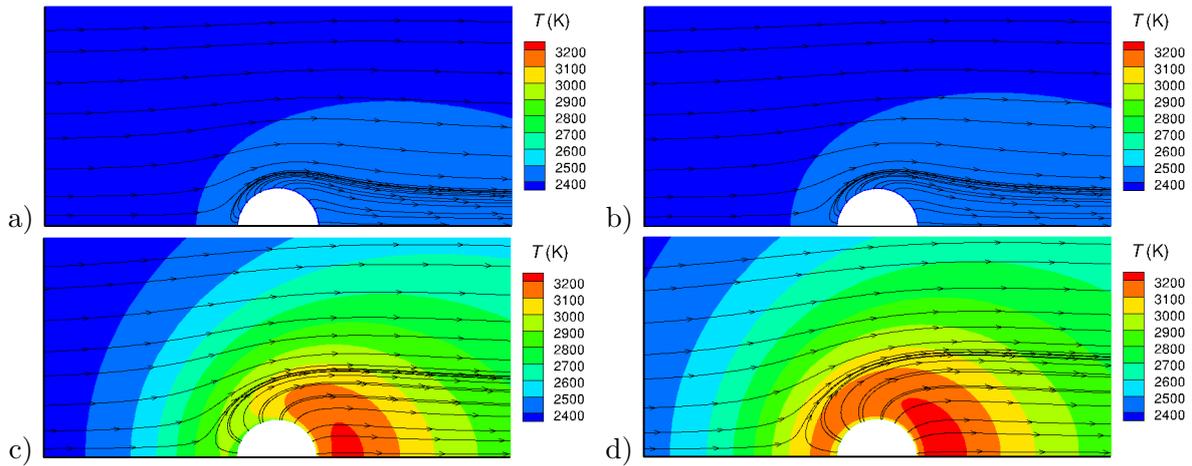


FIGURE 3.12 – Champ de température avec des lignes de courant pour la combustion de la particule primaire pour différentes vitesses de convection : 1,43 m/s (a), 1,22 m/s (b), 1,04 m/s (c), 0,59 m/s (d).

de surface est observée lorsque la vitesse de convection est diminuée à 1,04 m/s. Le flux massique est multiplié par 4 et la flamme s'établit, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3.12.

Lorsque la vitesse de convection est de 0,59 m/s la température de surface est plus élevée mais le flux massique diminue. Cela montre qu'après l'établissement de la combustion, l'évaporation de la goutte est d'avantage favorisé par les facteurs de transport tant que la température de la goutte reste suffisamment haute. Pour le début de la combustion de la particule primaire, il a été choisi de garder la simulation avec la vitesse de convection de 1,04 m/s.

3.2.2.5 Résultats pour les espèces en phase gazeuse

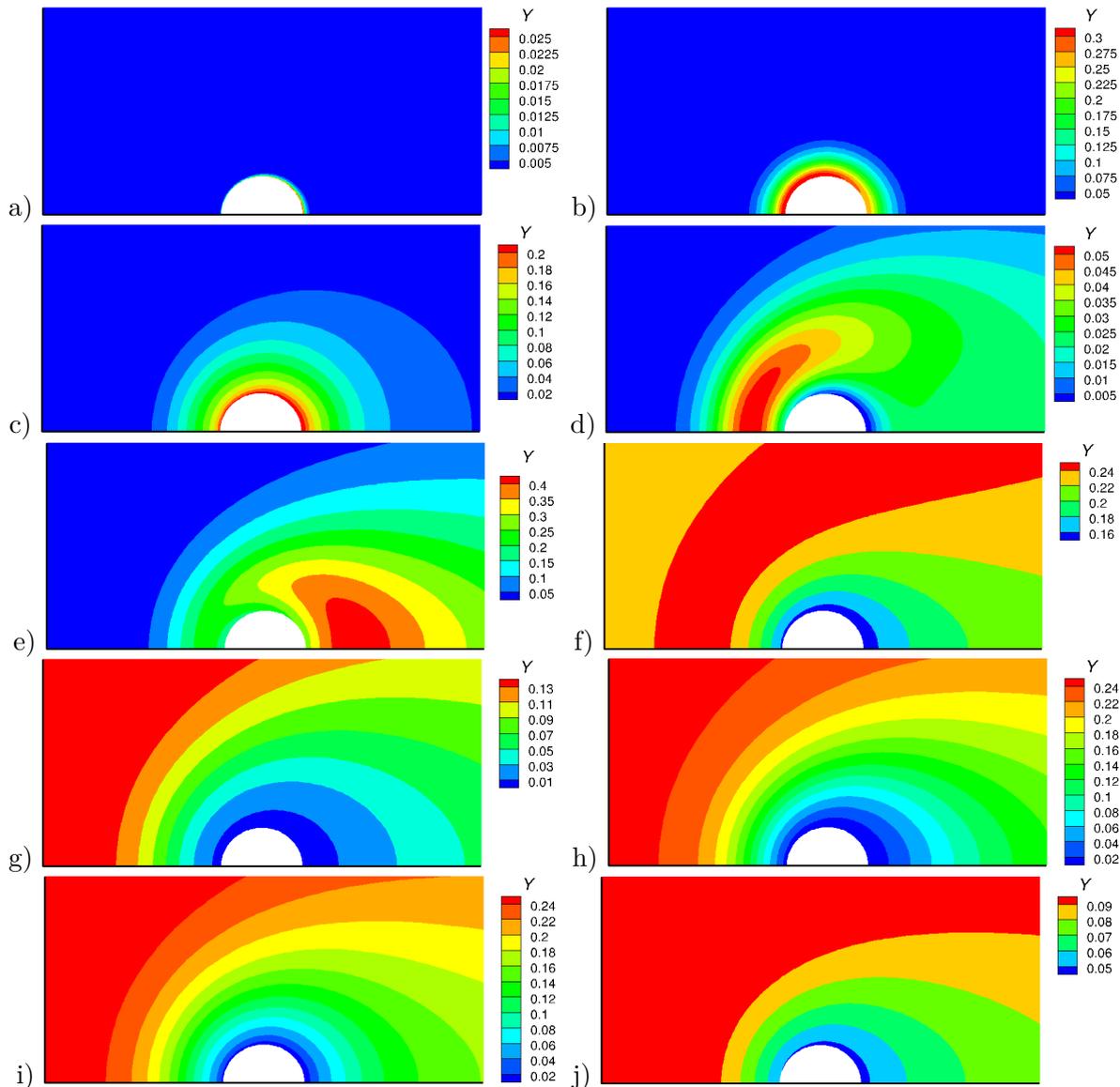


FIGURE 3.13 – Champs de fraction massique des espèces majoritaires pour la combustion de la particule primaire : Al (a), Al_2O (b), AlCl (c), OAlCl (d), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (e), CO (f), CO_2 (g), H_2O (h), HCl (i), N_2 (j).

Les champs de fractions massiques des espèces majoritaires dans le gaz sont représentés sur la Figure 3.13 pour la particule primaire et sur la Figure 3.14 pour l'agglomérat. Le mécanisme surfacique Al-O est utilisé pour les simulations (voir le tableau 2.6). Pour les deux classes de goutte, nous pouvons constater un comportement similaire. En analysant les images a, b et c, nous pouvons constater que l'Al évaporé est très rapidement consommé pour former majoritairement Al_2O et AlCl . D'après l'image d, l'espèce OAlCl est également un intermédiaire formé à partir de l'Al évaporé et des espèces présentes dans les gaz de combustion. L' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ formée ensuite est transportée en aval de la goutte, ce qui est illustré sur l'image e. L'espèce CO , déjà présente dans l'ambiance propergol, devient majoritaire près de flamme car CO_2 est consommé en tant qu'oxydant pour former CO , comme le montre l'image f. Cette espèce est ensuite dif-

fusée et convectée. CO_2 et H_2O sont les oxydants qui sont consommés dans la flamme, comme le montrent les images g et h. HCl est consommé près de la goutte car cette espèce réagit avec Al évaporé pour former AlCl (voir l'image i). Tout comme CO , N_2 est relativement inerte, donc l'évolution de sa fraction massique observé sur l'image j est due principalement aux transports diffusifs et convectifs.

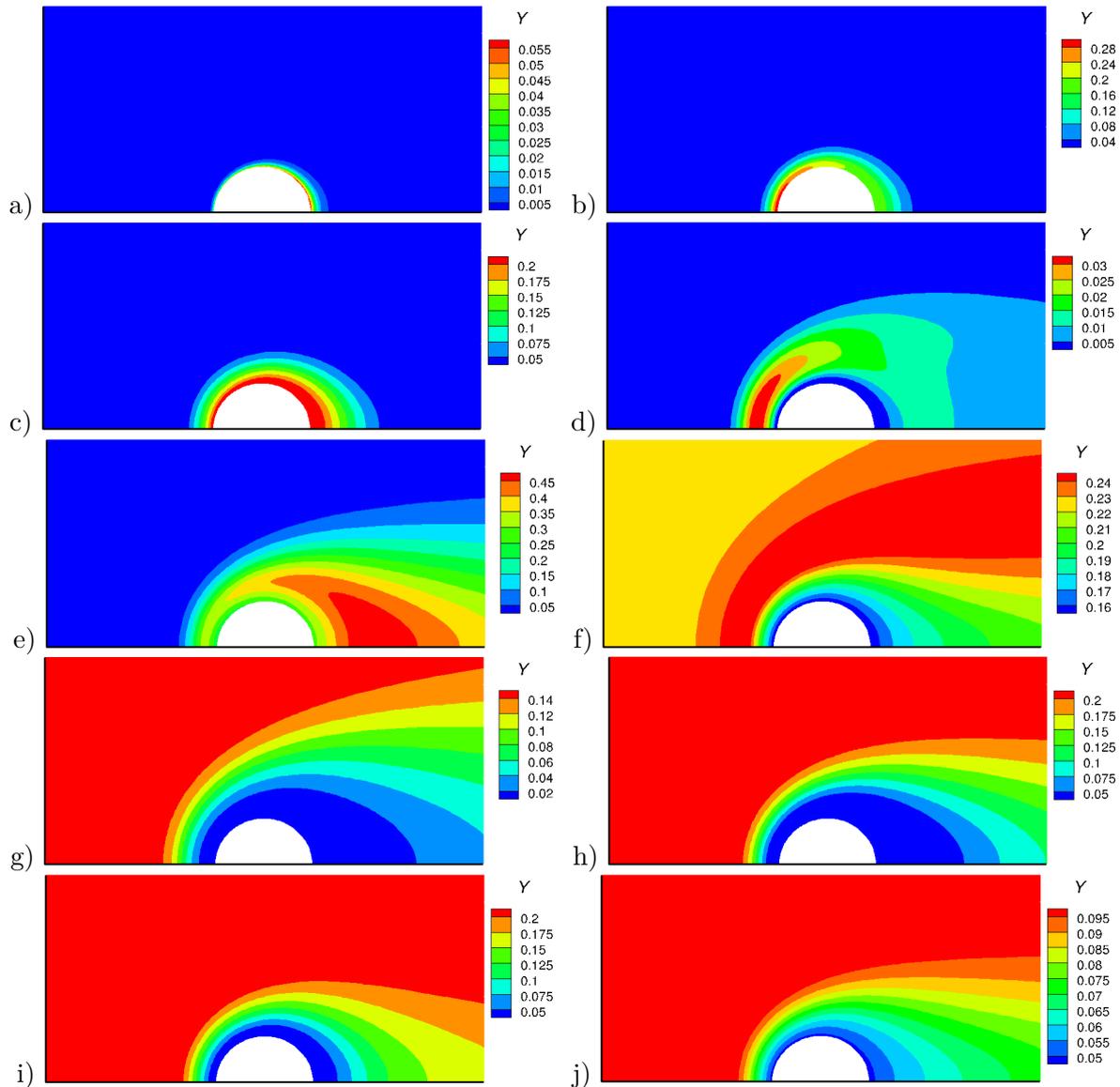


FIGURE 3.14 – Champs de fraction massique des espèces majoritaires pour la combustion de l'agglomérat : Al (a), Al_2O (b), AlCl (c), OAlCl (d), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ (e), CO (f), CO_2 (g), H_2O (h), HCl (i), N_2 (j).

Les profils des fractions massiques des espèces majoritaires pour la particule primaire et pour l'agglomérat sont présentés sur les Figures 3.15 et 3.16. Ces profils ont été prélevés sur l'axe x en amont de la goutte (a) et en aval de la goutte (b). En comparant les fractions massiques en amont de la goutte pour les deux classes, nous pouvons constater que le pic d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ est plus proche de la surface et plus étroite en échelle absolue pour la particule primaire. La flamme est donc plus étroite et plus proche de la goutte car l'effet de la vitesse de convection est plus

marqué sur la goutte de plus petite taille. En aval, nous pouvons constater une prédominance de la fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ car cette espèce s'accumule dans le sillage derrière la goutte après être formée dans la flamme.

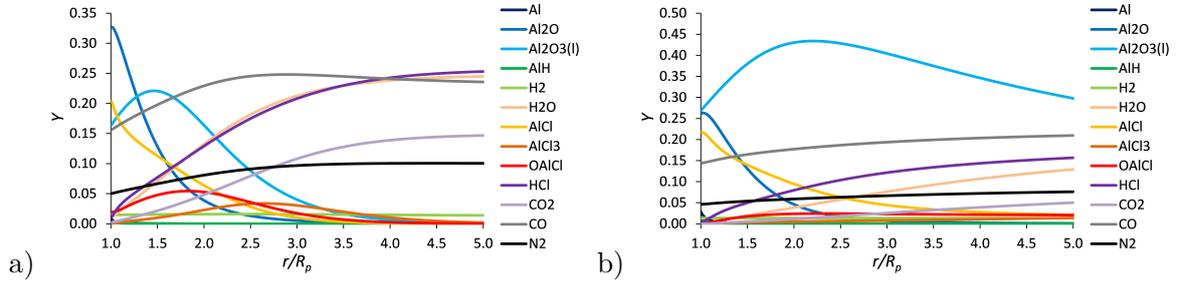


FIGURE 3.15 – Profils de fractions massiques des espèces le long de l'axe x en amont (a) et en aval (b) de la goutte en fonction de la distance radiale adimensionnée pour la particule primaire.

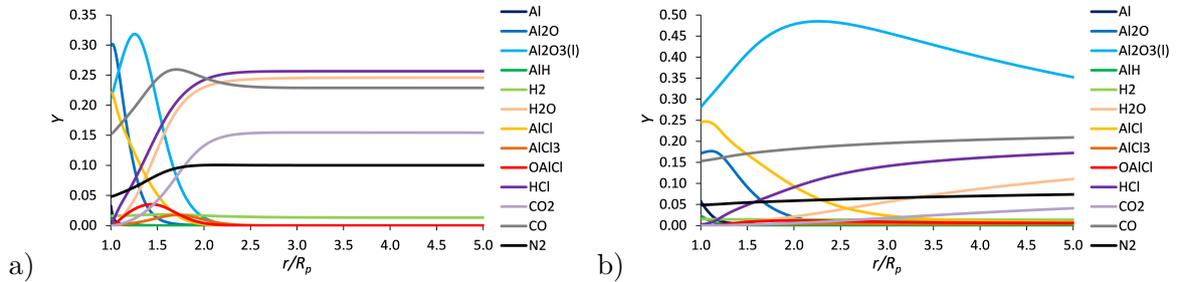


FIGURE 3.16 – Profils de fractions massiques des espèces le long de l'axe x en amont (a) et en aval (b) de la goutte en fonction de la distance radiale adimensionnée pour l'agglomérat.

3.3 Calculs bidimensionnels axisymétriques pseudo-stationnaires

La mise en place d'une approche permettant de simuler la combustion instationnaire d'une goutte d'Al en prenant en compte les variations du diamètre et de la température de goutte ainsi que des conditions environnantes nécessiterait des développements et des coûts de calculs beaucoup trop importants. Afin de simuler la vie d'une goutte, une procédure pseudo-instationnaire est mise en place en enchaînant des calculs quasi-stationnaires. Plusieurs calculs en régime permanent sont donc effectués pour différents pourcentages de masse d'Al par rapport à la masse initiale. La mise en place d'une démarche pour estimer la position de la goutte et le changement de l'environnement gazeux à différents stades de la combustion est nécessaire. Cette procédure globale est résumée sur la Figure 3.17.

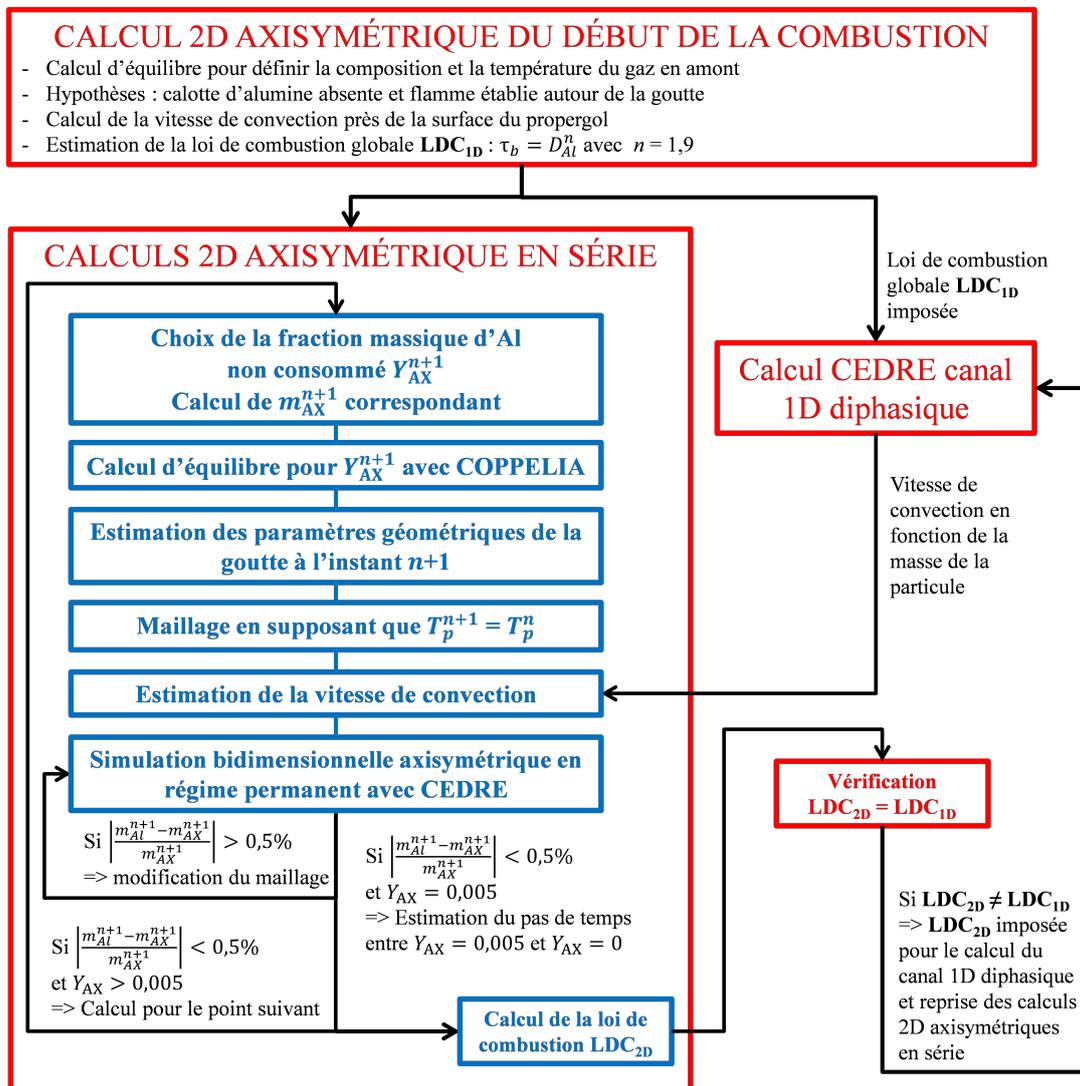


FIGURE 3.17 – Schéma de la procédure pour réaliser une série de calculs bidimensionnels axisymétriques pour simuler la combustion d'une goutte d'Al au cours du temps.

La procédure est globalement décomposée en trois blocs. Le premier correspond au début de la combustion établie (voir la section 3.2.2) et permet d'initialiser la série de calculs en approche bidimensionnelle axisymétrique. Une loi de combustion globale, appelée LDC_{1D} , est estimée à

partir des résultats de cette simulation. On impose l'exposant $n = 1,9$ évalué à partir de la simulation avec l'approche unidimensionnelle sphérique (voir la section 2.3.2.2) et on calcule le coefficient pré-exponentiel en vérifiant le débit d'Al dans la simulation bidimensionnelle axisymétrique.

La loi de combustion globale est utilisée dans le second bloc, qui est le calcul CEDRE de l'écoulement unidimensionnel diphasique dans un canal à section constante. Ce calcul permet d'estimer l'évolution de la vitesse de convection autour de la goutte en fonction de la masse d'Al en modélisant la combustion de l'ensemble des gouttes d'une classe unique à l'aide du solveur eulérien SPIREE de CEDRE.

Les calculs bidimensionnels axisymétriques en série sont réalisés pour des masses décroissantes d'Al dans la goutte. Les fractions massiques d'Al non brûlées Y_{AX} spécifiées pour les calculs COPPELIA (voir la section 2.3.2) sont les suivantes : 0,14, 0,10, 0,06, 0,04, 0,02, 0,01 et 0,005. Pour chaque calcul, la vitesse de convection imposée en amont de la goutte est obtenue à partir des résultats pour le canal unidimensionnel diphasique. La composition et la température des gaz oxydants sont données par le calcul COPPELIA (voir le tableau 3.4). Après chaque simulation, la fraction massique de la calotte et la géométrie de la goutte pour le calcul suivant sont estimées par une procédure spécifique. Lorsque la masse d'Al est suffisamment faible, une nouvelle loi de combustion globale, appelée LCD_{2D}, peut être déduite des résultats bidimensionnels axisymétriques. Elle est utilisée de nouveau en simulant le canal unidimensionnel diphasique pour corriger les vitesses de convection afin d'avoir une cohérence entre les différentes approches exploitées. En cas d'incohérence importante, une nouvelle série de calculs bidimensionnels axisymétriques est effectuée pour tenir compte des vitesses de convection corrigées.

TABLE 3.4 – Température et fractions molaires des espèces majoritaires du gaz de propergol en fonction de la fraction massique d'Al non brûlé.

Y_{AX}	T_{oxy} (K)	Composition										
		AlCl	Al ₂ O ₃ (l)	CO	CO ₂	Cl	HCl	H	OH	H ₂	H ₂ O	N ₂
0,18	2330,89	0	0	0,20	0,08	0	0,17	0	0	0,15	0,32	0,08
0,14	2634,82	0	0,02	0,22	0,05	0	0,16	0	0	0,18	0,29	0,08
0,10	2904,62	0	0,04	0,23	0,03	0	0,15	0,01	0	0,22	0,24	0,08
0,06	3130,20	0	0,06	0,23	0,02	0,01	0,14	0,02	0	0,26	0,18	0,08
0,04	3223,87	0	0,07	0,23	0,02	0,01	0,14	0,02	0	0,28	0,15	0,08
0,02	3303,48	0	0,07	0,24	0,01	0,01	0,13	0,03	0,01	0,30	0,12	0,08
0,01	3337,77	0,01	0,08	0,23	0,01	0,01	0,12	0,03	0,01	0,31	0,11	0,08
0,005	3353,54	0,01	0,08	0,23	0,01	0,01	0,13	0,03	0,01	0,30	0,11	0,08

3.3.1 Estimation des paramètres géométriques de la goutte

Une fois que les résultats 2D axisymétriques sont obtenus pour le point de calcul i , on peut évaluer les données surfaciques : le débit massique d'aluminium en phase bulk $\dot{m}_{Al(B)}^i$, le débit massique des constituants de la calotte en phase bulk \dot{m}_{cal}^i , la surface évaporante A_{alu}^i correspondant à la surface de la goutte non recouverte par la calotte, et la température moyenne de

la goutte T_p^i .

Pour le point de calcul $i+1$, nous imposons la fraction massique d'Al non brûlé Y_{AX}^{i+1} qu'on utilise également pour le calcul d'équilibre à l'aide de COPPELIA (voir la section 2.3.2). La masse d'Al(B) dans la goutte à l'instant $i+1$ est définie par

$$m_{\text{Al(B)}}^{i+1} = m_{\text{Al(B)}}^i \frac{Y_{AX}^{i+1}}{Y_{AX}^i}. \quad (3.3.1)$$

Le diamètre équivalent surface D_{alu} est introduit comme le diamètre qu'aurait une goutte sphérique d'Al sans calotte avec la même surface débitante :

$$D_{alu} = \sqrt{\frac{A_{alu}}{\pi}}. \quad (3.3.2)$$

La loi de combustion est exprimée en fonction du diamètre équivalent :

$$\tau_b = k D_{alu}^n. \quad (3.3.3)$$

Selon la procédure décrite sur la Figure 3.17, l'exposant n est imposé à partir des résultats d'une simulation unidimensionnelle instationnaire (LDC_{1D}) ou de la série de calculs bidimensionnels axisymétriques (LDC_{2D}). Le débit massique d'Al(B) est alors défini par :

$$\dot{m}_{\text{Al(B)}}^i = \frac{\pi}{2n} \frac{\rho_{\text{Al(B)}}^i (D_{alu}^i)^{3-n}}{k}. \quad (3.3.4)$$

On obtient donc :

$$k = \frac{\pi}{2n} \frac{\rho_{\text{Al(B)}}^i (D_{alu}^i)^{3-n}}{\dot{m}_{\text{Al(B)}}^i}. \quad (3.3.5)$$

La conservation des masses d'Al(B) et des constituants de la calotte donne :

$$\begin{aligned} \frac{dm_{\text{Al(B)}}}{dt} &= \dot{m}_{\text{Al(B)}}, \\ \frac{dm_{\text{cal}}}{dt} &= \dot{m}_{\text{cal}}. \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Sous forme discrétisée, ces équations deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Al(B)}}^{i+1} - m_{\text{Al(B)}}^i}{\Delta t^i} &= \frac{\dot{m}_{\text{Al(B)}}^{i+1} + \dot{m}_{\text{Al(B)}}^i}{2}, \\ \frac{m_{\text{cal}}^{i+1} - m_{\text{cal}}^i}{\Delta t^i} &= \frac{\dot{m}_{\text{cal}}^{i+1} + \dot{m}_{\text{cal}}^i}{2}. \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

La procédure itérative suivante permet de déterminer les paramètres de la goutte pour l'état $i+1$. La valeur du diamètre D_{alu}^{i+1} est estimée en appliquant la méthode d'Euler explicite à la conservation de la masse d'Al(B). L'intervalle de temps Δt^i entre les instants i et $i+1$ est ensuite défini par :

$$\Delta t^i = \tau_b^i - \tau_b^{i+1} = k \left((D_{alu}^i)^n - (D_{alu}^{i+1})^n \right). \quad (3.3.8)$$

Le débit massique d'Al(B) à l'instant $i+1$ est exprimé à partir de (3.3.7) :

$$\dot{m}_{\text{Al(B)}}^{i+1} = 2 \frac{m_{\text{Al(B)}}^{i+1} - m_{\text{Al(B)}}^i}{\Delta t^i} - \dot{m}_{\text{Al(B)}}^i. \quad (3.3.9)$$

Nous faisons l'hypothèse que le rapport $\dot{m}_{\text{Al(B)}}^i / \dot{m}_{\text{cal}}^i$ reste constant sur Δt^i , ce qui donne :

$$\dot{m}_{\text{cal}}^{i+1} = \dot{m}_{\text{cal}}^i \frac{\dot{m}_{\text{Al(B)}}^{i+1}}{\dot{m}_{\text{Al(B)}}^i}. \quad (3.3.10)$$

La masse de la calotte à l'instant $i+1$ est exprimée à partir de (3.3.7) :

$$m_{\text{cal}}^{i+1} = \frac{\dot{m}_{\text{cal}}^{i+1} + \dot{m}_{\text{cal}}^i}{2} \Delta t^i + m_{\text{cal}}^i. \quad (3.3.11)$$

On utilise le modèle géométrique de la goutte (voir la section 1.1.3.1.1) pour définir sa nouvelle taille et sa configuration géométrique à partir des masses $m_{\text{Al(B)}}^{i+1}$ et m_{cal}^{i+1} en imposant la température de la goutte T_p^{i+1} . Lors de l'étude en ambiance propergol effectuée dans le chapitre 2, nous avons vu qu'en régime de combustion établie, la température de la goutte reste presque constante avec les cinétiques surfaciques d'évaporation seule et Al-O. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que $T_p^{i+1} = T_p^i$.

Nous vérifions ensuite que le diamètre équivalent pour la surface débitante A_{alu}^{i+1} , calculée à l'aide du modèle géométrique est proche de la valeur de D_{alu}^{i+1} utilisée dans (3.3.8). Si ce n'est pas le cas, nous reprenons la procédure à l'équation (3.3.8) avec D_{alu}^{i+1} égal au nouveau diamètre équivalent. Après convergence, le maillage bidimensionnel est reconstruit pour la nouvelle géométrie de la goutte en fonction du modèle de calotte et de sa position : en avant de la goutte ou en arrière.

3.3.2 Estimation de la vitesse de convection

Pour déterminer la vitesse de convection aux différents instants, nous effectuons une simulation avec CEDRE de l'écoulement unidimensionnel diphasique dans un canal à section constante en imposant la loi de combustion LDC_{1D} ou LDC_{2D} selon le schéma de la Figure 3.17. Cette simulation sert également à vérifier que la loi de combustion imposée correspond aux résultats des calculs bidimensionnels axisymétriques.

Dans cette simulation on modélise la combustion des gouttes d'une seule classe en approche globale. Un couplage entre le solveur CHARME pour la phase gazeuse et le solveur SPIREE pour la phase dispersée est effectué. Pour le solveur CHARME, l'écoulement est supposé laminaire. La phase continue est constituée d'un gaz monoespèce représentant à la fois l'oxydant et le produit de combustion, dont les propriétés sont déterminées à partir du calcul d'équilibre. Le flux de masse et la température totale sont imposés à l'entrée du canal alors que la pression statique est imposée en sortie (5 MPa). Pour le solveur SPIREE, la phase dispersée à l'entrée du canal est spécifié par le diamètre de goutte D_{inj} , la température, la vitesse d'injection et le flux de masse. La vitesse d'injection est celle qu'on estime à partir du calcul de l'entraînement pour la première simulation bidimensionnelle axisymétrique (voir la section 3.2.2.2). La loi de combustion globale LDC_{1D} ou LDC_{2D} est imposée sous forme : $\tau_b = k (D_{\text{inj}}^n - D_{\text{res}}^n)$ où D_{res} est le diamètre de résidu, que nous supposons négligeable dans cette approche pour respecter la loi de combustion définie à la relation 3.3.3. La température de la goutte est supposée constante pendant la combustion mais elle n'a aucun effet réel sur les résultats.

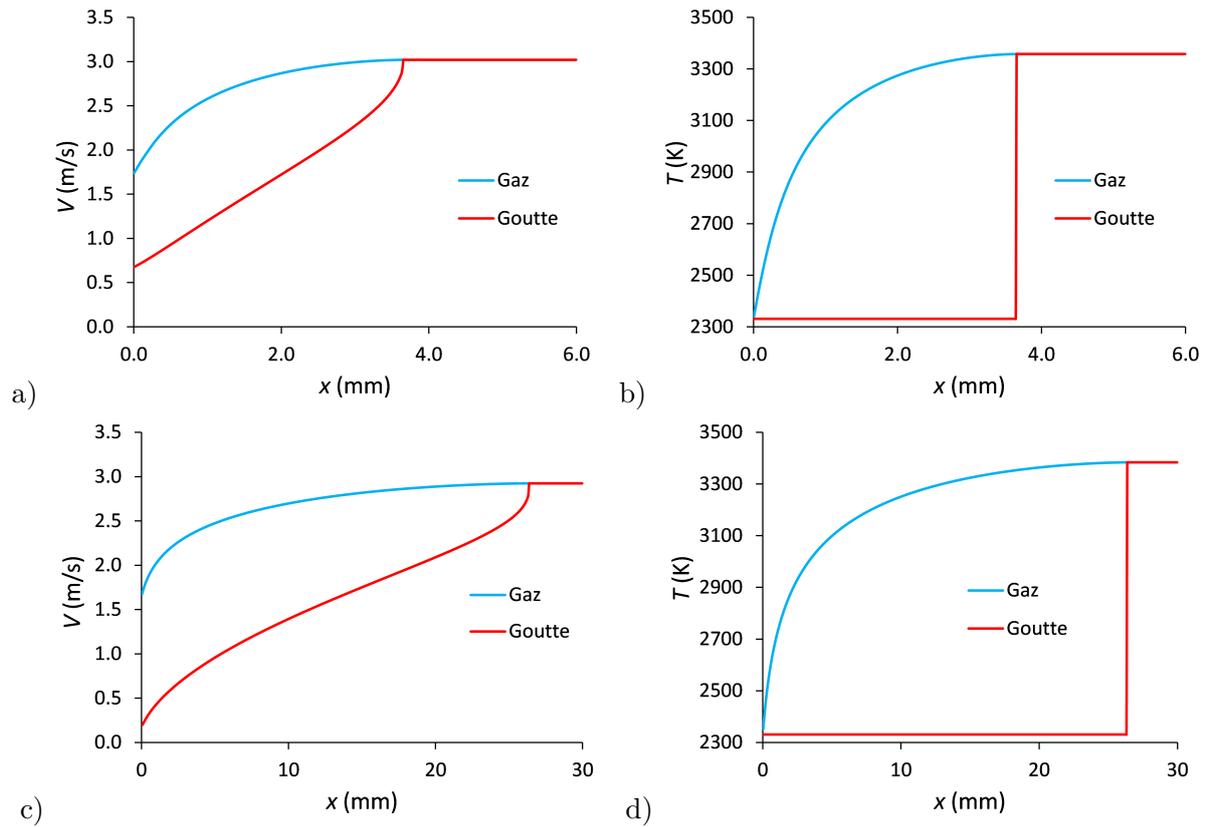


FIGURE 3.18 – Vitesse et température de l'écoulement et de la goutte en fonction de la distance au propergol pour la particule primaire (a et b) et pour l'agglomérat (c et d).

Sur la Figure 3.18 est représentée l'évolution de la vitesse et de la température de l'écoulement et de la goutte pour les deux classes de goutte. La température de l'écoulement augmente avec la distance à la surface du propergol ce qui est dû au dégagement de chaleur de combustion. Cette augmentation de température entraîne une accélération du gaz dans le canal. La goutte, entraînée par l'écoulement, accélère également. Lorsque le diamètre de la goutte devient égale au diamètre de résidu imposé, la phase de combustion est terminée et la température du résidu augmente rapidement jusqu'à la température de l'écoulement suite à l'échange thermique. La température finale est égale à celle obtenue à l'aide de COPPELIA en supposant que la goutte d'Al soit entièrement consommée, (voir la section 2.3.2).

3.3.3 Résultats bidimensionnels axisymétriques pour le champ d'écoulement

Dans cette section, nous présentons les champs d'écoulement obtenus pour la particule primaire de diamètre initial $D_p = 34 \mu\text{m}$. Les tendances observées pour l'agglomérat de diamètre initial $D_p = 120 \mu\text{m}$ étant comparables à celles pour la particule primaire, les champs d'écoulement pour l'agglomérat ne sont pas présentés.

3.3.3.1 Champs de température

Sur la Figure 3.19 est représenté le champ de température et les lignes de courant pour la particule primaire pour le cas de cinétique d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé. Nous pouvons constater que la convection a un impact important sur la combustion. Au cours du temps, l'atmosphère dans laquelle brûle la goutte s'échauffe ce qui tend à lisser l'effet de la convection sur le champ de température. Bien que la vitesse de convection diminue au cours du temps, la ligne de séparation entre l'écoulement incident et l'écoulement provenant de la goutte reste à une distance près de $0,5 R_p$ car le flux de masse d'évaporation à la surface de la goutte diminue également au cours du temps.

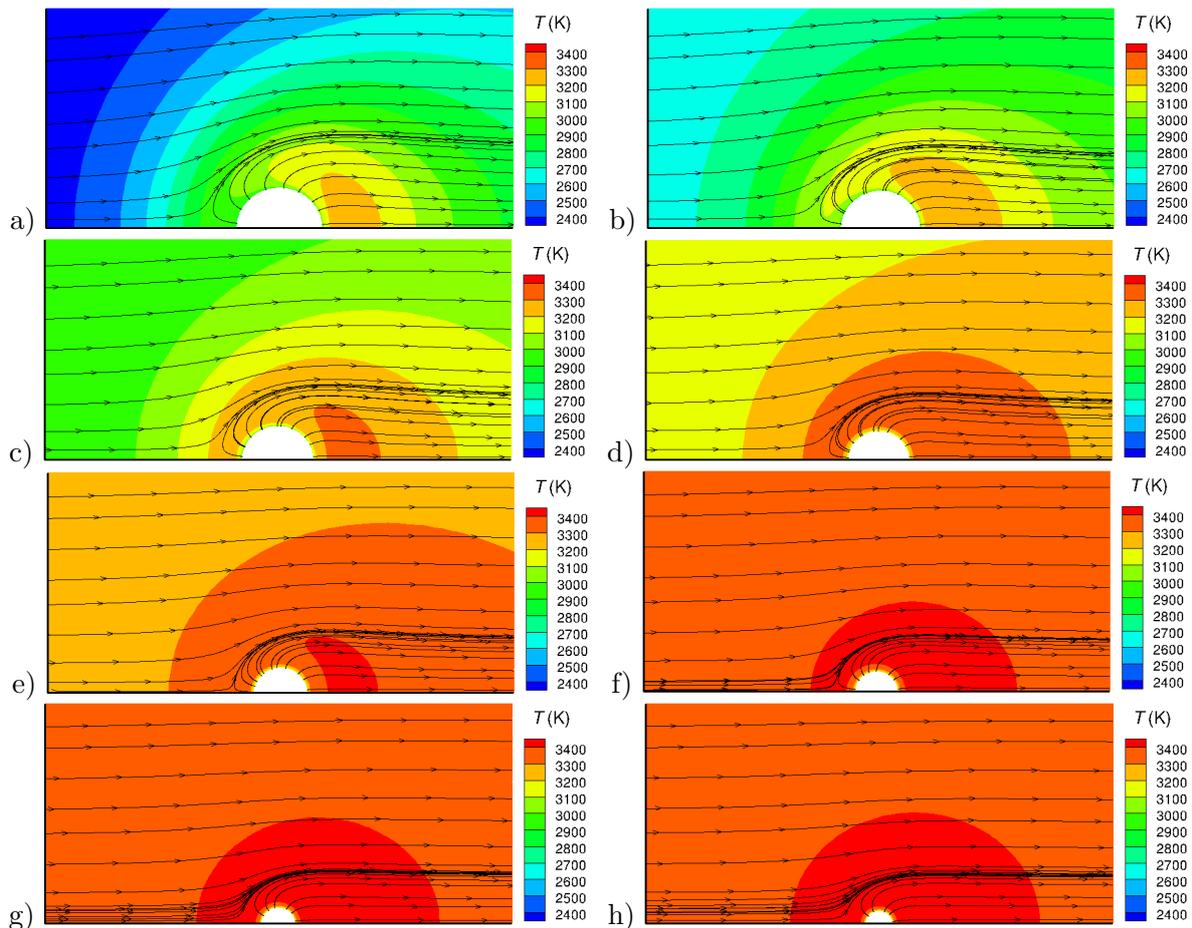


FIGURE 3.19 – Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Sur la Figure 3.20 est représenté le champ de température et les lignes de courant pour la

particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé. On utilise ici le modèle géométrique simple pour la calotte (voir la section 1.1.3.1.1) située en arrière de la goutte. Les résultats obtenus avec le modèle de calotte de Kuentzmann ne sont pas présentés car le modèle de calotte n'a quasiment pas d'effet sur le champ d'écoulement. Les champs de température sont globalement semblables à ceux montrés sur la Figure 3.19, mais quelques différences apparaissent à cause de la formation de la calotte d'alumine. En effet, sur la Figure 3.20 (c), nous pouvons observer que la zone de la plus haute température touche la goutte, contrairement au cas sans calotte. Comme la calotte empêche l'évaporation de l'Al, ce qui est illustré par les lignes de courant sur la Figure 3.20 (c), les produits de combustion peuvent s'accumuler au voisinage de la surface non débitante.

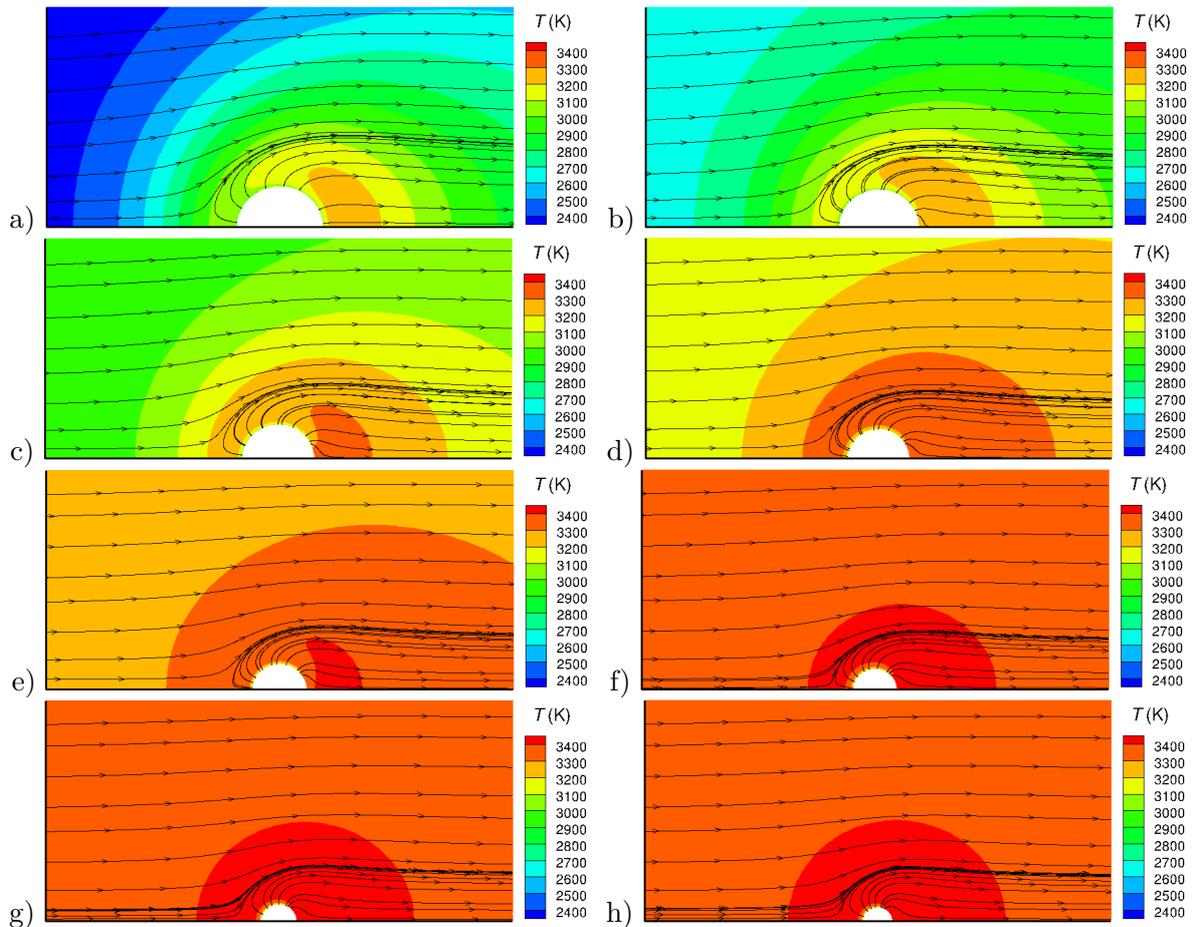


FIGURE 3.20 – Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Les champs montrés sur la Figure 3.21 correspondent également au cas de mécanisme surfacique Al-O mais avec une calotte placée en avant de la goutte. Les champs d'écoulement sont globalement semblables à ceux présentés sur la Figure 3.20, excepté à l'avant de la goutte où la calotte empêche l'évaporation de l'Al, ce qui est illustré par la forme en "S" des lignes de courant (voir 3.21 (b) par exemple). Bien que l'écoulement issu de la surface soit convecté en arrière de la goutte, la flamme n'est pas interrompue en avant de la goutte malgré la présence de la calotte. Cela montre que la diffusion a un effet prépondérant par rapport à la convection.

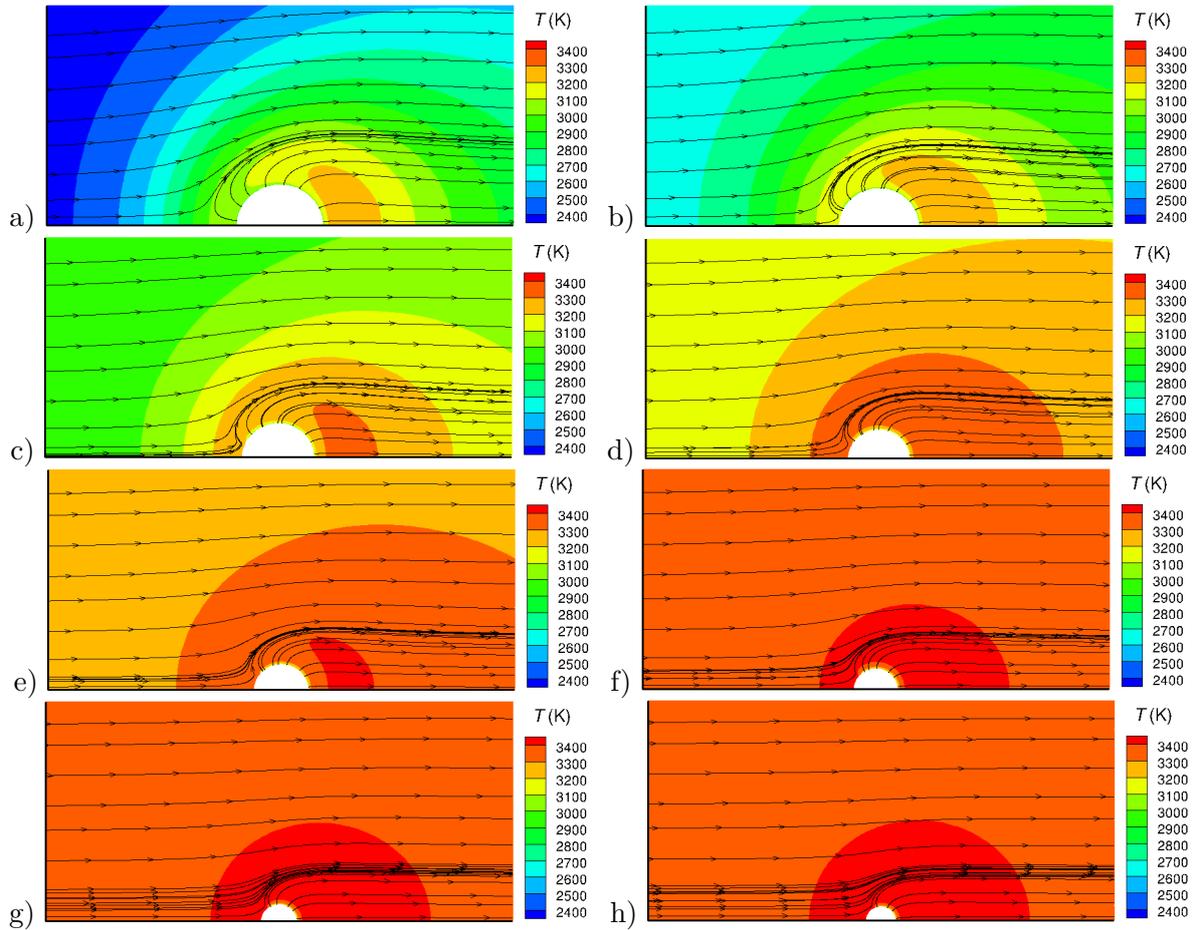


FIGURE 3.21 – Champ de température et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Au final, on peut constater que le champ de température simulé est globalement peu influencé par les cinétiques de surface et la présence d'une calotte.

3.3.3.2 Champs d'aluminium gazeux

Sur la Figure 3.22 est représenté le champ de fraction massique d'Al et les lignes de courant pour le cas de cinétique d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé. Malgré une vitesse de convection importante, le champ d'Al gazeux n'est que peu impacté par la convection car cette espèce est rapidement consommée pour former les suboxydes d'aluminium. Au cours du temps, la vitesse de convection diminue et on retrouve un champ quasi-symétrique pour $Y_{AX} \leq 0,02$. La fraction massique d'Al à la surface de la goutte augmente au cours de la combustion ce qui est dû à une température de goutte de plus en plus élevée.

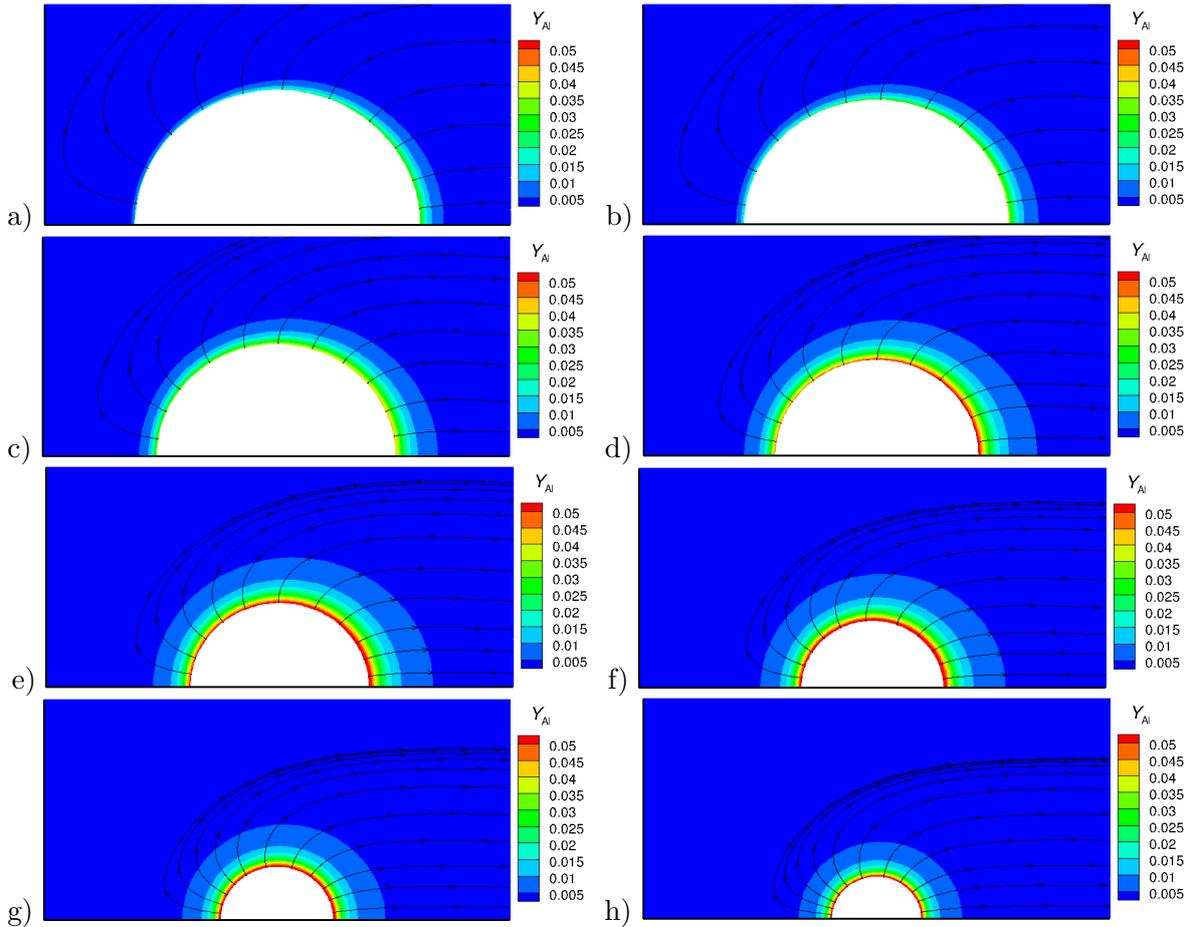


FIGURE 3.22 – Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Sur la Figure 3.23 est représenté le champ de fraction massique d'Al et les lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé, avec une calotte sphérique placée en arrière de la goutte. L'influence de la calotte est ici particulièrement visible, car elle empêche l'évaporation sur une partie de la surface, et on observe également une déviation des lignes de courant près de la calotte. La convection permet de favoriser le transport d'Al malgré sa consommation dans le mélange, c'est pourquoi elle est retrouvée en aval de la goutte, au niveau de la calotte, sur les images d) et e). La vitesse de convection diminuant au cours de la combustion, cette espèce est de moins en moins transportée en aval de la goutte. Près de la surface évaporante, le champ d'Al est globalement équivalent à celui observé avec le mécanisme d'évaporation seule. Bien que plus de 97% de l'Al ait été consommé entre les instants temporels correspondant aux images a) et h), nous pouvons constater que la calotte recouvre toujours moins de la moitié de la goutte sur l'image h).

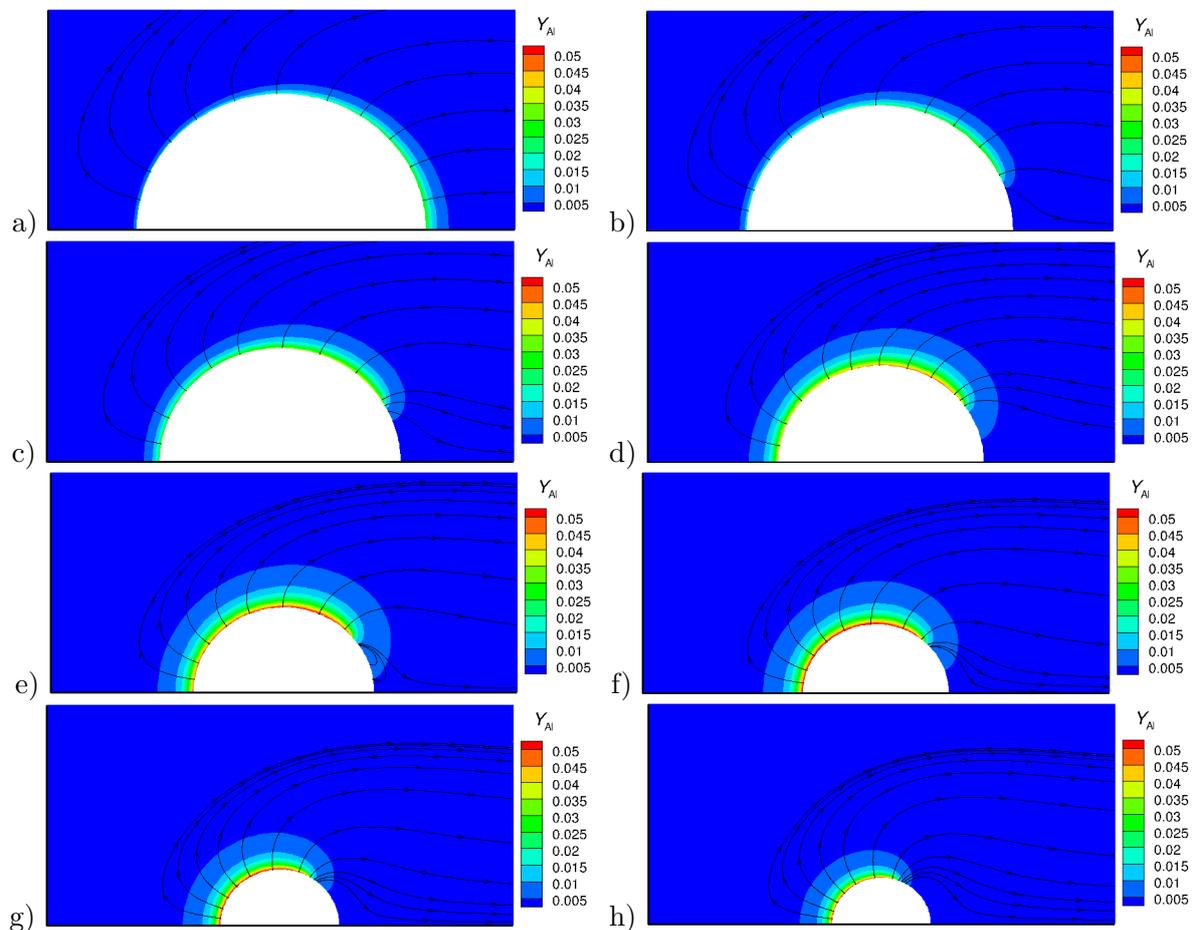


FIGURE 3.23 – Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Les champs montrés sur la Figure 3.24 correspondent également au cas de mécanisme surfacique Al-O mais avec une calotte placée en avant de la goutte. Globalement, on constate des champs d'Al équivalents à ceux présentés sur la Figure 3.22 mis à part en avant de la goutte, où est située la calotte, ce qui fait apparaître des lignes de courant en "S". L'aluminium évaporé est très rapidement consommée pour former les suboxydes c'est pourquoi cette espèce n'est pas présente en amont de la goutte lorsqu'une calotte est présente, malgré l'effet de la diffusion.

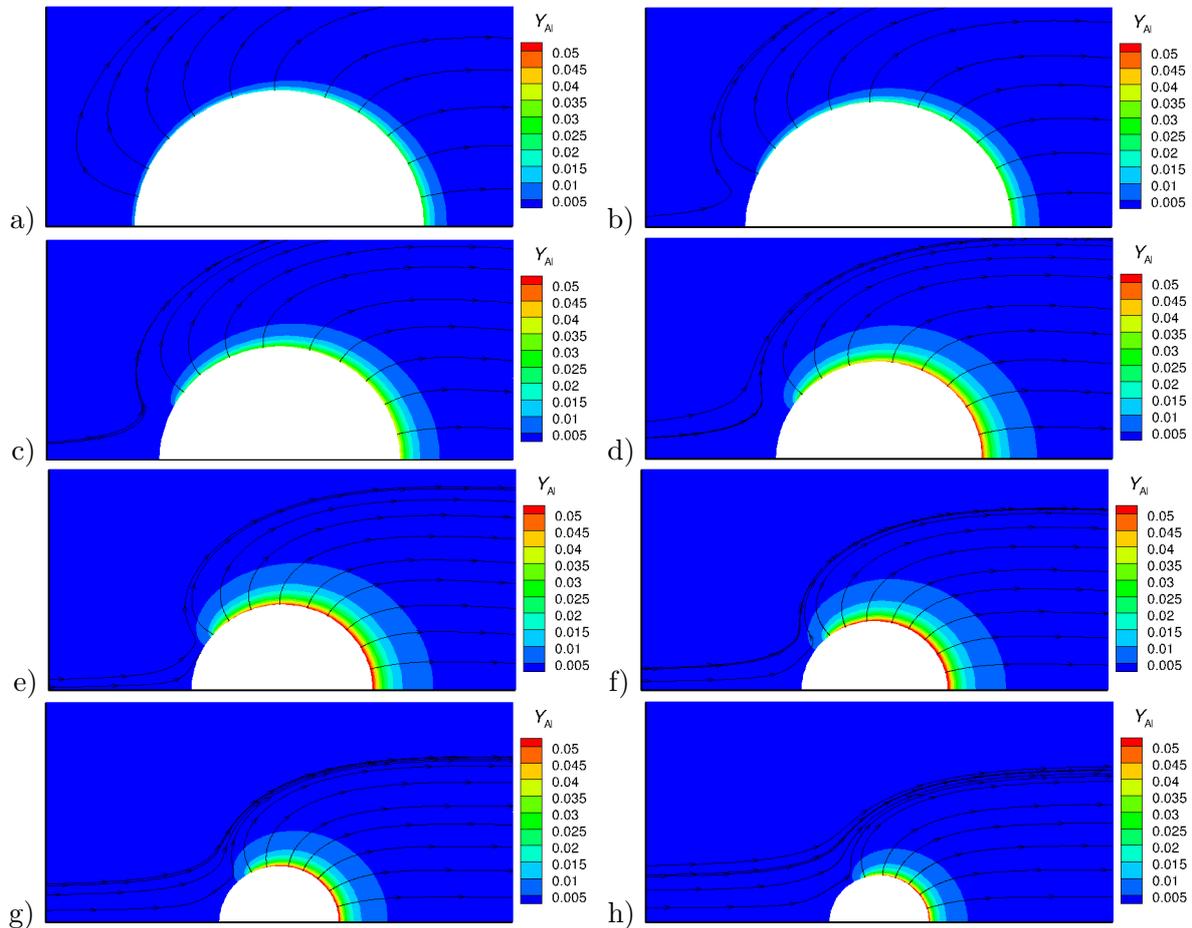


FIGURE 3.24 – Champ d'Al et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

3.3.3.3 Champs d'alumine liquide

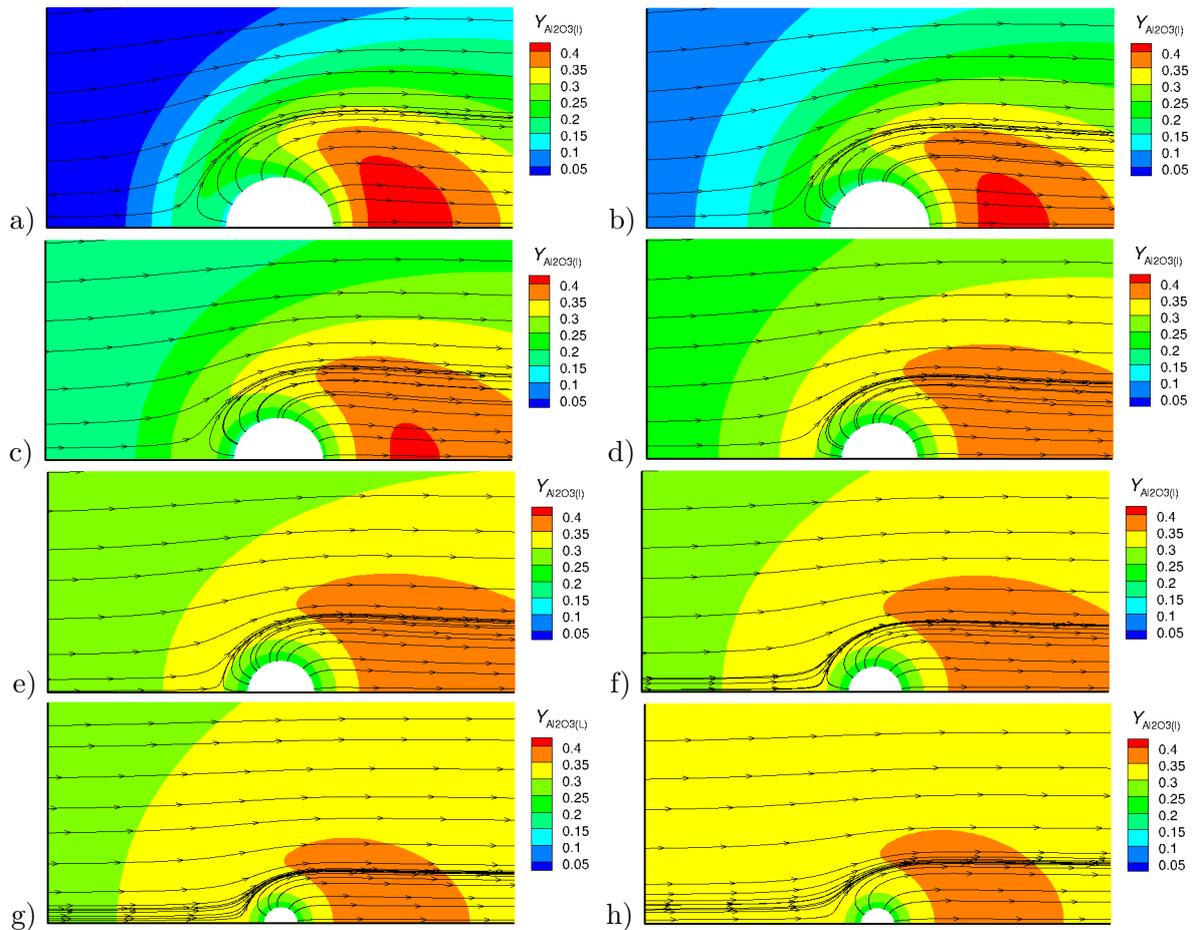


FIGURE 3.25 – Champ d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et lignes de courant pour la particule primaire avec la réaction d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Sur la Figure 3.25 est représenté le champ de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et les lignes de courant pour la particule primaire pour le cas de cinétique d'évaporation seule en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé. La convection a un effet important sur les fumées d'alumine, qui sont largement transportée en aval de la goutte. Au cours du temps, l'ambiance propergol contient de plus en plus de fumées d'alumine créées par la combustion des gouttes, ce qui est illustré sur le champ en amont de la goutte. La fraction massique d'alumine liquide semble globalement constante au cours de la combustion près de la surface, avec une valeur comprise entre 0,2 et 0,25. Il est intéressant de noter qu'au début de la combustion, pour $Y_{AX} \geq 0,10$ le maximum de fraction massique d'alumine liquide est globalement situé au même endroit, vers trois rayons de gouttes. En comparant avec les champs de température présentés sur la Figure 3.19, nous pouvons observer que le maximum de fraction massique d'alumine liquide est situé plus loin de la goutte que le maximum de température, ce qui est dû au transport des fumées par convection en aval de la goutte.

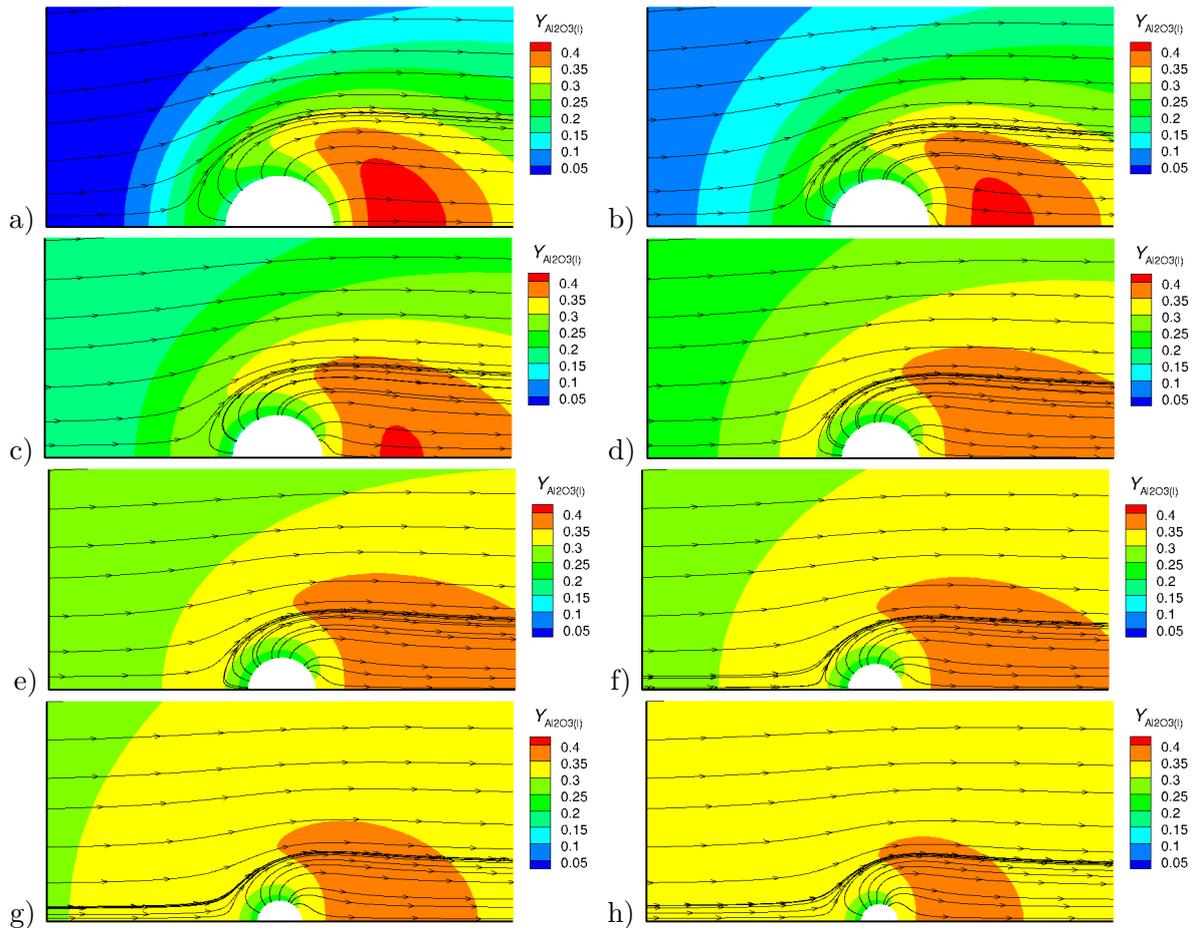


FIGURE 3.26 – Champ d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et une calotte d'alumine en arrière de la goutte en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Sur la Figure 3.26 est représentée le champ de fraction massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ et les lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O en fonction de la fraction d'aluminium non brûlé, avec une calotte sphérique placée en arrière de la goutte. Ces champs sont globalement identiques à ceux présentés sur la Figure 3.26, exceptés près de la calotte, où une plus grande fraction massique d'alumine liquide est retrouvée car les fumées sont accumulées près de la surface inerte.

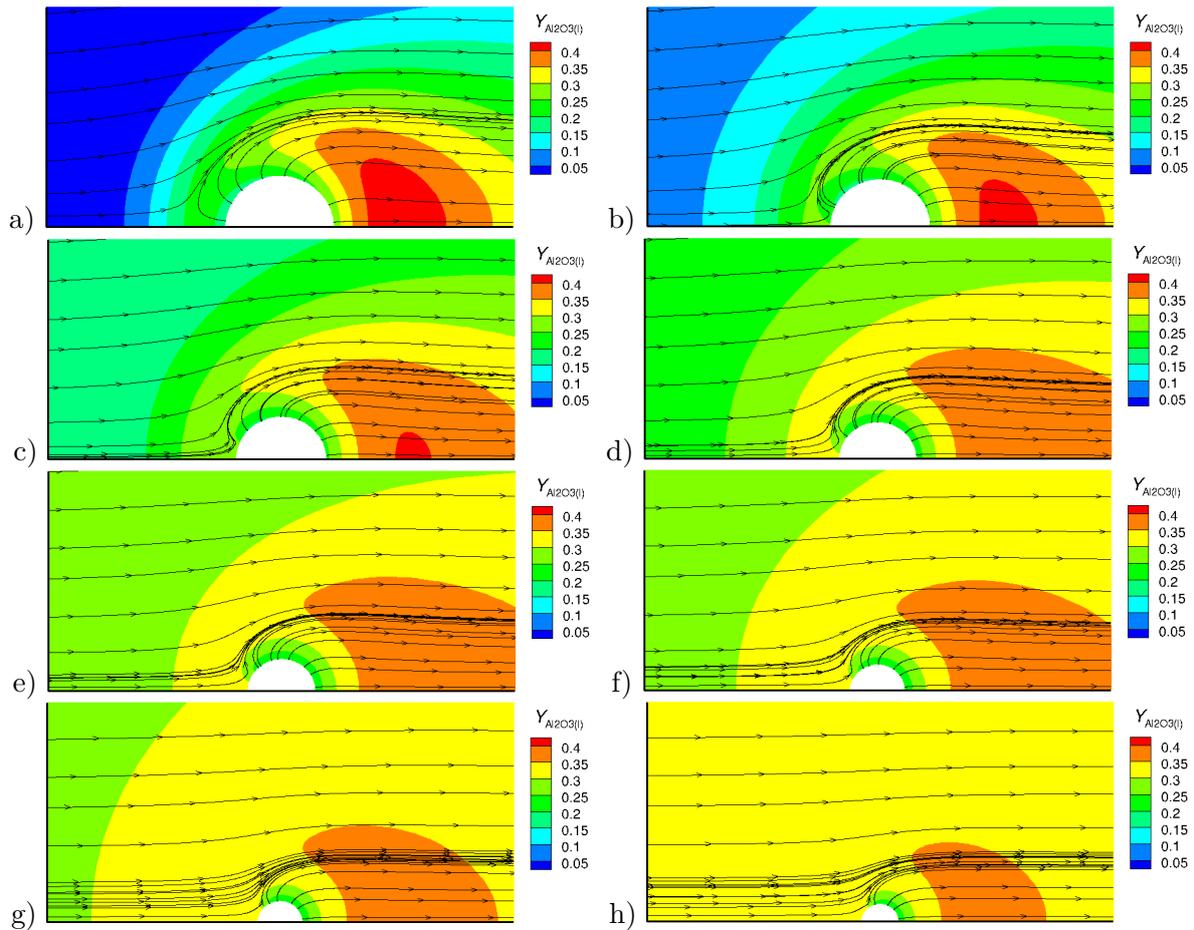


FIGURE 3.27 – Champ d' $Al_2O_3(l)$ et lignes de courant pour la particule primaire avec le mécanisme surfacique Al-O et lobe d'alumine en avant de la goutte en fonction de la fraction d'Al non brûlé : 0,18 (a), 0,14 (b), 0,10 (c), 0,06 (d), 0,04 (e), 0,02 (f), 0,01 (g) et 0,005 (h).

Les champs montrés sur la Figure 3.27 correspondent également au cas de mécanisme surfacique Al-O mais avec une calotte placée en avant de la goutte. La position de la calotte n'influence pas le transport en aval des fumées d'alumine. Seul le champ à proximité de la calotte est impacté par sa présence.

3.3.4 Caractéristiques de la goutte au cours de la combustion

Dans cette section, nous nous intéressons à l'évolution temporelle des différentes grandeurs liées à la goutte. Les intervalles de temps entre les instants simulés en approche bidimensionnelle axisymétrique sont évalués à partir des débits et des masses d'Al :

$$\Delta t^i = 2 \frac{m_{\text{Al(B)}}^i - m_{\text{Al(B)}}^{i+1}}{\dot{m}_{\text{Al(B)}}^i + \dot{m}_{\text{Al(B)}}^{i+1}}. \quad (3.3.12)$$

Il est également nécessaire d'estimer l'intervalle entre le dernier instant simulé et la fin de la combustion pour déterminer le temps de combustion. Pour cela, nous projetons l'évolution de la masse d'Al(B) jusqu'à zéro en fonction du débit massique d'Al(B). À titre d'illustration, une telle approche est montrée sur la Figure 3.28 pour l'agglomérat avec le mécanisme surfacique Al-O et avec la calotte sphérique en arrière de la goutte. L'évolution de la masse d'Al en fonction du débit massique d'Al suit une loi polynômiale :

$$m_{\text{Al(B)}} = a \dot{m}_{\text{Al(B)}} + b \left(\dot{m}_{\text{Al(B)}} \right)^2, \quad (3.3.13)$$

où a et b sont les coefficients d'approximation. Nous pouvons ainsi calculer le temps de combustion t_{fin} pour brûler l'Al(B) qui reste dans la goutte au dernier instant simulé ($Y_{AX} = 0,005$) en résolvant l'équation suivante :

$$t_{fin} = \int_0^{m_{fin}} \frac{dm}{\dot{m}}. \quad (3.3.14)$$

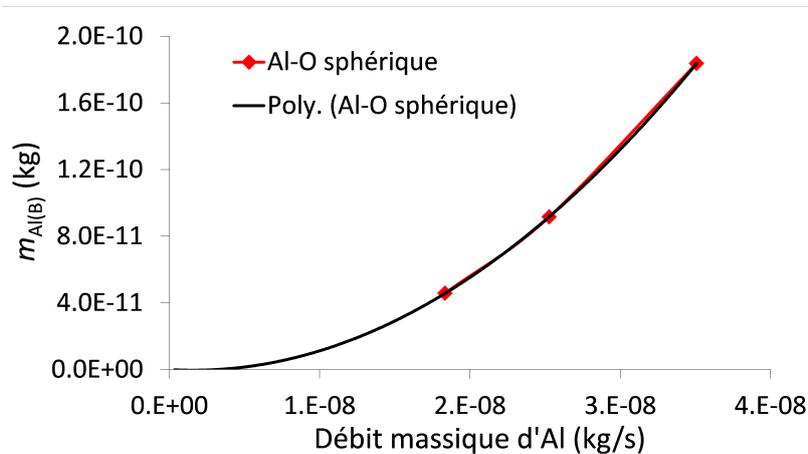


FIGURE 3.28 – Résultats des simulations bidimensionnelles axisymétriques de la combustion de l'agglomérat pour la masse d'Al(B) en fonction du débit d'Al(B) (points) avec une courbe de tendance polynômiale.

Sur la Figure 3.29 est représentée l'évolution temporelle de la masse d'Al(B) pour l'agglomérat et la particule primaire. Pour les deux classes de goutte, la diminution de la masse est plus rapide avec l'évaporation seule (sans calotte) qu'avec la cinétique de surface Al-O et la calotte placée en arrière qu'avec la calotte placée en arrière. Les résultats obtenus avec les modèles de calotte sphérique et de Kuentzmann sont identiques pour les deux classes de goutte. Il est à noter que pour la particule primaire, le dernier point de calcul n'est pas représenté car il correspond à la limite de validité du modèle de calotte de Kuentzmann (voir section 1.1.3.2). La position de

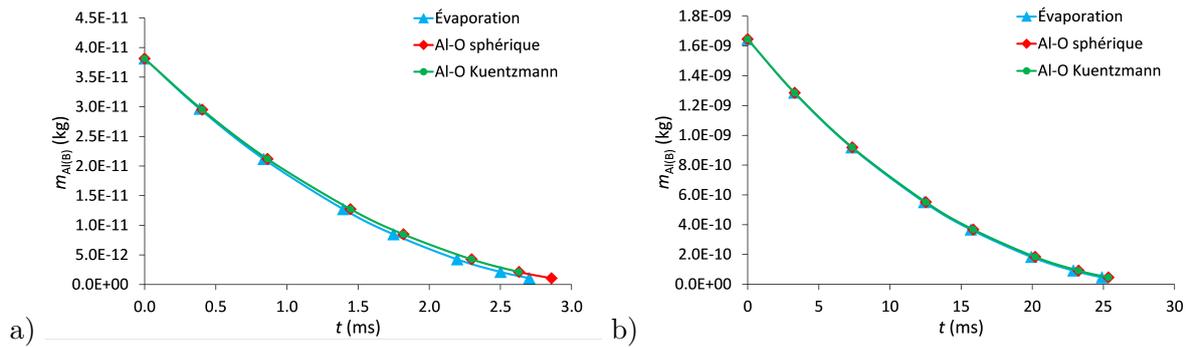


FIGURE 3.29 – Évolution temporelle de la masse d'Al pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann

la calotte n'a pas d'influence notable sur l'état de la goutte, c'est pourquoi les résultats obtenus avec la calotte en amont ne sont pas représentés.

L'évolution temporelle de la température de surface moyenne pour les deux classes de goutte est tracée sur la Figure 3.30. Pour les deux classes de goutte, la température de surface est plus élevée lorsque le mécanisme Al-O est utilisé car à part la réaction d'évaporation d'Al, les réactions de ce mécanisme sont globalement exothermiques. Ni le modèle ni la position de la calotte n'ont d'impact significatif sur la température de surface. Avec l'agglomérat, la température de surface est initialement plus élevée que pour la particule primaire mais augmente moins fortement lors de la combustion.

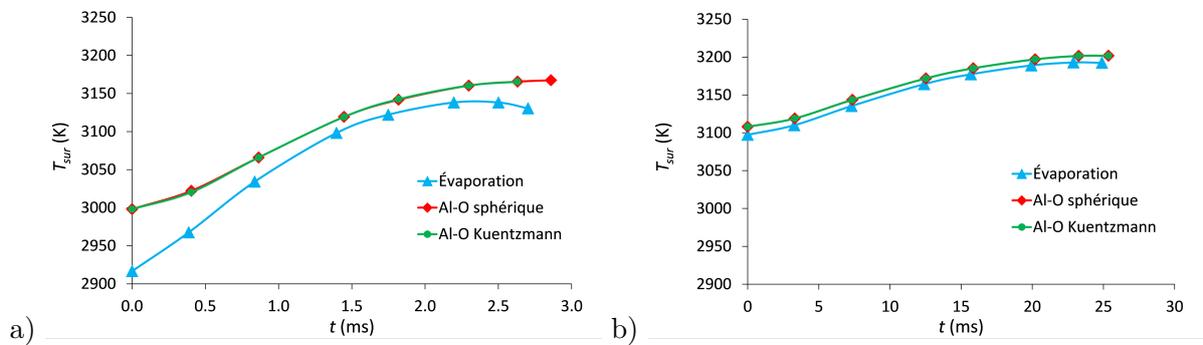


FIGURE 3.30 – Évolution temporelle de la température de surface pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.

Sur la Figure 3.31 est représentée l'évolution temporelle de la masse du résidu pour les deux classes de goutte. Nous pouvons constater que la masse du résidu augmente plus rapidement au début de la combustion, notamment pour la particule primaire. Le diamètre de résidu est défini à partir de son volume :

$$D_{res} = \left(\frac{6m_{res}}{\rho_{cal}\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.3.15)$$

et représenté sur la Figure 3.32. Ainsi, nous obtenons des diamètres de résidu finaux de $7,6 \mu\text{m}$ pour la particule primaire et $16,6 \mu\text{m}$ pour l'agglomérat avec le mécanisme surfacique Al-O. Dans

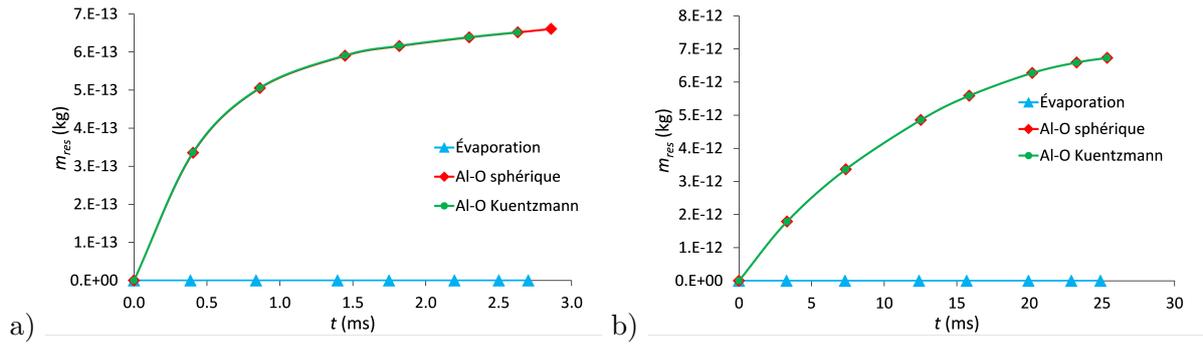


FIGURE 3.31 – Évolution temporelle de la masse du résidu pour la particule primaire (a) et l’agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.

la section 2.3.2.2 nous avons trouvé à l’aide de l’approche unidimensionnelle instationnaire des diamètres de résidus finaux de $13,0 \mu\text{m}$ pour la particule primaire et $27,8 \mu\text{m}$ pour l’agglomérat, donc bien plus élevés ce qui est dû à la formation de la calotte pendant la période de chauffage de la goutte. Nous avons réalisé des calculs unidimensionnels instationnaires en prenant comme état initial la combustion établie en approche quasi-stationnaire pour le même diamètre qu’en approche bidimensionnel axisymétrique. Nous trouvons alors des diamètres de résidu finaux de $8,9 \mu\text{m}$ pour la particule primaire et $15,8 \mu\text{m}$ pour l’agglomérat, proches des résultats obtenus pour l’approche bidimensionnelle axisymétrique.

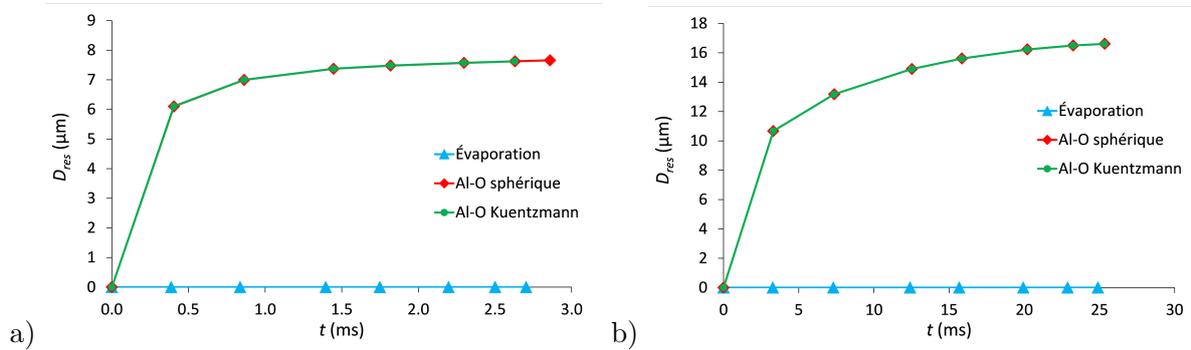


FIGURE 3.32 – Évolution temporelle du diamètre de résidu pour la particule primaire (a) et l’agglomérat (b) sans calotte (évaporation) et avec une calotte en arrière selon les modèles sphérique et de Kuentzmann.

3.3.5 Caractérisation du temps de combustion

Suite à la première série des calculs bidimensionnels axisymétriques, le temps de combustion τ_b^i peut être évalué à partir de chaque instant simulé t^i :

$$\tau_b^i = t_{fin} - t^i, \quad (3.3.16)$$

où t_{fin} est l’instant final déterminé selon la technique décrite dans la section 3.3.4. Or, l’approche unidimensionnelle diphasique a été utilisée pour définir les vitesses de convection (voir la section 3.3.2) en imposant la loi de combustion LDC_{1D} paramétrée à partir du premier point de calcul

bidimensionnel axisymétrique ($Y_{AX}^1 = 0,18$). Il est donc nécessaire d'assurer une cohérence entre les instants temporels correspondant aux mêmes fractions Y_{AX}^i avec les deux approches. Les temps de combustion obtenus avec les approches bidimensionnelles axisymétriques et unidimensionnelle diphasique pour les deux classes de goutte sont tracées en fonction de Y_{AX} sur la Figure 3.33. Nous pouvons constater que dans les deux cas, les temps de combustion pour l'approche unidimensionnelle diphasique sont sous-estimés pour l'ensemble des points de calculs. Il est à noter que les temps de combustion obtenus avec les deux modèles de calotte sont identiques pour l'agglomérat, mais pas pour la particule primaire car le dernier point de calcul n'a pu être effectuée avec le modèle de Kuentzmann. Par conséquent, il est nécessaire de reboucler entre les deux approches.

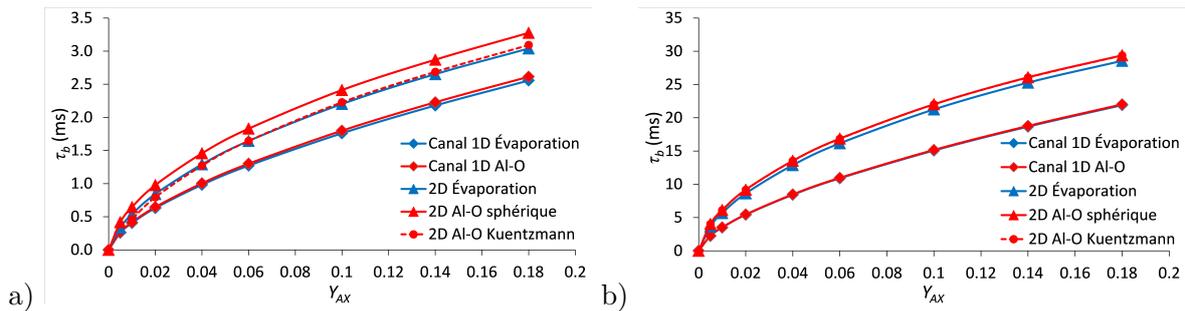


FIGURE 3.33 – Temps de combustion en fonction de la fraction massique d'Al non brûlé Y_{AX} pour l'agglomérat (a) et la particule primaire (b) évalués avec les différentes approches.

Nous déduisons alors la loi de combustion LDC_{2D} à partir des résultats bidimensionnels axisymétrique. Le rebouclage n'est effectué que dans les cas utilisant le mécanisme surfacique Al-O avec calotte sphérique en arrière de la goutte. Le temps de combustion en fonction du diamètre équivalent D_{alu} est représenté sur la figure 3.34 ainsi que les courbes correspondant à LDC_{2D} pour chaque classe de goutte. L'exposant n devient plus faible que celui imposé lors de la première étude par rapport à la loi LDC_{1D} : $n = 1,625$ pour la particule primaire et $n = 1,6$ pour l'agglomérat.

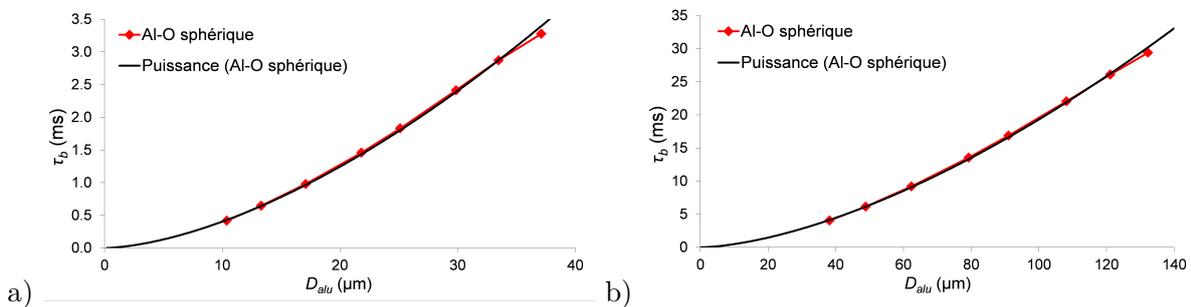


FIGURE 3.34 – Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface D_{alu} pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b) : points représentant les résultats bidimensionnels axisymétriques et courbes pour LDC_{2D} .

La modification de la loi de combustion dans l'approche unidimensionnelle diphasique impacte la vitesse de convection d'après la comparaison présentée sur la Figure 3.35. Nous constatons un décalage progressif de la vitesse de convection lors de la combustion de la goutte. Avec

LDC_{2D}, lorsque $Y_{AX} < 0,06$, les vitesses de convection pour la goutte et l'agglomérat sont quasiment confondues.

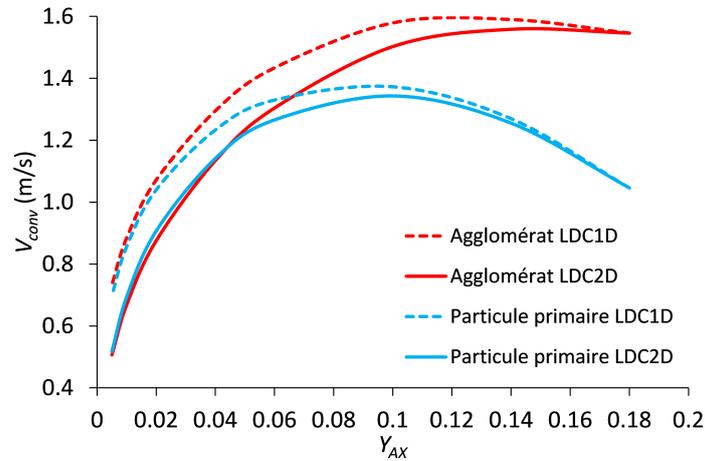


FIGURE 3.35 – Vitesses de convection obtenues en imposant la loi de combustion initiale et celles obtenues après rebouclage pour les deux classes de goutte

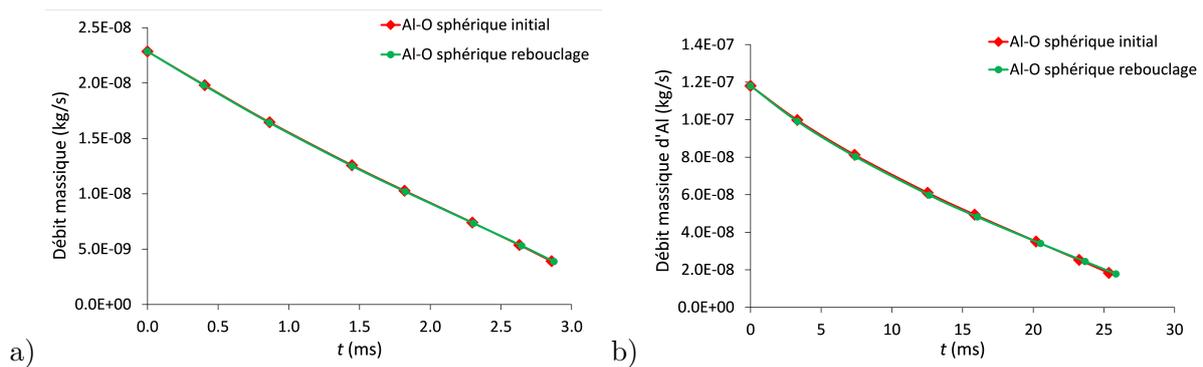


FIGURE 3.36 – Évolution temporelle du débit massique d'Al(B) obtenue avec la loi de combustion initiale et après rebouclage pour la particule primaire (a) et l'agglomérat (b)

Une deuxième série de simulations bidimensionnelles axisymétriques a été effectuée en imposant la vitesse de convection corrigée. En comparant les résultats des deux séries, on constate qu'ils sont très proches pour les caractéristiques de la goutte et pour les temps de combustion, comme l'illustrent à titre d'exemple les Figures 3.36 et 3.37.

Les lois de combustion LDC_{2D} établies après rebouclage sont tracées sur la Figure 3.38 en comparaison à la loi de Beckstead et al. [Beckstead, 2004]. Ces lois tiennent compte de manière implicite de la variation des conditions ambiantes vues par la goutte au cours de sa combustion. Il est également possible de déduire une loi de combustion globale à partir du temps de combustion total pour la particule primaire et l'agglomérat, pour laquelle nous obtenons un exposant n proche de 1,7. En général, les lois de combustion sont cohérentes avec la corrélation de Beckstead et al. [Beckstead, 2004], et montrent un exposant n inférieur à 2, ce qui marque une différence d'un régime de diffusion typique pour le cas des hydrocarbures. Les coefficients k et n des lois de combustion de type $\tau_b = kD_{alu}^n$ avec τ_b le temps de combustion en ms et D_{alu} le

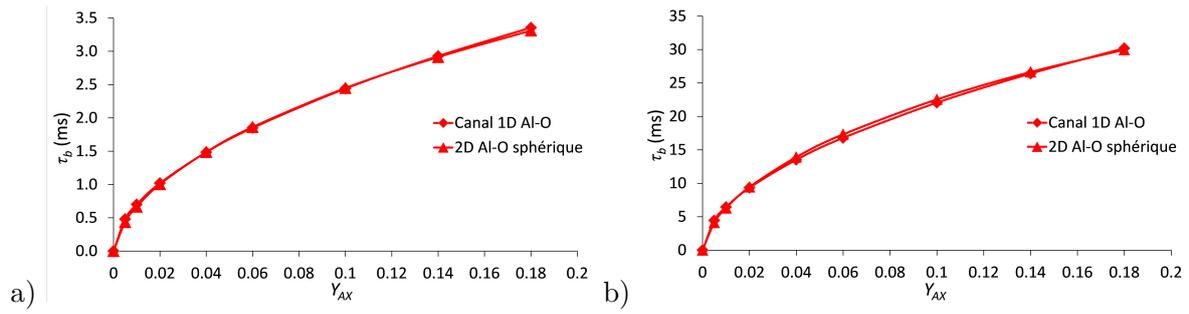


FIGURE 3.37 – Temps de combustion en fonction de la fraction massique d’aluminium non brûlé évalué à partir des résultats des simulations LDC_{1D} et LDC_{2D} après rebouclage pour la particule primaire (a) et l’agglomérat (b)

diamètre équivalent surface débitante en μm sont résumés dans le tableau 3.5.

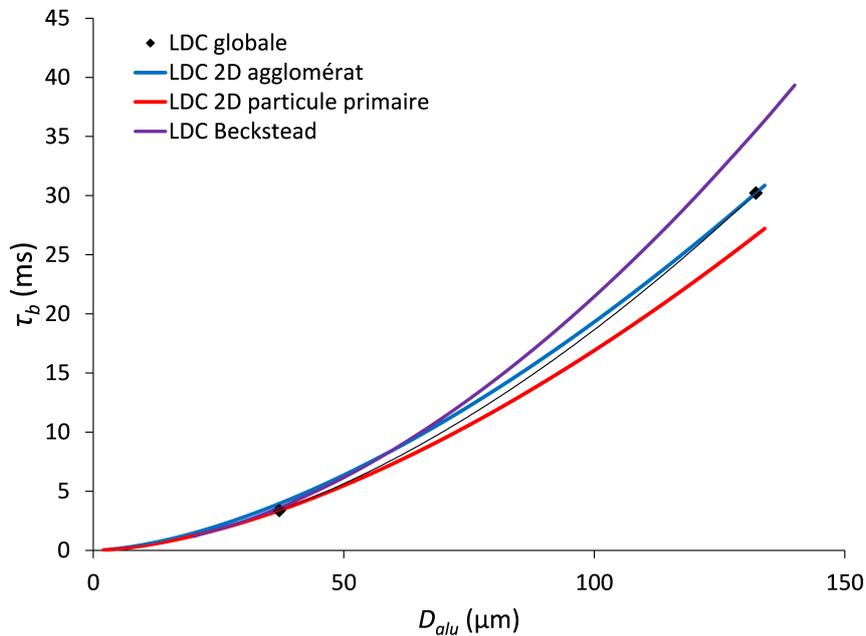


FIGURE 3.38 – Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante à 5 MPa : lois de combustion LDC_{2D} pour la particule primaire et l’agglomérat, loi de combustion globale et corrélation de Beckstead et al.

TABLE 3.5 – Coefficients k et n des lois de combustion lorsque $P = 5$ MPa.

Loi de combustion	k	n
LDC _{2D} goutte	0,0095	1,625
LDC _{2D} agglomérat	0,0122	1,6
LDC _{2D} globale	0,0063	1,73
Beckstead	0,0054	1,8

3.3.6 Influence de la pression

La démarche présentée précédemment est appliquée pour un point de fonctionnement moteur différent. Nous supposons à présent que la pression dans la chambre de combustion est égale à 9 MPa. En appliquant la loi pour la vitesse de régression du propergol (3.2.1), nous obtenons une vitesse de régression moyenne de 8,9 mm/s. Le calcul d'équilibre fournit une masse volumique des gaz de propergol de 10,92 kg/m³. La vitesse d'injection des gaz de propergol dans la chambre de combustion est alors de 1,18 m/s. Contrairement au cas à 5 MPa, l'établissement de la flamme se produit pour la particule primaire lorsqu'elle est située à un diamètre de goutte de la surface du propergol. Pour les deux classes de goutte, cette distance relative à la surface du propergol est donc utilisée pour le calcul bidimensionnel axisymétrique initial. Nous avons observé qu'à 5 MPa, le modèle de calotte et sa position n'avait pas d'influence sur la combustion de la goutte. Nous réalisons donc une série de calculs bidimensionnels axisymétriques pour les deux classes de goutte en utilisant le mécanisme surfacique Al-O (tableau 2.1) et en plaçant la calotte en position arrière. Les lois de combustion établies suite à ces simulations sont tracées sur la Figure 3.39 en comparaison à la loi de Beckstead et al. [Beckstead, 2004]. La loi de combustion globale est également déduite.

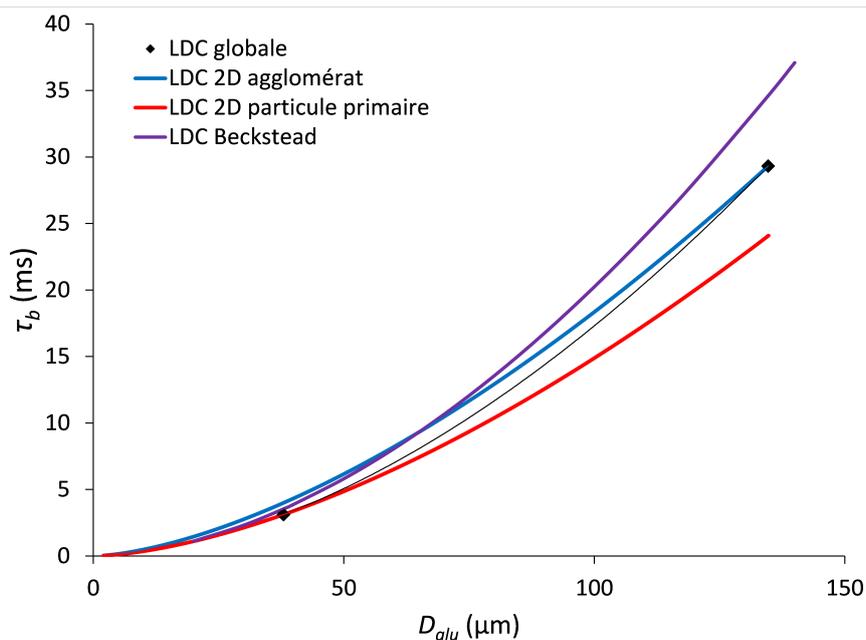


FIGURE 3.39 – Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante à 5 MPa : lois de combustion LDC_{2D} pour l'agglomérat et la particule primaire, loi de combustion globale et corrélation de Beckstead et al.

Généralement, nous obtenons des exposants n proches pour les lois de combustion établies à 5 et 9 MPa, comme l'illustre le tableau 3.6. Avec l'augmentation de pression, les temps de combustion sont plus faibles, ce qui est illustré sur la Figure 3.40. Cette différence sur les temps de combustion est principalement due à l'écart sur le coefficient k de la loi de combustion globale $\tau_b = kD_{alu}^n$.

Par analogie avec l'étude de Beckstead et al., nous construisons une loi de combustion globale tenant compte de la pression :

$$\tau_b = k \frac{D_{alu}^n}{P^{n_P}}. \quad (3.3.17)$$

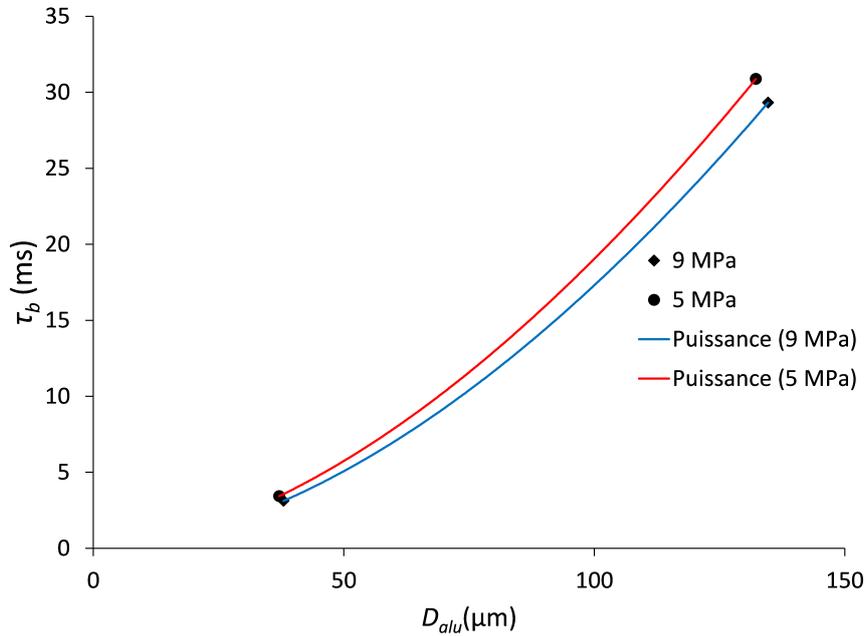


FIGURE 3.40 – Temps de combustion en fonction du diamètre équivalent surface débitante : lois de combustion LDC_{2D} à 5 et 9 MPa.

TABLE 3.6 – Coefficients k et n des lois de combustion lorsque $P = 9$ MPa

Loi de combustion	k	n
LDC _{2D} goutte	0,0088	1,61
LDC _{2D} agglomérat	0,0131	1,57
LDC _{2D} globale	0,005	1,77
Beckstead	0,0051	1,8

Les valeurs des exposants n obtenus avec les lois de combustion globales correspondant aux deux points de fonctionnements sont proches, donc nous retenons une valeur moyenne $n = 1,75$. À partir des temps de combustion présentés pour l'agglomérat dans les tableaux 3.5 et 3.6, nous obtenons $n_P = 0,151$ ce qui est proche de la valeur $n_P = 0,1$ donné par la corrélation de Beckstead et al. et montre que la variation de la pression a une influence faible devant la variation de diamètre de la goutte. Le coefficient k vaut alors $7,4 \times 10^{-3}$.

3.3.7 Étude de l’allumage

Pour l’étude présentée dans la section 3.3, nous avons supposé que l’allumage de la goutte s’effectuait près de la surface du propergol et que la flamme était rapidement établie autour d’elle, ce qui a été observé expérimentalement à l’ONERA (voir Figure 3.5). L’objectif de cette section est d’étudier le chauffage d’une goutte d’aluminium à partir de son détachement de la surface du propergol jusqu’à l’établissement de la flamme.

3.3.7.1 Simulation de l’état initial

Nous faisons l’hypothèse qu’à l’instant initial, lorsque la goutte est au niveau de la surface du propergol, sa température est égale à celle des gaz de combustion. Contrairement à l’étude présentée dans la section 3.3, la goutte est supposée adiabatique. Elle est entièrement composée d’aluminium, la calotte d’alumine n’étant pas encore formée et l’alumine issue de l’oxydation en surface avant combustion étant négligeable. La masse initiale de la goutte étant fixée, le diamètre initial peut être directement calculé. Le maillage est construit de manière analogue à ce qui est présenté dans la section 3.2.2.1. De même, la composition de l’écoulement amont est identique à celle présentée dans la section 3.2.2.1. Nous faisons l’hypothèse que la vitesse initiale de la particule est nulle. La vitesse de convection est donc égale à la vitesse d’injection des gaz de propergol, soit 1,72 m/s.

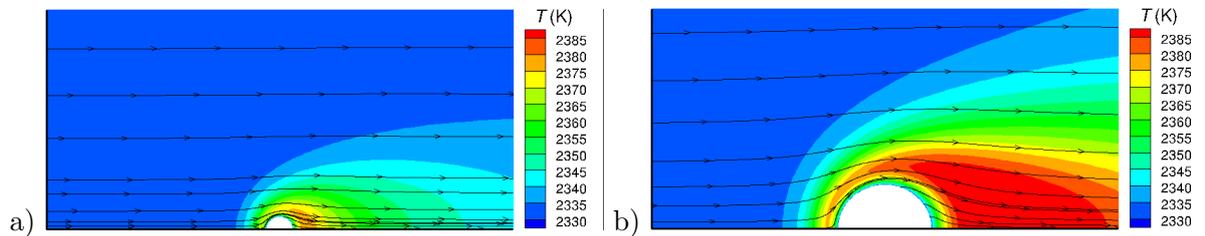


FIGURE 3.41 – Champs de température et lignes de courant pour la particule primaire (a) et pour l’agglomérat (b) dans l’état initial.

Les champs de température et les lignes de courant pour les deux classes de goutte sont présentés sur la Figure 3.41. La différence de température en aval et en amont est relativement faible, de l’ordre de 50 K pour la particule primaire et de 60 K pour l’agglomérat. L’observation des lignes de courant montre que le débit dû à l’évaporation de la goutte est encore faible à la température initiale, cependant la diffusion de la vapeur d’Al permet la formation d’une zone de réaction assez large. Les fractions de site des espèces surfaciques majoritaires en fonction de l’angle polaire θ sont présentées sur la Figure 3.42. La surface de la goutte est principalement recouverte par $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ ce qui réduit l’évaporation. Les fractions de site majoritaires $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{S})$ et $\text{Al}(\text{S})$ montrent une dépendance de l’angle polaire. La fraction de site d’ $\text{Al}(\text{S})$ sur la face arrière ($\theta = 0^\circ$) est plus importante de 8% que sur la face avant ($\theta = 180^\circ$) pour les deux classes de gouttes alors que la température de surface est uniforme, ce qui est due à la variation de l’environnement gazeux autour de la surface causée par la convection.

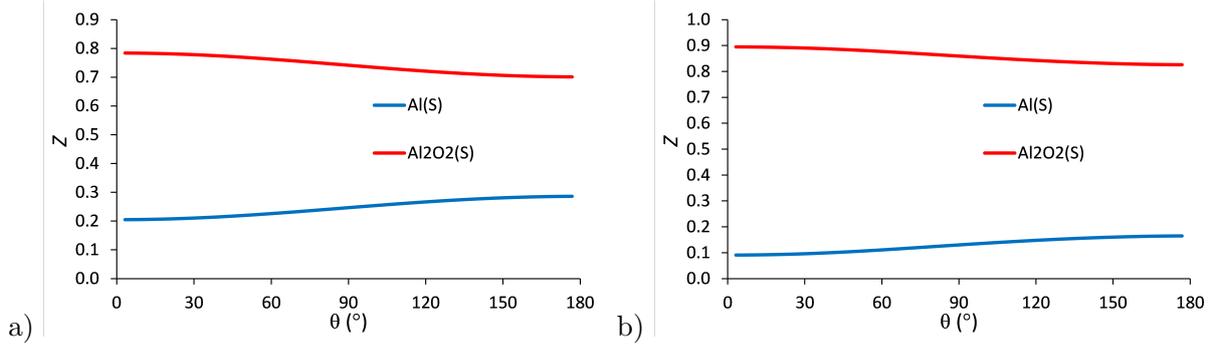


FIGURE 3.42 – Fractions de site surfacique d'Al(S) et d'Al₂O₂(S) en fonction de l'angle polaire pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) dans l'état initial.

3.3.7.2 Prédiction des paramètres de la goutte durant la phase de chauffage

Une fois que les résultats bidimensionnels axisymétriques sont obtenus pour le point de calcul i , on obtient les données surfaciques suivantes : le débit massique d'Al(B) $\dot{m}_{Al(B)}^i$, le débit massique des constituants de la calotte en phase bulk \dot{m}_{cap}^i , la température moyenne de la particule T_p^i et les flux thermiques à la surface de la goutte.

Pour le point de calcul $i+1$, l'intervalle temporel Δt^i est imposé. Les masses $m_{Al(B)}^{i+1}$ et m_{cap}^{i+1} à l'instant $i+1$ sont calculées à partir de la conservation de la masse des espèces avec la méthode d'Euler explicite :

$$m_{Al(B)}^{i+1} = m_{Al(B)}^i - \Delta t^i \dot{m}_{Al(B)}^i, \quad (3.3.18)$$

$$m_{cap}^{i+1} = m_{cap}^i + \Delta t^i \dot{m}_{cap}^i. \quad (3.3.19)$$

La masse totale de la goutte m_p^{i+1} et les fractions massiques $Y_{Al(B)}^{i+1}$ et Y_{cap}^{i+1} sont déduites des équations (3.3.18) et (3.3.19). Pour résoudre l'équation de conservation de l'énergie, la méthode de Newton-Raphson est utilisée. La température de la goutte à l'instant $i+1$ est initialisée à celle à l'instant i : $T_p^{i+1} = T_p^i$ ce qui permet d'évaluer les propriétés thermo-physiques de la goutte pour le nouvel état. Le rayon de la goutte R_p^{i+1} , la surface totale de la particule A_p^{i+1} et la surface évaporante A_{Al}^{i+1} sont également calculés conformément au modèle de calotte utilisé. Pour le modèle de calotte sphérique décrit dans la section 1.1.3.1.1, le rayon de la particule est donné par :

$$R_p = \left(\frac{3}{4\pi} \left(\frac{m_{Al(B)}}{\rho_{Al(B)}} + \frac{m_{cap}}{\rho_{cap}} \right) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.3.20)$$

L'enthalpie de la goutte H_p^{i+1} est évaluée de deux manières. Elle est premièrement calculée à partir de l'équation de conservation de l'énergie avec la méthode d'Euler explicite :

$$H_{p,1}^{i+1} = H_p^i - \Delta t^i \left[\frac{A_p^i + A_p^{i+1}}{2A_p^i} (Q_{cond}^i + Q_{dif}^i) + \frac{A_{alu}^i + A_{alu}^{i+1}}{2A_{alu}^i} Q_{reac}^i \right], \quad (3.3.21)$$

où H_p^i est l'enthalpie de la goutte, Q_{cond} et Q_{dif} sont les taux thermiques par conduction et thermodiffusion intégrés sur la surface totale de la particule A_p^i et Q_{reac}^i est le taux thermique

dû aux réactions de surface intégré sur la surface évaporante A_{alu}^i . L'enthalpie de la particule est également déterminée à partir des enthalpies des constituants :

$$H_{p,2}^{i+1} = m_{Al(B)}^{i+1} h_{Al(B)}^{i+1} + m_{cap}^{i+1} h_{cap}^{i+1}, \quad (3.3.22)$$

où $h_{Al(B)}^{i+1}$ et h_{cap}^{i+1} sont respectivement les enthalpies massiques d'Al(B) et des éléments de la calotte à T_p^{i+1} . Si la différence des enthalpies $H_{p,1}^{i+1}$ et $H_{p,2}^{i+1}$ est importante, on corrige la valeur de T_p^{i+1} et on effectue des cycles itératifs jusqu'à la convergence.

3.3.7.3 Calculs bidimensionnels axisymétriques en série

Les simulations bidimensionnelles axisymétriques en série pour la phase de chauffage suivent la même logique que ceux décrits plus haut pour la combustion établie. On note ici les particularités de cette série de calculs. Le modèle de calotte sphérique est utilisé.

La masse d'Al(B) étant trouvée à partir de l'équation (3.3.18), la fraction d'aluminium non brûlé Y_{AX} est calculée par rapport à la masse de la goutte initiale, ce qui permet de déterminer la composition et la température de l'oxydant à l'équilibre chimique (voir section 2.3.2). La vitesse de convection est directement calculée grâce à l'approche unidimensionnelle présentée dans la section 3.2.2.2. Le procédé itératif est interrompu une fois que la température de la goutte est proche de celle obtenue en régime de combustion établie, soit $T_p > 3000$ K (voir section 3.3.4).

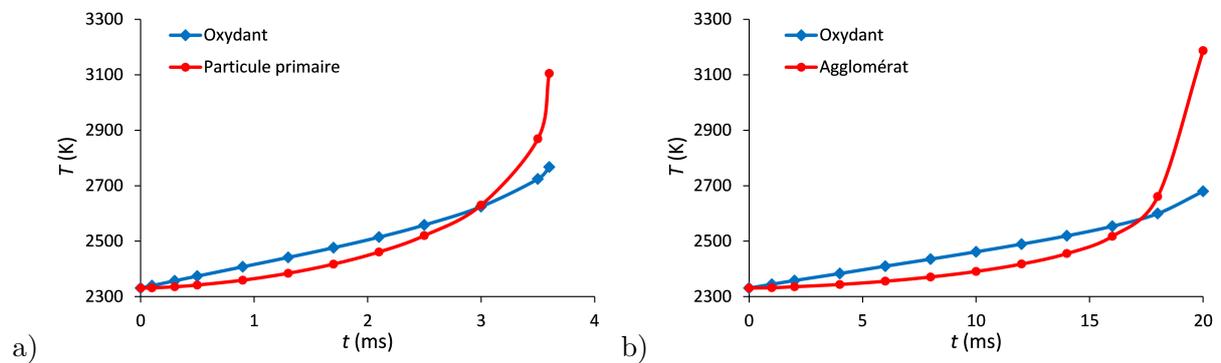


FIGURE 3.43 – Température de la goutte et de l'oxydant en fonction du temps pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

L'évolution temporelle de la température de la goutte et de l'oxydant pour les deux classes de particule est présentée sur la Figure 3.43. Initialement, la température de la goutte est identique à celle des gaz de combustion du propergol $T = 2331$ K. L'augmentation de température est plus importante pour l'oxydant que pour la goutte pendant la majeure partie du chauffage car la goutte est refroidie par l'évaporation d'Al. L'augmentation de la température de la goutte s'accélère aux derniers instants de la phase de chauffage. Cette augmentation rapide est accompagnée d'une variation soudaine des fractions de site surfacique, comme cela est présentée sur la Figure 3.44. La fraction de site surfacique Al(S) diminue pendant 3 ms pour la particule primaire et pendant 16 ms pour l'agglomérat tandis que les fractions de site d'Al₂O(S) et d'Al₂O₂(S) augmentent. Ensuite, la fraction massique d'Al₂O₂(S) chute et la fraction massique d'Al₂O(S) augmente brutalement. Cette modification brutale des fractions de site surfacique est

accompagnée par l'augmentation importante de la température de goutte, et par une croissance de la fraction de site surfacique d'Al(S).

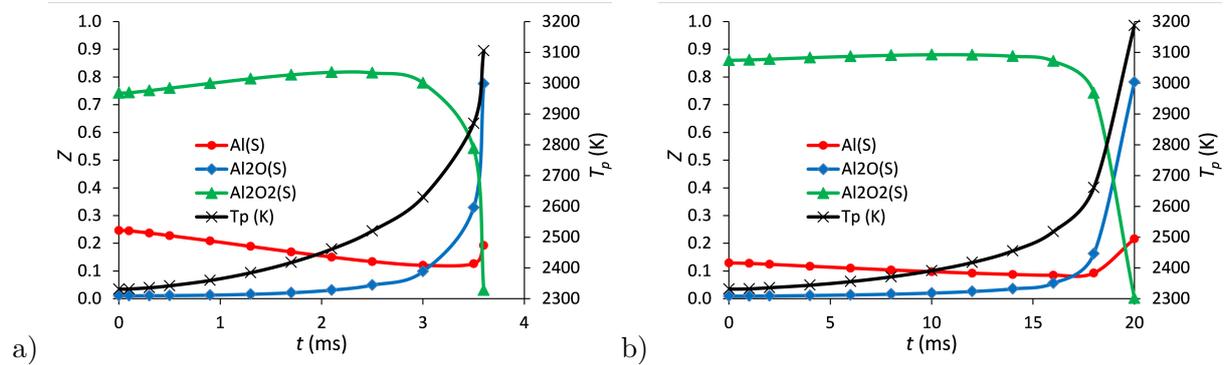


FIGURE 3.44 – Évolution temporelle des fractions de site surfaciques majoritaires et de la température de la goutte pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b).

Les valeurs absolues des flux thermiques dues aux différents facteurs pour les deux classes de goutte sont tracées sur la Figure 3.45. Le flux par thermodiffusion est négligeable devant les autres flux thermiques. Le flux par conduction thermique, compensé par le flux thermique dû à la production de toutes les espèces lors des premiers instants du chauffage, devient ensuite plus élevé que ce dernier. Cette augmentation rapide du flux par conduction thermique, grâce au développement de la flamme, se traduit par l'augmentation de la température de la goutte et, comme conséquence, par l'intensification de l'évaporation d'Al alimentant la flamme.

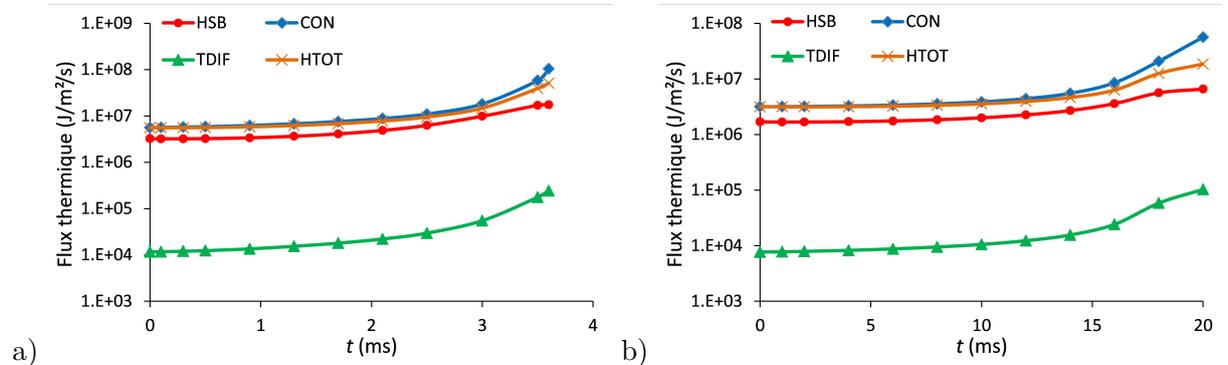


FIGURE 3.45 – Évolution temporelle de la valeur absolue des flux thermiques surfaciques dues à la production espèces surfaciques et en phase bulk (HSB), à la conduction thermique (CON), à la thermodiffusion (TDIF) et à la production de toutes les espèces (HTOT) pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

L'évolution temporelle de la masse de la fraction massique d'Al(B) non brûlé Y_{AX} pour les deux classes étudiées est présentée sur la Figure 3.46. Cette figure montre que plus de 25% de la masse d'Al(B) initiale est consommée pendant la phase de chauffage pour obtenir une combustion établie.

Malgré la consommation importante de la masse de la goutte, son rayon ne varie que très peu, de l'ordre de 4%, à cause de la dilatation thermique, ce qui est montré sur la Figure 3.47. La température de la goutte augmentant lentement pendant les premiers instants du chauffage, la

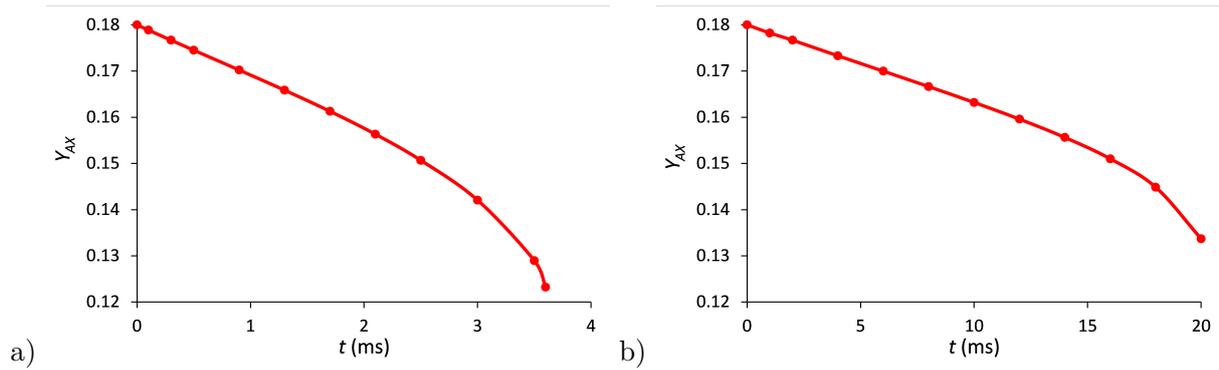


FIGURE 3.46 – Évolution temporelle de la fraction massique d'Al non brûlé Y_{AX} pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

dilatation thermique ne compense que partiellement la diminution du rayon due à l'évaporation. La dilatation thermique devient prépondérante devant la perte de volume par évaporation lors du chauffage rapide à la fin.

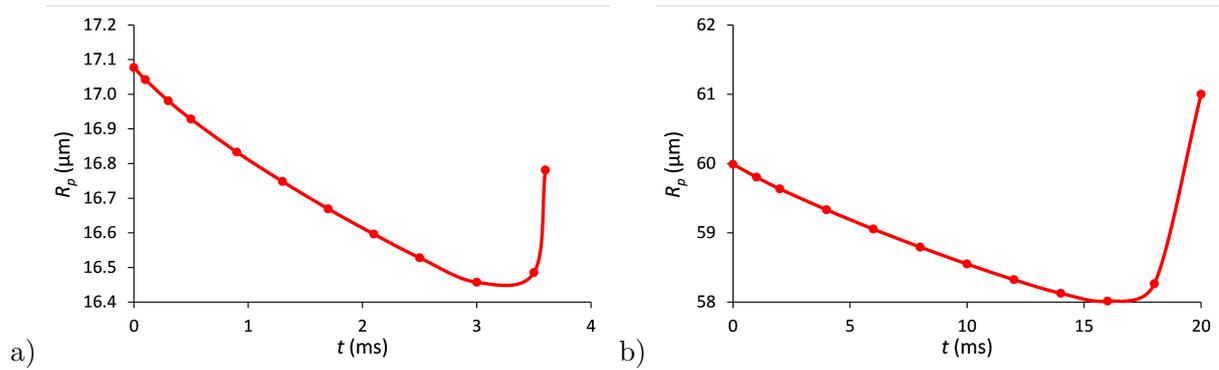


FIGURE 3.47 – Évolution temporelle du rayon de goutte pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

L'évolution temporelle de la valeur absolue des flux massiques d'Al(B) et d'Al₂O₃(B) à la surface de la particule primaire et de l'agglomérat est présentée sur la Figure 3.48. Le flux de masse d'Al(B) reste quasi-constant pendant les premiers instants de la combustion car les fractions de site et la température de goutte ne varient que très peu. Au delà de 3 ms pour la particule primaire et 16 ms pour l'agglomérat, le flux de masse d'Al(B) augmente fortement car l'évaporation est favorisée suite à l'augmentation de la température de surface et à la modification des fractions de site surfacique. L'augmentation de température est également à l'origine de la croissance du flux massique d'Al₂O₃(B) tant que la fraction d'Al₂O₂(S) reste largement majoritaire. Lorsque $t > 3$ ms pour la particule primaire et $t > 18$ ms pour l'agglomérat, le flux massique d'Al₂O₃(B) chute suite à la modification des fractions de site surfaciques.

L'évolution temporelle du diamètre de résidu obtenu avec les approches bidimensionnelle axisymétrique et unidimensionnelle détaillée pour les deux classes de goutte est présentée sur la Figure 3.49. Ce diamètre est calculé à partir du volume de la calotte en l'assimilant à une sphère. Les résultats sont proches lorsque $t < 3,6$ ms pour la particule primaire et $t < 11$ ms pour l'agglomérat.

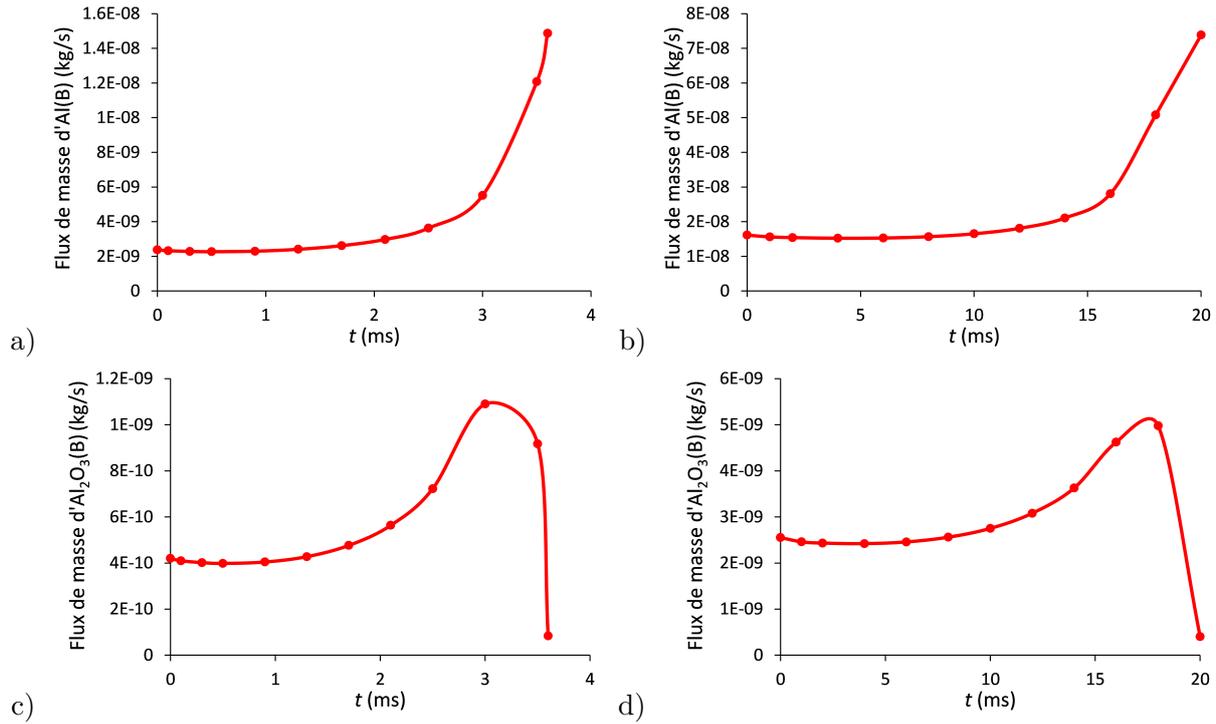


FIGURE 3.48 – Évolution temporelle des flux massiques d'Al(B) et d'Al₂O₃(B) pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

Pour la particule primaire, on obtient un diamètre de résidu $D_{res} \approx 11 \mu\text{m}$ à la fin de la phase de chauffage avec l'approche bidimensionnelle axisymétrique et $D_{res} \approx 13 \mu\text{m}$ avec l'approche unidimensionnelle détaillée. L'écart entre les deux résultats est faible car les temps de chauffage sont comparables avec les deux approches : $t = 3,6 \text{ ms}$ pour l'approche bidimensionnelle axisymétrique et $t = 5 \text{ ms}$ pour l'approche unidimensionnelle détaillée. Pour l'agglomérat, on obtient $D_{res} \approx 35 \mu\text{m}$ à 17 ms avec l'approche bidimensionnelle axisymétrique et $D_{res} \approx 26 \mu\text{m}$ avec l'approche unidimensionnelle détaillée car, dans ce dernier cas, le temps de chauffage est plus court et le changement brusque des fractions de site surfacique se produit beaucoup plus tôt, ce qui limite la formation du résidu de combustion (voir section 2.3.2.2).

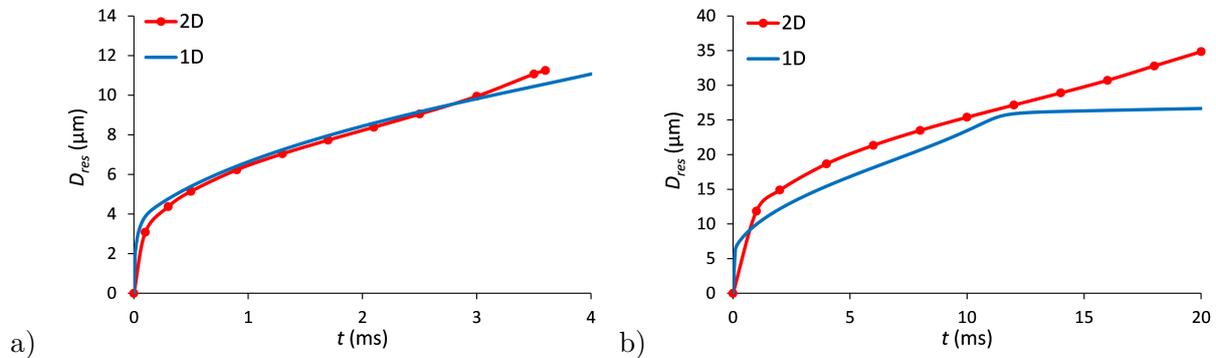


FIGURE 3.49 – Évolution temporelle du diamètre de résidu pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

La position adimensionnée de la goutte par rapport à la surface du propergol est présentée pour les deux classes de goutte sur la Figure 3.50. Pour les deux classes, la goutte parcourt une très longue distance dans les gaz de combustion avant d'être allumée, ce qui est en contradiction avec les observations faites à l'ONERA (voir la Figure 3.5). Avec la modélisation, les conditions de l'oxydant autour d'une goutte sont moyennées, alors qu'il s'agit des gaz d'une combustion hétérogène. En effet, en fonction de la position de la goutte par rapport à la surface du propergol, les conditions peuvent varier. Si la goutte est située au dessus d'un grain de PA par exemple, une quantité plus importante d'espèces oxydantes sera disponible pour sa combustion, ce qui peut accélérer le chauffage. Une étude complémentaire sur l'influence de la composition et de la température de gaz de combustion sur l'allumage d'une goutte isolée en fonction des hétérogénéités du propergol est nécessaire pour vérifier cette hypothèse.

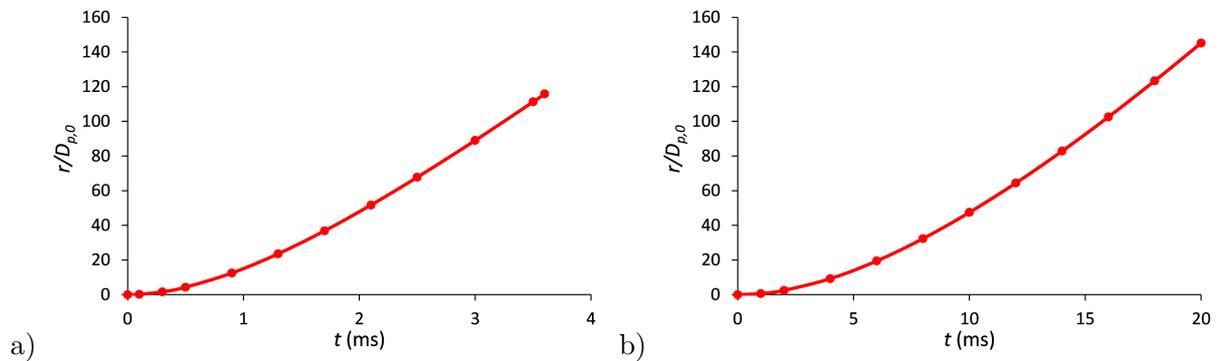


FIGURE 3.50 – Distance adimensionnée entre la goutte et la surface du propergol pour la particule primaire (a) et pour l'agglomérat (b) pendant la phase de chauffage.

Conclusion

L'objet de cette thèse a été d'étudier la combustion de gouttes d'aluminium dans les conditions d'un moteur-fusée à propergol solide grâce à la simulation numérique. Pour réaliser cet objectif, un modèle unidimensionnel de combustion instationnaire d'une goutte isolée d'aluminium a été développé. L'approche présentée tient compte non seulement de modèles de transport détaillés avec les effets Soret et Dufour, mais également de la cinétique hétérogène de surface pour une géométrie de la goutte simplifiée. La formation d'une calotte en utilisant un modèle géométrique réduit est également prise en compte à partir du mécanisme réactionnel en surface. Le modèle de calotte sphérique a été retenu suite à une étude de différentes configurations présentes dans la littérature. La température de la goutte est supposée homogène et il est possible de prendre en compte l'ébullition.

Ce modèle a été implémenté numériquement en utilisant la méthode de volumes finis pour la phase gazeuse. Les équations de transport sont discrétisées en utilisant la méthode d'Euler implicite ou de Crank-Nicolson. Le calcul du pas de temps est basé sur le nombre de Courant et limité au cours de l'avancement temporel pour assurer un traitement correct du transport convectif. Les flux de transport moléculaire sont calculés aux interfaces des cellules en utilisant un schéma centré d'ordre 2, alors que les flux de transport convectifs sont décentrés en amont en fonction du nombre de Péclet local. Le calcul de l'état de surface de la goutte est réalisé par la méthode de Newton-Raphson en discrétisant l'équation décrivant l'évolution des espèces en surfaces par la méthode des trapèzes ou par les méthodes ASIRK décrites dans [Zhong, 1996]. Le système d'équations de conservation liées à la goutte est discrétisé à l'ordre 2 et résolu par la méthode de Newton-Raphson. Enfin, une approche quasi-stationnaire, dérivée de l'approche instationnaire a été développée pour simuler le régime permanent d'une goutte en combustion.

Pour valider notre modèle, des simulations ont été réalisées dans des ambiances de plus en plus complexes, contenant les espèces constituant les gaz de propergol. Les simulations ont été réalisées en utilisant les mécanismes réactionnels de Catoire et al. pour la phase gazeuse [Catoire et al., 2003] et de Glorian et al. pour la surface [Glorian, 2014]. L'approche unidimensionnelle détaillée est d'abord validée en ambiance O_2/Ar en comparaison aux résultats bidimensionnels axisymétriques et aux données expérimentales de Bucher et al. [Bucher et al., 1998], de [Wilson and Williams, 1971] et de [Braconnier et al., 2018]. Cette même ambiance est choisie pour étudier les effets de différents éléments du modèles de combustion. L'étude en ambiance H_2O a ensuite été conduite et montre l'existence de deux régimes de combustion en fonction du diamètre de goutte. Ces deux régimes peuvent coexister avec un modèle de transport sim-

plifié c'est pourquoi il s'est révélé indispensable d'utiliser le modèle de transport détaillé pour éviter ce type d'effet numérique. L'étude en ambiance CO montre une réactivité de surface sans apparition de flamme, ce qui corrobore les observations expérimentales de Braconnier et al. [Braconnier et al., 2019]. En ambiance CO₂, nous avons étudié l'effet des coefficients de collage de CO et de CO₂ en comparaison avec l'expérience de Bucher et al. [Bucher et al., 1998] ce qui a permis d'ajuster ce coefficient pour CO. Nous avons pourtant observé une extinction trop rapide des gouttes d'Al par rapport aux données expérimentales de Legrand [Legrand, 2000] malgré l'amélioration du mécanisme surfacique Al-O-C. Une étude approfondie du mécanisme surfacique Al-O-C est donc encore nécessaire. Nous avons amélioré le mécanisme surfacique Al-O-N de Glorian et al. pour éviter le recouvrement total de la surface de la goutte par N(S). L'étude en ambiance O₂/N₂/Ar a montré que les temps de combustion sont plus élevés lorsque la fraction molaire de N₂ est plus importante. L'évolution temporelle du diamètre de goutte dans l'air est très bien reproduite à l'aide de notre approche. Malgré des tentatives d'amélioration, la simulation de la combustion d'une goutte d'Al en mélange O₂/HCl avec le mécanisme surfacique Al-O-Cl s'est révélée impossible à cause du recouvrement de surface par une espèce chlorée. Ce mécanisme surfacique nécessite donc également d'être étudié. En utilisant le mécanisme surfacique Al-O, une comparaison des temps de combustion obtenus en mélange O₂/Ar et O₂/HCl a permis de montrer l'aspect inhibiteur de HCl, ce qui correspond aux observations de Legrand [Legrand, 2000].

Suite à l'étude dans différents oxydants, nous avons réalisé des simulations en ambiance propol. Pour cela, en plus du mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al. [Catoire et al., 2003], nous avons ajouté les réactions de NO thermique et celles liées à HCO provenant du modèle cinétique GRI-MECH 3.0 pour un total de 100 réactions réversibles en phase gazeuse. L'étude des cinétiques de surface d'évaporation seule, Al-O, Al-O-H, Al-O-H-C a été conduite. Une première comparaison avec les données expérimentales de Chen et al. à l'aide de l'approche unidimensionnelle quasi-stationnaire montre une bonne correspondance lorsque le mécanisme surfacique Al-O est utilisé, alors que le profil de température est surestimé avec les mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C. L'approche unidimensionnelle instationnaire est ensuite utilisée pour simuler la combustion d'une goutte isolée d'Al dans les gaz de combustion représentatifs du booster Ariane 5 à $P = 5$ MPa. Nous avons trouvé des tendances similaires pour deux classes de gouttes étudiées. Nous avons montré que la combustion se déroulait en suivant trois étapes : chauffage, combustion à température stable et évolution rapide de la température de goutte en fin de combustion. Nous avons montré que les réactions de surface ont un impact important sur le temps de combustion et la formation du résidu. Le chauffage de la goutte est retardé avec le mécanisme surfacique Al-O car Al₂O₂(S) recouvre une partie importante de la surface, puis l'évolution de l'état de la goutte est semblable à celle observée lorsque seule l'évaporation de l'Al est utilisée. La température de goutte obtenue avec les deux autres mécanismes surfaciques est beaucoup plus élevée en raison des réactions d'adsorption d'espèces hydrogénées et carbonées fortement exothermiques. En conséquence, les temps de combustion obtenus avec ces deux mécanismes sont beaucoup plus faibles, et semblent être sous-estimés en comparaison avec la corrélation de Beckstead [Beckstead, 2004]. Les résidus de combustion sont beaucoup plus gros à cause des réactions produisant H(B) et Al₄C₃(B). Au final, les résultats de cette étude montrent que les

mécanismes surfaciques Al-O-H et Al-O-H-C doivent être améliorés avant d'être utilisés pour la simulation de la combustion de gouttes d'aluminium.

Afin de prendre en compte la convection et l'effet de la calotte sur l'écoulement, des simulations d'une goutte isolée d'aluminium en configuration bidimensionnelle axisymétrique en ambiance propergol de type Ariane 5 ont été réalisées pour deux classes de goutte avec le mécanisme d'évaporation seule et avec le mécanisme surfacique Al-O. Les résultats obtenus en régime permanent correspondant aux simulations unidimensionnelles sont présentés. Nous avons fait l'hypothèse que l'allumage de la goutte s'effectuait très près de la surface du propergol, bien que les temps de chauffage obtenus avec l'approche unidimensionnelle soit longs, car cela correspond aux observations expérimentales faites à l'ONERA. Un calcul d'équilibre est effectué à l'aide de COPPELIA pour déterminer la composition et la température des gaz de combustion initiales. Un calcul d'entraînement de la goutte est réalisé pour évaluer la vitesse de convection à une position proche de la surface. Nous avons montré que pour une telle position, la flamme autour de la particule primaire n'était pas établie contrairement à l'agglomérat à cause d'une vitesse de convection trop élevée. Une étude de l'influence de la vitesse de convection pour la particule primaire a donc été menée.

Une série de calculs bidimensionnels en régime permanent a ensuite été effectuée pour différentes fractions massiques d'aluminium non brûlé. Une démarche a été mise en place pour estimer la position de la goutte à partir d'une simulation de l'écoulement diphasique dans un canal unidimensionnel pour évaluer la vitesse de combustion à différents stades de la combustion selon un modèle global. Le couplage entre les calculs bidimensionnels axisymétriques et les résultats obtenus avec le canal unidimensionnel diphasique permet de vérifier que l'avancement temporel est identique avec les deux approches. Pour chaque point de calcul, la fraction massique de la calotte est estimée à partir des flux de masse obtenus au point précédent et de la loi de combustion globale utilisée pour le canal unidimensionnel. Une étude de l'influence du mécanisme surfacique, du modèle de calotte et de sa position sur la goutte est présentée. Les champs de température et l'état de la goutte présentés pour les différents stades de la combustion montrent que le modèle de calotte et sa position par rapport à la goutte (en avant ou en arrière) n'ont pas d'influence sur l'état de la goutte et sur l'avancement temporel. Ce dernier est également très peu modifié lorsque le mécanisme d'évaporation seule est utilisé, malgré l'absence de calotte. Une loi de combustion locale a été établie pour chaque classe de goutte tenant compte de l'évolution du gaz environnant, de la taille de la goutte, de la convection et de la calotte au cours du temps. L'exposant des lois de combustion est proche de 1,6. Une loi de combustion globale a également été établie à partir des temps de combustion pour les deux classes de goutte dans les conditions initiales. La même étude a été effectuée pour une pression plus élevée afin d'évaluer l'influence de ce facteur. Nous avons montré que les temps de combustion obtenus pour les deux classes de gouttes étaient plus faibles et que les valeurs de l'exposant des lois de combustion locales et globales étaient équivalentes. Au final, une loi de combustion globale tenant compte de l'effet de pression a été établie :

$$\tau_b = 7,4 \times 10^{-3} \frac{D_{alu}^{1,75}}{P^{0,151}}, \quad (3.3.23)$$

où τ_b est le temps de combustion en ms, D_{alu} le diamètre équivalent à la surface évaporante de la goutte en μm et P la pression en MPa.

L'étude du temps de chauffage est également réalisée et montré que l'établissement de la flamme semblaient se produire très loin de la surface. Ce résultat, contredit par certaines expériences effectuées à l'ONERA, montre les limites de notre approche. Nous considérons en effet que les gouttes brûlent dans un gaz de combustion moyen alors que celui-ci dépend des hétérogénéités du propergol, ce qui peut provoquer un allumage anticipé. Il serait donc intéressant d'étudier la combustion d'une goutte d'aluminium en fonction de sa position dans le propergol, comme par exemple au dessus d'un grain de PA ou en imposant de manière générale un gaz non homogène

Un aspect important non traité de manière satisfaisante dans cette étude est la formation des fumées d'alumine. Nous avons assimilé les fumées d'alumine à un gaz et nous avons introduit des réactions globales très rapides pour former $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ à partir de Al_2O_3 et Al_2O_3c , alors que ces fumées constituent une phase dispersée formée par nucléation. Ces réactions de formation par nucléation manquent donc à notre étude. Un modèle de nucléation a été créé par Aurélien Demenay à partir de méthodes *ab initio* en collaboration avec Laurent Catoire mais il s'est révélé impossible d'inclure le mécanisme réactionnel associé au modèle de nucléation dans notre approche. Un modèle de nucléation des fumées d'alumine à partir des suboxydes d'aluminium a également été récemment développé par Savelev et Starik [Savelev and Starik, 2018]. Le modèle a été utilisé pour modéliser la combustion d'une goutte d'aluminium en ambiance O_2/Ar et l'analyse des résultats montre que le mécanisme d'agglomération des molécules Al_2O_3 est responsable de la formation des fumées d'alumine. Il serait donc intéressant d'inclure un tel modèle de nucléation dans notre approche pour tester son effet sur les gaz.

Avec notre étude, nous avons également montré que les mécanismes surfaciques liés aux espèces hydrogénées, carbonées et chlorées étaient à ce jour insatisfaisants pour être utilisées avec l'approche développée dans cette thèse. En effet, le recouvrement total de la surface en un temps très court est observé avec les simulations ce qui est contredit par les données expérimentales de Legrand [Legrand, 2000]. En ambiance propergol et avec les mécanismes Al-O-H et Al-O-H-C, nous avons montré que les temps de combustion semblaient largement sous-estimés. La température de la goutte est trop élevée à cause des réactions fortement exothermiques utilisées dans ces mécanismes, en particulier l'adsorption de H, d'AlH et de CO. Nous avons également illustré les problèmes que posaient ces deux mécanismes dans des ambiances contrôlées. Par conséquent, l'étude bidimensionnelle a été effectuée avec le mécanisme surfacique Al-O. Or ce mécanisme ne permet pas de prendre en compte certains phénomènes, comme la formation du carbide d'aluminium, ou la dissolution de l'hydrogène gazeux dans la goutte, pourtant observés expérimentalement en ambiance contenant CO_2 et H_2O [Sarou-Kanian, 2003]. Il est donc nécessaire d'approfondir l'étude de ces mécanismes surfaciques.

Lors de notre étude en approche bidimensionnelle axisymétrique, nous avons réalisé des simulations en régime permanent de la combustion d'une goutte en ambiance propergol à plusieurs

stades de la combustion. Cette approche a été couplée à un calcul dans un canal unidimensionnel diphasique pour avoir une cohérence au niveau de l'avancement temporel. Toutefois, il serait intéressant de réaliser une simulation instationnaire en approche bidimensionnelle axisymétrique avec prise en compte de la régression de la goutte afin de simuler la combustion de la goutte d'aluminium le plus fidèlement possible. Cela nécessite non seulement de développer une méthode d'adaptation du maillage mais également de prendre en compte la modification de l'oxydant au cours du temps. Un tel développement permettrait de simuler l'évolution de l'état de la goutte, depuis l'étape de chauffage jusqu'à sa consommation totale, mais reste lourde à mettre en place.

Enfin, dans notre modèle, nous avons négligé le transfert radiatif. Il serait intéressant de vérifier que l'ajout des phénomènes liés au rayonnement, négligeable en première approche selon [Sirignano, 1999], n'ont effectivement pas d'impact sur la flamme et l'état de la goutte.

Annexe A : Problématiques des moteurs-fusées à propergol solide

A.4 Description de la propulsion fusée et de ses applications

A.4.1 Principe de la propulsion fusée

Le principe d'un moteur-fusée est de propulser un engin dans une direction donnée par la projection d'une matière dans le sens opposé. Pour ces moteurs, la totalité de la matière utilisée pour la propulsion est stockée dans l'engin. Deux principaux types de propulsion existent : chimique et non chimique.

A.4.1.1 Propulsion chimique

La propulsion chimique regroupe principalement les moteurs à propergol solide, à ergols liquides et les moteurs hybrides, combinant ces deux technologies. Pour ce type de moteur, la totalité du comburant et du carburant est embarquée avant le décollage. Le comburant et le carburant réagissent par réactions chimiques afin de d'obtenir un très forte température dans la chambre de combustion. Les gaz produits par ces réactions sont alors accélérés dans une tuyère de Laval, aussi appelée convergent-divergent, qui permet de convertir de manière optimale la chaleur des gaz en énergie cinétique. L'éjection des gaz fournit la poussée nécessaire au déplacement de l'engin.

A.4.1.1.1 Propulsion solide

Les propulseurs solides ont une conception simple et sont les moins coûteux des propulseurs chimiques. En effet, le carburant et le comburant sont préalablement mélangés dans le même matériau énergétique appelé propergol. Il présente l'avantage d'être entreposable durant plusieurs années, facilement transportable et permet d'obtenir les performances souhaitées pour un coût relativement faible. De plus, l'utilisation du propergol permet d'obtenir une mise à feu est rapide. Pour ces raisons, il reste à ce jour le plus utilisé pour les missiles balistiques et pour les propulseurs d'appoint des lanceurs spatiaux, fournissant jusqu'à 90% de la poussée initiale. Pour l'allumage, une chaîne pyrotechnique permet de démarrer la combustion en fournissant un apport de chaleur. La combustion se propage alors sur l'ensemble du canal du chargement principal, et s'auto-entretient par les réactions de surface et la flamme. La surface du propergol régresse lors de la combustion et fournit des gaz à haute température éjectés par la tuyère,

comme le résume la Figure A.51. Une fois la combustion initiée, elle continue en mode balistique jusqu'à consommation totale du propergol.

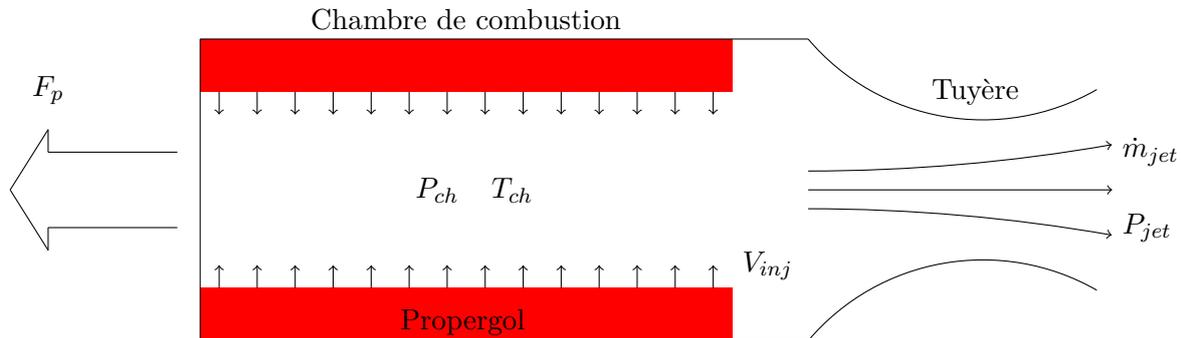


FIGURE A.51 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un moteur à propergol solide

A.4.1.1.2 Propulsion liquide

Les propulseurs liquides génèrent des gaz de combustion à partir de la réaction d'un oxydant et d'un réducteur embarqués à l'état liquide dans des réservoirs séparés. La réaction entre l'oxydant et le réducteur est hautement exothermique ce qui permet de produire des gaz de combustion de forte température qui se détendent ensuite en traversant la tuyère. L'impulsion spécifique obtenue avec les propulseurs liquides est généralement plus importante qu'avec les propulseurs solides, ce qui présente un premier avantage. Un second avantage est la possibilité de contrôler la combustion en temps direct, ce qui permet en principe d'ajuster ou de couper la poussée ainsi que de rallumer le moteur. Les propulseurs liquides présentent également des inconvénients. Tout d'abord, le volume qu'occupe les ergols est plus important que pour les propulseurs solides et la taille des propulseurs liquides est relativement faible ce qui implique l'utilisation d'un nombre important de moteurs pour fournir la poussée nécessaire au décollage. Le coût de fabrication de tels engins est alors nécessairement impacté par ces deux données. La seconde contrainte est l'utilisation de nombreux systèmes pour alimenter la chambre de combustion ce qui augmente le risque de pannes. La troisième contrainte est l'utilisation nécessaire de réservoirs pressurisés à hélium et refroidis pour stocker l'ergol liquide avant le décollage. Ces différents inconvénients expliquent pourquoi les lanceurs lourds utilisent souvent les propulseurs solides pour assurer le décollage. Certains lanceurs n'utilisant que des propulseurs liquides ont été développés, comme par exemple Ariane 3, Soyouz, Saturn V, ou plus récemment le Falcon Heavy de SpaceX.

A.4.1.1.3 Propulsion hybride

Les propulseurs hybrides utilisent un mélange d'ergols liquides et solides. L'objectif de cette technologie est d'assurer un compromis entre les avantages et les inconvénients des propulseurs solides et des propulseurs liquides : assurer une conception plus simple que pour les propulseurs liquides et pouvoir contrôler la poussée contrairement aux propulseurs solides. Le bloc de propergol solide contenant le carburant est placé dans la chambre de combustion alors que le comburant liquide est contenu dans un réservoir pressurisé séparé. L'injecteur, contrôlé par une

vanne, permet d'alimenter la chambre de combustion en comburant, qui réagit alors avec le bloc solide pour produire la combustion. Jusqu'à présent, peu de développements ont été réalisés pour cette technologie car plusieurs inconvénients ont été observés. La vitesse de régression du solide est trop faible ce qui limite la poussée. Le comburant et le carburant se mélangent mal car la surface du bloc solide n'est pas suffisamment développée. La régression du solide n'est également pas uniforme le long du bloc. Le ratio entre le carburant et le comburant est également différent du début à la fin de la combustion avec un fort excès du comburant. Les moteurs hybrides ont pour l'instant été utilisés pour des vols suborbitaux comme *SpaceShipOne* et *SpaceShipTwo*.

A.4.1.2 Propulsion non chimique

A.4.1.2.1 Propulsion nucléaire thermique

La propulsion nucléaire thermique utilise un réacteur nucléaire pour chauffer par fission un fluide propulsif à une haute température. En pratique, la température dans la chambre de combustion est alors limitée à 2500 K contre 3600 K pour les moteurs-fusées chimiques. Ce fluide est expulsé par une tuyère pour fournir la poussée nécessaire. Ce type de propulsion permettrait en théorie d'atteindre des vitesses d'éjection du gaz plus importante qu'avec les moteurs utilisant la propulsion chimique, car la masse molaire du dihydrogène utilisé est faible (voir la relation A.4.2). Toutefois, les risques de pollution que présentent la fission nucléaire et le coût financier limitent le développement de cette technologie.

A.4.1.2.2 Propulsion électrique

Les moteurs électriques utilisent l'électricité comme source d'énergie pour accélérer un fluide ionisé par effets électromagnétiques. Contrairement aux moteurs à propulsion chimique, les poussées obtenues sont largement insuffisantes pour placer en orbite des satellites artificiels. Toutefois, l'impulsion spécifique obtenue avec ce type de moteur est très importante, de 500 s pour les propulseurs Arcjet [Tondu, 2005] à quelques milliers de secondes pour les moteurs MPD LiLFA [Choueiri et al., 1996] [Sankaran et al., 2004] et ALPHA [Frisbee and Moeller, 2005]. Les moteurs électriques sont donc utilisés pour manoeuvrer les satellites et corriger leurs trajectoires, ainsi que pour des missions spatiales exploratoires.

A.4.2 Performances des différentes technologies

La poussée produite par l'utilisation des moteurs-fusées peut être définie par :

$$F_p = M_{jet}u_{jet} + (P_{jet} - P_{amb})A_{jet}, \quad (\text{A.4.1})$$

où M_{jet} , u_{jet} et P_{jet} sont respectivement le débit, la vitesse et la pression statique du jet de gaz en sortie de tuyère, P_{amb} la pression statique ambiante et A_{amb} la surface de la section du jet en sortie de la tuyère. La tuyère permet d'accélérer les gaz. Si la tuyère est amorcée, la vitesse est subsonique en entrée de tuyère, sonique au col et supersonique en sortie de tuyère. La vitesse d'éjection des gaz dépend des conditions dans la chambre de combustion et des propriétés du gaz [Candel, 1990] :

$$u_{jet} = \sqrt{\frac{RT_{ch}}{W_{out}} \frac{2\gamma}{\gamma-1} \left(1 - \frac{P_{jet}}{P_{ch}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}, \quad (\text{A.4.2})$$

où R est la constante des gaz parfaits, γ le coefficient isentropique et W la masse molaire du gaz, P_{ch} et T_{ch} respectivement la pression et la température d'arrêt dans la chambre de combustion. L'obtention d'une pression et d'une température élevée dans la chambre de combustion est recherchée. D'après l'équation A.4.1, il peut sembler intéressant d'obtenir une pression du jet plus élevée que la pression extérieure (tuyère sous-détendue), mais cela implique une pression et une température dans la chambre plus faible et donc une vitesse d'éjection des gaz plus faible, ce qui nuit aux performances. Dans le cas d'une tuyère sur-détendue ($P_{jet} > P_{amb}$), des décollements dans la tuyère peuvent se produire et provoquer des pertes. La poussée maximale théorique est obtenue avec une tuyère idéale (écoulement parallèle en sortie) adaptée ($P_{jet} = P_{amb}$). Comme la géométrie de la tuyère est fixée et que P_{amb} évolue en fonction de l'altitude, les différentes conditions peuvent être rencontrées au cours d'un tir. Pour caractériser les performances d'un moteur-fusée, l'impulsion spécifique I_{sp} est utilisée. L' I_{sp} caractérise la force exercée par l'engin en fonction de la quantité de carburant consommée par unité de temps, et définie par :

$$I_{sp} = \frac{F}{M_{jet}g_0} \quad (\text{A.4.3})$$

où g_0 est la gravitation terrestre au niveau de la mer. Plus l' I_{sp} est importante, plus le moteur-fusée est performant. Son unité est exprimée en seconde, et représente la durée pendant laquelle un kilogramme de combustible produit une poussée égale au poids d'une masse d'un kilogramme dans le champ gravitationnel terrestre. L'ordre de grandeur d' I_{sp} dans le vide pour les différents types de propulseurs sont résumés dans le tableau A.7. Actuellement, les lanceurs spatiaux

Type de propulseur	I_{sp} (s)	Exemple d'utilisation
Propulseur solide	250-280	S200, EAP, SRB
Propulseur liquide	350-450	RD-170, SSME, J-2, Vulcain 2
Propulseur hybride	250	SpaceShipOne, SpaceShipTwo
Propulseur nucléaire thermique	800-900	Dumbo, SNRE, IRGIT
Propulseur électrique	500-10000	Arcjet, LiLFA, ALFA

TABLE A.7 – Performances des différents types de moteur-fusée

contiennent plusieurs étages de moteurs. La décomposition d'un tir en plusieurs phases d'accélération permet en effet de bénéficier des avantages des différents types de propulsion. Les moteurs solides fournissent une poussée plus importante que les moteurs liquides pour des coûts de fonctionnement plus faibles, c'est pourquoi ils sont utilisés pour la première phase de vol. Les moteurs liquides permettant de contrôler la poussée et bénéficiant d'une I_{sp} plus importante, sont donc préférentiellement utilisés pour les étages supérieurs afin d'assurer la deuxième phase du tir et la mise en place du satellite.

A.4.3 Composition et géométrie du propergol solide

La composition du propergol et la loi d'évaluation de la poussée déterminée à partir de la géométrie du bloc de propergol sont deux facteurs majeurs qui déterminent les performances globales du moteur-fusée.

A.4.3.1 Composition du propergol

Dans les propulseurs solides, le propergol contient à la fois le comburant et le carburant. D'autres éléments peuvent être également présents, comme un catalyseur, un plastifiant ou un antioxydant. Deux principaux types de propergol sont utilisés pour la propulsion d'engins. Le premier est le propergol double-base : la nitrocellulose et la nitroglycérine. Ces deux composés explosifs contiennent des fonctions réductrices et oxydante dans la même molécule, ce qui permet de former un propergol homogène. Le second type, beaucoup plus utilisé pour les gros propulseurs, est le propergol composite. Les différents composants du propergol sont mélangés pour former un matériau hétérogène. L'oxydant et le réducteur se présentent sous forme de grains dont la cohésion est assurée par un liant, qui sert également de combustible. Les liants les plus couramment utilisés sont des polymères. Bien que le liant puisse être utilisé comme seul combustible, l'ajout de particules métalliques est souvent employé afin d'améliorer les performances propulsives grâce à un couple oxydant/réducteur plus énergétique. En France, l'appellation d'un propergol est défini par une nomenclature spécifique décrivant la nature du liant, de l'oxydant et de la charge métallique :

1. préfixe pour le liant

- buta- : polybutadiène
- iso- : polyuréthane
- nitra- : ester nitré
- plasto- : chlorure de polyvinyle
- sili- : silicone
- sulfu- : polysulfure

2. infixes d'une lettre pour l'oxydant

- -l- : perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4
- -m- : hexogène (RDX) ou octogène (HMX)
- -n- : nitrate d'ammonium NH_4NO_3
- -p- : perchlorate de potassium KClO_4

3. suffixes de trois lettres pour la charge métallique

- -abe : béryllium
- -aze : zirconium
- -ane : aluminium
- -èbe : bore
- -ite : pas de métal

Les pré-polymères les plus couramment utilisés sont deux dérivés du polybutadiène, le polybutadiène hydroxytélchélique (PBHT) et le terpolymère polybutadiène – acide acrylique – acrylonitrile (PBAN), ainsi que le polyuréthane. Le polybutadiène carboxytélchélique (PBCT)

est également utilisé. Le couple PBHT/PA est largement utilisé pour les applications de moteur-fusée à propergol solide car il offre une tenue thermique satisfaisante à température ambiante et de bonnes performances en générant une grande quantité d'oxygène : de l'ordre de 34% en masse pour "l'oxygène libre" [Davenas, 1989]. Le PA est introduit dans le propergol sous forme de grains grossièrement sphériques de taille variant de 5 à 500 μm de taille, et constitue globalement entre 70 et 80% de la masse du propergol. Pour augmenter la compacité de la charge, il est nécessaire d'introduire des grains de différentes tailles pour atteindre le taux volumique nécessaire. Pour les propergols contenant des charges métalliques, celles-ci sont d'une taille intermédiaire par rapport aux grains de PA et viennent s'intercaler entre les gros grains dans des espaces appelés "poches" [Cohen, 1983]. Le liant comble finalement l'espace libre entre les différentes charges. Lors d'une combustion avec une composition PBHT/PA, les grains de PA se décomposent d'abord en ammoniac et acide perchlorique par pyrolyse qui réagissent par la suite en produisant une flamme de prémélange de quelques microns près de la surface du PA [Kubota, 2002] [Lengellé et al., 2002]. Dans le cas d'une combustion mono-PA, ces composés réagissent suivant un mécanisme réactionnel qui peut être résumé en une réaction globale [Chu and Yang, 1996] ou décrit par plusieurs réactions [Jacobs and Whitehead, 1969] [Guirao and Williams, 1971]. Les produits de combustion du PA ont une température proche de 1400 K. En présence de PBHT, l'augmentation de température entraînée par la flamme de pré-mélange permet de décomposer le liant principalement en hydrocarbures [Cai et al., 2008] qui réagissent alors avec les produits de combustion primaire du PA dans une flamme de diffusion. Les produits de combustions majoritaires obtenus sont alors CO, CO₂, H₂, H₂O, HCl et N₂ [Beckstead, 2002]. La chaleur obtenue par la flamme de diffusion permet d'entretenir la pyrolyse des grains de PA. Pour une composition contenant 80% de PA et 20% de PBHT en masse, la température atteinte dans la flamme de diffusion est proche de 2500 K [Lengellé et al., 2002]. Il est possible d'augmenter la température de la flamme ainsi que l' I_{sp} du propulseur en ajoutant des charges métalliques hautement énergétiques. Plusieurs candidats ont été testés à travers les années, comme l'aluminium, le bore, le beryllium, le magnésium et le zirconium, et sont toujours utilisés pour les applications pyrotechniques [Agrawal, 2010]. Le fer ne semble pas être un bon candidat pour améliorer les performances s'il est ajouté à un propergol bi-composant, contrairement au beryllium et à l'aluminium [Zurawski and Green, 1987]. La toxicité des produits de combustion générés avec le beryllium contraint également l'utilisation de ce composé pour la combustion propergol. L'ajout de particules d'aluminium permet d'obtenir des températures de flamme 800K supérieures et d'augmenter l' I_{sp} de 10% [MTCR, 2002]. Des études plus récentes montrent que le zirconium permet d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus avec de l'aluminium [Alekseev et al., 2011] [Lempert et al., 2011]. Bien que le magnésium représente certains avantages par rapport à l'aluminium, ce dernier est encore aujourd'hui le plus utilisé comme charge métallique dans les propergols car il est moins cher à utiliser que le magnésium. La plupart des propergols utilisés actuellement sont donc les butalanes. La combustion de l'aluminium met en jeu différents phénomènes physico-chimiques très complexes à modéliser ce qui a encouragé ce travail de thèse. Une vision caractéristique du processus de combustion de gouttes d'aluminium, basée sur des images expérimentales, est détaillée dans la section A.5.

A.4.3.2 Evolution de la chambre de combustion

Dans un moteur-fusée à propergol solide, la totalité du propergol est initialement contenue dans la chambre de combustion. Une fois démarrée, la combustion se poursuit jusqu'à la consommation de la totalité du propergol composite. Par conséquent, la géométrie du chargement évolue avec sa régression. L'évolution de la poussée d'un moteur solide est donc théoriquement entièrement définie à partir de la composition du propergol et de la géométrie initiale du bloc solide. Pour contrôler le débit des gaz produits, il est donc possible d'utiliser des blocs multicompositions afin d'obtenir différentes vitesses de régression du propergol au cours du temps ou d'adapter la surface de combustion, ce qui est choisi dans la majorité des cas. Plusieurs géométries sont décrites dans [Shafer, 1959] et représentées sur la Figure A.52, permettant de choisir lors de la conception l'évolution de la poussée attendue.

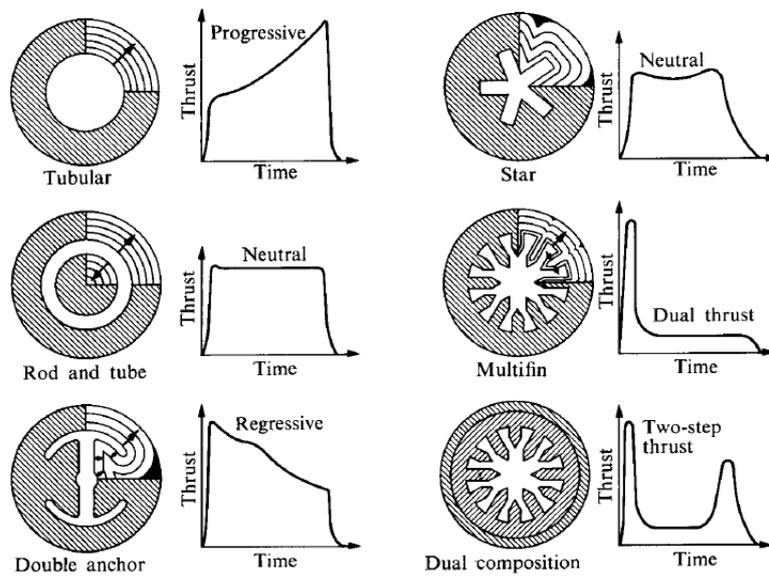


FIGURE A.52 – Différentes configurations géométriques du bloc de propergol décrites dans [Shafer, 1959]

A.4.4 Utilisations des moteurs-fusées à propergol solide

A.4.4.1 Exemple d'application civile

La propulsion solide est couramment utilisée pour la propulsion d'engins spatiaux civils. Le lanceur européen Ariane 5 a été développé depuis 1995 pour placer des satellites jusqu'à l'orbite géostationnaire et des charges lourdes en orbite basse.

Le lanceur Ariane 5 est constitué de deux étages. Le premier étage est composé du moteur Vulcain 2 et de deux étages d'accélération à poudre (EAP ou P230). Vulcain 2 est un moteur cryotechnique brûlant un mélange d'oxygène liquide LOx et d'hydrogène liquide LH₂ afin d'assurer la seconde phase de vol, mais il ne fournit initialement qu'une faible part de la poussée au décollage. Pour les premiers instants du décollage, la poussée est principalement obtenue par l'action des P230. Chaque P230 fournit une poussée moyenne de 5000 kN pour une durée de fonctionnement de 132 s. Ces propulseurs mesurent 31 m de haut pour 3 m de diamètre. Le



FIGURE A.53 – Vol Ariane VA245 : lancement Ariane 5 - 19 octobre 2018 ©ArianeGroup

P230 est composé de trois segments séparés par des protections thermiques afin d'inhiber entre les faces latérales de chaque segment et d'empêcher la combustion sur ces faces (voir Figure 3.8). Cette segmentation est principalement due à la capacité de malaxage limitée.

Elle permet d'obtenir une allure bi-régime à la courbe de poussée (voir A.4.3.2). Ainsi, le premier segment (S1) est de forme étoilé pour offrir une poussée maximale au décollage alors que les deux autres segments sont quasi-cylindriques. La température et la pression dans la chambre de combustion atteignent respectivement 3400 K et 60 bar. Le propergol utilisé pour les P230 est un butalane composé à 68% de PA, à 14% de PBHT et à 18% d'Al en masse. Le second étage, l'Etage Supérieur Cryogénique (ESC), est constitué d'un moteur-fusée cryogénique HM-7. La fusée Ariane 5-ECA utilise une version du HM-7 fournissant 70 kN durant 970 secondes.

La prochaine génération de lanceur européen, Ariane 6, doit être développée à horizon 2020,



FIGURE A.54 – Comparaison des architectures d'Ariane 5 et d'Ariane 6

et réutilisera globalement l'architecture de Ariane 5. Ce lanceur sera constitué de deux étages. Au premier étage, une version modifiée du moteur Vulcain 2 est utilisé ainsi que deux ou quatre



FIGURE A.55 – Tir d’essai du M51 depuis le Finistère en 2016

propulseurs d’appoint à propergol solide de type P120. Un P120 constitue également le premier étage du lanceur léger Vega-C (future version de Vega). Comme dans le cas du premier étage Vega actuel, il s’agit d’un propulseur monobloc à enveloppe composite. La poussée du P120 (3500 kN), utilisée pour Ariane 6, est plus faible que celle du P230. Deux configurations de lanceurs sont prévues pour Ariane 6 : A62 et A64 avec respectivement 2 et 4 P120. La configuration A62 sera donc plus proche de celle d’Ariane 5, qui utilise deux P230. Bien que la poussée du P120 soit plus faible que celle du P230, la masse de A62 étant plus faible que celle de Ariane 5, le rapport poussée sur masse est plus important pour A62. Ce rapport est encore plus élevé avec l’ajout des deux autres P120 pour A64. Les moteurs P120 peuvent contenir 136 tonnes de propergol dans une structure faisant 16 m de haut pour 3,7 m de diamètre, soit près de deux fois moins volumique que le P230, pour une durée de fonctionnement équivalente. Pour le deuxième étage, le nouveau moteur Vinci cryogénique équipé d’une tuyère fixe est envisagé pour remplacer les moteurs HM-7 afin de réduire les coûts.

A.4.4.2 Exemple d’application militaire

Les moteurs à propergol solide sont surtout utilisés pour propulser des missiles. En effet, comme le propergol peut être stocké durant une très longue période et n’occupe qu’un volume restreint, cette technologie est particulièrement adaptée aux missiles qui peuvent donc être armés très rapidement et transportés facilement à bord d’avions, de bateaux ou de sous-marins. Deux types de missiles existent : les missiles tactiques et les missiles stratégiques. Les missiles tactiques sont destinés à étendre la capacité offensive des forces terrestres, soit au-delà de celle de l’artillerie traditionnelle, soit dans la guerre aérienne ou maritime. Sa portée se limite à quelques dizaines ou centaines de kilomètres et il est muni d’une charge conventionnelle. Mais il peut aussi contribuer à la dissuasion nucléaire s’il est doté d’une charge atomique. Comme exemples de missiles tactiques, nous pouvons citer le Aster (missile français), le MGM-140 ATACMS (missile sol-sol américain), le Skyflash (missile air-air britannique) et le M-11 Shtorm (missile sol-air russe). Les missiles stratégiques ont une portée plus importante, de l’ordre de dizaine de milliers de km, et servent à la dissuasion nucléaire. L’exemple français est le M51 qui est un missile mer-sol balistique contenant plusieurs têtes nucléaires. Ce missile est développé par ArianeGroup et tiré depuis des sous-marins. Constitué de 3 étages à propergol solide composite fournissant une poussée de 180 tonnes au décollage, il peut couvrir une distance de 9000km à Mach 15.

A.4.5 Problématiques de la combustion solide

Les moteurs-fusées à propergol solide sont développés depuis de nombreuses années et font toujours l'objet d'études afin non seulement d'améliorer leurs performances, mais également de se prémunir de certains problèmes observés. Pour le P230 par exemple, des fluctuations de poussée caractérisant un comportement instable dans la chambre de combustion ont été remarquées : il s'agit d'une instabilité moteur. Ces fluctuations de poussée sont directement reliées aux fluctuations de pression dans la chambre de combustion. Les instabilités s'expliquent par le couplage des modes acoustiques longitudinaux avec le détachement tourbillonnaire sur la paroi du chargement (Vortex Shedding Pariétal "VSP"), à l'angle du chambrage arrière (Vortex Shedding d'Angle "VSA") où à l'obstacle tel qu'une protection thermique (Vortex Shedding d'Obstacle "VSO"). L'interaction entre les gouttes d'Al en combustion et les modes acoustiques peut également être la source d'instabilités de type thermoacoustique.

A.4.5.1 Instabilités moteur

Les oscillations de pression (ODP) sont étudiées depuis les années 1960, comme le montre l'historique présenté dans [Blomshield, 2001]. Pour les moteurs suffisamment longs comme le P230 du lanceur Ariane 5, les ondes de pression sont à l'origine des fluctuations de poussée observées dans la seconde phase du tir. Elles ont été anticipées dès la phase de conception [Scippa et al., 1994]. Bien que les ODP ne remettent pas en cause l'intégrité des moteurs-fusées, elles demeurent préoccupantes car elles nuisent à la charge utile en fonction de leur fréquence et de leur amplitude. Des systèmes d'amortissement de ces vibrations aux points d'accroche des P230 ont été développés mais représentent une grande masse à transporter. Les premiers travaux faisant état d'un possible couplage entre un détachement tourbillonnaire et l'acoustique moteur ont été réalisés dans les années 70 [Flandro and Jacobs, 1973]. Ce couplage fait encore l'objet d'études récentes [Bouyges, 2018]. L'interaction entre l'acoustique et le dégagement thermique peut également générer des instabilités nommées instabilités thermo-acoustiques (ITHACs) faisant l'objet d'études récentes [Cheuret, 2005].

A.4.5.2 Problèmes liés à la phase dispersée

L'ajout de particules d'Al permet d'augmenter les performances propulsives. Toutefois, la combustion de ces particules génère des résidus en phase condensée qui peuvent entraîner des pertes de poussée diphasiques. Kuentzmann montre que des pertes d'impulsion spécifique peuvent être causées par un ralentissement de l'écoulement du à la présence des particules d'alumine éjectées par la tuyère [Kuentzmann, 1973]. Les particules d'alumine peuvent également être déposées sur les parois sous forme de film ou piégées au fond arrière du moteur sous forme d'une flaque d'alumine [Cesco, 1997][Jasper Lal et al., 2010][Villedieu et al., 2000] comme schématisé sur la Figure A.57. Ce dépôt, dont la masse peut être très élevée pour le P230 [Fabignon, 1997], allourdit le moteur ce qui nuit à ses performances effectives. Le film déposé sur la paroi de la tuyère peut également se détacher dans le divergent et détériorer la structure de la tuyère. Ces phénomènes sont actuellement étudiés au banc du Fauga-Mauzac (ONERA). La présence de résidu d'alumine modifie la structure aérodynamique de l'écoulement ainsi que les modes acoustiques de la chambre, ce qui peut entraîner une augmentation des niveaux d'instabilités dus

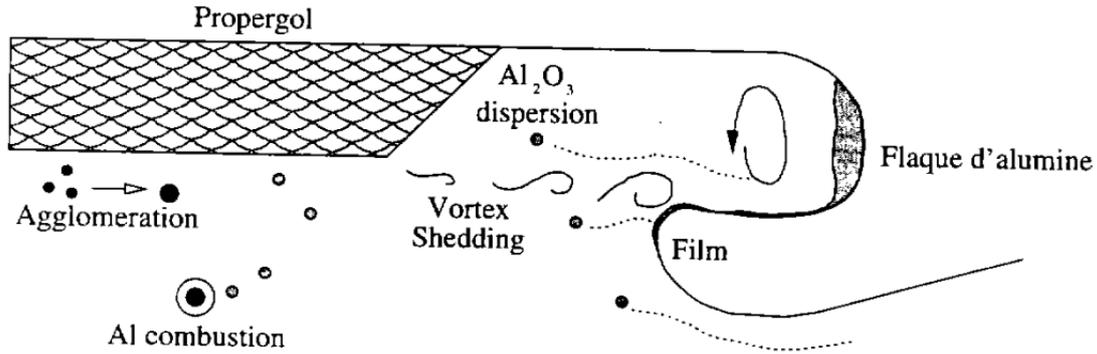


FIGURE A.56 – Phénomènes physiques rencontrés dans les moteurs à propergol solide aluminisé [Goncalves de Miranda, 2000]

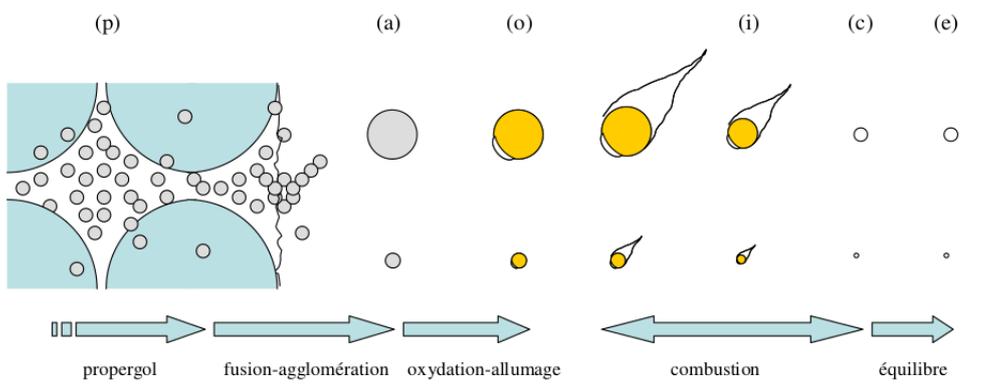


FIGURE A.57 – Formation et combustion des gouttes d'Al selon [Dupays, 2009]

au couplage aéroacoustique [Dupays et al., 1997]. Les instabilités thermo-acoustiques peuvent également être impactées par la présence de ces résidus.

A.5 Description de la combustion de l'Al

A.5.1 Étapes caractéristiques de la combustion de l'Al dans un moteur-fusée

Dans un moteur à propergol solide, l'évolution de l'état des particules d'Al au cours d'un tir peut être décrite en quatre étapes :

- Oxydation avant combustion
- Agglomération en surface et allumage
- Combustion en ambiance propergol
- Production des fumées et du résidu de combustion

A.5.1.1 Oxydation avant combustion

Avant d'être incorporées dans le propergol, les particules d'Al doivent être fabriquées. L'aluminium est le troisième élément chimique le plus abondant dans l'écorce terrestre après l'oxygène

et le silicium. C'est un métal très réactif, peu présent à l'état natif dans le milieu naturel. Il est donc principalement extrait de minéraux dans lequel il est combiné à d'autres éléments chimiques. L'extraction la plus courante est celle de l'alumine provenant de la bauxite. L'alumine est ensuite traitée par électrolyse afin d'obtenir l'aluminium : 1 tonne d'aluminium peut être produite à partir de 5 tonnes de bauxite. En présence de l'oxygène, l'oxydation de l'aluminium se produit naturellement pour former une fine couche d'alumine à la surface, ce qui protège l'aluminium d'une oxydation complète dans des conditions ambiantes [Scamans et al., 2010]. Cette couche d'alumine a d'abord été estimée à 5-10 nm [Strohmeier, 2009] [Duterque et al., 1999] puis inférieure à 5 nm [Yetter et al., 2009] [Ely, 2016]. L'épaisseur de la couche d'alumine est identique pour toutes les tailles de particule et ne représente donc qu'une faible fraction de la masse d'Al pour des particules de tailles micrométriques. Pour le propulseur P230, les particules d'Al introduites dans le propergol ont un diamètre médian de 30 μm , plus faible que celui des grains de PA, proche de 200 μm . Lors de la fabrication du propergol, les particules sont mélangées dans la pâte et s'intercallent ainsi dans les poches comprises entre les gros grains de PA.

A.5.1.2 Agglomération en surface et allumage

Pour le propulseur P230, la température à la surface du propergol atteint un niveau supérieur à 1000 K (voir A.4.3.1). La température des particules d'Al se trouvant à la surface augmente alors et dépasse la température de fusion de l'Al (933 K) mais reste inférieure à la température de fusion de l'alumine (2327 K). L'Al rentre alors en fusion et se dilate, ce qui fissure la couche d'alumine [Rosenband, 2004], exposant ainsi le coeur de la particule à l'oxygène libéré par la combustion du PA. Lorsqu'elles résident à la surface, une partie des particules contenues dans des poches s'agglutine pour former des agglomérats. Ce phénomène d'agglomération dépend des conditions de pression et de la composition du propergol. En effet, il a été montré qu'à pression atmosphérique, la majeure partie des particules formaient des agglomérats [Parr and Hanson-Parr, 2006], alors que seulement un tiers des particules s'agglutinent dans les conditions du P230 [Duterque et al., 1999]. La production des agglomérats s'effectue à la surface et dépend donc directement du temps de résidence. L'augmentation de pression dans la chambre se traduit par une vitesse de régression du propergol plus élevée due à un rapprochement de la flamme vers la surface [Bellec et al., 1997]. Une fois la couche d'alumine fissurée, l'Al peut alors s'oxyder rapidement pour former de l'alumine par oxydation hétérogène en surface [Bucher et al., 1999]. Cette réaction exothermique participe au processus d'allumage. Une fois la température de fusion de l'alumine atteinte, la couche d'oxyde se liquéfie et forme une calotte d'alumine due aux tensions de surface [Kuentzmann, 1973] car Al et alumine sont non miscibles. La formation de la calotte permet de libérer une grande partie de la surface des gouttes d'Al, initiant ainsi le processus de combustion. L'oxydation est d'autant plus longue que le diamètre de la particule est élevé, c'est pourquoi les gouttes formées à partir des particules primaires d'Al s'oxydent plus rapidement que les agglomérats.

A.5.1.3 Combustion en ambiance propergol

L'aluminium en contact avec le milieu environnant chaud peut alors brûler suivant un régime de combustion dépendant des conditions du milieu (composition, température et pression) et

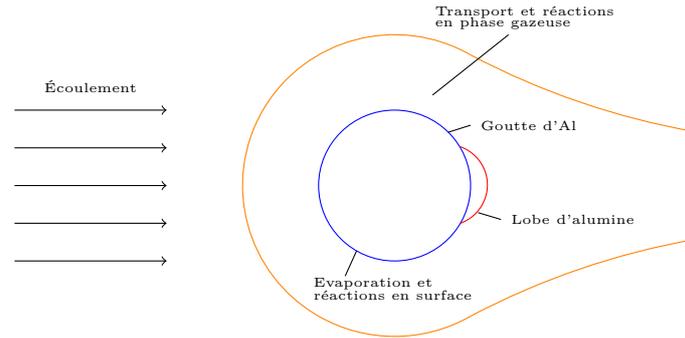


FIGURE A.58 – Schématisation de la combustion d’une particule d’Al en atmosphère butalane de type P230

de la taille de la goutte. Ainsi, les gouttes de plusieurs dizaines de μm , brûlent principalement en régime contrôlé par la diffusion [Glassman, 1996] alors que pour des tailles submicromiques, le régime de combustion est souvent surfacique. Pour des tailles intermédiaires, le régime de combustion peut être transitoire entre les deux régimes. Ces différents régimes de combustion peuvent être caractérisés par la valeur de l’exposant de la loi de combustion de type $\tau_b = kD_p^n$: $n = 2$ pour le régime de diffusion et $n = 1$ pour le régime surfacique selon la théorie de combustion d’une goutte isolée. Pour le régime de diffusion, la flamme s’établit à une certaine distance de la goutte, estimée en général à près de $3R_p$, mais peut varier de plusieurs R_p en fonction de la pression et de la composition du milieu [Wilson and Williams, 1971] [Marion et al., 1996] [Braconnier et al., 2018]. Pour le régime surfacique, les réactions d’oxydation ont lieu à la surface des gouttes. Pour le P230, les principaux oxydants impliqués dans la combustion sont CO, CO₂ et H₂O [Belyaev et al., 1968], car très peu d’O₂ est créé dans les conditions moyennes du P230. Dans les gaz de propergol à l’équilibre, nous avons ainsi $Y_{CO} = 0,235$, $Y_{CO_2} = 0,145$ et $Y_{H_2O} = 0,257$. La combustion de l’Al crée des suboxydes comme AlO, AlO₂, Al₂O et Al₂O₂ ainsi que des fumées d’alumine submicromique. La combustion d’une goutte d’Al est schématisée sur la Figure A.58. Il s’agit toutefois d’une vue simplifiée de la combustion, car elle ne montre que les principaux facteurs mis en jeu. Il est également possible d’observer une fragmentation des particules au cours de la combustion. Ce phénomène a notamment été constaté par [Prentice, 1974] dans un milieu saturé en vapeur d’eau, mais n’était systématique. Ce phénomène n’a pour l’instant pas été modélisé par simulation à notre connaissance, car ses mécanismes ne sont toujours pas clairement définis. Au cours de la combustion, les particules sont transportées par l’écoulement. Les gouttes primaires de petites tailles, peu inertielles, ont une vitesse proche de celle de l’écoulement alors que les agglomérats, beaucoup plus grands, ont une vitesse sensiblement inférieure à celle de l’écoulement lors des premiers instants de la combustion. La quantité d’oxydant disponible pour la combustion des agglomérats est inférieure à celle disponible pour les gouttes primaires, car ces dernières consomment une partie de l’oxydant en brûlant plus vite. Le processus de combustion d’une goutte d’Al et d’un agglomérat peut donc être différent malgré les mêmes conditions initiales.

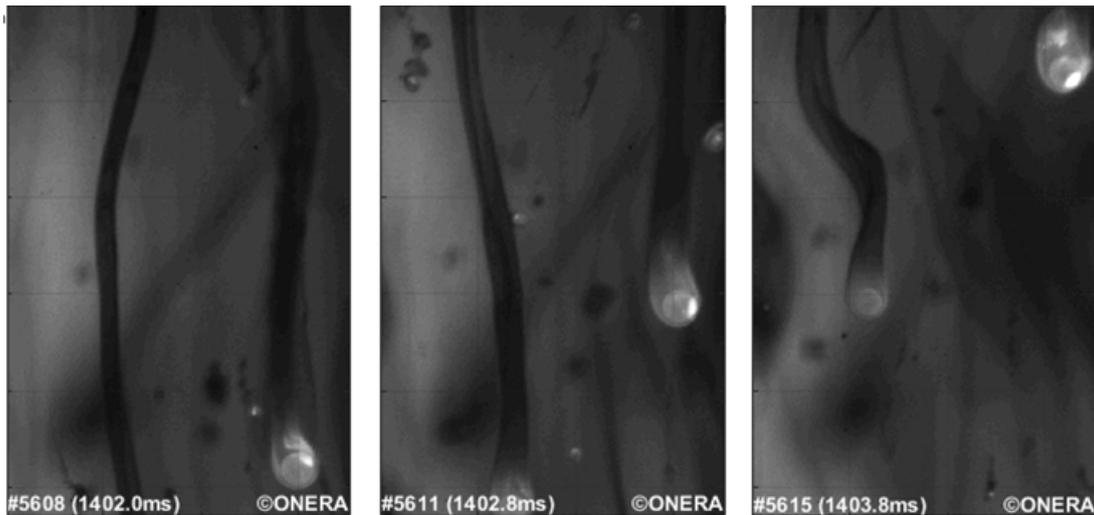


FIGURE A.59 – Série d’images de la combustion de goutte d’Al obtenue à l’ONERA

A.5.1.4 Production des fumées et du résidu de combustion

Les fumées d’alumine, dont la taille est inférieure ou proche du μm , sont produites par condensation à partir de la phase gazeuse. Le processus détaillé de formation de ces fumées est encore aujourd’hui un sujet de recherche important. Le projet COALA (COmbustion d’une goutte d’ALuminium en Ambiances propergol) entre l’ENSTA Paris, l’École Centrale Paris et l’ONERA a tenté d’établir un mécanisme réactionnel décrivant la formation d’alumine liquide dans les gaz à partir d’une approche *ab initio*, par des clusters intermédiaires Al_xO_y , mais le mécanisme proposé reste à ce jour difficilement utilisable. Un récent mécanisme de formation des fumées d’alumine par nucléation est également proposé dans [Savel’ev and Starik, 2018] et a été utilisé pour simuler la combustion d’une goutte d’Al de diamètre $D_p = 200 \mu\text{m}$ en atmosphère O_2/Ar , montrant que le processus d’augmentation des clusters $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ était le mécanisme le plus favorable à la formation des fumées d’alumine. La plupart des mécanismes réactionnels en phase gazeuse utilisés jusqu’à présent forment l’alumine en phase condensée de manière simplifiée. Les gouttelettes nanométriques peuvent également grossir par coalescence [Karasev et al., 2006] et s’agglutiner pour former des gouttes de quelques micromètres. Ces fumées sont ensuite convectées loin de la goutte par l’écoulement pour former un panache, comme l’illustre la Figure A.59. Il est également possible qu’une partie des oxydes d’Al formée en phase gazeuse rétro-diffuse vers la surface de la goutte, ce qui augmente la taille du lobe d’alumine. Ce phénomène a été observé dans des milieux contrôlés riches en oxygène [Wilson and Williams, 1971] [Dreizin, 1999], mais n’est toujours pas démontré pour les ambiances moteurs. En fin de combustion, des résidus plus gros que les fumées sont également obtenus à partir des calottes d’alumine formées sur les gouttes d’Al. Pour le propulseur P230, ces résidus ont une répartition principalement bimodale car ils dépendent de la granulométrie des gouttes d’Al qui brûlent [Duterque et al., 1999]. Ainsi, les gouttes primaires dont le diamètre est proche de $30 \mu\text{m}$ forment des résidus de quelques μm alors que les agglomérats de $120 \mu\text{m}$ produisent des résidus de plusieurs dizaines de μm . En fin de combustion, la température des résidus de combustion est proche de celle de l’écoulement, soit près de 3400 K pour le P230. En fonction de la taille des résidus, la variation de leurs vitesses ne suivent pas immédiatement celles de l’écoulement. Ainsi, les fumées l’alumine peuvent être

utilisées comme un traceur de l'écoulement alors que les résidus plus gros, donc plus inertiels, suivent des trajectoires balistiques. Les fumées d'alumine se retrouvent donc dans l'ensemble du moteur alors que les gros résidus existent dans des zones plus restreintes. Ces gros résidus peuvent alimenter la flaque d'alumine [Godfroy and Guéry, 1997] [Dupays et al., 2000], subir des phénomènes de collision et de coalescence [Doisneau, 2013] ou se fragmenter au passage dans la tuyère [Hermsen, 1981b] [Hermsen, 2002]. Ainsi, ces phénomènes modifient la granulométrie finale des résidus, et il est difficile de le restituer pour la chambre de combustion à partir des données obtenues en sortie de tuyère. Plusieurs montages ont été développés pour caractériser les résidus en chambre de combustion, comme le montage Quench Bomb fourni par l'Institut Keldysh à l'ONERA [Salita, 1994] [Salita, 1995] ou le piège rotatif utilisé par ArianeGroup.

A.5.2 Modélisation de la combustion de l'Al

A.5.2.1 Corrélation empiriques pour τ_b

Des lois de combustion basées sur l'évolution du diamètre en fonction du temps ont été développées. La première est la *loi du D^2* , parfaitement adaptée à la combustion des hydrocarbures :

$$D^2(t) = D_0^2 - \beta t \quad (\text{A.5.1})$$

Pour l'Al, la condensation de la fumée et la formation du lobe d'alumine tendent à ralentir la combustion. Il a donc été envisagé de modifier la *loi du D^2* en remplaçant l'exposant par une valeur n inférieure à 2. Ainsi, les références [Friedman and Maček, 1962] et [Belayev et al., 1968] donnent un exposant $n=1,5$ pour la loi de combustion dans des produits d'hydrocarbure. D'après [Belayev et al., 1968] cet exposant est 1,5. Plusieurs études montrent également que l'exposant n varie entre 1 et 2,5 en atmosphère contrôlée simple [Wilson and Williams, 1971] [Prentice, 1974] [Zenin et al., 2000]. D'autres études ont également tenté d'établir une loi de combustion tenant compte de la composition du gaz environnant et de la pression. Hermsen [Hermsen, 1981a] a estimé l'exposant à 1,8 et a défini le taux de combustion afin de prendre en compte les conditions dans lesquelles brûlent les agglomérats dans les moteurs à propergol solide. Ces travaux ont été repris par Sabnis en ajoutant les effets dus à la convection [Sabnis et al., 1991]. Beckstead [Beckstead, 2002] a proposé une loi de combustion caractérisant l'évolution du diamètre de la particule au cours du temps en fonction de différents paramètres à partir de nombreuses études expérimentales. Il a montré que contrairement aux hydrocarbures, pour lesquelles le temps de combustion τ_b est proportionnel à D_0^2 , $\tau_b \propto D^{1,8}$ pour une particule d'Al. La diminution de l'exposant n est expliquée par les phénomènes physiques spécifiques aux particules d'Al, comme la formation d'un lobe d'alumine bloquant l'évaporation sur une partie de la surface, la condensation des fumées d'alumine, la rétrodiffusion des oxydes formés en phase gazeuse vers le lobe ainsi que la possible fragmentation de la particule. Ce travail a permis d'avoir une loi générale dépendant des grandeurs macroscopiques initiales du système (pression, température du gaz, diamètre de la particule et concentrations de 3 oxydants) et de mettre en exergue l'influence plus importante de la composition du mélange devant sa pression et sa température. Toutefois, cette loi ne permet pas de prendre en compte l'influence d'autres oxydants comme par exemple OH présents en ambiance propergol. Plusieurs travaux ont suivi en prenant en compte la nature et la concentration de certains oxydants, la pression et la température du mélange sur le temps

de combustion à l'aide de corrélations empiriques. Le temps de combustion est alors défini par :

$$\tau_b = k \frac{D^n}{(\sum_i e_i X_i)^{n_1} P^{n_2} T^{n_3}} \quad (\text{A.5.2})$$

avec e_i le coefficient d'efficacité de l'oxydant i . Le tableau A.8 résume les valeurs proposées dans différentes études. Le meilleur oxydant semble être O₂, puis H₂O et enfin CO₂.

Auteurs	e_i			n	n_1	n_2	n_3
	O ₂	H ₂ O	CO ₂				
[Olsen and Beckstead, 1995]	1	0,533	0,135	2	1	-	-
[Widener and Beckstead, 1998]	1	0,58	0,22	1,9	0,39	-	-
[Legrand, 2000]	1,96	-	0,277	2	1	-	-
[Beckstead, 2002]	1	0,6	0,22	1,8	1	0,1	0,2

TABLE A.8 – Paramètres de la corrélation empirique A.5.2 selon différentes références

A.5.2.2 Modèles de combustion semi-empiriques globaux

Dans cette partie, plusieurs modèles de combustion valables à l'échelle d'une goutte isolée sont présentés.

A.5.2.2.1 Modèle ASSM basé sur la diffusion thermique

Ce premier modèle est monoespèce, ce qui signifie que la goutte évolue dans un gaz appelé Produit de Combustion (PC) : cela signifie que la goutte brûle dans son propre gaz de combustion. Pour ce modèle, plusieurs situations doivent être distinguées :

- $D_g > D_{res}$ et $T_p < T_{sat}$ et $T_p < T_{ign}$: la température de la goutte est trop faible pour qu'elle s'allume. Elle échange alors de la chaleur sans échange de masse, comme le ferait une goutte inerte.
- $D_g > D_{res}$ et $T_p < T_{sat}$ et $T_p \geq T_{ign}$: la combustion a été amorcée et la goutte échange de la masse et de la chaleur avec le gaz environnant.
- $D_g > D_{res}$ et $T_p = T_{sat}$: la goutte a atteint sa température de saturation, et continue d'échanger de la masse avec le gaz environnant.
- $D_g = D_{res}$: la combustion s'est déroulée jusqu'à consommation totale d'Al. La goutte est à présent entièrement composée d'alumine, et ne peut donc que chauffer ou refroidir sans échange de masse, comme le ferait une goutte inerte.

Ce modèle a été développé pour le programme ASSM et utilisé par [Lupoglazoff et al., 2002] et [Gallier and Godfroy, 2009]. Il s'agit d'un modèle dérivé de la loi du D^2 . Le transfert de masse ne repose que sur la diffusion de chaleur entre la goutte et le gaz. Le débit vaporisé est défini par :

$$\dot{m} = \pi D \frac{\lambda_g}{C_{p,g}} \text{Sh} \ln(1 + B_T) \text{ avec } B_T = \frac{C_{p,g}(T_g - T_p) + Q_c}{L_v} \quad (\text{A.5.3})$$

où λ_g et $C_{p,g}$ sont respectivement la conductivité thermique et la capacité thermique à pression constante du gaz, Sh le nombre de Sherwood qui tient compte des effets convectifs de l'écoulement, T_g et T_p respectivement la température du gaz et de la goutte, L_v la chaleur latente de vaporisation de l'aluminium et Q_c la pseudo-chaleur de réaction, paramètre du modèle. B_T représente le nombre de Spalding qui caractérise les échanges de chaleur. Le nombre de Sherwood est relié au nombre de Reynolds particulaire et au nombre de Schmidt :

$$\text{Sh} = 2 + 0,552\text{Re}_p^{1/2}\text{Sc}^{1/3} \quad (\text{A.5.4})$$

Le nombre de Reynolds particulaire représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses relatif à une goutte :

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_g D \|\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_p\|}{\mu_g} \quad (\text{A.5.5})$$

où ρ_g est la masse volumique du gaz, \mathbf{u}_g et \mathbf{u}_p les vitesses respectivement du gaz et de la goutte et μ_g la viscosité cinématique du gaz. Le nombre de Schmidt représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité massique :

$$\text{Sc} = \frac{\mu_g}{D_g} \quad (\text{A.5.6})$$

Au cours de la combustion, lorsque la température de saturation de la goutte est atteinte, celle-ci reste constante alors que la température du gaz augmente à partir d'une définition appropriée des enthalpies de l'aluminium liquide et de l'espèce PC, ce qui assure un apport d'énergie convenable à la phase gazeuse en adaptant le terme Q_c

A.5.2.2.2 Modèle en D^n ou loi empirique ONERA

L'objectif de la loi ONERA est d'améliorer le modèle ASSM à partir de la corrélation de Beckstead [Beckstead et al., 2005]. Cette corrélation a été établie à partir de nombreuses données expérimentales, et permet de définir le temps de combustion en fonction du diamètre de la goutte, de la composition du gaz et de la pression. Le temps de combustion de la goutte est défini par :

$$\tau_b = \frac{D_0^n}{k X_{eff}^{n_1} P^{n_2} T^{n_3}} \text{ avec } X_{eff} = aX_{O_2} + bX_{H_2O} + cX_{CO_2} \quad (\text{A.5.7})$$

où D_0 est le diamètre initial de la goutte, k une constante, X_{eff} la fraction molaire efficace des oxydants, P la pression et T la température du gaz. La fraction molaire efficace est définie à partir des fractions molaires des principaux oxydants rencontrés en atmosphère propergol et en atmosphère contrôlée. Les différents coefficients sont rappelés dans le tableau A.9 et montrent que la composition du gaz a plus d'impact que la pression et la température. L'oxydant le plus efficace est O_2 , puis H_2O et enfin CO_2 . L'inconvénient de ce modèle est de déterminer le temps

a	b	c	n	n_1	n_2	n_3	k
1	0,6	0,22	1,8	1	0,1	0,2	$6,265 \cdot 10^{-7}$

TABLE A.9 – Coefficients du modèle D^n selon [Beckstead et al., 2005]

de combustion en fonction des valeurs initiales de pression, de température et de composition du

gaz, ce qui suppose que l'environnement de la particule ne varie pas au cours de la combustion et ne reflète donc pas la réalité d'une combustion dans un moteur à propergol solide. Une variante de cette loi a donc été introduite dans CEDRE pour réactualiser le temps de combustion à chaque pas de temps de façon à traduire l'effet d'un appauvrissement progressif en oxydant au cours de la vie de la particule. L'évolution de la composition est alors déduite d'une corrélation, fonction de la température ambiante, ajustée en se servant des résultats présentés dans l'annexe I. Il est ainsi possible d'utiliser ce modèle même si les espèces O_2 , H_2O et CO_2 ne sont pas suivies spécifiquement dans le calcul. C'est le cas par exemple dans une représentation monoespèce des produits de combustion gazeux ou encore dans une représentation multiespèces, mais avec des espèces globales.

A.5.2.2.3 Modèle de diffusion

Cette approche tient compte de la bicomposition des gouttes et de la modification du mélange gazeux au cours du temps [Dupays, 2013]. Le gaz est composé de deux espèces globales : OX (oxydants) et PC, dont les compositions en espèces simples sont résumées dans le tableau A.10.

OX	CO_2, H_2O
PC	$AlCl, AlCl_2, AlClO, Al_2O_3, AlO_2H, Cl, CO, H, H_2, OH, NO$

TABLE A.10 – Compositions des espèces globales OX et PC

Moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices et en considérant les équations de bilan de masse et d'énergie, le débit massique peut s'écrire :

$$\dot{m} = \frac{1}{\frac{R^2}{S} \int_R^\infty \frac{1}{\rho r^2 D_{ide}} dr} \ln(1 + B_M) \text{ avec } B_M = \frac{Y_{Al,s}^+ - Y_{Al,\infty} + (Y_{OX,\infty} - Y_{OX,s}^+)/s}{1 - Y_{Al,s}^+ + Y_{OX,s}^+/s} \quad (\text{A.5.8})$$

où S représente la surface débitante, D_{ide} le terme de diffusion des espèces supposés identiques pour toutes les espèces, $Y_{Al,s}^+$ et $Y_{Al,\infty}$ respectivement les termes les fractions d'Al à la surface et à l'infini, $Y_{OX,s}^+$ et $Y_{OX,\infty}$ respectivement les termes les fractions d'OX à la surface et à l'infini et B_M le nombre de Spalding massique qui représente le transfert de masse. Le terme s représente le coefficient stoechiométrique de la réaction globale associée à la formation des PC :



En supposant que l'aluminium et les oxydants sont entièrement consommés à la flamme et que le flux de chaleur reçu par la goutte est entièrement consacré à sa vaporisation, l'expression de B_M se simplifie :

$$B_M = \frac{Y_{Al,s}^+ + Y_{OX,\infty}/s}{1 - Y_{Al,s}^+} \quad (\text{A.5.10})$$

Pour ce modèle, on suppose que la goutte est déjà chauffée et qu'elle a atteint sa température de saturation. En supposant que le changement de phase à la surface de la goutte se produit à l'équilibre thermodynamique, la fraction molaire de vapeur à la surface est alors définie par :

$$X_{Al,s}^+ = P_{vs}/P \quad (\text{A.5.11})$$

En supposant que les produits de combustion sont essentiellement gazeux à proximité de la surface, la fraction massique de vapeur à la surface se déduit de :

$$Y_{Al,s}^+ = X_{Al,s}^+ \frac{W_{Al}}{W_g} \text{ avec } \frac{1}{W_g} = \sum_{i=0}^N \frac{Y_i^+}{W_i} = \frac{Y_{Al}^+}{W_{Al}} + \frac{Y_{OX}^+}{W_{OX}} \quad (\text{A.5.12})$$

Il reste encore à calculer le terme en facteur du logarithme dans l'expression du débit massique. En faisant l'hypothèse d'un nombre de Lewis égal à 1 et en distinguant la zone située entre la surface de la goutte et la flamme, notée "int", et celle située entre la flamme et "l'infini", notée "ext", il vient :

$$\dot{m} = \frac{1}{\frac{R^2}{S} \int_R^{R_f} \frac{c_p}{r^2 \lambda} dr + \frac{R^2}{S} \int_{R_f}^{\infty} \frac{c_p}{r^2 \lambda} dr} \ln(1 + B_M) \quad (\text{A.5.13})$$

où R_f est le rayon de flamme, c_p et λ la capacité calorifique massique et la conductivité thermique du milieu gazeux. Par commodité, des valeurs moyennes notées $\widetilde{(\cdot)}$ sont utilisées pour les régions "int" et "ext" :

$$\dot{m} = \frac{S/R}{\left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{int} \left(1 - \frac{R}{R_f}\right) + \left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{ext} \frac{R}{R_f}} \ln(1 + B_M) \quad (\text{A.5.14})$$

Une valeur moyenne de la conductivité thermique, équivalente dans les deux régions, est adoptée faute de données précises sur les valeurs des conductivités thermiques de chaque espèce globale. La loi du "1/3-2/3" est utilisée pour calculer la capacité calorifique massique moyenne :

$$\widetilde{C}_p = \sum_{i=1}^N \widetilde{Y}_i C_{p,i}(\widetilde{T}) \quad (\text{A.5.15})$$

avec dans la région interne :

$$\widetilde{Y}_i = \frac{2}{3} Y_{i,s}^+ + \frac{1}{3} Y_{i,f}^- \text{ et } \widetilde{T} = \frac{2}{3} T_s + \frac{1}{3} T_f \quad (\text{A.5.16})$$

et dans la région externe :

$$\widetilde{Y}_i = \frac{2}{3} Y_{i,f}^+ + \frac{1}{3} Y_{i,\infty}^- \text{ et } \widetilde{T} = \frac{2}{3} T_f + \frac{1}{3} T_\infty \quad (\text{A.5.17})$$

Comme la température de la flamme n'est pas connue, on fait l'hypothèse que $\widetilde{T} = T_s$. En supposant que $Y_{Al,f}^- = Y_{OX,f}^+ = 0$ et que $Y_{PC,f}^- = Y_{PC,f}^+ = 1$, il vient pour la région interne :

$$C_{p,int} = \frac{2}{3} Y_{Al,s}^+ C_{p,Al}(\widetilde{T}) + \left(\frac{2}{3} Y_{PC,s}^+ + \frac{1}{3}\right) C_{p,PC} \quad (\text{A.5.18})$$

et pour la région externe :

$$C_{p,ext} = \frac{1}{3} Y_{OX,\infty}^+ C_{p,OX} + \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} Y_{PC,\infty}^+\right) C_{p,PC} \quad (\text{A.5.19})$$

Si la surface occupée par la calotte d'alumine est négligée, le débit vaporisé est alors défini par :

$$\dot{m} = \frac{2\pi D \lambda}{C_{p,int} (1 - R/R_f) + C_{p,ext} R/R_f} \ln(1 + B_M) \quad (\text{A.5.20})$$

Bibliographie

- [Agrawal, 2010] Agrawal, J. P. (2010). High energy materials, propellants, explosives and pyrotechnics. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, J. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim.
- [Alekseev et al., 2011] Alekseev, A. P., Lempert, D. B., Nemtsev, G. G., and Nechiporenko, G. N. (2011). Combustion of zirconium-containing model compositions of solid propellant. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 5(6) :997–999.
- [Beckstead, 2002] Beckstead, M. W. (2002). A summary of aluminum combustion. Paper presented at the RTO/VKI Special Course on “Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion”.
- [Beckstead, 2004] Beckstead, M. W. (2004). A summary of aluminum combustion. *RTO/VKI Special Course on Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion RTO-EN-023*.
- [Beckstead et al., 2005] Beckstead, M. W., Liang, Y., and Pudduppakkam, K. V. (2005). Numerical simulation of single aluminum particle combustion. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 41(6) :622–638.
- [Belayev et al., 1968] Belayev, A. F., Frolov, Y. V., and Korotkov, A. I. (1968). Combustion and ignition of particles of finely dispersed. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 4(3) :182–185.
- [Bellec et al., 1997] Bellec, R., Duterque, J., , and Lengellé, G. (1997). Modélisation de la combustion des propergols solides aluminisés. Rapport technique ONERA RT 37/7128 EN.
- [Belyaev et al., 1968] Belyaev, A. F., Frolov, Y. V., and Korotov, A. I. (1968). Combustion and ignition of particles of finely dispersed aluminum. *Fizika Goreniya i Vzryva*, 4(3) :323–329.
- [Bhatia and Sirignano, 1993] Bhatia, R. and Sirignano, W. A. (1993). Metal particle combustion with oxide condensation. *Combustion Science and Technology*, 52 :221–242.
- [Blomshield, 2001] Blomshield, D. F. S. (2001). Historical perspective of combustion instability in motors : Case studies. *American Institute of Aeronautics & Astronautics*.
- [Boborykin et al., 1983] Boborykin, V., Gremyachkin, V., Istratov, A., V.I., K.-S., Kuznetsov, G., Leipunskii, O., and Puchkov, V. (1983). Effects of nitrogen on the combustion of aluminum. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 19(3) :270–276.

- [Bouyges, 2018] Bouyges, M. (2018). Instabilités dans les moteurs à propergol solide : influence de la géométrie étoilée et étude numérique de la transition laminaire-turbulent. *Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace*.
- [Braconnier et al., 2019] Braconnier, A., Chauveau, C., Halter, F., and Gallier, S. (2019). Experimental investigation of the aluminum combustion in srm representative gas species : effect of co₂/co. *Proceedings of the 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*.
- [Braconnier et al., 2018] Braconnier, A., Gallier, S., Chauveau, C., and Halter, F. (2018). Combustion of a single aluminum droplet burning in O₂/CO₂/N₂ mixtures. *37th International Symposium on Combustion*, Dublin, Ireland.
- [Brooks and Beckstead, 1995] Brooks, K. P. and Beckstead, M. W. (1995). Dynamics of aluminum combustion. *Journal of Propulsion and Power*, 11(4) :769–780.
- [Brzustowski and Glassman, 1964] Brzustowski, T. A. and Glassman, I. (1964). Heterogeneous combustion. *AIAA*, New York :75–115.
- [Bucher et al., 1998] Bucher, P., Yetter, R. A., Dryer, F. L., Parr, T. P., and Hanson-Parr, D. M. (1998). PLIF species and radiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O₂, CO₂ et N₂O oxidizers, and comparison with model calculations. *27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pages 2421–2429.
- [Bucher et al., 1999] Bucher, P., Yetter, R. A., Dryer, F. L., Vicenzi, E. P., Parr, T. P., and Hanson-Parr, D. M. (1999). Condensed-phase species distributions about al particles reacting in various oxidizers. *Combustion and Flame*, 117 :351–361.
- [Cai et al., 2008] Cai, W., Thakre, P., and Yang, V. (2008). A model of ap/htpb composite propellant combustion in rocket-motor environments. *Combustion Science and Technology*, 180 :2143–2169.
- [Candel, 1990] Candel, S. (1990). Mécanique des fluides. Seconde édition, Dunod :15.
- [Catoire et al., 2003] Catoire, L., Legendre, J., and Giraud (2003). Kinetic model for aluminum-sensitized ram accelerator combustion. *Journal of propulsion and power*, 19(2) :196–202.
- [Catoire and Swihart, 2001] Catoire, L. and Swihart, M. T. (2001). Reaction mechanisms and rate parameters for the al/h/cl/c/o system in the gas phase. AICHE Annual Meeting, Reno, USA, November,.
- [Cesco, 1997] Cesco, N. (1997). Etude et modélisation de l'écoulement diphasique à l'intérieur des propulseurs à poudre. *Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace*.
- [Chedevergne, 2007] Chedevergne, F. (2007). Instabilités intrinsèques des moteurs à propergol solide. *Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace*.

- [Chen et al., 2017] Chen, Y., Guildenbecher, D. R., Hoffmeister, K. N. G., Cooper, M. A., Stauffer, H. L., S., O. M., and Washburn, E. B. (2017). Study of aluminum particle combustion in solid propellant plumes using digital in-line holography and imaging pyrometry. *Combustion and Flame*, 182 :225–237.
- [Cheuret, 2005] Cheuret, F. (2005). Instabilités thermo-acoustiques de combustion haute-fréquence dans les moteurs fusées. *Thèse de doctorat, Université de Provence - Aix-Marseille I*.
- [Choueiri et al., 1996] Choueiri, E. Y., Chiravalle, V., Miller, G. E., and Jahn, R. G. (1996). Autophagy engines : Toward a throttleable solid motor. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 55.
- [Chu and Yang, 1996] Chu, W. and Yang, V. (1996). Combustion of ap-based composite propellant in a rocket motor flow environment. *32nd Joint Propulsion Conference, AIAA Journal*, 96-2885.
- [Cohen, 1983] Cohen, N. S. (1983). A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants. *AIAA Journal*, 21(5) :720–725.
- [Daubert and Danner, 1994] Daubert, T. E. and Danner, R. P. (1994). *Physical and thermodynamic Properties of Pure Chemicals*.
- [Davenas, 1989] Davenas, A. (1989). Technologie des propergols solides. Davenas and Co. Edition Masson :17.
- [Doisneau, 2013] Doisneau, F. (2013). Modeling and simulation of polydisperse moderately dense coalescing spray flows with nanometric-to-inertial droplets : application to solid rocket motors. Thèse de l’Ecole Centrale Paris.
- [Dreizin, 1999] Dreizin, E. L. (1999). On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion. *Combustion and Flame*, 117(4) :841–850.
- [Dupays, 2009] Dupays, J. (2009). Synthèse sur la modélisation de la combustion des gouttes d’aluminium. Rapport technique ONERA RT 9/14116 DEFA.
- [Dupays, 2013] Dupays, J. (2013). Une approche multiespèce simplifiée pour modéliser la combustion des gouttes d’aluminium. Rapport technique ONERA RT 1/19861 DEFA.
- [Dupays and Fabignon, 2002] Dupays, J. and Fabignon, Y. (2002). Programme spada. simulations numériques de l’écoulement diphasique instationnaire dans le mpsp230 d’ariane 5 et le moteur à échelle 1/15ème lp6. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, RT 1/06316 DEFA.
- [Dupays et al., 2000] Dupays, J., Fabignon, Y., Villedieu, P., Lavergne, G., and Estivalezes, J. L. (2000). Some aspects of two-phase flows in solid-propellant rocket motor. *Combustion, and Motor Interior Ballistics*, 185 :859–883.
- [Dupays et al., 1997] Dupays, J., Prévost, M., Tarrin, P., and Vuillot, F. (1997). Effects of particulate phase on vortex shedding driven oscillations in solid rocket motors. *32nd*

AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA paper 1996-3248, 1-3 July 1996, Lake Buena Vista, FL.

- [Duterque et al., 1999] Duterque, J., Hilbert, R., and Lengellé, G. A. (1999). Agglomération et combustion de l'aluminium dans les propegols solides. *32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Rapport technique ONERA RT 3/6274/DMAE/Y/DEFA.
- [Ely, 2016] Ely, M. (2016). Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- [Ern and Giovangigli, 1994] Ern, A. and Giovangigli, V. (1994). Multicomponent transport algorithms. *Lectures Notes in Physics*, 24 :Springer-Verlag, Berlin.
- [Ern and Giovangigli, 1995a] Ern, A. and Giovangigli, V. (1995a). Fast and accurate multicomponent transport property evaluation. *Journal of Computational Physics*, 120 :105–116.
- [Ern and Giovangigli, 1995b] Ern, A. and Giovangigli, V. (1995b). Thermal conduction and thermal diffusion in dilute polyatomic gas mixtures. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 214(4) :526–546.
- [Fabignon, 1997] Fabignon, Y. (1997). Synthèse de l'activité macadam - modélisation du dépôt dans le mps p230. *AIAA Aero-Acoustics Conference*, Rapport technique ONERA RT 89/6133 EY.
- [Ferziger and Kaper, 1972] Ferziger, J. H. and Kaper, H. G. (1972). Mathematical theory of transport processes in gases.
- [Flandro and Jacobs, 1973] Flandro, G. A. and Jacobs, H. R. (1973). Vortex generated sound in cavities. *AIAA Aero-Acoustics Conference*, 73.
- [Friedman and Maček, 1962] Friedman, R. and Maček, A. (1962). Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases. *Combustion and Flame*, 6 :9–19.
- [Frisbee and Moeller, 2005] Frisbee, R. and Moeller, R. (2005). Identification of mission sensitivities for high-power electric propulsion systems. *Proceedings of the 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, AIAA-2005-3894.
- [Gallier and Godfroy, 2009] Gallier, S. and Godfroy, F. (2009). Aluminum combustion driven instabilities in solid rocket motors. *Journal of Propulsion and Power*, 25(2) :509–521.
- [Gilbert et al., 1983] Gilbert, R. G., Luther, K., and Troe, J. (1983). Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. ii. weak collision rate constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 87(169).
- [Glassman, 1996] Glassman, I. (1996). Combustion, Academic Press, San Diego, California.
- [Glorian, 2014] Glorian, J. (2014). Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium. *Thèse de doctorat, ENSTA*.

- [Glorian et al., 2014] Glorian, J., Catoire, L., Gallier, S., and Cesco, N. (2014). Gas-surface thermochemistry and kinetics for aluminum particle combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2) :2439–2446.
- [Glorian et al., 2016] Glorian, J., Gallier, S., and Catoire, L. (2016). On the role of heterogeneous reactions in aluminium combustion. *Combustion and Flame*, 168 :378–392.
- [Glorieux, 2000] Glorieux, B. (2000). Mesure de la densité, de la tension superficielle et de la viscosité de l’alumine liquide en fonction de la température et de l’environnement. Thèse de doctorat de l’Université d’Orléans.
- [Godfroy and Guéry, 1997] Godfroy, F. and Guéry, J. F. (1997). Unsteady eulerian two-phase flow analysis of solid rocket motor slag. *AIAA paper 1997-2859*, 33rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 6-9 July 1997, Seattle, WA.
- [Goncalves de Miranda, 2000] Goncalves de Miranda, F. (2000). Etude numérique de l’écoulement instationnaire diphasique dans les moteurs à propergol solide d’ariane 5. *Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de l’Aéronautique et de l’Espace*.
- [Gromov et al., 2011] Gromov, A., Pautova, Y., Lider, A., Korotkikh, A., Teipel, U., and Chaplina, E.V. AND Sigfusson, T. (2011). Interaction of powdery al, zr and ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air. *Powder Technology*, 214 :229–236.
- [Guirao and Williams, 1971] Guirao, C. and Williams, F. (1971). A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm. *AIAA Journal*, 9(7) :1345–1356.
- [Hermsen, 1981a] Hermsen, R. (1981a). Aluminum combustion efficiency in solid rocket motor. *9th Aerospace Sciences Meeting*, AIAA paper 1981-0038, 12-15 January 1981, St Louis, MO.
- [Hermsen, 1981b] Hermsen, R. (1981b). Aluminum oxide particle size for solid rocket motor performance prediction. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 18(6) :483–490.
- [Hermsen, 2002] Hermsen, R. (2002). Prediction of the size of aluminum-oxide particles in exhaust plumes of solid rocket motors. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 38(5) :535–546.
- [Hirschfelder et al., 1954] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. (1954). *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York.
- [Jacobs and Whitehead, 1969] Jacobs, P. W. M. and Whitehead, H. (1969). Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. *Chemical Reviews*, 69(4) :551–590.
- [Jasper Lal et al., 2010] Jasper Lal, C., Sridharan, P., Krishnaraj, K., and Krishnamoorthy, P. A. (2010). Investigation of slag accumulation in solid rocket motors. *46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, AIAA 2010-6753.

- [Karasev et al., 2006] Karasev, V. V., Onishchuk, A. A., Khromova, S. A., Glotov, O. G., Zarko, V. E., Pilyugina, E. A., and Tsai, C. J. (2006). Formation of metal oxide nanoparticles in combustion of titanium and aluminum droplets. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 42(6) :649–662.
- [King, 2009] King, M. K. (2009). Aluminum combustion in a solid rocket motor environment. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :2107–2114.
- [Kubota, 2002] Kubota, N. (2002). Propellants and explosives : thermochemical aspects of combustion. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.
- [Kuentzmann, 1973] Kuentzmann, P. (1973). Pertes d’impulsion spécifiques dans les fusées à propergol solide. Thèse de doctorat.
- [Kwon et al., 2003] Kwon, Y., Gromov, A., Ilyin, A., Popenko, E., and Rim, G. (2003). The mechanism of combustion of superfine aluminum powders. *Combustion and Flame*, 133 :385–391.
- [Law, 1973] Law, C. K. (1973). A simplified theoretical model for the vapor-phase combustion of metal particles. *Combustion Science and Technology*, 7 :197–212.
- [Legrand, 2000] 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 de l’Université d’Orléans.
- [Lempert et al., 2011] Lempert, D. B., Nechiporenko, G. N., and Manelis, G. B. (2011). Energetic capabilities of high-density composite solid propellants containing zirconium or its hydride. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 47(1) :45–54.
- [Lengellé et al., 2002] Lengellé, G., Duterque, J., and Trubert, J. F. (2002). Combustion of solid propellants. Paper presented at the RTO/VKI Special Course on “Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion”.
- [Luo et al., 2005] Luo, H., Baum, J. D., and Lohner, R. (2005). Extension of harten-lax-van leer scheme for flows at all speeds. *AIAA Journal*, 43(6) :1160–1166.
- [Lupoglazoff et al., 2002] Lupoglazoff, N., Vuillot, F., Frolov, Y. V., Dupays, J., and Fabignon, Y. (2002). Numerical simulations of the unsteady flow inside segmented solid-propellant motors with burning aluminum particles. *40th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, AIAA paper 2002-0784.
- [Marchand, 2011] Marchand, A. (2011). Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires. Thèse de doctorat de l’Université Paris VII-Denis Diderot.
- [Marion et al., 1996] Marion, M., Chauveau, C., and Gökalp, I. (1996). Studies on the ignition and burning of levitated aluminum particles. *Combustion Science and Technology*, 115(4-6) :369–390.

- [McCourt et al., 1991] McCourt, F. R., Beenakker, J. J., Köhler, W. E., and Kuscer, I. (1991). *Non-Equilibrium Phenomena in Polyatomic Gases, Vol. I : Dilute Gases (Clarendon Press, Oxford, 1990) ; Vol. II : Cross Sections, Scattering and Rarefied Gases*. Clarendon Press, Oxford.
- [Monchick and Mason, 1961] Monchick, L. and Mason, E. A. (1961). Transport properties of polar gases. *The Journal of Chemical Physics*, 35(5).
- [Motz and Wise, 1960] Motz, H. and Wise, H. (1960). Diffusion and heterogeneous reaction. iii. atom recombination at a catalytic boundary. *Journal of Chemical Physics*, 32.
- [MTCR, 2002] MTCR (2002). *Missile Technology Control Regime : Annex Book*.
- [Nelson et al., 1968] Nelson, L. S., Richardson, N. L., and Prentice, J. L. (1968). Apparatus for the production and ignition of metal droplets with a pulsed laser. *REV SCI INSTRUM*, 39(5) :744–747.
- [Olsen and Beckstead, 1995] Olsen, S. E. and Beckstead, M. W. (1995). Burn time measurements of single aluminum particles in steam and carbon dioxide. *31 st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit*, AIAA paper 95-2715.
- [Orlandi, 2002] Orlandi, O. (2002). Modélisation et simulation numérique de la combustion d’une goutte isolée d’aluminium. Thèse de doctorat de l’Université d’Orléans.
- [Parr and Hanson-Parr, 2006] Parr, T. P. and Hanson-Parr, D. M. (2006). AP/HTPB/Al propellant flame structure at 1 atm. *NAWC Technical report*.
- [Prentice, 1974] Prentice, J. L. (1974). Aluminum droplet combustion : rates and mechanisms in wet and dry oxidizers.
- [Rosenband, 2004] Rosenband, V. (2004). Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals. *Combustion and Flame*, 137(3) :366–375.
- [Saad and Schultz, 1986] Saad, Y. and Schultz, M. H. (1986). Gmres : A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 7(3) :856–869.
- [Sabnis et al., 1991] Sabnis, J. S., De Jong, F. J., and Gibeling, H. J. (1991). A two-phase distributed combustion model for metalized solid propellants. *Proceedings of the 28th JANNAF Combustion Sub-committee*, 2 :243–255.
- [Salita, 1994] Salita, M. (1994). Survey of recent al 2 o 3 droplet size data in solid rocket chambers. *Nozzles and Plumes*, Proceedings of the 31 st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting(1) :1–18.
- [Salita, 1995] Salita, M. (1995). Deficiencies and requirements in modeling of slag generation in solid rocket motors. *Journal of Propulsion and Power*, 1(1) :10–23.

- [Sankaran et al., 2004] Sankaran, K., Cassady, L., Kodys, A. D., and Choueiri, E. Y. (2004). A survey of propulsion options for cargo and piloted missions to mars. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1017 :450–567.
- [Sarou-Kanian, 2003] Sarou-Kanian, V. (2003). Etude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [Sarou-Kanian et al., 2006] Sarou-Kanian, V., Rifflet, J., Millot, F., and Gökalp, I. (2006). Aluminum combustion in wet and dry CO_2 : Consequences for surface reactions. *Combustion and Flame*, 145 :220–230.
- [Sarou-Kanian et al., 2005] Sarou-Kanian, V., Rifflet, J., Millot, F., Matzen, F., and Gökalp, I. (2005). Influence of nitrogen in aluminum droplet combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2) :2063–2070.
- [Savel'ev and Starik, 2018] Savel'ev, A. M. and Starik, A. M. (2018). The formation of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels : Numerical analysis. *Combustion and Flame*, 196 :223–236.
- [Scamans et al., 2010] Scamans, G. M., N, B., and G., B. R. (2010). 3.08 - corrosion of aluminum and its alloys. In *Shreir's Corrosion*, Cottis B., Graham M., Lindsay R., Lyon S., Richardson T., Scantlebury D., & Stott H., eds :1974–2010.
- [Scippa et al., 1994] Scippa, S., Pascal, P., and Zanier, F. (1994). Ariane 5 - mps - chamber pressure oscillations full scale firing results analysis and further studies. *30th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*.
- [Shafer, 1959] Shafer, J. I. (1959). Solid rocket propulsion. in *Space Technology*, edited by H. S. Seifert, John Wiley & Sons.
- [Sirignano, 1999] Sirignano, W. A. (1999). Fluid dynamics and transport of droplets and sprays. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK,.
- [Strohmeier, 2009] Strohmeier, B. R. (2009). An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. *Surf. Interface Anal.*, 15 :51–56.
- [Swihart and Catoire, 2000] Swihart, M. T. and Catoire, L. (2000). Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from ab initio molecular orbital calculations. *Combustion and Flame*, 121(1-2) :210–222.
- [Tondu, 2005] Tondu, T. (2005). Etude de la pulvérisation ionique. application aux effets de jet de la propulsion plasmique. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace.
- [Turns, 2000] Turns, S. (2000). *An introduction to combustion, concepts and applications*. Number Second edition.
- [Turns et al., 1987] Turns, S. R., Wong, S. C., and Ryba, E. (1987). Combustion of aluminum-based slurry agglomerates. *Combustion Science and Technology*, 54 :299–318.

- [Villedieu et al., 2000] Villedieu, P., Hylkema, J. J., Lavergne, G., Fabignon, Y., Vardelle, M., Guéry, J. F., Godfroy, F., Le Helley, P., and Jacques, L. (2000). Slag accumulation in solid propellant rocket motors with a submerged nozzle. *2nd European Conference on Launcher Technology, Space Solid Propulsion*, 21-24 November 2000, Rome, Italy.
- [Waldmann and Triibenbacher, 1962] Waldmann, L. and Triibenbacher, E. (1962). Zeitschrift für naturforschung. 17a :363.
- [Washburn et al., 2008] Washburn, E. B., Trivedi, J. N., Catoire, L., and Beckstead, M. W. (2008). The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with steam. *Combustion Science and Technology*, 180(8) :1502–1517.
- [Washburn et al., 2010] Washburn, E. B., Webb, J., and Beckstead, M. W. (2010). The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with oxygen and carbon dioxide. *Combustion and Flame*, 157(3) :540–545.
- [Widener and Beckstead, 1998] Widener, J. F. and Beckstead, M. W. (1998). Aluminum combustion modelling in solid propellant combustion products. *34 th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit*, AIAA paper 98-3824.
- [Wilson and Williams, 1971] Wilson, R. P. and Williams, F. A. (1971). Experimental study of the combustion of single aluminum particles in O₂/Ar.
- [Yetter et al., 2009] Yetter, R. A., Risha, G. A., and Son, S. F. (2009). Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1819–1838.
- [Zenin et al., 2000] Zenin, A., Kusnezov, G., and Kolesnikov, V. (2000). Physics of aluminum particle combustion at convection. *AIAA Journal*, 2000-0849.
- [Zhong, 1996] Zhong, X. (1996). Additive semi-implicit runge-kutta methods for computing high-speed nonequilibrium reactive flows. *Journal of Computational Physics*, 128 :19–31.
- [Zurawski and Green, 1987] Zurawski, R. L. and Green, J. (1987). An evaluation of metallized propellants based on vehicle performance. *AIAA Journal*, AIAA-87-1973.