



**HAL**  
open science

# Modélisation de la combustion des matériaux énergétiques nouvelle génération

Pierre Bernigaud

► **To cite this version:**

Pierre Bernigaud. Modélisation de la combustion des matériaux énergétiques nouvelle génération. Milieux fluides et réactifs. Institut Polytechnique de Paris, 2023. Français. NNT : 2023IPPAE017 . tel-04473891

**HAL Id: tel-04473891**

**<https://theses.hal.science/tel-04473891v1>**

Submitted on 22 Feb 2024

**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.



INSTITUT  
POLYTECHNIQUE  
DE PARIS



NNT : 2023IPPAPAE017

Thèse de doctorat

# Modélisation de la combustion des matériaux énergétiques nouvelle génération

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris  
préparée à l'École nationale supérieure de techniques avancées

École doctorale n°626

Institut Polytechnique de Paris (IPP)

Spécialité de doctorat : Mécanique des fluides et des solides, acoustique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 19 Décembre 2023, par

**PIERRE BERNIGAUD**

Composition du Jury :

Marc BELLENOUE Professeur, Institut P', ENSMA	Président
Yves D'ANGELO Professeur, Laboratoire Mathématiques & Interactions J.A.D., Université Côte d'Azur	Rapporteur
Stany GALLIER Ingénieur de recherche, Centre de Recherches du Bouchet, ArianeGroup	Rapporteur
Christelle COLLET Technology Senior Officer for Propulsion Technology, Munitions Safety Information Analysis Center, OTAN	Examinatrice
Marc MASSOT Professeur, Centre de Mathématiques Appliquées, École Polytechnique	Examineur
Laurent CATOIRE Professeur, Unité Chimie et Procédés, ENSTA Paris	Directeur de thèse
Dmitry DAVIDENKO Ingénieur de recherche, Département Multi-Physique pour l'Énergétique, ONERA	Encadrant ONERA
Eric FAUCHER Ingénieur, Direction Générale de l'Armement	Invité



---

# REMERCIEMENTS

Une thèse, c'est trois ans d'un travail solitaire, mais jamais seul ! Alors que cette page se tourne, il est temps pour moi de remercier toutes les personnes qui y ont contribué, de près ou de loin.

En premier lieu, ma reconnaissance va à l'ONERA ainsi qu'à l'Agence Innovation Défense, pour avoir financé cette thèse et mis à ma disposition tous les moyens techniques nécessaires à son bon déroulement.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse, M. Laurent Catoire, pour le soutien sans faille qu'il a su apporter tout au long de cette thèse. Alors que je m'aventurais dans le monde de la cinétique chimique, il était rassurant de pouvoir se reposer sur son expertise. J'exprime ma gratitude la plus sincère à M. Dmitry Davidenko, pour m'avoir encadré au sein de l'ONERA et pour avoir été un véritable mentor. La grande qualité de ses conseils et son implication ont, il est certain, largement contribué à l'aboutissement de cette thèse. Sa rigueur et ses analyses ont permis d'avancer sereinement dans les travaux, chaque pierre ajoutée à l'édifice étant soumise à un contrôle méthodique. Je lui suis aussi reconnaissant de m'avoir fait confiance, en me laissant poursuivre toute piste de recherche, aussi non-conventionnelle soit-elle.

Mes remerciements vont ensuite à MM. Yves D'Angelo et Stany Gallier, pour avoir accepté la charge de rapporteur et pour leur lecture attentive de ce manuscrit. Je remercie également les autres membres du jury, Mme. Christelle Collet, MM. Marc Bellenoue et Marc Massot pour leur bienveillance et l'attention portée à la thèse.

Je suis reconnaissant à l'égard de l'ensemble des permanents de l'ONERA que j'ai pu côtoyer, pour leur conseils avisés et leur bonne humeur : Mme. Ségolène Pallusière, MM. Stéphane Boulal, Robin Devillers, Joël Dupays, Laurent François, Jean-Christophe Hoarau, Julien Labaune et Adrien Langenais. Je remercie aussi Mmes. Tassadite Meksem et Sandrine Grillet pour leur précieux support administratif.

---

Cette expérience de trois ans n'aurait pas été la même sans le groupe des doctorants, officieusement dénommé "Syndicat des Actuels Doctorants ONERA", et au sein duquel sont nées de belles amitiés. Je pense en premier lieu à mes co-promos, Magdeleine Airiau, Thomas Decker, Florian Granger, et le président d'honneur du groupe Jean-Michel Klein. Viennent ensuite les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau / salle café A.02.05 : Maïalen Carricart et Virgile Charton, puis Antoine Clout et Ancelin Rocamora. Mention spéciale à Antoine et Thomas pour avoir sû brillamment faire tourner la cafetière le matin avant mon arrivée. Une pensée pour les autres membres des 2 × 4 Fantastiques : Rémy Annunziata, Erwin Bekaert (actuel président/dictateur), Maxime Bouton, Gabin Guermonprez, et Frédéric Olivon. Je remercie finalement tous les autres doctorants, et leur souhaite bon courage pour le chemin qu'il leur reste à parcourir : Margot Pruvost, Aymeric Bourlet, Younes Bouhafid, Terence Bordin, Ronan Plique, et Andrea Sportillo. Je remercie au passage feu "Le Camille Claudel" ainsi que "Le Shamrock Café", pour avoir accueilli nos réunions hebdomadaires et ses incessants débats.

Un grand merci à mes amis de classe préparatoire et de Centrale pour leur amitié à toute épreuve, ainsi que pour leur patience quand je décidais de leur détailler les progrès de ma thèse entre deux verres. Ils se reconnaîtront.

Je conclurai en remerciant les personnes les plus importantes dans la réalisation de cette thèse : ma famille. Plus particulièrement, je tiens à exprimer toute mon affection à mes parents pour m'avoir toujours supporté dans mes choix de carrière, et pour le soutien inconditionnel qu'ils m'ont offert durant ces neuf années d'étude. Je n'en serais pas là sans vous.

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Modélisation de la combustion des propergols homogènes</b>	<b>9</b>
<b>I.1 Bases théoriques et modèles</b>	<b>11</b>
I.1.1 Hypothèses	12
I.1.2 Équations de conservation	12
I.1.3 Propriétés thermodynamiques	14
I.1.3.1 Masse volumique	14
I.1.3.2 Propriétés des espèces individuelles	14
I.1.3.3 Propriétés du mélange	15
I.1.4 Cinétique chimique	16
I.1.4.1 Taux de production	16
I.1.4.2 Réactions à trois corps	18
I.1.4.3 Réactions dépendant de la pression	18
I.1.5 Phénomènes de transport	19
I.1.5.1 Systèmes linéaires de transport	19
I.1.5.2 Diffusion	21
<b>I.2 Modélisation de la combustion unidimensionnelle des propergols</b>	<b>23</b>
I.2.1 Classification des propergols	24
I.2.1.1 Propergols homogènes	24
I.2.1.2 Propergols composites	25
I.2.2 Homogénéisation des propergols composites	27
I.2.2.1 Propriétés thermophysiques	27
I.2.2.2 Conductivité thermique	29
I.2.3 Mise en équation unidimensionnelle	31
I.2.3.1 Hypothèses	31
I.2.3.2 Suivi d'interface	33
I.2.3.3 Zone condensée	34
I.2.3.4 Zone de flamme	40

---

I.2.3.5 Interface . . . . .	41
I.2.3.6 Méthode numérique . . . . .	43
I.2.3.7 Bilan : modèle de combustion d'un propergol . . . . .	45
I.2.4 Théorie Zel'dovich-Novozhilov . . . . .	45
I.2.4.1 Contexte . . . . .	45
I.2.4.2 Dérivation des équations de stabilité linéaire . . . . .	46
I.2.4.3 Hypothèse ZN . . . . .	48
I.2.4.4 Stabilité linéaire à pression constante . . . . .	49
I.2.4.5 Bilan . . . . .	52
<b>I.3 Modèle de combustion PA</b>	<b>55</b>
I.3.1 Introduction . . . . .	56
I.3.2 Cinétique chimique en phase gaz . . . . .	57
I.3.2.1 Chimie $\text{NH}_3/\text{O}_2$ . . . . .	57
I.3.2.2 Chimie $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{NO}_x$ . . . . .	60
I.3.2.3 Chimie $\text{Cl}_2/\text{H}_2$ . . . . .	64
I.3.3 Modèle de phase condensée . . . . .	67
I.3.3.1 Décomposition en gaz . . . . .	67
I.3.3.2 Loi de pyrolyse . . . . .	68
I.3.4 Validation . . . . .	73
I.3.4.1 Profils d'espèces dans la flamme PA . . . . .	73
I.3.4.2 Caractéristiques macroscopiques . . . . .	76
<b>I.4 Modèle de combustion PA/PBHT</b>	<b>81</b>
I.4.1 Introduction . . . . .	82
I.4.2 Cinétique chimique en phase gaz . . . . .	82
I.4.2.1 Chimie $\text{C}_1$ . . . . .	83
I.4.2.2 Chimie $\text{C}_4\text{H}_6$ . . . . .	85
I.4.2.3 Flamme de diffusion PA/ $\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	86
I.4.3 Modèle de phase condensée . . . . .	88
I.4.3.1 Modèle de décomposition . . . . .	89
I.4.3.2 Paramètre $\beta$ . . . . .	91
I.4.3.3 Bilan . . . . .	95
I.4.4 Validation . . . . .	96
I.4.4.1 Taux de charge en PA variable . . . . .	96
I.4.4.2 Chargement en PA fixe . . . . .	98
<b>I.5 Modèle de combustion PA/PBHT/RDX</b>	<b>105</b>
I.5.1 Introduction . . . . .	106
I.5.2 Cinétique chimique en phase gaz . . . . .	106
I.5.3 Modèle de phase condensée . . . . .	108
I.5.3.1 Modèle d'évaporation . . . . .	108
I.5.3.2 Décomposition dans la mousse . . . . .	110
I.5.4 Validation du modèle de combustion . . . . .	111
I.5.4.1 Combustion auto-entretenu . . . . .	111
I.5.4.2 Combustion assistée par laser . . . . .	115

---

## II Méthodes numériques pour la combustion hétérogène des propergols composites 121

### II.1 Méthode de volumes finis sur un maillage curvilinéaire 123

II.1.1 Coordonnées curvilinéaires . . . . .	124
II.1.1.1 Système de coordonnées . . . . .	124
II.1.1.2 Changement de système . . . . .	124
II.1.1.3 Bases covariante et contravariante . . . . .	126
II.1.1.4 Opérateurs différentiels . . . . .	127
II.1.1.5 Application : coordonnées cylindriques . . . . .	129
II.1.2 Méthode de volumes finis en coordonnées curvilinéaires . . . . .	131
II.1.2.1 Élément de volume et de surface . . . . .	132
II.1.2.2 Théorème de Green-Ostrogradski . . . . .	133
II.1.2.3 Méthode de volumes finis : cas scalaire . . . . .	133
II.1.2.4 Méthode de volumes finis : cas vectoriel . . . . .	134
II.1.2.5 Application : coordonnées cylindriques . . . . .	135

### II.2 Code $\mu$ SCOP 139

II.2.1 Configuration de calcul . . . . .	140
II.2.2 Axisymétrie . . . . .	140
II.2.3 Discrétisation . . . . .	142
II.2.3.1 Grille hybride colocalisée . . . . .	142
II.2.3.2 Équations discrétisées . . . . .	144
II.2.4 Conditions aux limites . . . . .	148
II.2.5 Méthode de résolution . . . . .	150
II.2.5.1 Méthode de projection . . . . .	150
II.2.5.2 Approche ségrégée . . . . .	154
II.2.6 Résolution des systèmes . . . . .	155
II.2.6.1 Systèmes linéaires . . . . .	155
II.2.6.2 Systèmes non-linéaires . . . . .	158
II.2.6.3 Préconditionnement . . . . .	159
II.2.7 Validation . . . . .	159
II.2.7.1 Écoulement tourbillonnaire dans une cavité . . . . .	160
II.2.7.2 Flamme $H_2/O_2/N_2$ . . . . .	162
II.2.7.3 Flamme PA/PBHT . . . . .	163

## III Étude de la combustion hétérogènes des propergols composites 169

### III.1 Simulation de la combustion hétérogène PA/PBHT 171

III.1.1 Effet du diamètre de la particule PA . . . . .	172
III.1.1.1 Structure de la flamme . . . . .	172
III.1.1.2 Régression du propergol . . . . .	175
III.1.2 Effet de la pression . . . . .	179
III.1.2.1 Structure de la flamme . . . . .	179
III.1.2.2 Régression du propergol . . . . .	180



---

III.1.3 Chimie de la flamme . . . . .	183
III.1.3.1 Champ de température . . . . .	183
III.1.3.2 Chimie C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	184
III.1.3.3 Chimie NO <sub>x</sub> . . . . .	187
<b>III.2 Simulation de la combustion hétérogène PA/PBHT/RDX</b>	<b>191</b>
III.2.1 Comparaison avec la flamme PA/PBHT . . . . .	192
III.2.2 Effet du diamètre de la particule RDX . . . . .	194
III.2.2.1 Structure de la flamme . . . . .	194
III.2.2.2 Régression . . . . .	197
III.2.2.3 Conclusion partielle . . . . .	201
III.2.3 Effet de la pression . . . . .	201
III.2.3.1 Structure de la flamme . . . . .	201
III.2.3.2 Régression . . . . .	203
III.2.3.3 Conclusion partielle . . . . .	209
III.2.4 Chimie de la flamme . . . . .	209
III.2.4.1 Produits majoritaires . . . . .	210
III.2.4.2 Zone sombre . . . . .	212
III.2.4.3 Interactions RDX/liant . . . . .	213
III.2.4.4 Flamme haute-température . . . . .	215
III.2.5 Description phénoménologique . . . . .	216
<b>Conclusions &amp; Perspectives</b>	<b>221</b>
<b>Table des annexes</b>	<b>227</b>
A Mécanisme cinétique PA . . . . .	229
B Mécanisme cinétique PA/PBHT . . . . .	235
C Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX . . . . .	247
D Données d'entrée pour les calculs 2D . . . . .	261

---

# TABLE DES FIGURES

I.2.1	Structure schématique d'un propergol composite PA/PBHT et de sa flamme [29]. . . . .	25
I.2.2	Pack 3D modélisant la structure hétérogène d'un propergol composite réaliste (avec l'aimable autorisation de D. Davidenko). . . . .	26
I.2.3	Quatre modèles structurels fondamentaux pour des matériaux à deux composants pour la définition de la conductivité thermique effective (en supposant que le flux de chaleur est appliqué dans la direction verticale) .	29
I.2.4	Modèle unidimensionnel de la combustion d'un propergol (avec l'aimable autorisation de L. François [35]). . . . .	31
I.2.5	Diagramme de stabilité ZN. . . . .	53
I.3.1	Délai d'allumage d'un mélange NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /Ar à différentes pressions (1,4, 11 et 30 atm) et richesses ( $\phi = 0,5$ et 1). Température initiale 298 K. Symboles : expérience de Mathieu <i>et al.</i> [57]. Traits : modèle. . . . .	58
I.3.2	Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse pour des mélanges NH <sub>3</sub> /air à 298 K et pour deux pressions. Symboles : expériences. (a) [58–63], (b) [64]. Traits : modèles. . . . .	59
I.3.3	Coefficients de sensibilité pour la vitesse de flamme laminaire dans un mélange NH <sub>3</sub> / air à 1 atm, pour deux richesses. . . . .	60
I.3.4	Produits du mélange H <sub>2</sub> (1%) / O <sub>2</sub> (1%) / N <sub>2</sub> avec NO (220 ppm) dans un réacteur auto-agité à 10 atm, temps de résidence 1 s, température variable. Symboles : expérience [65]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	61
I.3.5	Produits du mélange H <sub>2</sub> (1%) / O <sub>2</sub> (0,333%) / N <sub>2</sub> dopé avec NO (235 ppm) dans un réacteur auto-agité à 1 atm, temps de résidence 0,24 s, température variable. Symboles : expérience de Dayma <i>et al.</i> [65]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	62

I.3.6	Produits d'un mélange $H_2$ (1%) / $O_2$ (0,333%) / $N_2$ dopé avec $NO_2$ (60 ppm) dans un réacteur à auto-agité à 10 atm, temps de résidence 1 s, température variable. Symboles : expérience de Dayma <i>et al.</i> [65]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	63
I.3.7	Délais d'auto-allumage d'un mélange $H_2$ (1%)/ $O_2$ (1%)/Ar avec $NO_2$ (100 ppm) pour différentes pressions (1,7, 13 et 33 atm), température initiale 298 K. Symboles : expérience de Mathieu <i>et al.</i> [66]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	64
I.3.8	Délais d'auto-allumage pour différents mélanges $Cl_2/H_2/Ar$ . Les cas étudiés sont présentés en Table I.3.1. Symboles : expérience de Lifshitz <i>et al.</i> [67]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	65
I.3.9	Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse de mélanges $Cl_2/H_2/N_2$ à 1 atm, 298 K, et pour différentes fractions molaires de $N_2$ . Symboles : expérience de Leylegian <i>et al.</i> [68]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	66
I.3.10	Coefficients de sensibilité pour la vitesse de flamme laminaire d'un mélange $Cl_2/H_2/N_2$ à 1 atm, contenant 50% de $N_2$ , en conditions riches ( $\phi = 2$ ) et pauvres ( $\phi = 0.5$ ). . . . .	66
I.3.11	Évolution de $A = A_{\min}(T_a, P)$ avec la température d'activation $T_a$ pour différentes pressions (80, 100 et 130 atm). Température initiale du PA solide : 298 K. . . . .	70
I.3.12	Évolution de $\delta_{\text{err}}(A, T_a)$ avec $A$ pour différentes température d'activation, équation (I.3.19). . . . .	71
I.3.13	Relation analytique entre la température de surface du PA et sa vitesse de régression pour plusieurs valeurs de $T_a$ et pour $A = A^*(T_a)$ , équation (I.3.18). Symboles : expériences [46–48]. Lignes : relations analytiques. . . . .	72
I.3.14	Comparaison des courbes $A = A_{\min}(T_a, P)$ pour différentes pressions (80, 100 et 130 atm), avec la courbe $A = A^*(T_a)$ . . . . .	73
I.3.15	Profils d'espèces dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Ermolin <i>et al.</i> [1]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12]. . . . .	74
I.3.16	Profils de température dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Tereshchenko <i>et al.</i> [49]. Lignes : modèles. . . . .	74
I.3.17	Profils $NO$ et $N_2$ dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Ermolin <i>et al.</i> [1]. Lignes : modèles. . . . .	75
I.3.18	Vitesse de régression du PA en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [45, 71]. Lignes : prédiction des modèles. . . . .	76
I.3.19	Température de surface du PA en fonction de la vitesse de régression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [46–48]. Lignes : prédiction des modèles. . . . .	77
I.3.20	Limite de stabilité selon la théorie ZN pour différents modèles. . . . .	78

I.3.21	Sensibilité à la température initiale en fonction de la pression. Symboles : expérience [45]. Lignes : prédictions des modèles . . . . .	78
I.4.1	Produits de la réaction d'un mélange CO (530 ppm) / NO (522 ppm) / O <sub>2</sub> (4,2%) / H <sub>2</sub> O (5,2%) / N <sub>2</sub> dans un réacteur à écoulement à 1,05 atm. Temps de résidence dépendant de la température 202 s K <sup>-1</sup> . Symboles : expérience de Glarborg <i>et al.</i> [73]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [5]. . . . .	83
I.4.2	Profils d'espèces en fonction du temps durant l'oxydation de CO en présence de H <sub>2</sub> O et HCl dans un réacteur à écoulement à 1 atm. Composition initiale : CO (0,93%) / O <sub>2</sub> (0,53%) / H <sub>2</sub> O (0,57%) / HCl (100 ppm) / N <sub>2</sub> . Température initiale 1010 K. Symboles : expérience de Roesler <i>et al.</i> [74]. Lignes : prédiction du modèle. . . . .	84
I.4.3	Profils d'espèces en fonction du temps durant l'oxydation de CO en présence de H <sub>2</sub> O et HCl dans un réacteur à écoulement à 1 atm. Composition initiale : CO (0,86%) / O <sub>2</sub> (0,53%) / H <sub>2</sub> O (0,57%) / HCl (190 ppm) / N <sub>2</sub> . Température initiale 1005 K. Symboles : expérience de Roesler <i>et al.</i> [74]. Lignes : prédiction du modèle. . . . .	84
I.4.4	Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse de C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> dans l'air à 1 atm. Symboles : expérience [75]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Laskin <i>et al.</i> [7]. . . . .	85
I.4.5	Délai d'allumage pour deux mélanges avec C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> en conditions riches ( $\phi = 2$ ). Symboles : expérience [75]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Laskin <i>et al.</i> [7]. Lignes pointillées : modèle de Gross & Beckstead [5]. . . . .	86
I.4.6	Profil de température dans une flamme de diffusion à contre-courant C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /PA. Pression 1 atm. Symboles : expérience [55]. Ligne pleine : modèle proposé. Tirets : modèle de Smooke <i>et al.</i> [55]. . . . .	87
I.4.7	Profil des espèces majoritaires dans une flamme de diffusion à contre-courant C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /PA. Pression 1 atm. Symboles : expérience [55]. Ligne pleine : modèle proposé. Tirets : modèle de Smooke <i>et al.</i> [55]. . . . .	87
I.4.8	Evolution de la vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT en fonction de sa fraction massique en PA, pour deux valeurs du paramètre $\beta$ , calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : expériences [77, 78]. Lignes : prédictions du modèle. . . . .	91
I.4.9	Interpolation linéaire de $a(\beta)$ et $b(\beta)$ , permettant de déterminer les $\mathbf{a}_k$ et $\mathbf{b}_k$ . Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : points de calculs ( $\beta = 0, \beta = 0,2$ ). Lignes : interpolation linéaire. . . . .	93
I.4.10	Vitesses de régression mesurées par Foster <i>et al.</i> [78] et Kogha <i>et al.</i> [77], et valeurs $\beta_{\text{req}}(\gamma, V_{\text{reg}})$ associées, en fonction de la fraction en PA. Pression 20,4 atm. . . . .	94
I.4.11	Grandeurs $\beta_{\text{req}}(\gamma, V_{\text{reg}})$ associées aux données expérimentales de Foster <i>et al.</i> [78] et Kogha <i>et al.</i> [77], et loi proposée pour $\beta(\gamma)$ . . . . .	95

---

I.4.12	Vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide, et loi $\beta(\gamma)$ (I.4.19), en fonction de la fraction massique en PA. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : expériences [77, 78]. . . . .	96
I.4.13	Vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT calculée en approche couplée flamme/solide (courbe rouge) et évaluée via l'équation (I.4.13) (courbe noire) en fonction de la fraction massique en PA. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Loi pour $\beta(\gamma)$ équation (I.4.19). Symboles : expériences [77, 78]. . . . .	97
I.4.14	Contribution des différents chemins de décomposition à la gazéification du propergol PA/PBHT homogénéisé, en fonction de la fraction massique en PA. Calcul analytique via (I.4.1) à (I.4.9). Loi pour $\beta(\gamma)$ équation (I.4.19). . . . .	98
I.4.15	Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience de Fitzgerald <i>et al.</i> [79] et expérience de Rochford <i>et al.</i> rapportée par Rasmussen <i>et al.</i> [80]. Lignes : modèle proposé et modèle de Gross & Beckstead [5]. . . . .	99
I.4.16	Évolution de la température de surface avec la vitesse de régression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [46, 47]. . . . .	100
I.4.17	Évolution de la sensibilité à la température initiale avec pression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [80]. . . . .	100
I.4.18	Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(77,5%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [78]. Lignes : modèle proposé et modèle de Jeppson <i>et al.</i> [3]. . . . .	101
I.4.19	Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [78, 81, 82]. Lignes : modèle proposé et modèle de Jeppson <i>et al.</i> [3]. . . . .	102
I.4.20	Évolution de la température de surface avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [83]. . . . .	103
I.4.21	Évolution de la sensibilité à la température initiale avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [81, 83]. . . . .	103
I.5.1	Structures des molécules RDX et RDXR. . . . .	107
I.5.2	Vitesse de régression du RDX en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [45, 84, 88, 104, 105]. Ligne : prédiction du modèle. . . . .	111
I.5.3	Température de surface du RDX en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [84–86]. Lignes : prédiction des modèles [36, 37]. . . . .	112

I.5.4	Sensibilité à la température initiale de la vitesse de régression du RDX en fonction de la pression. Symboles : expériences [87, 88, 104]. Lignes : prédiction des modèles [9, 36, 37]. . . . .	113
I.5.5	Profils d'espèces dans la flamme RDX à 0,5 atm et température initiale 298 K. Symboles : expérience [89]. Lignes : prédiction du modèle. . . . .	113
I.5.6	Profils d'espèces dans la flamme RDX à 1 atm et température initiale 298 K. Symboles : expérience [90]. Lignes : prédiction du modèle. . . . .	114
I.5.7	Épaisseur de la couche liquide du RDX en fonction de la pression. Symboles : expérience [84]. Lignes : prédiction des modèles [9, 37]. . . . .	115
I.5.8	Profil de température dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes : prédiction des modèles. . . . .	117
I.5.9	Profils de fraction molaire de NO et NO <sub>2</sub> dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Davidson <i>et al.</i> [37]. . . . .	118
I.5.10	Profils de fraction molaire d'espèces radicalires dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Davidson <i>et al.</i> [37]. . . . .	119
II.2.1	Configurations de calcul disponibles avec le code $\mu$ SCOP. . . . .	140
II.2.2	Position des variables dans une grille hybride colocalisée. . . . .	143
II.2.3	Définition des grandeurs interpolées sur la grille hybride colocalisée. . . . .	143
II.2.4	Conditions aux limites pour un calcul en configuration axisymétrique. . . . .	148
II.2.5	Schéma du cas de calcul d'une cavité entraînée. . . . .	160
II.2.6	Lignes de courant de l'écoulement tourbillonnaire dans une cavité, pour deux valeurs du nombre de Reynolds. Maillage 250 × 250. . . . .	161
II.2.7	Vitesse le long des lignes centrales à $Re = 10^2$ , pour différentes tailles de grille. Symboles : solution de référence de Ghia <i>et al.</i> [115]. . . . .	161
II.2.8	Vitesse le long des lignes centrales à $Re = 10^3$ , pour différentes tailles de grille. Symboles : solution de référence de Ghia <i>et al.</i> [115]. . . . .	162
II.2.9	Schéma du cas de calcul brûleur H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	162
II.2.10	Champs obtenus avec le code $\mu$ SCOP pour le cas test de la flamme H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	163
II.2.11	Profils des espèces majoritaires pour le cas test de la flamme H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , le long de 2 lignes axiales. Symboles : solution de référence, obtenue avec le code COMPAS [32]. Lignes : calcul $\mu$ SCOP. . . . .	164
II.2.12	Maillage employé pour le calcul de la flamme PA/PBHT. Diamètre de la particule de PA 400 $\mu$ m, pression 20 atm. . . . .	164
II.2.13	Champ de température obtenu pour un propergol PA/PBHT. Diamètre de la particule de PA 400 $\mu$ m, pression 20 atm. . . . .	165
II.2.14	Flux de chaleur à la surface du propergol selon la position radiale. Diamètre de la particule de PA 400 $\mu$ m, pression 20 atm. Ligne : code $\mu$ SCOP. Symboles : résultat de Gross [12]. . . . .	166

---

II.2.15	Profils de température à trois positions radiales. Diamètre de la particule de PA 400 $\mu\text{m}$ , pression 20 atm. Lignes pleines : code $\mu\text{SCOP}$ . Tirets : résultats de Gross [12]. . . . .	166
III.1.1	Champs de température obtenus pour des granulométries grossières. Pression 20 atm. . . . .	173
III.1.2	Champs de température obtenus pour des granulométries fines. Pression 20 atm. . . . .	174
III.1.3	Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales. Pression 20 atm. . . . .	175
III.1.4	Effet du diamètre de la particule de PA sur le flux de chaleur en surface du propergol. Pression 20 atm. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross <i>et al.</i> [5, 12]. . . . .	176
III.1.5	Effet du diamètre de la particule de PA sur la vitesse de régression du propergol. Pression 20 atm. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross <i>et al.</i> [5, 12]. . . . .	177
III.1.6	Effet du diamètre de la particule de PA sur la température de surface du propergol. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross <i>et al.</i> [5, 12].	177
III.1.7	Température de surface et flux massique en fonction du flux de chaleur externe pour deux ingrédients. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross <i>et al.</i> [5, 12]. . . . .	178
III.1.8	Champs de température obtenus pour une particule de taille $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ à différentes pressions. . . . .	179
III.1.9	Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales à deux niveaux de pression. Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . . . . .	180
III.1.10	Effet de la pression sur le flux de chaleur normalisé en surface du propergol. Diamètre de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . . . . .	180
III.1.11	Évolution de la vitesse de régression moyenne en fonction de la pression, pour deux tailles de la particule de PA. . . . .	182
III.1.12	Effet conjoint de la pression et du diamètre de la particule de PA sur la vitesse moyenne de régression. . . . .	183
III.1.13	Champs de température obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross <i>et al.</i> [5, 12]. Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	184
III.1.14	Champs de fraction massique pour $\text{C}_2\text{H}_2$ obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross <i>et al.</i> [5, 12]. Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	185
III.1.15	Champs de fraction massique pour différentes espèces impliqués dans la dégradation de $\text{C}_4\text{H}_6$ , obtenus avec le modèle proposé . Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	186
III.1.16	Champs de fraction massique pour $\text{CO}_2$ obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross <i>et al.</i> [5, 12]. Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	187
III.1.17	Champs de fraction massique pour les espèces du système $\text{NO}_x$ , obtenus avec le modèle proposé. Taille de la particule $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	188

---

III.1.18	Champs de fraction massique pour les espèces du système NO <sub>x</sub> , obtenus avec le modèle de Gross <i>et al.</i> [5, 12]. Taille de la particule $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	189
III.1.19	Champs de fraction massique pour O <sub>2</sub> obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross <i>et al.</i> [5, 12]. Taille de la particule $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm. . . . .	190
III.2.1	Champ de température dans la flamme au dessus d'une particule oxydante entourée d'une couche de liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT. Taille de la particule 400 $\mu\text{m}$ . Pression 20 atm. . . . .	192
III.2.2	Profils de température dans la flamme au dessus d'une particule oxydante entourée d'une couche de liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT, pour différentes positions radiales. Taille de la particule 400 $\mu\text{m}$ . Pression 20 atm. . . . .	193
III.2.3	Champs de température obtenus pour des particules de RDX grossières. Pression 60 atm. . . . .	195
III.2.4	Champs de température obtenus pour des particules de RDX fines. Pression 60 atm. . . . .	196
III.2.5	Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales et deux tailles de la particule de RDX. Pression 60 atm. . . . .	197
III.2.6	Flux de chaleur en surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm. . . . .	198
III.2.7	Vitesse de régression du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm. . . . .	199
III.2.8	Température de surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm. . . . .	199
III.2.9	Vitesse de régression en fonction de la taille du grain de RDX, pour deux positions radiales. Pression 60 atm. . . . .	200
III.2.10	Champs de température obtenus pour la particule de RDX de taille $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ à différentes pressions. . . . .	202
III.2.11	Profils de température dans la flamme pour trois pressions, à deux position radiales. Taille de la particule $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	203
III.2.12	Flux de chaleur en surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes pressions. Taille de la particule $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	203
III.2.13	Vitesse de régression du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes pressions. Taille de la particule $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	204
III.2.14	Vitesse de régression moyenne en fonction de la pression pour deux tailles de particule de RDX. Symboles sur les courbes : points de calcul. Symboles seuls : expériences de Kuwahara <i>et al.</i> [10] et Kubota <i>et al.</i> [11]. . . . .	205
III.2.15	Transition du mode de combustion II au mode I causée par une augmentation de la pression de 92.5 à 94.5 atm. Taille de la particule $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	206



---

III.2.16	Effet de la pression sur la zone sombre située à la position radiale . Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	207
III.2.17	Effet conjoint de la pression de du diamètre de la particule de RDX sur la vitesse moyenne de régression. Symboles : points de calcul. . . . .	208
III.2.18	Champs de températures pour l'étude de la chimie dans la flamme PA/PBHT/RDX. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	210
III.2.19	Champs de fraction massique pour les produits majoritaires, à différents pressions. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	211
III.2.20	Champs de fraction massique pour les espèces caractéristiques de la zone sombre, à différents pressions. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} =$ $100 \mu\text{m}$ . . . . .	213
III.2.21	Champs de fraction massique des espèces exhibant une interaction RDX/liant, à différents pressions. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	214
III.2.22	Champs de fraction massique des espèces radicalaires formées dans la flamme haute-température, à différentes pressions. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	215
III.2.23	Identification des zones de flamme dans le mode de combustion chaude. Pression 95 atm. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	216
III.2.24	Identification des zones de flamme dans le mode de combustion modé- rée. Pression 90 atm. Taille de la particule $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	218

---

# LISTE DES TABLEAUX

I.3.1	Conditions pour l'étude de l'auto-allumage de mélanges $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ . . .	64
I.3.2	Propriétés thermophysiques du PA ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) . . . . .	67
I.3.3	Paramètres pour le modèle de décomposition PA. . . . .	73
I.4.1	Propriétés thermophysiques du PBHT $(\text{C}_4\text{H}_6)_{20}(\text{CH}_4)_6(\text{OH})_2$ . . . . .	88
I.4.2	Coefficients pour l'interpolation de $a(\beta)$ et $b(\beta)$ dans (I.4.10). . . . .	92
I.4.3	Paramètres du modèle de décomposition PA/PBHT proposé. . . . .	95
I.5.1	Propriétés thermophysiques du RDX ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ). . . . .	108
I.5.2	Lois de pression de vapeur saturante pour RDX. . . . .	109
I.5.3	Paramètres pour le modèle d'évaporation du RDX (I.5.2). . . . .	110
I.5.4	Réactions du modèle de décomposition pour RDX, $k_f = AT^\beta \exp(-T_a/T)$ . . . . .	111
III.2.1	Formulations étudiées par Kubota <i>et al.</i> [83] et Kuwahara <i>et al.</i> [10]. . . . .	205



---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Motivations

Dans le domaine de la propulsion fusée à propergol solide, l'un des principaux enjeux consiste à prédire par la simulation numérique les caractéristiques de la combustion d'un propergol de formulation donnée. En effet, l'expérience ne permet pas de caractériser en détail l'ensemble des processus de combustion au sein de la flamme. D'autre part, la réalisation de simulations numériques nécessite une modélisation détaillée des différents aspects de la combustion de chaque ingrédient employé dans le propergol : description thermo-physique de la phase condensée, mécanisme de sa décomposition, réactions en phase gaz et interactions avec les produits de combustion des autres ingrédients. Cependant, il n'existe actuellement aucun modèle capable de représenter la combustion d'ingrédients usuels ainsi que la combustion des nitramines, qualifiées d'ingrédients nouvelle génération. À ce jour, il est ainsi impossible d'évaluer numériquement l'effet de l'inclusion de ces ingrédients sur la combustion d'un propergol.



(a) Lancement d'une fusée Ariane 5 (AGS).



(b) Tir d'un missile Trident-II (US DoD).

**FIGURE 1** Utilisation des propergols composites dans l'industrie spatiale et militaire.

## Contexte & Objectifs

Les propergols composites sont composés de charges oxydantes et énergétiques insérées dans un liant, ce dernier assurant l'intégrité structurale du propergol et fournissant des gaz combustibles par sa pyrolyse. Le principal oxydant rencontré dans les propergols composites est le perchlorate d'ammonium (PA), tandis que le liant le plus couramment employé est le polybutadiène hydroxytélechélique (PBHT). L'association de ces ingrédients forme un propergol conventionnel PA/PBHT, largement utilisé par l'industrie spatiale et pour des applications militaires. Dans cette thèse, il est proposé d'étudier numériquement l'effet de l'ajout de la nitramine RDX dans ce propergol conventionnel. La formulation résultante est appelée PA/PBHT/RDX. Quelques travaux d'intérêt portant sur cette problématique sont rapportés ci-après.

Ermolin *et al.* [1, 2] sont à l'origine du modèle de combustion historique pour le PA. Au cours de leur étude, les profils des principales espèces rencontrées dans la flamme PA ont été mesurés expérimentalement à basse pression. Ces résultats, uniques dans la littérature, servent encore aujourd'hui de référence et de critère de validation pour l'ensemble des modèles de combustion du PA développés par la communauté scientifique. Alors qu'aucun modèle de cinétique chimique en phase gaz ne permettait de reproduire ces profils expérimentaux, Ermolin *et al.* [1, 2] ont par ailleurs proposé un mécanisme cinétique reproduisant qualitativement les tendances observées dans leurs expérimentations. Cependant, leur modèle de combustion ne comportait qu'une modélisation des phénomènes en phase gaz, empêchant toute simulation en approche couplée flamme / solide, et donc la prédiction des caractéristiques macroscopiques de la combustion telles que la vitesse de régression ou la température de surface.

Par la suite, Jeppson *et al.* [3] développèrent un modèle de combustion pour le couple PA/PBHT, encore largement utilisé aujourd'hui. Lorsque les particules de PA incluses dans le liant sont assez fines, l'ensemble peut être considéré comme un pseudo-propergol homogène et étudié via des méthodes unidimensionnelles. En suivant cette approche, Jeppson *et al.* [3] proposèrent un mécanisme de cinétique chimique pour ce couple, décrivant les interactions en phase gaz entre les produits de combustion des deux ingrédients. Ce mécanisme fut associé à un modèle de décomposition global en phase condensée, l'ensemble permettant alors la réalisation de simulations 1D en approche couplée flamme/solide. Via ces simulations, les caractéristiques macroscopiques de la combustion devenaient accessibles numériquement. Cependant, ce modèle PA/PBHT n'a été validé que sur un jeu de données expérimentales restreint, portant principalement sur la vitesse de régression et la température de surface du propergol. La reproduction de ces caractéristiques macroscopiques de la combustion n'assure en effet pas que la modélisation des processus chimiques fins dans la flamme soit correcte. Par ailleurs, l'approche 1D employée dans cette étude néglige tout effet multidimensionnel causé par l'aspect hétérogène de la structure du propergol.

Afin d'évaluer l'effet des hétérogénéités sur la combustion, Meynet [4] simula les flammes de diffusion formées par des couples PA/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et PA/CH<sub>4</sub>. Dans cette étude, les réactifs sont injectés dans le domaine de calcul via deux jets annulaires coaxiaux. Le jet intérieur introduit un mélange gazeux correspondant aux produits de décomposition du PA, tandis que celui extérieur introduit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou CH<sub>4</sub>, représentant les produits de pyrolyse du PBHT. Par cette modélisation, Meynet [4] mit en évidence des processus chi-

miques spécifiques aux interactions PA/hydrocarbures, ainsi que la structure de la flamme résultante. Cependant, la représentation des produits de pyrolyse du PBHT par  $C_2H_4$  ou  $CH_4$  peut être considérée comme trop simpliste, la décomposition du PBHT générant plutôt du butadiène  $C_4H_6$ . Par ailleurs, la modélisation de l'injection par des jets coaxiaux ne permet pas d'inclure un couplage entre la flamme et les conditions surfacique, comme dans un propergol réaliste.

Une modélisation plus détaillée a été proposée par Gross & Beckstead [5]. Ils ont été les premiers à mettre en place une méthode numérique permettant de simuler la combustion hétérogène d'un propergol composite, à l'aide des modèles détaillés de cinétique chimique et de transport moléculaire. En employant un modèle de combustion PA/PBHT dérivé de celui de Jeppson *et al.* [3], ils calculèrent la flamme formée au dessus d'une particule cylindrique de PA entourée d'une couche de liant, modélisé par un propergol PA/PBHT homogénéisé. Cette étude a permis de calculer la structure de la flamme hétérogène, confirmant numériquement le modèle de Beckstead-Derr-Price [6] pour ces propergols. De plus, l'effet de la pression et de la taille du grain de PA sur la régression et le régime de combustion a été mis en évidence. Cependant, ces simulations numériques reposent sur une modélisation de la cinétique chimique en phase gaz qui peut être jugée comme vieillissante par certains aspects. En effet, depuis le développement du modèle de Jeppson *et al.* [3], des progrès importants ont été réalisés par la communauté cinétique chimique dans la modélisation de l'oxydation des principales molécules impliquées dans la combustion des propergols PA/PBHT, comme  $C_4H_6$  (Laskin *et al.* [7]) et  $NH_3$  (Shrestha *et al.* [8]). Ce modèle de combustion PA/PBHT n'est alors pas une base solide pour l'assemblage d'un modèle PA/PBHT/RDX, plus complexe.

En parallèle, des travaux ont été menés pour modéliser la combustion des nitramines. Prasad *et al.* [9] proposèrent un modèle de combustion complet pour la nitramine RDX. Ce modèle comporte un mécanisme cinétique en phase gaz, ainsi qu'un modèle de décomposition en phase condensée. Ce dernier inclut les différents phénomènes physiques observés expérimentalement lors de la combustion du RDX : évaporation en surface, et réactions en phase condensée. Des simulations 1D en approche couplée flamme/solide réalisées avec ce modèle ont alors permis de reproduire les caractéristiques de la combustion auto-entretenu de cet ingrédient, ainsi que le phénomène de zone sombre observé lors de la combustion assistée par laser. Cependant, le modèle développé par Prasad *et al.*, spécifique au RDX, n'inclut évidemment pas la chimie spécifique au PA et au PBHT.

Du point de vue expérimental, rares sont les études effectuées sur des compositions PA/PBHT incluant des nitramines. Kuwahara & Kubota [10] et Kubota *et al.* [11] réalisèrent des mesures de vitesse de régression à différentes pressions pour des formulations PA/PBHT/RDX. Les essais ont été réalisés pour diverses formulations, en faisant varier la fraction massique de chaque ingrédient dans le mélange ainsi que la granulométrie des particules de PA et de RDX. Ces études ont ainsi permis d'évaluer l'effet de l'inclusion de RDX sur les performances du propergol. Cependant, elles ne mettent en évidence ni les processus physiques à l'œuvre au sein de la flamme, ni la structure de cette dernière.

Ainsi, les précédentes études ont permis de former de façon incrémentale des modèles de combustion pour de plus en plus d'ingrédients des propergols composites. Depuis un premier modèle de cinétique chimique pour le PA, des modèles de combustion 1D ont été mis au point pour les propergols PA/PBHT. Ces travaux ont ensuite conduit à la simulation numérique de la combustion hétérogène du couple PA/PBHT, permettant l'obtention

de la structure de flamme se formant au dessus de ce propergol. En parallèle, des modèles de combustion pour la nitramine RDX ont été assemblés. Des efforts expérimentaux ont aussi été conduits afin de caractériser macroscopiquement la combustion de propergols PA/PBHT/RDX. Cependant, aucune étude numérique n'a été réalisée afin de mettre en évidence les processus de combustion dans les propergols incluant des nitramines. Par ailleurs, aucune révision significative n'a été apportée aux modèles de combustion pour le couple PA/PBHT depuis les dix dernières années, malgré les progrès réalisés dans la modélisation de la combustion des espèces chimiques impliquées dans cette flamme. Une représentation correcte de la combustion du couple PA/PBHT est cependant une étape nécessaire à l'étude du système PA/PBHT/RDX.

C'est ce qui justifie cette étude. Elle consiste à identifier numériquement l'effet de l'inclusion d'un nouvel ingrédient énergétique sur la combustion hétérogène d'un propergol composite. À cette fin, des modèles de combustion révisés sont mis au point pour le PA pur et le couple PA/PBHT. Sur ces bases, un modèle est assemblé pour le système PA/PBHT/RDX. La simulation de la combustion hétérogène de cette formulation est finalement réalisée, à l'aide d'un code dédié développé au cours de cette thèse.

## Plan de thèse

Le manuscrit de thèse est composé de trois parties. Sont versés en annexes les mécanismes de cinétique chimique développés au cours de cette étude, ainsi que les données d'entrée nécessaires à la réalisation des simulations présentées en Partie III

### Partie I : Modélisation de la combustion des propergols homogènes

La Partie I est dédiée à l'étude de la combustion unidimensionnelle des différents ingrédients constituant un propergol PA/PBHT/RDX. Elle conduit via un développement incrémental à la construction d'un mécanisme de cinétique chimique en phase gaz pour cette formulation nouvelle génération, ainsi que de modèles de combustion pour chacun de ses ingrédients.

L'objectif du Chapitre I.1 est de présenter les équations décrivant un écoulement réactif multidimensionnel, sous l'hypothèse de faible nombre de Mach. Celles-ci seront régulièrement utilisées au cours de l'étude afin de simuler la combustion de différents propergols. La résolution de ces équations nécessite l'évaluation des propriétés du gaz ainsi que des termes sources résultant des réactions chimiques. Les équations permettant l'obtention de ces grandeurs sont décrites, telles qu'implémentées dans les bibliothèques de calcul dédiées CHEMKIN et EGLib.

L'objectif du Chapitre I.2 est d'introduire les méthodes spécifiques utilisées pour la modélisation de la combustion unidimensionnelle d'un propergol. Ces méthodes seront par la suite employées afin de développer et valider des modèles de combustion pour les différents ingrédients constituant un propergol PA/PBHT/RDX. La combustion unidimensionnelle d'un propergol est simulée en approche couplée flamme/solide : le calcul de la flamme en phase gaz est couplé avec la résolution de l'équation de la chaleur dans la phase condensée. L'approche couplée permet ainsi d'évaluer numériquement diverses caractéristiques macroscopiques de la combustion d'un propergol, telles que la température de surface ou la vitesse de régression. Ces grandeurs peuvent ensuite être comparées à des

données expérimentales afin de valider le modèle de combustion employé. Dans un premier temps, les équations décrivant le système flamme/solide ainsi que les conditions de couplage à l'interface sont présentées. La méthode de résolution pour ce système est ensuite décrite. Sur la base des données d'entrée nécessaires à la réalisation d'un tel calcul, une description des éléments constituant un modèle de combustion est donnée. Finalement, la théorie instationnaire Zel'dovich-Novozhilov est présentée. Elle définit des critères de stabilité pour la combustion du propergol, qui seront utilisés pour le développement du modèle de combustion pour le PA.

L'objectif du Chapitre I.3 est de développer et de valider un modèle de combustion pour le PA pur. Dans un premier temps, le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz est décrit et testé sur des données expérimentales portant sur des systèmes réactifs simples (vitesse de flamme laminaire, délai d'allumage...) et d'intérêt pour la combustion PA ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , espèces chlorées). Cette approche, peu utilisée dans la communauté propergols solides, permet de valider les sous-mécanismes fondamentaux composant le modèle cinétique. Par ailleurs, cette méthode de validation met en évidence des déficiences dans des modèles historiques pour le PA. Dans un second temps, un modèle de décomposition du PA en phase condensée est mis au point, pour être couplé avec le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz. Le comportement de la phase condensée est contrôlé par une loi de pyrolyse. Cette dernière est ajustée en se basant sur des critères de stabilité pour la combustion, tel que décrit par la théorie Zel'dovich-Novozhilov. Le modèle de combustion complet (mécanisme cinétique et modèle de décomposition en phase gaz) est enfin validé en réalisant des simulations 1D en approche couplée flamme/solide de la combustion du PA à différentes pressions. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles.

L'objectif du Chapitre I.4 est de développer et de valider un modèle de combustion pour un propergol PA/PBHT homogénéisé, en élargissant le modèle pour le PA pur développé au Chapitre I.3. À cette fin, des réactions décrivant l'oxydation de  $\text{C}_4\text{H}_6$ , molécule générée par la combustion du PBHT, sont incluses dans le mécanisme cinétique pour le PA pur. Des réactions spécifiques aux interactions PA/PBHT sont aussi ajoutées. Comme effectué au Chapitre I.3, le mécanisme cinétique obtenu est encore une fois testé sur des expérimentations chimiques portant sur des systèmes réactifs simples, afin de valider sa représentation de processus chimiques fondamentaux liés à la combustion du couple PA/PBHT. Le mécanisme est par ailleurs testé sur le cas d'une flamme PA/ $\text{C}_2\text{H}_4$  à contre-courant. Par la suite, un modèle de décomposition pour la phase condensée est mis au point. Celui-ci est développé afin de pouvoir représenter de façon continue la décomposition d'un propergol PA/PBHT sur une large gamme de chargement en PA. Le modèle de décomposition est finalement associé au mécanisme cinétique en phase gaz afin de réaliser des simulations 1D en approche couplée flamme/solide, à différentes pressions et pour des propergols PA/PBHT homogénéisés contenant différents taux de PA. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles.

L'objectif du Chapitre I.5 est de finalement obtenir et valider un mécanisme cinétique pour la formulation nouvelle génération PA/PBHT/RDX. À cette fin, les réactions spécifiques à la combustion du RDX sont incluses dans le mécanisme de cinétique chimique PA/PBHT développé au Chapitre I.4. Un modèle de décomposition en phase condensée est par ailleurs formulé pour le RDX pur. Contrairement aux modèles de décomposition pour le PA pur et pour le couple PA/PBHT homogénéisé, dont la gazéification est repré-



sentée par des réactions en surface paramétrées par des lois de pyrolyse, la décomposition du RDX pur s'opère par la formation et l'évaporation d'une mousse à sa surface. Des réactions chimiques sont formulées pour la phase condensée et pour les bulles de gaz dans cette zone diphasique. Une loi de pression en vapeur saturante est proposée afin de contrôler le phénomène d'évaporation. Le mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX est finalement couplé au modèle de décomposition du RDX afin de réaliser des simulations 1D en approche couplée flamme/solide. Des simulations de la combustion auto-entendue du RDX pur sont réalisées à différentes pressions, et les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles. Des calculs sont ensuite effectués dans le cas d'une combustion assistée par laser. Ceux-ci mettent en évidence la capacité du modèle à représenter le phénomène de zone sombre, classiquement observé lors de la combustion de nitramines.

## Partie II : Méthodes numériques pour la combustion hétérogène des propergols composites

La Partie I, résulte en l'obtention d'un mécanisme cinétique capable de représenter les processus de combustion du PA pur, du couple PA/PBHT homogénéisé, et du RDX pur. Par ailleurs, des modèles de décomposition en phase condensée ont été mis au point pour chaque ingrédient. La Partie II est dédiée au développement d'un code de calcul permettant la simulation de la combustion hétérogène d'un propergol composite. Plus particulièrement, l'objectif est de développer un code similaire à celui employé par Gross *et al.* [5], *i.e.* capable de simuler la combustion d'une particule d'oxydant (PA ou RDX) entourée d'une couche de liant PA/PBHT homogénéisé, sous l'hypothèse d'axisymétrie de l'écoulement.

L'objectif du Chapitre II.1 est de présenter l'application de la méthode de volumes finis sur un maillage curvilinéaire. Dans l'objectif d'étudier un écoulement axisymétrique, il est naturel de vouloir exprimer le problème dans un repère cylindrique. Il est aussi souhaitable d'employer une méthode de volumes finis pour la discrétisation en espace des équations, afin de profiter de sa propriété de conservativité. Cependant, l'application de cette méthode sur un maillage cylindrique, et plus généralement sur un maillage curvilinéaire, n'est pas immédiate. Ainsi, dans un premier temps, des définitions relatives aux repères curvilinéaires sont données. Celles-ci permettent d'exprimer les opérateurs différentiels usuels dans un repère donné. L'application de la méthode de volumes finis sur un repère curvilinéaire général est ensuite justifiée. En particulier, il est montré que la discrétisation d'une équation vectorielle fait apparaître des termes sources supplémentaires. Tout au long du chapitre, les notions présentées sont appliquées au cas particulier du repère cylindrique.

L'objectif du Chapitre II.2 est de décrire le code  $\mu$ SCOP, développé au cours de cette thèse. Ce code emploie une méthode de volumes finis sur un maillage dans les coordonnées cylindriques afin de simuler la combustion d'une particule d'oxydant entourée d'une couche de liant, sous l'hypothèse d'axisymétrie de l'écoulement. L'ensemble des méthodes numériques mises en place dans ce code sont décrites. La discrétisation en espace et en temps des équations est d'abord présentée. Les conditions aux limites sont ensuite formulées, avec une attention particulière aux conditions en surface du propergol : afin de limiter le coût de calcul, la phase solide n'est pas modélisée. Une condition limite spécifique, précédemment employée par Gross *et al.* [5, 12], est utilisée afin de pouvoir tout

de même tenir compte de la réponse de la phase condensée au flux de chaleur transmis par la flamme. Celle-ci repose sur l'utilisation de corrélations liant le flux de chaleur reçu par la phase condensée d'un ingrédient à l'état du gaz injecté à sa surface et au taux de régression. Ces corrélations sont obtenues à partir des modèles de combustion développés pour les différents ingrédients en Partie I. Les équations pour l'écoulement réactif étant formulées sous l'hypothèse de faible nombre de Mach, une méthode de projection est mise en place afin d'obtenir le champ vitesse dans la phase gaz. L'utilisation de cette méthode conduit à l'application d'une approche ségréguée pour la résolution du système d'équations. Les algorithmes utilisés pour résoudre les différents systèmes linéaires (GMRES) et non-linéaires (Newton-Krylov) résultant de la discrétisation des équations sont ensuite présentés. Finalement, le code  $\mu$ SCOP est validé sur divers cas test : écoulement tourbillonnaire dans une cavité, flamme de diffusion  $H_2/O_2/N_2$ , et comparaison avec le calcul de référence de Gross *et al.* [5, 12] pour la flamme PA/PBHT.

### Partie III : Étude de la combustion hétérogène des propergols composites

Dans la Partie III, les éléments mis au point dans les parties précédentes sont finalement appliqués conjointement. Le mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX assemblé en Partie I est employé dans le code  $\mu$ SCOP développé en Partie II afin d'étudier la combustion hétérogène de diverses formulations de propergols composites.

L'objectif du Chapitre III.1 est d'étudier la combustion d'un propergol conventionnel PA/PBHT en appliquant les nouveaux modèles de combustion développés. Le code  $\mu$ SCOP est utilisé afin de simuler la combustion d'une particule de PA entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT, pour diverses tailles du grain de PA et à différentes pressions. L'effet de ces deux paramètres sur la structure de la flamme et la régression du propergol est mis en évidence. Il est montré que deux régimes de combustion peuvent être obtenus selon la valeur de ces paramètres : le régime de flamme de diffusion, ou le régime de flamme de pré-mélange. Les résultats obtenus sont comparés à ceux rapportés par Gross *et al.* [5, 12] dans leur précédente étude. En particulier, il est montré que la régression du propergol peut être fortement influencée par le choix de modélisation pour l'évolution de la température de surface du PA avec le flux de chaleur transmis par la flamme. Les processus de combustion dans la flamme sont ensuite étudiés en analysant les champs issus des simulations. Le nouveau mécanisme de cinétique chimique en phase gaz apparaît produire des champs d'espèce largement différents de ceux obtenus avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Les principales causes sont l'introduction d'espèces isomères pour  $C_4H_6$  et  $C_4H_5$ , ainsi qu'une meilleure représentation de la chimie  $NO_x$ .

L'objectif du Chapitre III.2 est de finalement étudier la combustion d'un propergol incluant la nitramine RDX dans sa composition. Le code  $\mu$ SCOP est utilisé afin de simuler la combustion d'une particule de RDX entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT. La cinétique chimique en phase gaz est représentée en employant le mécanisme PA/PBHT/RDX développé dans cette étude. Pour la première fois dans la littérature, la flamme pour cette formulation est obtenue numériquement. En faisant varier la pression et la taille du grain de RDX, il est montré que deux régimes de combustion peuvent être obtenus : un mode de combustion chaude, et un mode de combustion modérée. L'effet de la pression et de la taille du grain de RDX sur la régression du propergol est par ailleurs étudié. En particulier, il est montré que contrairement aux propergols PA/PBHT conven-

tionnels, l'inclusion de particules RDX grossières devrait être privilégiée pour maximiser la régression. Pour les modes de combustion mis en évidence, la production d'espèces chimiques est analysée et une description formelle de la structure de flamme est proposée.

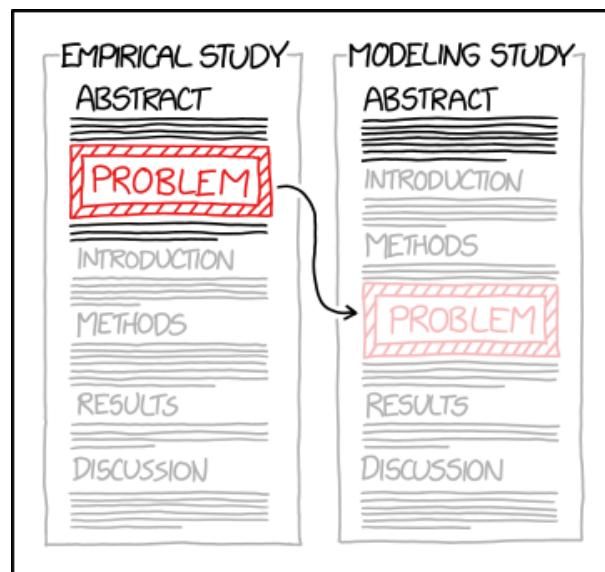
# Première partie

## Modélisation de la combustion des propergols homogènes

---

Une première partie de la thèse est dédiée au développement de modèles décrivant la combustion de matériaux énergétiques dits homogènes. En l'absence d'hétérogénéités de structure significatives, leur flamme peut être étudiée via des méthodes unidimensionnelles. Ces propergols homogènes sont les principaux ingrédients composant un propergol composite : la modélisation de leur combustion est une première étape nécessaire afin de pouvoir étudier la combustion hétérogène d'un propergol composite. Le cadre théorique utilisé pour l'étude de combustion d'un propergol homogène est d'abord présenté. Sur cette base, des modèles sont formulés pour 3 ingrédients d'intérêt : le PA pur, le liant PA/PBHT homogénéisé et le RDX pur.

---



A MATHEMATICAL MODEL IS A POWERFUL  
TOOL FOR TAKING HARD PROBLEMS AND  
MOVING THEM TO THE METHODS SECTION.

xkcd.com : *Modeling Study*



---

---

# CHAPITRE I.1

---

## BASES THÉORIQUES ET MODÈLES

### Résumé

Dans ce premier chapitre introductif, les modèles physiques nécessaires à la simulation de la combustion d'un propergol sont décrits. Les hypothèses employées sont d'abord présentées. Les équations décrivant l'écoulement réactif sont ensuite formulées sous la forme multidimensionnelle. Dans le chapitre suivant, elles seront simplifiées afin d'étudier la combustion 1D d'un propergol homogène. Ces équations reposent sur une modélisation des réactions chimiques en phase gaz, ainsi que des phénomènes de transport. Les modèles employés pour l'obtention de ces termes sont décrits.

### Contenu

---

<b>I.1.1 Hypothèses</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>I.1.2 Équations de conservation</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>I.1.3 Propriétés thermodynamiques</b> . . . . .	<b>14</b>
I.1.3.1 Masse volumique . . . . .	14
I.1.3.2 Propriétés des espèces individuelles . . . . .	14
I.1.3.3 Propriétés du mélange . . . . .	15
<b>I.1.4 Cinétique chimique</b> . . . . .	<b>16</b>
I.1.4.1 Taux de production . . . . .	16
I.1.4.2 Réactions à trois corps . . . . .	18
I.1.4.3 Réactions dépendant de la pression . . . . .	18
<b>I.1.5 Phénomènes de transport</b> . . . . .	<b>19</b>
I.1.5.1 Systèmes linéaires de transport . . . . .	19
I.1.5.2 Diffusion . . . . .	21

---

## I.1.1 Hypothèses

Les équations sont formulées pour des écoulements à faible nombre de Mach, *i.e.*  $M \ll 1$ . Une très large littérature existe sur la résolution de ce type d'écoulement voir Majda *et al.* [13], Day *et al.* [14], Giovangigli *et al.* [15], Noskov *et al.* [16]. Dans ce contexte, deux hypothèses sont faites :

**H1.** L'énergie cinétique de l'écoulement est négligeable devant son énergie interne. Le travail des forces visqueuses et extérieures est négligé dans le bilan d'énergie.

**H2.** La pression absolue  $P(\mathbf{x},t)$  est représentée comme la somme d'une pression thermodynamique homogène  $P_0(t)$  et d'une perturbation de pression  $p(\mathbf{x},t)$  d'ordre  $\mathcal{O}(M^2)$  :

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x},t) &= P_0(t) + p(\mathbf{x},t) \\ &= P_0(t) + \mathcal{O}(M^2) \end{aligned} \quad (\text{I.1.1})$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits, la masse volumique du mélange s'exprime alors selon :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x},t) &= \frac{\bar{W}P_0(t)}{\mathfrak{R}T(\mathbf{x},t)} + \frac{\bar{W}p(\mathbf{x},t)}{\mathfrak{R}T(\mathbf{x},t)} \\ &= \frac{\bar{W}P_0(t)}{\mathfrak{R}T(\mathbf{x},t)} + \mathcal{O}(M^2) \end{aligned} \quad (\text{I.1.2})$$

où  $T(\mathbf{x},t)$  est la température du gaz,  $\mathfrak{R}$  est la constante des gaz parfaits, et  $\bar{W}$  est la masse molaire moyenne du mélange.

De part l'hypothèse  $M \ll 1$ , les variations spatiales des propriétés thermophysiques de l'écoulement causées par les perturbations de pression peuvent être négligées avec une erreur de l'ordre de  $\mathcal{O}(M^2)$ . Les propriétés de l'écoulement sont donc calculées à partir de la pression thermodynamique homogène en espace  $P_0(t)$ . On suppose par ailleurs cette pression ambiante constante en temps.

## I.1.2 Équations de conservation

En utilisant les hypothèses présentées, les équations décrivant un écoulement réactif contenant  $N_s$  espèces chimiques expriment un bilan de la masse du mélange (I.1.3), un bilan de la quantité de mouvement (I.1.4), un bilan de l'énergie (I.1.5), et un bilan de la masse pour chaque espèce  $k \in \llbracket 1, N_s \rrbracket$  (I.1.6).

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (\text{I.1.3})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) &= -\nabla \cdot \mathbf{P} + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma} \end{aligned} \right. \quad (\text{I.1.4})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{u}) &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{k=1}^{N_s} \nabla \cdot (\rho h_k Y_k \mathbf{V}_k) \end{aligned} \right. \quad (\text{I.1.5})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial (\rho Y_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{u}) &= -\nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{V}_k) + \dot{m}_k \end{aligned} \right. \quad (\text{I.1.6})$$

Sont définis :

- le champ de vitesse  $\mathbf{u}$ ,
- la conductivité thermique du mélange  $\lambda$ ,
- l'enthalpie du mélange  $h$ ,
- la fraction massique  $Y_k$  de l'espèce  $k$ ,
- l'enthalpie spécifique  $h_k$  de l'espèce  $k$ ,
- la vitesse de diffusion  $\mathbf{V}_k$  de l'espèce  $k$ ,
- le taux de production  $\dot{m}_k$  de l'espèce  $k$ ,
- le tenseur des contraintes visqueuses  $\Sigma$ . Ce dernier s'exprime de façon général selon :

$$\Sigma = \mu \left[ \nabla \otimes \mathbf{u} + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T + \left( \frac{\kappa}{\mu} - \frac{2}{3} \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbb{I} \right] \quad (\text{I.1.7})$$

avec  $\otimes$  le produit dyadique,  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz (cisaillement),  $\kappa$  sa viscosité volumique (dilatation), et  $\mathbb{I}$  la matrice identité. Les efforts induits par la viscosité volumique sont généralement négligés, faisant ainsi l'hypothèse  $\kappa/\mu \ll 1$ . On retrouve alors l'expression généralement rencontrée :

$$\Sigma = \mu \left[ \nabla \otimes \mathbf{u} + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbb{I} \right] \quad (\text{I.1.8})$$

Il est cependant à noter que l'approximation  $\kappa/\mu \ll 1$  a été démontrée comme fautive par la théorie cinétique des gaz ainsi que par l'expérimentation pour des gaz polyatomiques. On mesure ainsi pour  $\text{H}_2$  un rapport  $\kappa/\mu = 32.5$  [17]. Cependant, dans le cadre de l'approximation des faibles nombres de Mach, l'écoulement est principalement contrôlé par des phénomènes diffusifs et les gradients de vitesse sont faibles. Le terme  $(\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbb{I}$  produit alors des flux de faible importance, minimisant l'erreur induite de cette approximation.

- le tenseur des contraintes de pression  $\mathbf{P}$  :

$$\mathbf{P} = p\mathbb{I} \quad (\text{I.1.9})$$

avec  $p$  la perturbation de pression hydrodynamique et  $\mathbb{I}$  la matrice identité.

La masse volumique du mélange étant définie par la loi des gaz parfaits (I.1.2), il est nécessaire de séparer les dérivées temporelles dans les équations (I.1.5) - (I.1.6). En utilisant l'équation (I.1.3), elles sont reformulées de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial h}{\partial t} - h \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{k=1}^{N_s} \nabla \cdot (\rho h_k Y_k \mathbf{V}_k) \end{array} \right. \quad (\text{I.1.10})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} - Y_k \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{V}_k) + \dot{m}_k \end{array} \right. \quad (\text{I.1.11})$$

Dans le code de calcul  $\mu\text{SCOP}$  présenté au Chapitre II.2, l'évaluation des propriétés thermophysiques et des termes source chimiques est effectuée via la librairie `CHEMKIN` [18]. Les propriétés de transport sont calculées via la librairie `EGLib` [19]. Dans les sections suivantes, les modèles employés par ces librairies sont détaillés.



## I.1.3 Propriétés thermodynamiques

### I.1.3.1 Masse volumique

La masse volumique moyenne du gaz est obtenue via une loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{P\bar{W}}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{I.1.12})$$

avec  $\bar{W}$  est la masse molaire moyenne du mélange :

$$\bar{W} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_s} \frac{Y_k}{W_k}} \quad (\text{I.1.13})$$

### I.1.3.2 Propriétés des espèces individuelles

Les relations suivantes sont généralement utilisées pour les gaz parfaits et correspondent au formalisme sur lequel reposent les routines thermodynamiques de la bibliothèque CHEMKIN.

La capacité thermique à pression constante par unité de masse de l'espèce  $k$  peut être approchée par l'expression polynomiale :

$$c_{p,k}(T) = \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \sum_{n=1}^N a_{n,k} T^{n-1} \quad (\text{I.1.14})$$

avec les coefficients  $a_{n,k}$  provenant d'une base de données. Il est à noter que dans des bases standards, ces coefficients définissent généralement la capacité thermique, d'où la nécessité d'introduire le facteur devant la somme pour obtenir une grandeur massique.

L'enthalpie massique de l'espèce  $k$  est alors obtenue à partir de ce polynôme, via la relation :

$$c_{p,k} = \left( \frac{dh_k}{dT} \right)_P \quad (\text{I.1.15})$$

D'où l'expression pour l'enthalpie à une température  $T$  :

$$\begin{aligned} h_k(T) &= \int_{T_0}^T c_{p,k}(\theta) d\theta + h_k(T_0) \\ &= \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \sum_{i=1}^N \frac{a_{i,k}}{i} (T^i - T_0^i) + h_k^0 \end{aligned} \quad (\text{I.1.16})$$

avec  $h_k^0$  l'enthalpie massique standard de formation de l'espèce  $k$  à la température  $T_0$ .

L'entropie massique  $s_k$  de l'espèce  $k$  est obtenue de façon similaire. Soit un gaz pur composé d'une unique espèce  $k$ . On rappelle la relation thermodynamique en termes de quantités massiques pour une transformation réversible :

$$dh_k = T ds_k + \frac{1}{\rho} dP \quad (\text{I.1.17})$$

En exprimant la masse volumique via la loi des gaz parfaits, on a :

$$ds_k = \frac{1}{T} dh_k - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \frac{1}{P} dP \quad (\text{I.1.18})$$

Finalement, en introduisant la capacité thermique via (I.1.15), on obtient :

$$ds_k = \frac{c_{p,k}}{T} dT - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \frac{1}{P} dP \quad (\text{I.1.19})$$

En intégrant cette relation entre l'état standard  $(T_0, P_0)$  et l'état courant  $(T, P)$ , l'expression pour l'entropie massique de l'espèce  $k$  est alors obtenue :

$$\begin{aligned} s_k(T, P) &= \int_{T_0}^T \frac{c_{p,k}^0(\theta)}{\theta} d\theta + s_k(T_0, P_0) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \int_{P_0}^P \frac{1}{p} dp \\ &= \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \left( a_{1,k} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \sum_{n=2}^N \frac{a_{n,k}}{n-1} (T^{n-1} - T_0^{n-1}) \right) + s_k^0 \\ &\quad - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.1.20})$$

avec  $s_k^0$  l'entropie massique standard de l'espèce  $k$  aux conditions  $(T_0, P_0)$ . Il est par ailleurs utile de remarquer que l'on a alors aussi :

$$s_k(T, P) = s_k(T, P_0) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{I.1.21})$$

### I.1.3.3 Propriétés du mélange

La capacité thermique massique ainsi que l'enthalpie massique du mélange sont aisément obtenues à partir des grandeurs sur les espèces :

$$c_p(T) = \sum_{k=1}^{N_s} c_{p,k}(T) Y_k \quad (\text{I.1.22})$$

$$h(T) = \sum_{k=1}^{N_s} h_k(T) Y_k \quad (\text{I.1.23})$$

Pour définir l'entropie massique du mélange, il est utile de rappeler le théorème de Gibbs : l'entropie d'un mélange de gaz parfaits est égal à la somme des entropies partielles des gaz le constituant. On a ainsi la relation :

$$s(T, P) = \sum_{k=1}^{N_s} s_k(T, P_k) Y_k \quad (\text{I.1.24})$$

avec  $P_k$  la pression partielle de l'espèce  $k$ . Elle est définie via la loi de Dalton telle que :

$$P = \sum_{k=1}^{N_s} P_k \quad (\text{I.1.25})$$

d'où en appliquant la loi d'état pour des gaz parfaits :

$$P_k = X_k P \quad (\text{I.1.26})$$

avec  $X_k$  la fraction molaire de l'espèce  $k$  dans le mélange. L'expression pour l'entropie de chaque gaz constituant est alors obtenue à partir de la relation (I.1.21) :

$$\begin{aligned} s_k(T, P_k) &= s_k(T, P_0) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln \left( \frac{P_k}{P_0} \right) \\ &= s_k(T, P_0) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln(X_k) \end{aligned} \quad (\text{I.1.27})$$

Finalement, l'entropie massique du mélange est exprimée en appliquant le théorème de Gibbs (I.1.24) :

$$\begin{aligned} s(T, P) &= \sum_{k=1}^{N_s} \left[ s_k(T, P_0) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - \frac{\mathfrak{R}}{W_k} \ln(X_k) \right] Y_k \\ &= \sum_{k=1}^{N_s} s_k(T, P) Y_k - \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mathfrak{R}}{W_k} Y_k \ln(X_k) \end{aligned} \quad (\text{I.1.28})$$

Le second terme représente l'accroissement irréversible de l'entropie suite à la diffusion des gaz purs.

## I.1.4 Cinétique chimique

### I.1.4.1 Taux de production

Considérons un système chimique à  $N_s$  espèces et  $N_r$  réactions. La réaction  $i$  est mise sous la forme générale suivante :

$$\sum_{k=1}^{N_s} \nu'_{i,k} \chi_k = \sum_{k=1}^{N_s} \nu''_{i,k} \chi_k \quad (\text{I.1.29})$$

avec  $\nu'_{i,k}$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $i$  pour le sens direct,  $\nu''_{i,k}$  pour le sens inverse, et  $\chi_k$  le symbole chimique de l'espèce  $k$ .

Le taux de production massique de l'espèce  $k$  par unité de volume résulte de la sommation des taux d'avancement  $\tau_i$  de chacune des réactions du système :

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_k &= W_k \sum_{i=1}^{N_r} (\nu''_{i,k} - \nu'_{i,k}) \tau_i \\ &= W_k \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{i,k} \tau_i \end{aligned} \quad (\text{I.1.30})$$

en introduisant  $\nu_{i,k}$  le coefficient stoechiométrique algébrique pour l'espèce  $k$  dans la réaction  $i$ .

Le taux d'avancement de la réaction  $i$  dépend des concentrations molaires des espèces  $[X_k]$  ainsi que des constantes de vitesse de cette réaction dans le sens direct  $k_f^i$  et inverse  $k_r^i$  :

$$\tau_i = k_f^i \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{\nu'_{i,k}} - k_r^i \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{\nu''_{i,k}} \quad (\text{I.1.31})$$

La concentration molaire de l'espèce  $k$  est exprimée selon :

$$[X_k] = \rho \frac{Y_k}{W_k} \quad (\text{I.1.32})$$

La constante de vitesse dans le sens direct est généralement approchée via une loi d'Arrhenius, dont les coefficients font partie du modèle de cinétique chimique employé :

$$k_f^i = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_a^i}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{I.1.33})$$

La constante de vitesse dans le sens inverse est alors obtenue à partir de la constante de vitesse dans le sens direct et de la constante d'équilibre de la réaction en unité de concentration,  $K_c^i$  :

$$k_r^i = \frac{k_f^i}{K_c^i} \quad (\text{I.1.34})$$

Cette constante d'équilibre s'exprime à partir de la constante d'équilibre de la réaction en unité de pression,  $K_p^i$  :

$$K_c^i = K_p^i \left(\frac{P_0}{\mathfrak{R}T}\right)^{\sum_{k=1}^{N_s} \nu_{i,k}} \quad (\text{I.1.35})$$

La constante  $K_p^i$  s'exprime, elle ; via le changement de l'énergie libre de Gibbs standard au cours de la réaction,  $\Delta G_i^0$  :

$$\begin{aligned} K_c^i &= \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{\mathfrak{R}T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta H_i - T\Delta S_i^0}{\mathfrak{R}T}\right) \end{aligned} \quad (\text{I.1.36})$$

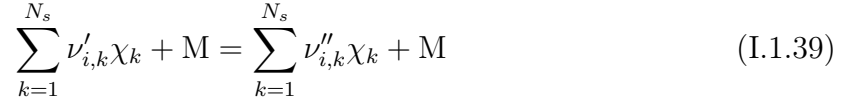
Où les changements de l'entropie et de l'enthalpie molaires au cours de la réaction sont calculées à partir des grandeurs massiques à pression standard, définies dans la section précédente :

$$\Delta S_i^0 = \sum_{k=1}^{N_s} \nu_{i,k} W_k s_k(T, P_0) \quad (\text{I.1.37})$$

$$\Delta H_i = \sum_{k=1}^{N_s} \nu_{i,k} W_k h_k(T) \quad (\text{I.1.38})$$

### I.1.4.2 Réactions à trois corps

Certaines réactions nécessitent la présence d'un troisième corps M comme partenaire catalytique. Ce troisième corps peut être n'importe quelle espèce du mélange réactif. Une telle réaction est notée :



Son taux d'avancement est alors :

$$\tau_i = [X_M^i] \left( k_f^i \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{\nu'_{i,k}} - k_r^i \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{\nu''_{i,k}} \right) \quad (\text{I.1.40})$$

Où  $[X_M^i]$  est une concentration fictive représentant l'effet de l'ensemble des espèces du mélange sur la réaction  $i$ .

$$[X_M^i] = \sum_{k=1}^{N_s} \alpha_{k,i} [X_k] \quad (\text{I.1.41})$$

Les  $\alpha_{k,i}$  sont des coefficients de pondération traduisant l'importance relative des différentes espèces dans le transfert d'énergie via collision. On peut noter que dans le cas particulier où toutes les espèces ont une importance équivalente en tant que troisième corps, on a :

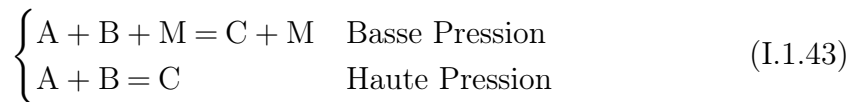
$$\alpha_{k,i} = 1 \quad \forall k \in [1, N_s] \implies [X_M^i] = \sum_{k=1}^{N_s} [X_k] = \frac{P}{\mathfrak{RT}} \quad (\text{I.1.42})$$

Cette expression met en évidence une nette dépendance en pression de ce type de réaction.

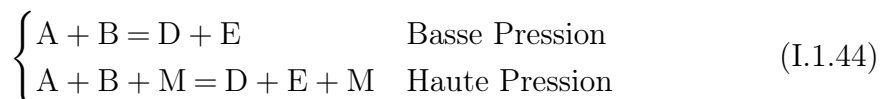
### I.1.4.3 Réactions dépendant de la pression

En plus de la dépendance en température, certaines réactions sont caractérisées par un processus variant significativement avec la pression :

- Les réactions unimoléculaires de recombinaison / dissociation nécessitent la présence d'un troisième corps à basse pression afin d'initier la réaction, contrairement au comportement observé à haute pression :



- Les réactions bimoléculaires activées chimiquement progressent via la formation d'une espèce intermédiaire excitée  $C^*$ . Cette dernière est soumise à deux réactions concurrentes : une première réaction de dissociation permettant l'obtention des produits D et E, ainsi qu'une réaction de désactivation par collision produisant C. A haute pression, la deuxième voie devient prépondérante.



Pour ces types de réaction, on introduit des constantes de vitesse dans le sens direct à basse pression  $k_f^{i,0}$  et à haute pression  $k_f^{i,\infty}$ . Ces deux constantes sont obtenues par des lois d'Arrhenius de paramètres spécifiques :

$$k_f^{i,0} = A_i^0 T^{\beta_i^0} \exp\left(\frac{-E_a^0}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{I.1.45})$$

$$k_f^{i,\infty} = A_i^\infty T^{\beta_i^\infty} \exp\left(\frac{-E_a^\infty}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{I.1.46})$$

La méthode d'évaluation de la constante de vitesse à une pression donnée dépend ensuite du type de réaction :

$$\begin{cases} k_f^i = k_f^{i,\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r}\right) F & \text{Unimoléculaire} \\ k_f^i = k_f^{i,0} \left(\frac{1}{1 + P_r}\right) F & \text{Bimoléculaire} \end{cases} \quad (\text{I.1.47})$$

où  $P_r$  est la pression réduite définie par :

$$P_r = \frac{k_f^{i,0}}{k_f^{i,\infty}} [X_M^i] \quad (\text{I.1.48})$$

avec  $[X_M^i]$  défini en équation (I.1.41).

Un facteur d'interpolation  $F$  a été introduit afin de faire la jonction entre les constantes à basse et haute pression. Plusieurs modèles pour  $F$  sont disponibles dans CHEMKIN. On retiendra notamment le cas  $F = 1$  (facteur de Lindemann) ainsi que le facteur de Troe, exprimé par :

$$\log F = \left[ 1 + \left( \frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right)^2 \right]^{-1} \log F_{\text{cent}} \quad (\text{I.1.49})$$

où  $\log$  dénote le logarithme de base 10 et avec :

$$\begin{cases} c = -0.4 - 0.67 \log F_{\text{cent}} \\ n = 0.75 - 1.27 \log F_{\text{cent}} \\ d = 0.14 \end{cases} \quad (\text{I.1.50})$$

ainsi que :

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-T}{\theta_1}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-T}{\theta_2}\right) + \exp\left(\frac{-\theta_3}{T}\right) \quad (\text{I.1.51})$$

où  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  et  $\alpha$  sont des paramètres fournis pour chaque réaction par le modèle cinétique.

## I.1.5 Phénomènes de transport

### I.1.5.1 Systèmes linéaires de transport

Une propriété de transport  $\eta$  est obtenue en résolvant un système linéaire singulier dit de transport, soumis à une contrainte. Ce système d'inconnu  $a_\eta \in \mathbb{R}^n$  est obtenu à partir

de la théorie cinétique des gaz et se présente sous la forme générique [20] :

$$\begin{cases} Ga_\eta = b_\eta \\ \langle \mathcal{G} \cdot a_\eta \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{I.1.52})$$

avec  $G \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$  une matrice symétrique,  $b_\eta \in \mathbb{R}^n$  le membre de droite,  $\mathcal{G} \in \mathbb{R}^n$  un vecteur de contrainte et  $\langle \cdot \rangle$  le produit scalaire euclidien. Une fois le système linéaire (I.1.52) résolu, la propriété de transport recherchée est calculée à partir du vecteur  $a_\eta$  obtenu et d'un vecteur  $\beta_\eta \in \mathbb{R}^n$  issu de la théorie cinétique des gaz :

$$\eta = \langle a_\eta \cdot \beta_\eta \rangle \quad (\text{I.1.53})$$

Les vecteurs  $\mathcal{G}$ ,  $b_\eta$  et  $\beta_\eta$  dépendent de l'état du gaz, en termes de pression, de température et de composition, ainsi que de paramètres décrivant les interactions entre différentes espèces chimiques. Ce système possède les propriétés mathématiques suivantes [20]. :

$$\begin{cases} G \text{ est définie semi-positive} \\ \text{Ker}(G) \oplus \mathcal{G} = \mathbb{R}^n \\ b_\eta \in \text{Im}(G) \end{cases} \quad (\text{I.1.54})$$

Ce type de système est souvent singulier, empêchant son inversion directe. Cependant, en faisant usage des propriétés du système de transport, celui-ci peut être reformulé sous une forme non singulière :

$$(G + \mathcal{G} \otimes \mathcal{G}) a_\eta = b_\eta \quad (\text{I.1.55})$$

avec  $(G + \mathcal{G} \otimes \mathcal{G})$  une matrice symétrique réelle. Le système peut alors être résolu de façon directe. Cette méthode d'obtention des propriétés de transport est coûteuse, mais fournit des résultats précis.

Afin de réduire le coût de calcul, il est possible d'utiliser une relation empirique afin d'obtenir une valeur approchée du coefficient de transport. Par exemple :

$$\eta = \left( \sum_{k=1}^{N_s} X_k \eta_k^s \right)^{\frac{1}{s}} \quad (\text{I.1.56})$$

avec  $X_k$  la fraction molaire de l'espèce  $k$ ,  $\eta_k$  le coefficient de transport de l'espèce pure, et  $s$  l'ordre de la méthode. On peut remarquer que pour  $s = 1$  le coefficient de transport du mélange n'est qu'une somme pondérée des propriétés des espèces pures. D'autres méthodes empiriques existent dans la littérature, telles que la formule de Wilke [21] pour la viscosité dynamique  $\mu$ .

Il revient au modélisateur d'effectuer un choix entre ces deux approches : un compromis doit être trouvé entre précision et coût de calcul.

Si le système contient  $n$  espèces chimiques, le coût de calcul pour la résolution directe du système linéaire est de  $\mathcal{O}(n^2)$ . Si le système est résolu de façon itérative en  $m$  itérations, le coût de calcul est alors réduit, de l'ordre de  $\mathcal{O}(mn)$ . L'approche empirique est la plus économique, avec un coût de  $\mathcal{O}(n)$ .

Selon le cas étudié, une évaluation précise des coefficients de transport peut cependant être cruciale. En particulier, il a été montré que les phénomènes de diffusion thermique sont particulièrement importants pour l'étude de flammes de diffusion [22–24]. D'autres cas d'étude sensibles à la modélisation des coefficients de transport sont décrits par Giovangigli [25].

## Conductivité thermique

Il est possible avec la librairie CHEMKIN d'évaluer la conductivité thermique du mélange via une relation empirique [26] :

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^{N_s} X_k \lambda_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_s} \frac{X_k}{\lambda_k}} \right) \quad (\text{I.1.57})$$

L'autre option disponible via la bibliothèque EGLib, est de résoudre le système de transport linéaire :

$$\begin{cases} \Lambda a_\lambda = b_\lambda \\ \langle \mathcal{L} \cdot a_\lambda \rangle = 0 \\ \beta_\lambda = \frac{P}{T} b_\lambda \end{cases} \quad (\text{I.1.58})$$

où la matrice  $\Lambda$  et les vecteurs  $b_\lambda$ ,  $\mathcal{L}$  ont des expressions complexes détaillées par Ern & Giovangigli dans [20]. La résolution est effectuée par une méthode itérative. Cette méthode convergeant rapidement, seules quelques itérations sont effectuées afin de réduire le temps de calcul. En considérant l'importance de la diffusion thermique pour les flammes de diffusion étudiées dans cette thèse, cette dernière approche est privilégiée.

## Viscosité

La viscosité dynamique  $\mu$  est calculée à l'aide d'EGLib, en résolvant le système linéaire de transport :

$$\begin{cases} H a_\mu = b_\mu \\ \langle \mathcal{H} \cdot a_\mu \rangle = 0 \\ \beta_\mu = b_\mu \end{cases} \quad (\text{I.1.59})$$

La méthode de résolution est similaire à celle utilisée pour la conductivité thermique. Les coefficients des matrices et vecteurs sont présentés dans [20].

### I.1.5.2 Diffusion

En utilisant la théorie cinétique des gaz, la vitesse de diffusion de l'espèce  $k$  dans le mélange s'exprime selon :

$$\mathbf{V}_k = - \sum_{i=1}^{N_s} D_{ik} \mathbf{d}_i - \theta_k \nabla \ln T \quad (\text{I.1.60})$$

où  $D_{ik}$  est un coefficient d'une matrice de diffusion  $D$  et  $\theta_k$  est le coefficient de diffusion thermique de l'espèce  $k$ . Le vecteur  $\mathbf{d}_i$  rassemble les effets des gradients et des forces extérieures volumiques à l'origine de la diffusion de l'espèce  $i$  :

$$\mathbf{d}_i = \nabla X_i + (X_i - Y_i) \frac{\nabla P}{P} + \frac{\rho}{P} \sum_{j=1}^{N_s} Y_i Y_j (b_j - b_i) \quad (\text{I.1.61})$$

avec  $b_i$  la force volumique extérieure s'appliquant sur l'espèce  $i$ .



La pression thermodynamique est supposée être uniforme ; les forces extérieures sont négligées. L'expression de la vitesse de diffusion se simplifie alors :

$$\mathbf{V}_k = - \sum_{i=1}^{N_s} D_{ik} \nabla X_i - \theta_k \nabla \ln T \quad (\text{I.1.62})$$

Par ailleurs en négligeant la thermodiffusion (effet Soret) :

$$\mathbf{V}_k = - \sum_{i=1}^{N_s} D_{ik} \nabla X_i \quad (\text{I.1.63})$$

Il devient alors nécessaire d'évaluer les coefficients de la matrice de diffusion  $D$ . Cette opération consiste en la résolution de nombreux systèmes linéaires de transports, et peut représenter un coût de calcul important d'ordre  $\mathcal{O}(n^3)$ . Une autre hypothèse est alors introduite dans le modèle : le phénomène de diffusion multi-espèces représenté ci-dessus est remplacé par une loi de Fick généralisée, où la diffusion de l'espèce  $k$  est modélisée par un coefficient unique de diffusion par rapport au mélange,  $D_{k,m}$  [27] :

$$\begin{cases} \mathbf{V}_k = - \frac{D_{k,m}}{X_k} \nabla X_k \\ D_{k,m} = \frac{\sum_{i \neq k} Y_i}{\sum_{i \neq k} X_i / \mathcal{D}_{ik}} \end{cases} \quad (\text{I.1.64})$$

où  $\mathcal{D}_{ik}$  est le coefficient binaire de diffusion des espèces  $i$  et  $k$ , obtenu via la théorie cinétique des gaz. Le coût de calcul est alors réduit,  $\mathcal{O}(n^2)$ . Bien que cette approche soit largement utilisée, il est à noter que cette simplification peut significativement affecter le résultat du calcul. On notera par exemple les cas de flammes Bunsen  $\text{H}_2/\text{air}$  et  $\text{CH}_4/\text{air}$  [28]. Une discussion détaillée est proposée par Giovangigli [25].

Une correction est finalement ajoutée à cette vitesse de diffusion afin d'assurer la condition de conservation du flux de diffusion  $\sum_{k=1}^{N_s} \mathbf{V}_k = 0$  :

$$\mathbf{V}_k = \mathbf{V}'_k - Y_k \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{V}'_i \quad (\text{I.1.65})$$

avec  $\mathbf{V}'_k$  exprimé via l'équation (I.1.64).

## Conclusion

Les équations décrivant un écoulement réactif multidimensionnel ont été formulées, sous l'hypothèse de faible nombre de Mach. La résolution de ces équations nécessite une description des phénomènes de transport moléculaire ainsi que des réactions chimiques en phase gaz. Les modèles employés à cet effet dans les bibliothèques de calcul CHEMKIN et EGLib ont été détaillés. Dans le prochain chapitre, ces bases théoriques sont utilisées afin de modéliser la combustion unidimensionnelle d'un propergol homogène en approche couplée flamme/solide.

---

---

## CHAPITRE I.2

---

# MODÉLISATION DE LA COMBUSTION UNIDIMENSIONNELLE DES PROPERGOLS

### Résumé

Dans ce chapitre, les méthodes usuellement employées pour l'étude de la combustion unidimensionnelle des propergols solides sont présentées. Les différentes familles de propergols sont premièrement introduites. Le procédé d'homogénéisation d'un propergol composite est abordé, permettant son étude via des méthodes unidimensionnelles. Les équations décrivant l'approche 1D sont décrites, menant à la définition des éléments constituant un modèle de combustion pour propergol spécifique. La théorie instationnaire Zel'dovich-Novozhilov est présentée, permettant la caractérisation des régimes de stabilité de la combustion.

### Contenu

---

<b>I.2.1 Classification des propergols</b> . . . . .	<b>24</b>
I.2.1.1 Propergols homogènes . . . . .	24
I.2.1.2 Propergols composites . . . . .	25
<b>I.2.2 Homogénéisation des propergols composites</b> . . . . .	<b>27</b>
I.2.2.1 Propriétés thermophysiques . . . . .	27
I.2.2.2 Conductivité thermique . . . . .	29
<b>I.2.3 Mise en équation unidimensionnelle</b> . . . . .	<b>31</b>
I.2.3.1 Hypothèses . . . . .	31
I.2.3.2 Suivi d'interface . . . . .	33
I.2.3.3 Zone condensée . . . . .	34
I.2.3.4 Zone de flamme . . . . .	40
I.2.3.5 Interface . . . . .	41
I.2.3.6 Méthode numérique . . . . .	43

I.2.3.7 Bilan : modèle de combustion d'un propergol . . . . .	45
<b>I.2.4 Théorie Zel'dovich-Novozhilov . . . . .</b>	<b>45</b>
I.2.4.1 Contexte . . . . .	45
I.2.4.2 Dérivation des équations de stabilité linéaire . . . . .	46
I.2.4.3 Hypothèse ZN . . . . .	48
I.2.4.4 Stabilité linéaire à pression constante . . . . .	49
I.2.4.5 Bilan . . . . .	52

---

## I.2.1 Classification des propergols

De nombreux ingrédients peuvent entrer dans la composition des propergols. Les principales catégories de matériaux énergétiques employés sont :

- Nitramines : RDX, HMX, HNIW, HNF
- Azotures : GAP, BAMO, AMMO
- Esters nitrés : NG, NC, BTTN, TMETN, DEGDN
- Nitrates : ADN, AN
- Particules oxydantes : perchlorate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (PA), nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (NA), nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  (KN)
- Liant polymérique : Polybutadiène hydroxytélchélique (PBHT), polyéther hydroxytélchélique (PEHT), polybutadiène acrylonitrile (PBAN)

Selon l'association qui est faite de ces ingrédients, les propergols solides sont classifiés selon deux grandes familles : les propergols homogènes, et les propergols composites (ou hétérogènes).

### I.2.1.1 Propergols homogènes

Bien que cette étude se concentre sur les propergols composites, quelques caractéristiques des propergols homogènes sont succinctement présentées. Ces derniers sont caractérisés par un mélange au niveau moléculaire de leurs constituants. Les ingrédients sont chimiquement liés entre eux et le propergol présente alors une structure homogène. Ils possèdent en général leurs propres capacités oxydantes et réductrices, permettant leur combustion auto-entretenue.

On peut remarquer que rentre dans la catégorie des propergols homogènes l'utilisation d'un unique ingrédient : il est alors qualifié de monopropérol (ex : PA, RDX, HMX, NC). La NC est plus particulièrement désignée comme propérol "simple base". L'association d'ingrédients la plus connue est le couple NC/NG, formant un propérol "double base". Des propérols ternaires peuvent aussi être réalisés, comme l'association NG/NC/NQ, utilisée dans les munitions M-31.

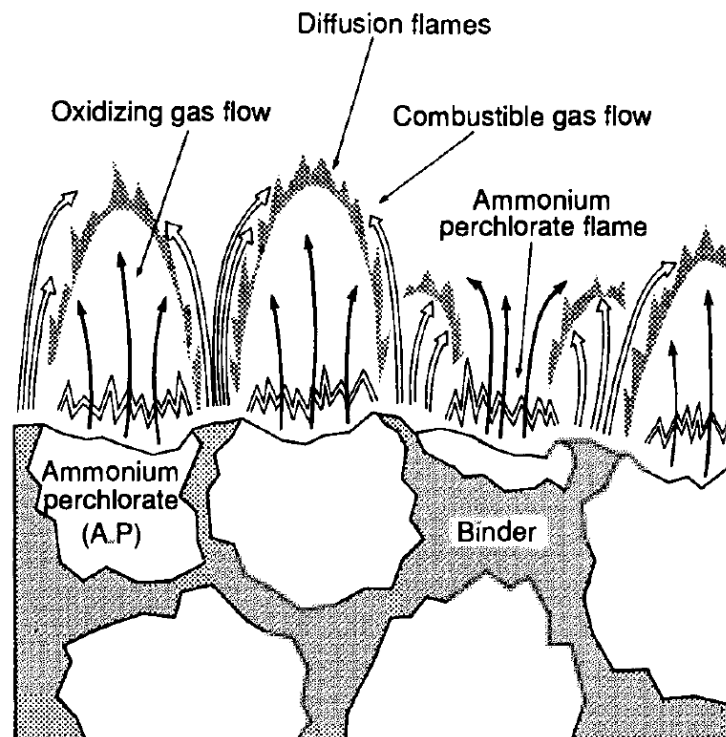
Les produits de combustion de ces matériaux énergétiques contiennent une faible proportion d'espèces condensées ( $\text{H}_2\text{O}$ , suies), résultant en un échappement peu visible et adapté à des applications militaires. Les propérols homogènes sont aussi caractérisés par une faible sensibilité de leur combustion à la température initiale, produisant une munition stable. Il est cependant à noter que les esters nitrés (NC/NG) sont connus pour migrer

vers la surface du propergol et s'y évaporer : une telle composition est auto-dégradable, et nécessite l'utilisation d'agents stabilisants.

### I.2.1.2 Propergols composites

À l'inverse des propergols homogènes, les propergols composites sont caractérisés par une structure hétérogène au niveau microscopique. Ils sont constitués principalement de particules oxydantes insérées au sein d'une matrice de polymère, appelée liant. Ces deux composants sont liés de façon mécanique lors de la fabrication du propergol. Le liant maintient l'intégralité structurale du propergol, et joue le rôle d'un combustible. Il est à noter que le liant est souvent inerte *i.e.* incapable de produire une combustion auto-entretenue. Pour cette raison, des particules dites oxydantes sont incluses dans le propergol, leurs produits de combustion permettant l'oxydation du combustible généré par la pyrolyse du liant. Les fonctions réductrices et oxydantes sont donc nettement séparées dans les propergols composites, ce qui conduit à des mécanismes de combustion fondamentalement différents de ceux observés pour des propergols homogènes.

On retrouve aussi dans la composition des propergols composites d'autres ingrédients en plus faible quantité, comme des agents curatifs (ex : réticulant) ou des particules métalliques solides augmentant le dégagement de chaleur dans la flamme (particules d'aluminium) ou jouant le rôle d'un catalyseur pour la combustion (oxydes de fer).



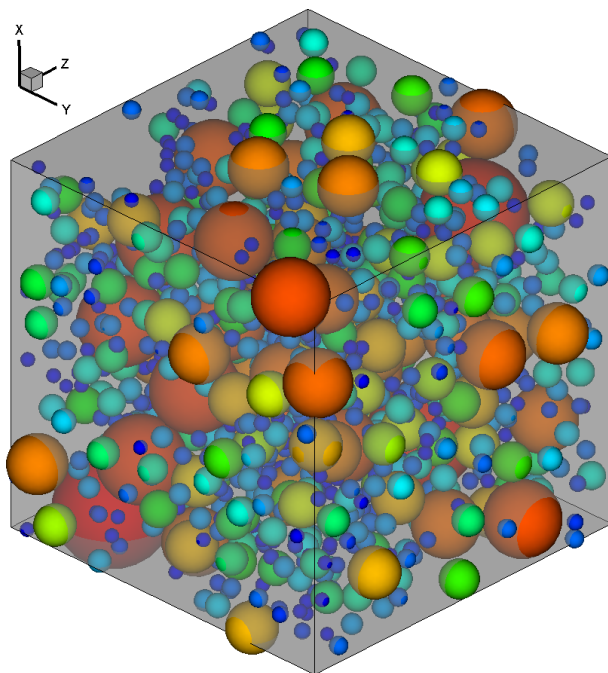
**FIGURE I.2.1** Structure schématique d'un propergol composite PA/PBHT et de sa flamme [29].

Les premières études historiques sur les propergols composites se sont portées sur l'identification des meilleures combinaisons oxydant/liant. Un liant performant doit être

capable de supporter une charge importante en particules oxydantes tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Un bon oxydant doit exhiber une vitesse de régression importante dans un régime monopropergol, tout en produisant durant sa combustion assez d'espèces oxydantes excédentaires pour entretenir la combustion du liant. Les différents essais réalisés ont conduit à l'utilisation massive du couple PA/PBHT dans l'industrie militaire et civile, en raison de ses hautes performances, de sa facilité d'utilisation et de production, ainsi que de ses bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la question n'est pas entièrement close, et l'effet de l'inclusion de nouveaux matériaux énergétiques (ex : RDX, HMX) dans ce type de propergol est encore mal connu.

Du fait de leur structure hétérogène, les propergols composites sont sujets à des mécanismes de combustion spécifiques et intrinsèquement multidimensionnels. Un schéma de la structure interne d'un propergol PA/PBHT ainsi que de la flamme produite par sa combustion est présenté en Figure I.2.1.

Une première flamme est observée en surface des particules de PA, résultant de leur combustion dans un régime monopropergol. Un second front de flamme apparaît à la frontière avec le liant, lorsque les gaz oxydants issus de la combustion du PA rencontrent les produits de pyrolyse du liant. L'interaction de ces différentes espèces étant majoritairement causée par la diffusion moléculaire, la régression du propergol dans son ensemble est largement influencée par la distribution en taille des grains de PA ainsi que par la pression ambiante. Afin de tenir compte de ces effets, la modélisation de la combustion d'un propergol composite nécessite alors l'utilisation de méthodes numériques multidimensionnelles.



**FIGURE I.2.2** Pack 3D modélisant la structure hétérogène d'un propergol composite réaliste (avec l'aimable autorisation de D. Davidenko).

Il est cependant possible pour des tailles de particules oxydantes suffisamment petites et pour une pression assez faible d'assimiler la flamme du propergol hétérogène à une flamme de prémélange. Les hétérogénéités dans la structure du propergol composite

sont alors considérées comme sans impact sur la structure de flamme, et la combustion peut être étudiée par des méthodes unidimensionnelles. Cette approche a été la première historiquement ; voir Korobeinichev *et al.* [30], Jeppson *et al.* [3].

L'émergence des méthodes 2D permit par la suite une modélisation de l'effet des hétérogénéités de structure sur la combustion. On citera ainsi les travaux de Gross & Beckstead [5], qui caractérisèrent numériquement la structure hétérogène de la flamme d'un propergol PA/PBHT.

La complexification des modèles conduisit à la simulation de la combustion de packs 3D entiers ; voir Massa *et al.* [31], Davidenko *et al.* [32]. Via une modélisation de la distribution en taille des particules contenues dans le liant, ces packs proposent une représentation plus réaliste de la structure d'un propergol composite. Un exemple d'un tel pack est présenté en Figure I.2.2.

En plus d'une modélisation affinée de la répartition des particules oxydantes dans le propergol composite, ces méthodes 3D incluent un couplage entre la phase solide et la phase gaz, permettant une estimation précise de la vitesse de régression réelle du propergol. Il est cependant à noter que ces approches 3D sont potentiellement très coûteuses en termes de temps de calcul. Pour remédier à ce problème, les processus chimiques sont alors simplifiés via une cinétique dite globale, comportant tout au plus quelques espèces virtuelles permettant de modéliser les effets thermiques de la combustion. Si ces calculs revêtent un intérêt industriel pour la conception et l'évaluation des performances d'un propergol, la capacité prédictive du modèle est obtenue au prix d'une modélisation fine des processus chimiques dans la flamme.

## I.2.2 Homogénéisation des propergols composites

Dans le cas où un propergol composite est assimilé à un propergol homogène, sa combustion est considérée comme unidimensionnelle. Cependant, sa structure reste hétérogène et ses propriétés thermophysiques doivent être homogénéisées de façon appropriée.

Considérons un propergol composite constitué de  $n$  ingrédients. Les propriétés de l'ingrédient pur  $k \in \llbracket 1, n \rrbracket$  sont dénotées par l'indice correspondant. La fraction massique de l'ingrédient  $k$  dans le mélange est notée  $\gamma_k$ . Les propriétés pour le propergol homogénéisé sont repérées par un trait suscrit.

### I.2.2.1 Propriétés thermophysiques

Une première quantité d'intérêt est la masse volumique du propergol homogénéisé. Elle s'exprime selon :

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{m}}{\bar{V}} \quad (\text{I.2.1})$$

Le volume et la masse étant des grandeurs extensives :

$$\bar{m} = \sum_{k=1}^n m_k \quad (\text{I.2.2})$$

$$\bar{V} = \sum_{k=1}^n V_k = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{\rho_k} \quad (\text{I.2.3})$$

En introduisant la fraction massique  $\gamma_k$  de l'ingrédient  $k$ , définie telle que :

$$m_k = \gamma_k \bar{m} \quad (\text{I.2.4})$$

$$\sum_{k=1}^n \gamma_k = 1 \quad (\text{I.2.5})$$

L'expression pour la masse volumique du mélange est obtenue :

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{m}}{\bar{V}} = \frac{\sum_{k=1}^n m_k}{\sum_{k=1}^n \frac{m_k}{\rho_k}} = \frac{\sum_{k=1}^n \gamma_k \bar{m}}{\sum_{k=1}^n \frac{\gamma_k \bar{m}}{\rho_k}} = \frac{\sum_{k=1}^n \gamma_k}{\sum_{k=1}^n \frac{\gamma_k}{\rho_k}} = \frac{1}{\sum_{k=1}^n \frac{\gamma_k}{\rho_k}} \quad (\text{I.2.6})$$

L'enthalpie du mélange  $\bar{H}$  (J) peut être simplement obtenue via sa propriété d'extensivité :

$$\bar{H} = \sum_{k=1}^n H_k \quad (\text{I.2.7})$$

L'enthalpie spécifique du mélange  $\bar{h}$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ) est obtenue en faisant intervenir la masse dans l'équation (I.2.7) :

$$\bar{m} \bar{h} = \sum_{k=1}^n m_k h_k \quad (\text{I.2.8})$$

Il est alors possible de faire apparaître la capacité thermique équivalente du propergol homogénéisé en utilisant la relation thermodynamique

$$h(T) = h^0 + \int_{T^0}^T c_p(\theta) d\theta \quad (\text{I.2.9})$$

Où  $h^0$  est l'enthalpie spécifique à la température de référence  $T^0$ . L'expression pour l'enthalpie spécifique du mélange devient alors :

$$\bar{m} \left( \bar{h}^0 + \int_{T^0}^T \bar{c}_p(\theta) d\theta \right) = \sum_{k=1}^n m_k \left( h_k^0 + \int_{T^0}^T c_{p,k}(\theta) d\theta \right) \quad (\text{I.2.10})$$

En divisant par la masse totale du mélange  $\bar{m}$ , les fraction massique  $\gamma_k$  sont introduites :

$$\bar{h}^0 + \int_{T^0}^T \bar{c}_p(\theta) d\theta = \sum_{k=1}^n \gamma_k \left( h_k^0 + \int_{T^0}^T c_{p,k}(\theta) d\theta \right) \quad (\text{I.2.11})$$

Ou encore, en regroupant les différents termes :

$$\bar{h}^0 + \int_{T^0}^T \bar{c}_p(\theta) d\theta = \sum_{k=1}^n \gamma_k h_k^0 + \int_{T^0}^T \sum_{k=1}^n \gamma_k c_{p,k}(\theta) d\theta \quad (\text{I.2.12})$$

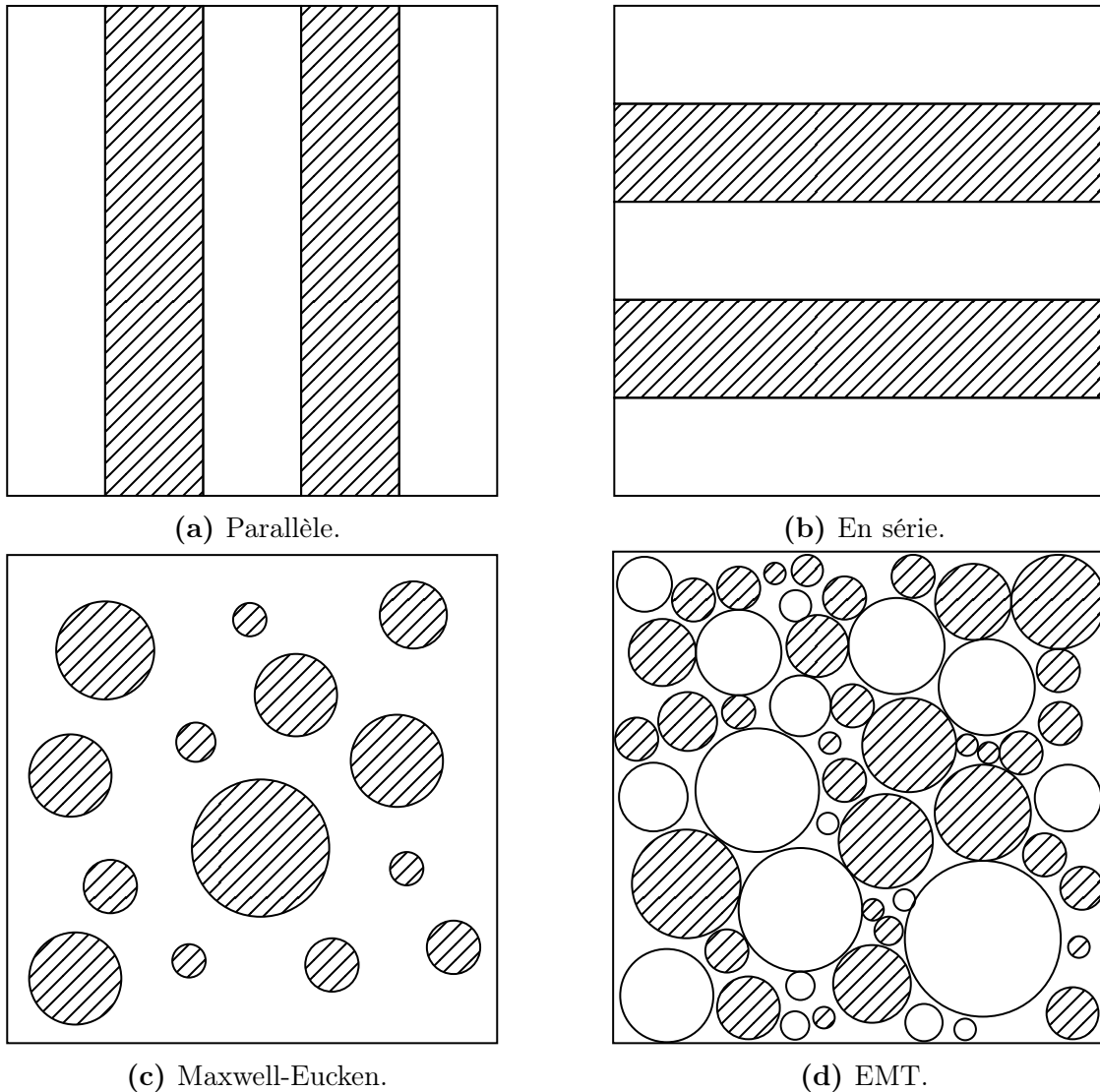
Finalement, les expressions pour la capacité thermique du propergol homogénéisé pour son enthalpie spécifique de référence à  $T^0$  sont obtenues par identification :

$$\bar{c}_p = \sum_{k=1}^n \gamma_k c_{p,k} \quad (\text{I.2.13})$$

$$\bar{h}^0 = \sum_{k=1}^n \gamma_k h_k^0 \quad (\text{I.2.14})$$

### I.2.2.2 Conductivité thermique

La détermination de la conductivité thermique d'un propergol composite est rendue complexe de par la nature hétérogène de sa structure. Il est alors nécessaire d'adopter un modèle de la répartition spatiale des ingrédients dans le propergol afin de pouvoir obtenir une conductivité thermique équivalente pour l'ensemble. Quatre représentations sont fréquemment employées : le modèle parallèle, le modèle en série, le modèle Maxwell-Eucken, et le modèle "Effective Medium Theory" (EMT). Ces différents modèles structurels sont schématisés en Figure I.2.3.



**FIGURE I.2.3** Quatre modèles structurels fondamentaux pour des matériaux à deux composants pour la définition de la conductivité thermique effective (en supposant que le flux de chaleur est appliqué dans la direction verticale) .

Les modèles en série et parallèle supposent les ingrédients superposés en couches, alignées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur. Le modèle Maxwell-Eucken suppose la présence d'une distribution de sphères, formant une phase dispersée, insérées dans une matrice d'un ingrédient différent et formant une phase continue. Les



sphères sont aussi supposées être suffisamment éloignées les unes des autres pour que les variations du champ de température autour de chacune n'influencent pas les distributions de température autour de leurs voisines. Le modèle EMT suppose une distribution totalement aléatoire de tous les ingrédients, l'ensemble formant un milieu considéré continu.

En suivant l'approche analytique de Brailsford et Major [33] pour un système à deux composants, la conductivité thermique équivalente  $\bar{\lambda}$  d'un système hétérogène à  $m$  composants peut être obtenue via l'équation suivante [34] :

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i \phi_i \delta_i}{\sum_{i=1}^m \phi_i \delta_i} \quad (\text{I.2.15})$$

avec  $\lambda_i$  la conductivité thermique du composant  $i$ ,  $\phi_i$  sa fraction volumique, et  $\delta_i$  un facteur de forme exprimé selon :

$$\delta_i = \frac{d_i \tilde{\lambda}}{(d_i - 1) \tilde{\lambda} + \lambda_i} \quad (\text{I.2.16})$$

avec  $d_i$  et  $\tilde{\lambda}$  dépendant du modèle structural employé.

Le paramètre  $d_i$  peut être interprété comme la dimension euclidienne du système, ou encore le degré de sphéricité de la phase dispersée tel que vu par le flux de chaleur. Le paramètre  $\tilde{\lambda}$  est la conductivité thermique de la phase considérée comme continue. À partir de cette formulation, il est possible d'exprimer la conductivité thermique d'un propergol composite à deux ingrédients pour chaque modèle :

- Modèle série : il est obtenu pour  $d_i = 1$  (conductivité uniforme sur une section perpendiculaire au flux de chaleur), ou de façon équivalente pour  $\tilde{\lambda} \rightarrow 0$  :

$$\bar{\lambda}_s = \frac{1}{\frac{\phi_A}{\lambda_A} + \frac{\phi_B}{\lambda_B}} \quad (\text{I.2.17})$$

- Modèle parallèle : il est obtenu pour  $d_i \rightarrow \infty$  (conductivité thermique changeant constamment sur une section perpendiculaire au flux de chaleur), ou de façon équivalente pour  $\tilde{\lambda} = \lambda_i$  (chaque ingrédient agit localement comme une phase continue) :

$$\bar{\lambda}_p = \phi_A \lambda_A + \phi_B \lambda_B \quad (\text{I.2.18})$$

- Modèle Maxwell-Eucken : il est obtenu pour  $d_i = 3$  (la phase dispersée est sphérique). Le choix de valeur pour  $\tilde{\lambda}$  dépend de quel ingrédient est considéré comme formant la phase continue. En supposant que la phase  $A$  est continue ( $\tilde{\lambda} = \lambda_A$ ) :

$$\bar{\lambda}_{\text{ME}} = \frac{\lambda_A \phi_A + \lambda_B \phi_B \frac{3\lambda_A}{2\lambda_A + \lambda_B}}{\phi_A + \phi_B \frac{3\lambda_A}{2\lambda_A + \lambda_B}} \quad (\text{I.2.19})$$

L'inversion des indices  $A$  et  $B$  permettant d'obtenir la formule pour le cas où l'ingrédient  $B$  forme la phase continue.

- Modèle EMT : il est obtenu pour  $d_i = 3$  (la phase dispersée est sphérique). On impose la valeur  $\tilde{\lambda} = \bar{\lambda}$  : dans ce modèle, c'est en effet l'ensemble du mélange qui est supposé continu. La conductivité équivalente  $\bar{\lambda}_{\text{EMT}}$  est alors obtenue en résolvant l'équation :

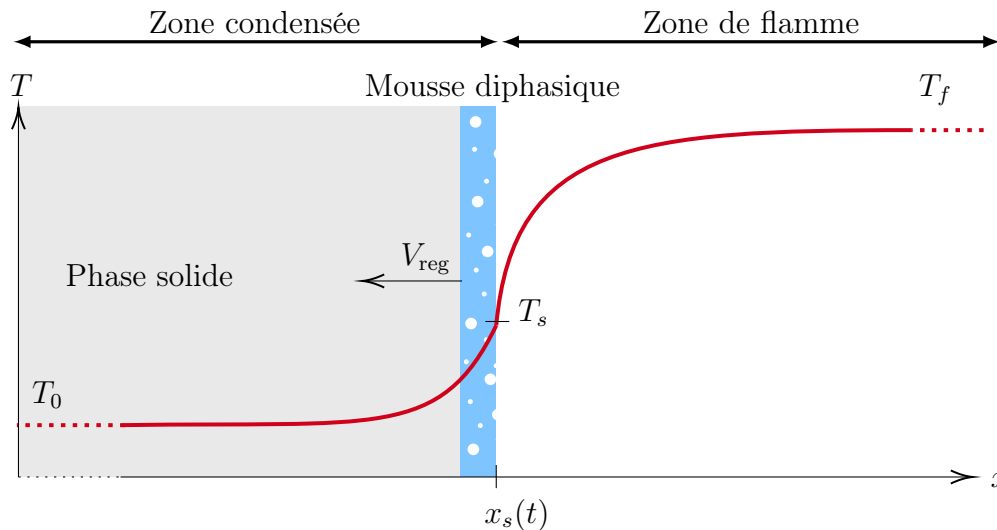
$$\phi_A \frac{\lambda_A - \bar{\lambda}_{\text{EMT}}}{\lambda_A + 2\bar{\lambda}_{\text{EMT}}} + \phi_B \frac{\lambda_B - \bar{\lambda}_{\text{EMT}}}{\lambda_B + 2\bar{\lambda}_{\text{EMT}}} = 0 \quad (\text{I.2.20})$$

Dans cette thèse, la méthode Maxwell-Eucken sera employée. Celle-ci est en effet simple d'utilisation, tout en incorporant une description physique suffisamment détaillée pour fournir des résultats en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

## I.2.3 Mise en équation unidimensionnelle

Dans cette section, les équations décrivant la combustion unidimensionnelle d'un propergol sont présentées. Ces équations s'appliquent aussi bien à un propergol homogène (ex : PA, RDX) qu'à un propergol composite (ex : PA/PBHT) homogénéisé par le procédé décrit en Section I.2.2.1.

### I.2.3.1 Hypothèses



**FIGURE I.2.4** Modèle unidimensionnel de la combustion d'un propergol (avec l'aimable autorisation de L. François [35]).

Un diagramme du domaine étudié est présenté en Figure I.2.4, montrant schématiquement le profil de température et la transformation entre les différentes phases du propergol. La zone condensée est un domaine semi-infini s'étendant de  $x = -\infty$  à  $x = x_s(t)$ . Elle est composée d'une phase solide et d'une zone diphasique appelée mousse. On retrouve dans cette mousse une couche liquide, ainsi que des bulles de gaz issues de la décomposition du propergol. Il est à noter que la modélisation des phénomènes se produisant dans cette mousse est particulièrement importante afin de correctement représenter la combustion des nitramines (RDX, HMX). La zone de flamme et la zone condensée sont

séparées par une interface considérée comme plane et infiniment mince, repérée par la position  $x = x_s(t)$ . La zone de flamme est elle aussi un domaine semi-infini s'étendant de  $x = x_s(t)$  à  $x = +\infty$ . Le propergol régresse à une vitesse  $V_{\text{reg}} > 0$  selon la direction  $-\mathbf{e}_x$ , vecteur unitaire de l'axe  $x$ .

Les hypothèses suivantes sont adoptées :

- H1.** Le processus de combustion est supposé être unidimensionnel et stationnaire dans le repère attaché à l'interface. La section du domaine normale à l'axe  $x$  est constante dans les deux zones.
- H2.** La zone condensée dans son ensemble est supposée incompressible et inélastique. Elle ne stocke alors aucune énergie mécanique ni ne subit de déformation. La vitesse de diffusion  $y$  étant significativement plus faible que la vitesse de convection, la diffusion des espèces chimiques est négligée.
  - H2.1. La phase solide est supposée inerte mais peut changer sa structure cristalline en fonction de la température. La transition de phase est instantanée aux points de changement de phase. Des réactions peuvent uniquement se produire dans la phase liquide, ce qui permet de produire une mousse diphasique
  - H2.2. Dans la mousse diphasique, des réactions en phase gaz sont supposées se produire dans les bulles. Les différentes phases de la mousse sont supposées être localement à la même température. La pression dans les bulles est supposée égale à la pression ambiante en négligeant les effets capillaires à leur surface interne.
- H3.** Dans la zone de flamme, la phase gaz est supposée réactive. L'effet Soret (diffusion d'espèces causée par un gradient de température) et l'effet Dufour (diffusion thermique causée par un gradient d'espèces) sont négligés. La diffusion des espèces chimiques est représentée par une loi de Fick généralisée.
- H4.** Le gaz est supposé suivre une loi des gaz parfaits. L'hypothèse de faible nombre de Mach est adoptée. La masse volumique est alors définie en fonction de la pression thermodynamique, uniforme dans la phase gaz.
- H5.** Les effets radiatifs sont négligés. Aucune phase n'émet ni n'absorbe de flux radiatif.
- H6.** L'interface entre la zone condensée et la zone de flamme est supposée ne contenir aucun terme source de masse ni d'énergie. Le profil de température est supposé être continu à l'interface, de valeur en ce point notée  $T_s$ . Des réactions surfaciques de décomposition peuvent être formulées à l'interface. La phase condensée est supposée être entièrement gazéifiée à ce point.
- H7.** Conditions aux limites :

H6.1. Dans la zone condensée, la température vérifie

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} T(x) = T_0$$

avec  $T_0$  la température initiale du propergol. Les gradients s'annulent à  $x = -\infty$ .

H6.2. Dans la zone de flamme, les gradients s'annulent à  $x = +\infty$ .

Dans les sections suivantes, les équations décrivant le comportement des différentes phases du domaine sont formulées. Les conditions de couplage à l'interface entre la phase gaz et la phase condensée sont ensuite présentées. Ces équations font intervenir des phénomènes physiques complexes (transport moléculaire, réactions chimiques) dont la modélisation a été détaillée au Chapitre I.1 pour le cas d'un écoulement réactif multidimensionnel. Les équations sont ici simplifiées dans le cadre d'un problème unidimensionnel.

### I.2.3.2 Suivi d'interface

Nous venons de faire l'hypothèse **H1** que l'écoulement est stationnaire dans le repère attaché à l'interface. Afin de pouvoir utiliser cette hypothèse, il sera donc nécessaire d'exprimer les équations dans ce système de coordonnées. A cette fin, les équations seront en premier lieu formulées selon les coordonnées cartésiennes galiléennes  $(x, t)$ , avant d'être exprimées dans le repère attaché à l'interface noté  $(\xi, \tau)$ . Les deux jeux de variables sont liés via la transformation :

$$\begin{aligned}\xi &= x - x_s(t) \\ \tau &= t\end{aligned}\tag{I.2.21}$$

On a alors :

$$\forall t, \xi = 0 \implies x = x_s(t)\tag{I.2.22}$$

Le système de coordonnées  $(\xi, \tau)$  suit donc effectivement l'interface, et permet l'utilisation de l'hypothèse de stationnarité, si nécessaire.

Afin de pouvoir calculer les modifications que ce changement de variable induira sur les dérivées des équations, on rappelle le théorème de dérivation des fonctions composées pour passer d'un système de coordonnées  $(x_k)_{1 \leq k \leq n}$  à un système  $(\xi_k)_{1 \leq k \leq n}$  :

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial \xi_i}\tag{I.2.23}$$

D'où, en appliquant cette relation à la transformation (I.2.21) :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\partial x_s}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \xi}\end{aligned}\tag{I.2.24}$$

Des considérations cinématiques simples permettent de remarquer que :

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = -V_{\text{reg}}\tag{I.2.25}$$

avec  $V_{\text{reg}}$  défini positif.

En conservant les notations  $x$  et  $t$  dans un souci de lisibilité, le passage dans le repère attaché à la surface modifie les équations formulées dans les coordonnées cartésiennes galiléennes selon :

$$\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial}{\partial x}\tag{I.2.26}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} + V_{\text{reg}} \frac{\partial}{\partial x}\tag{I.2.27}$$

### I.2.3.3 Zone condensée

La zone condensée est composée d'une phase entièrement solide, ainsi que d'une mousse diphasique contenant un mélange de liquide et de gaz. Afin de pouvoir formuler un unique système d'équations décrivant le comportement de l'ensemble de la phase condensée, de précédents travaux ont fait usage de la notion de fraction volumique de phase [36, 37]. La fraction volumique d'une phase est définie via la relation :

$$V_\alpha = \phi_\alpha V \quad (\text{I.2.28})$$

avec  $\phi_\alpha$  la fraction volumique de la phase  $\alpha$ , d'indices  $\alpha = c, g$  désignant respectivement la phase condensée (liquide ou solide) ou la phase gaz (bulles de la mousse),  $V$  le volume d'un domaine de contrôle et  $V_\alpha$  le volume de la phase  $\alpha$  dans ce domaine.

Les équations décrivant le comportement des phases considérées sont exprimées via la conservation de différentes grandeurs. À cause des interactions entre les phases du domaine, il est par ailleurs important d'apporter une attention particulière à la modélisation de la production et consommation d'espèces chimiques.

#### Production et consommation d'espèces

Il est supposé que la phase  $\alpha$  contienne  $N_s^\alpha$  espèces chimiques. Une espèce peut être produite ou consommée via trois processus :

- À une interface entre les deux phases, un transfert de masse peut être causé par l'équilibre entre les phénomènes d'évaporation des espèces condensées et de condensation des espèces gazeuses. En s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz, Liao *et al.* [36] proposèrent une modélisation des flux massiques ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ ) d'évaporation et de condensation. Ceux-ci s'exprime pour une espèce  $k$  présente dans les deux phases selon :

$$\dot{m}_k^{\text{vap}} = s \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T}{8\pi W_k}} \frac{PW_k}{\mathfrak{R}T} \frac{P_k^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{I.2.29})$$

$$\dot{m}_k^{\text{cond}} = s \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T}{8\pi W_k}} \frac{PW_k}{\mathfrak{R}T} X_k \quad (\text{I.2.30})$$

Avec  $s$  le coefficient de collage, traité comme une constante empirique dépendant des conditions locales à l'interface des phases, et communément proche de l'unité,  $\mathfrak{R}$  la constante des gaz parfaits,  $W_k$  la masse molaire de l'espèce  $k$  et  $X_k$  sa fraction molaire.  $P$  représente la pression thermodynamique ambiante et  $P_k^{\text{sat}}$  la pression de vapeur saturante de l'espèce  $k$ . Dans la pratique, cette pression de vapeur saturante est souvent obtenue via des approximations empiriques sous forme de lois d'Arrhenius :

$$P_k^{\text{sat}} = P_0 \exp\left(\frac{-T_a^{\text{sat}}}{T}\right) \quad (\text{I.2.31})$$

avec  $P_0$  (Pa) un facteur pré-exponentiel et  $T_a^{\text{sat}}$  (K) une température d'activation. Le flux massique d'évaporation net de l'espèce  $k$  s'exprime alors selon :

$$\dot{m}_k^{\text{v.net}} = \dot{m}_k^{\text{vap}} - \dot{m}_k^{\text{cond}} = s \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T}{8\pi W_k}} \frac{PW_k}{\mathfrak{R}T} \left( \frac{P_k^{\text{sat}}}{P} - X_k \right) \quad (\text{I.2.32})$$

En considérant que les phénomènes d'évaporation et condensation surviennent à la surface des bulles présentes dans la mousse diphasique, le taux d'évaporation par unité de volume ( $\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$ ) de l'espèce  $k$  est exprimé en faisant intervenir  $A_V$ , la surface spécifique des bulles ( $\text{m}^{-1}$ ) :

$$\dot{\omega}_k^{\text{v,net}} = A_V m_k^{\text{v,net}} \quad (\text{I.2.33})$$

La valeur de  $A_V$  dépendant du nombre de bulles par unité de volume ainsi que de la fraction volumique du gaz, selon [36] :

$$A_V = \begin{cases} (36\pi n_b)^{1/3} \phi_g^{2/3}, & \phi_g \geq 1/2 \\ (36\pi n_b)^{1/3} (1 - \phi_g)^{2/3}, & \phi_g \leq 1/2 \end{cases} \quad (\text{I.2.34})$$

avec  $n_b$  le nombre de bulles par unité de volume, déterminé empiriquement.

- Il est aussi supposé que la phase liquide de la mousse peut produire des espèces gazeuses via des réactions de décomposition irréversibles. Si  $N_r^{\text{dec}}$  réactions de ce type sont modélisées, la réaction  $i$  s'écrit sous la forme générale :



avec  $\chi_k^\alpha$  le symbole chimique de l'espèce  $k$  dans la phase  $\alpha$  et  $\nu_{i,k}^\alpha$  son coefficient stœchiométrique dans la réaction  $i$ . La constante de vitesse de cette réaction est obtenue via une loi d'Arrhenius. Le taux d'avancement de la réaction s'exprime alors selon :

$$\tau_i^{\text{dec}} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_a^i}{\mathfrak{R}T}\right) \prod_{k=1}^{N_s^c} X_{k,c}^{\nu_{i,k}^c} \quad (\text{I.2.36})$$

avec  $X_{k,c}$  la fraction molaire de l'espèce  $k$  en phase condensée. En tenant compte du fait que cette réaction se déroule en phase condensée, le taux de production massique par unité de volume d'une espèce  $k$  (condensée ou en phase gaz) via ce processus est finalement obtenu selon :

$$\dot{\omega}_k^{\text{dec}} = \begin{cases} \phi_c W_k \sum_{i=1}^{N_r^{\text{dec}}} \nu_{i,k}^g \tau_i^{\text{dec}} & \text{espèce gazeuse} \\ -\phi_c W_k \sum_{i=1}^{N_r^{\text{dec}}} \nu_{i,k}^c \tau_i^{\text{dec}} & \text{espèce condensée} \end{cases} \quad (\text{I.2.37})$$

- Finalement, des réactions en phase gaz peuvent se produire dans les bulles de la mousse. Le taux de production massique par unité de volume d'une espèce gazeuse via ce processus est alors obtenu classiquement, comme décrit par la théorie cinétique au Chapitre I.1. Il est cependant multiplié par  $\phi_g$  pour tenir compte du fait que cette réaction se déroule en phase gaz.

### Conservation de la masse

Une première équation de transport est exprimée pour la masse d'une phase. En sélectionnant un volume de contrôle  $V$ , l'équation de conservation pour la masse  $m_\alpha$  de la phase  $\alpha$  est écrite selon :

$$\frac{\partial m_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (m_\alpha u_\alpha) = \dot{M}_\alpha \quad (\text{I.2.38})$$

avec  $u_\alpha < 0$  la vitesse de la phase  $\alpha$  dans le repère galiléen, et  $\dot{M}_\alpha$  ( $\text{kg s}^{-1}$ ) un terme source exprimant le résultat net de production et consommation de la phase  $\alpha$ , Il est alors possible d'exprimer  $m_\alpha$  en fonction de la fraction volumique de la phase  $\phi_\alpha$  :

$$m_\alpha = \rho_\alpha V_\alpha = \rho_\alpha \phi_\alpha V \quad (\text{I.2.39})$$

D'où, en introduisant  $\dot{\Omega}_\alpha$  le taux net de production massique par unité de volume pour la phase  $\alpha$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \phi_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_\alpha \phi_\alpha u_\alpha) = \dot{\Omega}_\alpha \quad (\text{I.2.40})$$

En se plaçant dans le repère attaché à la surface, et en introduisant  $\tilde{u}_\alpha = u_\alpha + V_{\text{reg}}$  la vitesse de la phase  $\alpha$  dans ce repère, l'équation de transport stationnaire est finalement obtenue :

$$\frac{d}{dx} (\rho_\alpha \phi_\alpha \tilde{u}_\alpha) = \dot{\Omega}_\alpha \quad (\text{I.2.41})$$

Il est à noter que la résolution d'une unique équation de transport est suffisante pour le système diphasique, via la relation  $\phi_c = 1 - \phi_g$ .

Il est à présent nécessaire de modéliser le taux de transfert de masse entre les phases,  $\dot{\Omega}_\alpha$ . Dans le modèle présenté, cet échange résulte de deux processus : le phénomène d'évaporation/condensation, et la décomposition de la phase liquide. Ce terme s'exprime donc selon :

$$\dot{\Omega}_g = \sum_{k=1}^{N_s^g} (\dot{\omega}_k^{\text{v,net}} + \dot{\omega}_k^{\text{dec}}) \quad (\text{I.2.42})$$

$$\dot{\Omega}_c = -\dot{\Omega}_g \quad (\text{I.2.43})$$

avec le terme d'évaporation  $\dot{\omega}_k^{\text{v,net}}$  donné par l'équation (I.2.33) et le terme de décomposition donné par l'équation (I.2.37).

### Conservation de la masse des espèces chimiques

En sélectionnant un volume de contrôle et en appliquant le même raisonnement intégral que pour l'équation de conservation de la masse, l'équation de transport de la fraction massique d'une espèces chimie est formulée pour chaque phase. D'après l'hypothèse **H2**, la diffusion des espèces est négligée. Si la phase comporte  $N_s^\alpha$  espèces, l'équation de transport pour l'espèce  $k \in [1, N_s^\alpha]$  s'exprime selon :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi_\alpha \rho_\alpha Y_k) + \frac{\partial}{\partial x} (\phi_\alpha \rho_\alpha Y_k u_\alpha) = \phi_\alpha \dot{\omega}_k^\alpha \quad (\text{I.2.44})$$

avec  $Y_k$  la fraction massique de l'espèce  $k$  de la phase  $\alpha$  et  $\dot{\omega}_k^\alpha$  son taux de production massique par unité de volume. Ce dernier terme représente la consommation et production

d'espèce par le phénomène d'évaporation/condensation, par les réactions de décomposition en phase condensée, ainsi que par les réactions en phase gaz dans les bulles de la mousse diphasique, comme décrit en Section I.2.3.3.

Finalement, en se plaçant dans le repère attaché à l'interface, la forme finale de l'équation pour les fractions massiques des espèces chimiques est obtenue :

$$\frac{d}{dx} (\phi_\alpha \rho_\alpha Y_k \tilde{u}_\alpha) = \dot{\omega}_k^\alpha \quad (\text{I.2.45})$$

### Conservation de l'énergie

De par l'hypothèse **H2**, la diffusion des espèces chimique est négligée et les phases sont supposées être localement à la même température. Cette dernière hypothèse permet de simplifier le calcul de l'enthalpie du mélange. L'équation de conservation de l'énergie s'exprime alors pour chaque phase selon :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi_\alpha \rho_\alpha h_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x} (\phi_\alpha \rho_\alpha h_\alpha u_\alpha) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.46})$$

avec  $h_\alpha$  l'enthalpie spécifique de la phase  $\alpha$ ,  $\lambda_\alpha$  sa conductivité thermique, et  $T$  la température commune aux phases. Le terme source  $\mathcal{Q}^\alpha$  représente le transfert de chaleur entre les phases.

En passant dans le repère attaché à l'interface, cette équation devient :

$$\frac{d}{dx} (\phi_\alpha \rho_\alpha h_\alpha \tilde{u}_\alpha) = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.47})$$

Il s'agit à présent d'obtenir une équation pour la température, plus pratique à manipuler que l'enthalpie pour le mélange diphasique. En exprimant l'enthalpie massique en fonction des enthalpies spécifiques des espèces chimiques dans une phase, notée  $h_k$  pour l'espèce  $k$ , l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} Y_k h_k \right) = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.48})$$

avec  $N_S^\alpha$  le nombre d'espèces chimiques dans la phase  $\alpha$ . En développant la dérivée spatiale :

$$\phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} Y_k \frac{dh_k}{dx} + \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} h_k \frac{d}{dx} (\phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha Y_k) = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.49})$$

Puis en utilisant la conservation de la masse pour les espèces chimiques, équation (I.2.45) :

$$\phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} Y_k \frac{dh_k}{dx} + \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.50})$$

Il est à présent utile de faire appel à la capacité thermique spécifique de l'espèce  $k$ , notée  $c_{p,k}$  et vérifiant :

$$c_{p,k} = \frac{dh_k}{dT} \quad (\text{I.2.51})$$



D'où :

$$\phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha \left( \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} Y_k c_{p,k} \right) \frac{dT}{dx} + \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.52})$$

Et une équation sur la température est finalement obtenue en reconnaissant l'expression de  $c_{p,\alpha}$  la capacité thermique de la phase  $\alpha$  :

$$\phi_\alpha \rho_\alpha \tilde{u}_\alpha c_{p,\alpha} \frac{dT}{dx} + \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha = \frac{d}{dx} \left( \phi_\alpha \lambda_\alpha \frac{dT}{dx} \right) + \mathcal{Q}^\alpha \quad (\text{I.2.53})$$

Sommer les équations pour les deux phases permet de faire disparaître le terme source  $\mathcal{Q}^\alpha$  et d'obtenir une unique équation pour la température du système diphasique :

$$\overline{\dot{m}c_p} \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} \right) - \sum_{\alpha=c,g} \sum_{k=1}^{N_S^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha \quad (\text{I.2.54})$$

avec  $\overline{\dot{m}c_p}$  et  $\bar{\lambda}$  des grandeurs moyennées pour le mélange, définies selon :

$$\overline{\dot{m}c_p} = \phi_c \rho_c \tilde{u}_c c_{p,c} + \phi_g \rho_g \tilde{u}_g c_{p,g} \quad (\text{I.2.55})$$

$$\bar{\lambda} = \phi_c \lambda_c + \phi_g \lambda_g \quad (\text{I.2.56})$$

### Couplage des phases

La vitesse de phase  $\tilde{u}_\alpha$  a été largement utilisée dans les équations précédentes pour exprimer les flux convectifs. On se propose de la formuler en fonction du flux massique dans la flamme  $\dot{m}$  (kg/m<sup>2</sup>/s), qui peut être imposé ou obtenu implicitement via des conditions de couplage tel que décrit plus loin en Section I.2.3.5.

La sommation des équations de transport sur  $\phi_\alpha$  (I.2.41) permet d'exprimer la conservation du flux massique pour les deux phases :

$$\frac{d}{dx} [\rho_c \phi_c \tilde{u}_c + \rho_g \phi_g \tilde{u}_g] = 0 \quad (\text{I.2.57})$$

Afin d'évaluer ce flux massique, remarquons que l'interface entre le propergol et la flamme, située à  $x = x_s(t)$ , ne contient aucun terme source d'après l'hypothèse **H6**. L'intégration à travers l'interface donne donc :

$$\rho_c \phi_c \tilde{u}_c + \rho_g \phi_g \tilde{u}_g = \dot{m} \quad (\text{I.2.58})$$

Il est alors nécessaire de faire une hypothèse supplémentaire afin de séparer les variables dans l'équation (I.2.58). Celle-ci porte sur la définition du couplage entre la phase condensée et la phase gaz de la mousse. Deux options sont possibles :

- Couplage en vitesse. On suppose alors que les phases se déplacent à la même vitesse *i.e.*,  $\tilde{u}_c = \tilde{u}_g$ . On a alors :

$$\tilde{u}_c = \tilde{u}_g = \frac{\dot{m}}{\rho_c \phi_c + \rho_g \phi_g} = \frac{\dot{m}}{\bar{\rho}} \quad (\text{I.2.59})$$

avec  $\bar{\rho}$  la masse volumique du mélange diphasique. Le flux massique est alors différent selon la phase, exprimé par :

$$\dot{m}_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\bar{\rho}} \dot{m} \quad (\text{I.2.60})$$

- Couplage en flux massique. On suppose que le flux massique est commun entre les phases, *i.e.*  $\rho_c \tilde{u}_c = \rho_g \tilde{u}_g$ . On a alors :

$$\dot{m}_c = \dot{m}_g = \dot{m} \quad (\text{I.2.61})$$

La vitesse de phase est exprimée via :

$$\tilde{u}_\alpha = \frac{\dot{m}}{\rho_\alpha} \quad (\text{I.2.62})$$

Le choix de l'hypothèse de couplage est laissé libre au modélisateur. Dans cette étude, on préférera l'utilisation du couplage en flux massique, en admettant la présence d'un glissement entre les phases. Il s'agit en effet de la méthode la plus communément employée [36, 37], et permettra la comparaison avec des résultats de référence. Par ailleurs, un couplage en vitesse tend à produire une faible quantité de gaz, modifiant significativement l'effet de la modélisation des réactions dans les bulles de la mousse diphasique.

## Bilan

Le présent modèle décrit un système diphasique, constitué d'une phase condensée (solide et liquide) et d'une phase gaz localisée dans des bulles. Le propérgol solide représente un cas particulier d'un tel système en mettant à 0 la fraction de la phase gazeuse et les termes de production chimiques. En adoptant un couplage en flux massique entre les phases, équation (I.2.61), les équations de conservation à résoudre sont finalement :

- Conservation de la masse :

$$\dot{m} \frac{d\phi_g}{dx} = \dot{\Omega}_g \quad (\text{I.2.63})$$

avec  $\dot{\Omega}_g$  calculé via l'équation (I.2.42) et  $\phi_c = 1 - \phi_g$ .

- Transport de la fraction massique des espèces, pour chaque phase et chaque espèce  $k \in [1, N_s^\alpha]$  :

$$\dot{m} \frac{d}{dx} (\phi_\alpha Y_k) = \dot{\omega}_k^\alpha \quad (\text{I.2.64})$$

avec  $\dot{\omega}_k^\alpha$  résultant des phénomènes d'évaporation/condensation, de décomposition, et des réactions dans les bulles de la mousse.

- Conservation de l'énergie, exprimée par l'équation sur la température commune aux phases :

$$\dot{m} \bar{c}_p \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} \right) - \sum_{\alpha=c,g} \sum_{k=1}^{N_s^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha \quad (\text{I.2.65})$$

avec :

$$\bar{c}_p = \phi_c c_{p,c} + \phi_g c_{p,g} \quad (\text{I.2.66})$$

$$\bar{\lambda} = \phi_c \lambda_c + \phi_g \lambda_g \quad (\text{I.2.67})$$

Ces équations impliquent la définition des propriétés thermophysiques du propergol selon sa phase, des propriétés thermodynamiques des espèces chimiques gazeuses générées par sa décomposition, de la cinétique des réactions chimiques au sein des bulles de la mousse, ainsi que du flux massique dans la flamme  $\dot{m}$ . Si les premières grandeurs résultent de différents sous-modèles prédéfinis, le flux massique est soit imposé, soit obtenu de façon implicite en couplant les états des phases au travers de l'interface entre la zone condensée et la zone de flamme via des conditions bien choisies. Cette dernière zone est décrite ci-après.

### I.2.3.4 Zone de flamme

Les équations de conservation pour un écoulement réactif présentées au Chapitre I.1 sont adaptées au cas 1D afin de modéliser le comportement de la flamme.

#### Conservation de la masse

La conservation de la masse est exprimée selon :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \quad (\text{I.2.68})$$

avec  $\rho$  la masse volumique de la phase gaz et  $u$  la vitesse de l'écoulement dans repère galiléen. Après passage dans le repère attaché à la surface en régression, l'équation devient alors :

$$\frac{d}{dx} [\rho (u + V_{\text{reg}})] = 0 \quad (\text{I.2.69})$$

En introduisant  $\tilde{u} = u + V_{\text{reg}}$ , l'expression pour le flux massique constant dans la flamme est obtenue :

$$\rho \tilde{u} = \dot{m} \quad (\text{I.2.70})$$

#### Conservation de la masse des espèces chimiques

Si la phase gaz contient  $N_s$  espèces chimiques, la conservation de la masse pour une espèce  $k \in [1, N_s]$  s'exprime en tenant compte de la diffusion selon :

$$\frac{\partial (\rho Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho Y_k u) = -\frac{\partial}{\partial x} (\rho Y_k V_k) + \dot{\omega}_k \quad (\text{I.2.71})$$

avec  $Y_k$  la fraction massique de l'espèce  $k$ ,  $V_k$  sa vitesse de diffusion, et  $\dot{\omega}_k$  son taux de production massique par unité de volume. En passant dans le repère attaché à la surface, l'équation devient :

$$\dot{m} \frac{dY_k}{dx} = -\frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) + \dot{\omega}_k \quad (\text{I.2.72})$$

#### Conservation de l'énergie

La conservation de l'énergie est exprimée en tenant compte des transferts thermiques par conduction et diffusion, selon :

$$\frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho h u) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \rho \sum_{k=1}^{N_s} h_k Y_k V_k \right) \quad (\text{I.2.73})$$

avec  $h$  l'enthalpie massique du mélange gazeux,  $\lambda$  sa conductivité thermique, et  $h_k$  l'enthalpie massique de l'espèce chimique  $k$ . Le passage dans le repère attaché à l'interface conduit alors à l'équation suivante :

$$\dot{m} \frac{dh}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} - \rho \sum_{k=1}^{N_s} h_k Y_k V_k \right) \quad (\text{I.2.74})$$

Comme pour la phase condensée, ces équations impliquent la définition de sous-modèles laissés libres au modélisateur (mécanisme de cinétique chimique en phase gaz, modèle de diffusion) ainsi que du flux massique  $\dot{m}$ , imposé ou obtenu à partir du couplage avec la phase condensée.

### I.2.3.5 Interface

Après avoir formalisé les modèles de flamme et de mousse diphasique, les équations décrivant l'interface entre les deux zones du domaine de calcul sont exprimées. Dans la prochaine section, la modélisation des phénomènes chimiques se produisant à l'interface est présentée, et des équations de couplage sont formulées pour cette interface.

#### Chimie d'interface

En plus des phénomènes d'évaporation/condensation et de décomposition dans la mousse diphasique, il est souhaitable de modéliser les réactions de décomposition surfaciques pouvant se produire à l'interface entre la phase condensée et la flamme. Il s'agit en effet du principal mode de gazéification pour des matériaux énergétiques tels que le PA pur ou les propergols homogénéisés PA/PBHT, qui ne forment pas significativement de mousse à leur surface ; leur combustion résulte en effet principalement d'un phénomène de pyrolyse.

Si la flamme contient  $N_s$  espèces chimiques, et que la décomposition en surface du propergol opère via  $N_r^{\text{surf}}$  réactions surfaciques irréversibles, la réaction  $i \in \llbracket 1, N_r^{\text{surf}} \rrbracket$  peut être exprimée sous la forme générale suivante :



avec  $(\text{X})_c$  le matériau énergétique sous forme condensée,  $\chi_k$  le symbole chimique de l'espèce  $k$ , et  $\nu_k$  son coefficient de stœchiométrie dans la réaction.

Le flux massique  $\dot{m}^{\text{surf},i}$  (kg/m<sup>2</sup>/s) produit par la réaction de décomposition  $i$  est modélisé par une loi d'Arrhenius, appelée loi de pyrolyse dans la communauté combustion des solides :

$$\dot{m}^{\text{surf},i} = A_i \exp \left( \frac{-T_a^i}{T_s} \right) \quad (\text{I.2.76})$$

avec  $A_i$  le coefficient pré-exponentiel de la loi de pyrolyse,  $T_a^i$  sa température d'activation et  $T_s$  la température de surface. La réaction de décomposition  $i$  produit alors un flux massique  $\dot{m}_k^{\text{surf},i}$  d'espèce  $k$  exprimé selon :

$$\dot{m}_k^{\text{surf},i} = \nu_k^i \frac{W_k}{W_X} \dot{m}^{\text{surf},i} \quad (\text{I.2.77})$$

avec  $W_X$  la masse molaire du matériau condensé. Finalement, le flux massique total de l'espèce  $k$  produit par l'ensemble des réactions de décomposition surfacique est :

$$\dot{m}_k^{\text{surf}} = \sum_{i=1}^{N_r^{\text{surf}}} \nu_k^i \frac{W_k}{W_X} \dot{m}^{\text{surf},i} \quad (\text{I.2.78})$$

### Conditions à l'interface

En remarquant que les équations sur chacun des domaines semi-infinis définissent des grandeurs se conservant de part et autre de la surface, des conditions de couplage sont formulées. On fait par ailleurs l'hypothèse **H6** que la gazéification du propergol est complète à cette interface. On rappelle que la température de l'interface est notée  $T_s$

**Flux massique** La conservation de la masse à l'interface est simplement exprimée comme l'égalité du flux de masse dans les deux phases, précédemment noté  $\dot{m}$ .

Ce flux peut être obtenu à partir des phénomènes de gazéification en phase condensée. Il est supposé que la régression du propergol est pilotée par les processus de décomposition et d'évaporation à la surface de la phase condensée. La contribution des réactions de décomposition dans la phase liquide est négligée. Le flux massique total  $\dot{m}$  est donc exprimé selon :

$$\dot{m} = \dot{m}^{\text{surf}} + \dot{m}^{\text{v,net}} \quad (\text{I.2.79})$$

avec  $\dot{m}^{\text{surf}}$  le flux de masse produit par la décomposition en surface du matériau, exprimé à partir de l'équation (I.2.78) selon :

$$\dot{m}^{\text{surf}} = \sum_{k=1}^{N_s^g} \dot{m}_k^{\text{surf}} \quad (\text{I.2.80})$$

et avec  $\dot{m}^{\text{v,net}}$  le flux de masse net produit par les phénomènes d'évaporation/condensation, exprimé à partir de l'équation (I.2.32) :

$$\dot{m}^{\text{v,net}} = \sum_{k=1}^{N_s^g} \dot{m}_k^{\text{v,net}} \quad (\text{I.2.81})$$

**Flux massiques des espèces** En écrivant les équations (I.2.45) et (I.2.72) à l'interface, et cette dernière ne contenant aucun terme source, le couplage s'exprime simplement selon :

$$\dot{m} (Y_k^+ - Y_k^-) + (\rho V_k Y_k)^+ = 0 \quad (\text{I.2.82})$$

avec l'exposant "+" identifiant le côté flamme de l'interface et l'exposant "-" le côté phase condensée, après gazéification totale du matériau énergétique. La fraction massique  $Y_k^-$  résulte de l'évaporation et de la décomposition de la phase condensée subsistant à la surface.  $Y_k^-$  s'exprime alors en appliquant la conservation du flux d'espèce avant et après la gazéification totale :

$$Y_k^- = \phi_g Y_k^g + \phi_c \frac{\dot{m}_k^{\text{v,net}} + \dot{m}_k^{\text{surf}}}{\dot{m}} \quad (\text{I.2.83})$$

avec les flux massiques d'espèce produits par l'évaporation et la décomposition en surface donnés par les équations (I.2.32) et (I.2.78).

**Énergie** L'équation de couplage pour l'énergie est obtenue en exprimant la conservation de l'énergie à travers l'interface :

$$\left[ \dot{m}h - \lambda \frac{dT}{dx} \right]^- = \left[ \dot{m}h - \lambda \frac{dT}{dx} \right]^+ \quad (\text{I.2.84})$$

Pour la mousse, le flux est exprimé en termes des quantités moyennes des 2 phases. Pour la zone de flamme, l'enthalpie est celle du gaz généré à la surface de régression, de composition  $Y_k^-$ . La conductivité thermique dans la zone flamme est déterminée à partir du gaz en surface, de composition  $Y_k^+$  avec l'effet de la diffusion dans la flamme. La température est par ailleurs supposée continue à l'interface, *i.e.*  $T^+ = T^- = T_s$ . La conservation de l'énergie est donc exprimée selon :

$$\dot{m}(\phi_g h_g + \phi_c h_c) - \bar{\lambda} \left( \frac{dT}{dx} \right)^- = \dot{m}h(Y_k^-, T_s) - \lambda(Y_k^+, T_s) \left( \frac{dT}{dx} \right)^+ \quad (\text{I.2.85})$$

Notée :

$$\dot{m}\bar{h} - \bar{\lambda} \left( \frac{dT}{dx} \right)^- = \dot{m}h^+ - \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)^+ \quad (\text{I.2.86})$$

### I.2.3.6 Méthode numérique

Les équations à résoudre sont donc finalement :

- Zone condensée :

$$\begin{cases} \dot{m} \frac{d\phi_g}{dx} = \dot{\Omega}_g \\ \dot{m} \frac{d}{dx} (\phi_\alpha Y_k) = \dot{\omega}_k^\alpha \\ \dot{m} \bar{c}_p \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} \right) - \sum_{\alpha=c,g} \sum_{k=1}^{N_s^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha \end{cases} \quad (\text{I.2.87})$$

- Phase gaz :

$$\begin{cases} \dot{m} \frac{dY_k}{dx} = -\frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) + \dot{\omega}_k \\ \dot{m} \frac{dh}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} - \rho \sum_{k=1}^{N_s} h_k Y_k V_k \right) \end{cases} \quad (\text{I.2.88})$$

- Avec les conditions de couplage :

$$\begin{cases} \dot{m} Y_k^+ + (\rho V_k Y_k)^+ = \dot{m} Y_k^- \\ \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)^+ = \dot{m} (h^+ - \bar{h}) + \bar{\lambda} \left( \frac{dT}{dx} \right)^- \\ T^+ = T^- = T_s \end{cases} \quad (\text{I.2.89})$$

Deux domaines physiques unidimensionnels sont considérés, pour les zones condensée et de flamme. Afin d'assurer un couplage correct, un algorithme itératif global (Newton-Raphson) est employé pour trouver le flux de masse  $\dot{m}$  vérifiant la conservation de l'énergie à travers l'interface.

Il est utile de remarquer que l'équation pour l'énergie dans la zone condensée peut être mise sous la forme d'une équation différentielle ordinaires (ODE). À cette fin, un changement de variable est opéré afin de faire apparaître le flux de chaleur par conduction  $\Phi = \bar{\lambda} \nabla T$ , et une équation supplémentaire est ajoutée pour fermer le système :

$$\begin{cases} \dot{m} \frac{\bar{c}_p}{\lambda} \Phi = \frac{d\Phi}{dx} - \sum_{\alpha=c,g} \sum_{k=1}^{N_s^\alpha} h_k \dot{\omega}_k^\alpha \\ \Phi = \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} \end{cases} \quad (\text{I.2.90})$$

Après cette transformation, le système d'équations en phase condensée (I.2.87) forme un système d'ODEs. Celui-ci est intégré dans un premier temps sur large domaine jusqu'à une valeur maximale pour  $T$ ,  $x$  ou  $\phi_g$ , fixée par l'utilisateur. Pour cela, un intégrateur ODE tel que l'algorithme DASSL [38] est employé. Il est à noter qu'une attention particulière doit être portée aux transitions de phase pouvant apparaître dans la phase condensée (solide vers liquide, changement de structure cristalline). En effet, celles-ci produisent une discontinuité des propriétés thermophysiques, rendant difficile l'intégration à travers ces points singuliers. Il est alors nécessaire de stopper l'intégration proche de la transition, et de reprendre le calcul après celle-ci à partir d'un nouvel état obtenu imposant la conservation du flux de chaleur :

$$\dot{m}(h^a - h^b) = \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)^a - \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)^b \quad (\text{I.2.91})$$

où ici les exposants  $b$  et  $a$  désignent l'état avant et après la transition. Par ailleurs, l'algorithme DASSL ne pouvant trouver une solution que sur un domaine fini, il est nécessaire de formuler une condition initiale en  $x = x_{\text{ini}}$ , début du domaine de calcul. En se rappelant nos conditions limites pour  $x = -\infty$ , on impose en ce point :

$$\begin{cases} T_{\text{ini}} = T(x_{\text{ini}}) \\ \Phi_{\text{ini}} = \dot{m} [h_c(T_{\text{ini}}) - h_c(T_0)] \end{cases} \quad (\text{I.2.92})$$

avec  $T_0$  la température initiale du propergol à  $x = -\infty$ .

Une fois la solution pour la phase condensée obtenue sur un large domaine avec un flux massique  $\dot{m}$  donné, la solution pour la zone de flamme est recherchée. À cette fin, les équations du système en phase gaz sont discrétisées en espace selon la méthode des volumes finis et résolues via une méthode de Newton. Des termes temporels peuvent être ajoutés dans les équations afin de faciliter la convergence de la solution itérative. Les conditions en surface pour la zone de flamme ( $T_s, Y_k^+$ ) font partie des inconnues traitées en lien avec les conditions aux limites. Pour  $Y_k^+$  le résidu est calculé via les équations du système de couplage (I.2.89). Pour trouver  $T_s$ , on impose comme condition l'égalité du flux de masse imposé  $\dot{m}$  et le taux de gazéification de la phase condensée en surface, équation (I.2.81). Le membre de droite des équations de couplage, correspondant à l'état sous la surface, est évalué en interpolant la solution pour la zone condensée au point

$T = T_s$ , pour chaque nouvelle valeur de  $T_s$  obtenue durant la convergence de la méthode de Newton pour la zone de flamme.

Finalement, une fois les solutions obtenues pour chaque domaine, le flux massique commun aux phases  $\dot{m}$  est modifié par l'algorithme itératif global dans le but d'annuler le résidu sur le flux d'énergie dans (I.2.89). Il est à noter que dans le cadre de cette étude, seule la solution stationnaire est recherchée. Le lecteur pourra se référer aux travaux de L. François *et al.* [35, 39] pour la résolution efficace du système instationnaire.

Cette méthode numérique est implémentée dans le code FLAM1D développé à l'ONERA. Les calculs effectués avec ce code fournissent des résultats permettant la validation des modèles de combustion pour les matériaux énergétiques étudiés.

### I.2.3.7 Bilan : modèle de combustion d'un propergol

Afin de pouvoir décrire la combustion unidimensionnelle d'un propergol solide, les éléments de modélisation suivant doivent être spécifiés :

- Phase condensée :
  - (a) Masse molaire du propergol  $W_X$
  - (b) Propriétés thermophysiques en phases liquide, solide :  $c_p$ ,  $\lambda$ ,  $\rho$ .
  - (c) Enthalpie de formation  $h_f^0(T_{\text{ref}})$ , température de référence  $T_{\text{ref}}$ .
  - (d) Enthalpie de transition entre les phases  $\Delta h_{a \rightarrow b}$ , température de transition  $T_{a \rightarrow b}$ .
  - (e) Loi de pression en vapeur saturante pour le propergol si celui-ci est capable de s'évaporer, équation (I.2.31).
  - (f) Réactions de décomposition en surface et paramètres des lois de pyrolyse associées, équation (I.2.76).
  - (g) Réactions en phase gaz au sein des bulles de la mousse diphasique, et paramètres pour les lois d'Arrhenius associées.
  - (h) Réactions en phase condensée et paramètres pour les lois d'Arrhenius associées.
- Phase gaz : mécanisme de cinétique chimique détaillé, décrivant les réactions à partir des espèces produites par la gazéification du propergol jusqu'à l'obtention des produits de combustion finaux.

Les propriétés thermodynamiques et les données pour le modèle de transport moléculaire doivent également être à disposition pour les espèces gazeuses présentes dans la mousse et de la flamme. L'ensemble de ces données forme le modèle de combustion d'un propergol spécifique. La Partie I est dédiée au développement et à la validation de tels modèles pour des matériaux énergétiques d'intérêt (PA pur, PA/PBHT homogénéisé, RDX pur).

## I.2.4 Théorie Zel'dovich-Novozhilov

### I.2.4.1 Contexte

La théorie de combustion unidimensionnelle présentée dans la Section I.2.3 est employée dans le régime stationnaire. Il est cependant utile de pouvoir caractériser le comportement de la combustion instationnaire d'un propergol, particulièrement afin d'évaluer



sa stabilité. En effet, la combustion d'un propergol peut être rendue instable dans certaines conditions, indépendamment de la présence de perturbations acoustiques extérieures. On parle alors d'instabilité de combustion intrinsèque au propergol. Ces phénomènes ont été largement étudiés dans les années 1960 par les chercheurs américains et russes, de façon indépendante.

Du côté américain, les études pionnières de Denison & Baum [40] et Culick [41] conduisirent à l'établissement de la théorie "Flame Model" (FM), s'appuyant sur une modélisation complète de la combustion du propergol (phase condensée, interface et phase gaz).

Du côté russe, Zel'dovich & Novozhilov [42–44] formulèrent une théorie basée sur une unique modélisation de la phase condensée. Les phénomènes à l'interface et en phase gaz étant considérés comme extrêmement complexes à appréhender analytiquement, la théorie Zel'dovich-Novozhilov (ZN) consiste à employer des coefficients de sensibilité en régime stationnaire et des lois de comportement afin de représenter la réponse de ces zones. Ainsi, la difficulté est déplacée vers l'obtention de ces sous-modèles, via l'expérimentation ou la réalisation de calculs annexes en chimie complexe.

Les deux études, en suivant des raisonnements différents, mettent en évidence une même limite de stabilité pour la combustion instationnaire. L'approche ZN pour l'obtention de ces critères est ici présentée, telle que décrite par Novozhilov [44].

### I.2.4.2 Dérivation des équations de stabilité linéaire

Considérons une phase condensée supposée entièrement solide, *i.e.* sans mousse, et sans transformation chimique.

L'équation de la chaleur dans le solide s'exprime alors selon :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{I.2.93})$$

avec  $c$  sa capacité thermique massique,  $\rho$  sa masse volumique et  $\lambda$  sa conductivité thermique.

En se plaçant dans le repère mouvant lié à l'interface flamme/solide, et en renommant  $u(t)$  la vitesse de régression par souci de lisibilité, l'équation devient via la relation (I.2.26) :

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u(t) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{I.2.94})$$

En supposant les propriétés du solide comme dépendant faiblement de la température, et donc uniformes en espace, la forme finale de l'équation est obtenue :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u(t) \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{I.2.95})$$

avec  $\kappa$  la diffusivité thermique du propergol.

Cette équation différentielle est par ailleurs soumise aux conditions limites :

$$\begin{cases} T(x=0, t) = T_s(t) \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} T(x, t) = T_0 \end{cases} \quad (\text{I.2.96})$$

en introduisant  $T_0$  la température initiale du propergol et  $T_s(t)$  sa température de surface.

La solution stationnaire  $\bar{T}(x)$  de l'équation (I.2.95) est donc obtenue sous la forme :

$$\bar{T}(x) = T_0 + (\bar{T}_s - T_0) \exp\left(\frac{\bar{u}}{\kappa}x\right) \quad (\text{I.2.97})$$

avec  $\bar{u}$  la vitesse de régression du propergol et  $\bar{T}_s$  sa température de surface à l'état stationnaire. Le gradient de température à la surface du côté solide, noté  $\bar{\Phi}$  à l'état stationnaire, est alors exprimé selon :

$$\bar{\Phi} = \left. \frac{d\bar{T}}{dx} \right|_{x=0} = (\bar{T}_s - T_0) \frac{\bar{u}}{\kappa} \quad (\text{I.2.98})$$

On se propose à présent d'étudier la combustion autour de cet état stationnaire. Soit une grandeur  $X$  du système. On la suppose soumise à une petite perturbation de pulsation complexe  $\Omega$  autour de son état stationnaire. On a :

$$X = \bar{X} + \hat{X} \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.99})$$

avec  $\hat{X} \ll \bar{X}$ , ce qui donne :

$$T(x,t) = \bar{T}(x) + \hat{T}(x) \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.100})$$

$$u(t) = \bar{u} + \hat{u} \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.101})$$

$$T_s(t) = \bar{T}_s + \hat{T}_s \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.102})$$

$$\Phi(t) = \bar{\Phi} + \hat{\Phi} \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.103})$$

En injectant ces grandeurs dans l'équation (I.2.95), et en négligeant les termes d'ordre 2, l'équation de la chaleur linéarisée est obtenue :

$$\hat{T} = \frac{\kappa}{\Omega} \frac{d^2 \hat{T}}{dx^2} - \frac{\bar{u}}{\Omega} \frac{d\hat{T}}{dx} - \bar{\Phi} \frac{\hat{u}}{\Omega} \exp\left(\frac{\bar{u}}{\kappa}x\right) \quad (\text{I.2.104})$$

avec pour conditions limites :

$$\begin{cases} \hat{T}(x=0) = \hat{T}_s \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} \hat{T}(x) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.2.105})$$

On a aussi, par définition, la relation :

$$\left. \frac{d\hat{T}}{dx} \right|_{x=0} = \hat{\Phi} \quad (\text{I.2.106})$$

L'équation (I.2.104) admet des solutions de la forme :

$$\begin{cases} \hat{T}(x) = C^+ \exp\left(z^+ \frac{\bar{u}}{\kappa}x\right) + C^- \exp\left(z^- \frac{\bar{u}}{\kappa}x\right) - \bar{\Phi} \frac{\hat{u}}{\Omega} \exp\left(\frac{\bar{u}}{\kappa}x\right) \\ z^\pm = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{\kappa \Omega}{\bar{u}^2}} \right) \end{cases} \quad (\text{I.2.107})$$

avec  $C^-$  et  $C^+$  des constantes à déterminer.

L'application de la condition  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \hat{T}(x, t) = 0$  force le choix  $C^- = 0$ . L'évaluation de  $\hat{T}$  et  $\hat{\Phi}$  en  $x = 0$  conduit ensuite aux relations :

$$\hat{T}_s = C^+ - \bar{\Phi} \frac{\hat{u}}{\Omega} \quad (\text{I.2.108})$$

$$\hat{\Phi} = \frac{\bar{u}}{\kappa} \left( C^+ z^+ - \bar{\Phi} \frac{\hat{u}}{\Omega} \right) \quad (\text{I.2.109})$$

D'où, en éliminant  $C^+$  dans les expressions, on obtient une relation liant les perturbations du flux de chaleur en surface, de la vitesse de régression, et de la température de surface :

$$z^+ \frac{\hat{T}_s}{\bar{T}_s - T_0} - \frac{\hat{\Phi}}{\bar{\Phi}} + \frac{\tilde{u} \bar{u}}{\Omega \kappa} (z^+ - 1) = 0 \quad (\text{I.2.110})$$

En remarquant que  $(z^+ \bar{u} / \kappa)$  est solution de l'équation caractéristique homogène du problème linéarisé (I.2.104), cette relation de dispersion est simplifiée en sa forme finale :

$$z^+ \frac{\hat{T}_s}{\bar{T}_s - T_0} - \frac{\hat{\Phi}}{\bar{\Phi}} + \frac{1}{z^+} \frac{\tilde{u}}{\bar{u}} = 0 \quad (\text{I.2.111})$$

Afin de poursuivre l'étude, il est nécessaire d'introduire les hypothèses spécifiques à la théorie ZN.

### I.2.4.3 Hypothèse ZN

La théorie ZN repose principalement sur l'utilisation de lois de comportement afin de modéliser la réponse de l'interface et de la phase gaz. Ainsi, il est supposé que la température de surface et la vitesse de régression à l'état stationnaire puissent être déterminées à partir de la température initiale du propergol et de la pression stationnaire :

$$\bar{u} = F_u(T_0, \bar{P}) \quad (\text{I.2.112})$$

$$\bar{T}_s = F_s(T_0, \bar{P}) \quad (\text{I.2.113})$$

ces relations étant obtenues par l'expérimentation ou via des calculs annexes.

En utilisant l'équation (I.2.98), la dépendance avec la température initiale dans ces lois peut être remplacée par une dépendance en termes de conditions en surface pour l'état stationnaire :

$$\bar{u} = F_u \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}}, \bar{P} \right) \quad (\text{I.2.114})$$

$$\bar{T}_s = F_s \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}}, \bar{P} \right) \quad (\text{I.2.115})$$

L'idée majeure de la théorie est alors de supposer que ces lois de comportement stationnaires restent valides pour le régime instationnaire, *i.e.* :

$$u = F_u \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u}, P \right) \quad (\text{I.2.116})$$

$$T_s = F_s \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u}, P \right) \quad (\text{I.2.117})$$

Si la température de surface est constante, comme le supposait dans ses premiers travaux Zel'dovich [42], l'équivalence de la formulation entre les deux régimes est immédiate. Novozhilov [44] justifiera l'extension au cas à température de surface variable par des considérations algébriques.

### I.2.4.4 Stabilité linéaire à pression constante

En supposant la pression constante, noté  $P$ , les lois de comportement instationnaire fournies par l'hypothèse ZN ne dépendent plus de la pression :

$$u = F_u \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u} \right) \quad (\text{I.2.118})$$

$$T_s = F_s \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u} \right) \quad (\text{I.2.119})$$

Un développement en série de Taylor de  $u = F_u(T_0)$  et  $T_s = F_s(T_0)$  autour de l'état stationnaire donne donc :

$$\begin{aligned} u &\approx F_u \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}} \right) + \left( \frac{\partial F_u}{\partial T_0} \right)_P \left[ \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u} \right) - \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}} \right) \right] \\ &\approx \bar{u} + \left( \frac{\partial F_u}{\partial T_0} \right)_P \left[ (T_s - \bar{T}_s) - \kappa \left( \frac{\Phi}{u} - \frac{\bar{\Phi}}{\bar{u}} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.2.120})$$

$$\begin{aligned} T_s &\approx F_s \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}} \right) + \left( \frac{\partial F_s}{\partial T_0} \right)_P \left[ \left( T_s - \Phi \frac{\kappa}{u} \right) - \left( \bar{T}_s - \bar{\Phi} \frac{\kappa}{\bar{u}} \right) \right] \\ &\approx \bar{T}_s + \left( \frac{\partial F_s}{\partial T_0} \right)_P \left[ (T_s - \bar{T}_s) - \kappa \left( \frac{\Phi}{u} - \frac{\bar{\Phi}}{\bar{u}} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.2.121})$$

Puis en utilisant les perturbations précédemment introduites pour  $\Phi$  et  $u$ , et en négligeant les termes d'ordre 2 :

$$\kappa \left( \frac{\Phi}{u} - \frac{\bar{\Phi}}{\bar{u}} \right) = (\bar{T}_s - T_0) \left( \frac{\hat{\Phi}}{\bar{\Phi}} - \frac{\hat{u}}{\bar{u}} \right) \quad (\text{I.2.122})$$

où l'expression a été simplifiée via l'équation (I.2.98) sur le gradient de température stationnaire en surface. Les équations (I.2.120) et (I.2.121) sont finalement transformées en :

$$\frac{\hat{u}}{\bar{u}} = k \left( \frac{\hat{T}_s}{\bar{T}_s - T_0} - \frac{\hat{\Phi}}{\bar{\Phi}} - \frac{\hat{u}}{\bar{u}} \right) \quad (\text{I.2.123})$$

$$\frac{\hat{T}_s}{\bar{T}_s - T_0} = r \left( \frac{\hat{T}_s}{\bar{T}_s - T_0} - \frac{\hat{\Phi}}{\bar{\Phi}} - \frac{\hat{u}}{\bar{u}} \right) \quad (\text{I.2.124})$$

en ayant introduit les coefficients de sensibilité classiques :

$$k = (\bar{T}_s - T_0) \left( \frac{\partial \ln(\bar{u})}{\partial T_0} \right)_P \quad (\text{I.2.125})$$

$$r = \left( \frac{\partial \bar{T}_s}{\partial T_0} \right)_P \quad (\text{I.2.126})$$

À pression constante,  $k$  est le coefficient de sensibilité de la vitesse de régression à la température initiale du propergol et  $r$  est le coefficient de sensibilité de la température de surface à la température initiale du propergol.

La relation de dispersion précédemment obtenue (I.2.111) par la linéarisation de l'équation de la chaleur dans le solide ainsi que les équations (I.2.123) et (I.2.124) obtenues en

linéarisant les lois de comportement du propergol forment un système linéaire homogène. Une solution non triviale existe alors si et seulement si le déterminant du système linéaire est nul, *i.e.* :

$$\begin{vmatrix} z^+ & -1 & \frac{1}{z^+} \\ 0 & \frac{-k}{k+r-1} & 1 \\ 1 & \frac{-r}{k+r-1} & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{I.2.127})$$

Cette condition mène à la relation, en développant l'expression pour  $z^+$  :

$$r^2 \tilde{\Omega}^2 + [r(k+1) - (k-1)^2] \tilde{\Omega} + k = 0 \quad (\text{I.2.128})$$

avec  $\tilde{\Omega}$  la pulsation adimensionnelle complexe :

$$\tilde{\Omega} = \frac{\kappa}{\bar{u}^2} \Omega \quad (\text{I.2.129})$$

Il est finalement possible à ce stade de caractériser la stabilité de la combustion du propergol via cette dernière relation. En prenant une grandeur  $X$  caractéristique de la combustion ( $u, \Phi, T_s, \dots$ ), on rappelle que la perturbation introduite est de forme :

$$\delta_X(t) = \hat{X} \exp(j\Omega t) \quad (\text{I.2.130})$$

Soit en séparant les parties réelle et imaginaire de  $\Omega = \omega + j\lambda$  :

$$\delta_X(t) = \hat{X} \exp(-\lambda t) \exp(j\omega t) \quad (\text{I.2.131})$$

L'équation (I.2.128) fournissant les expressions pour  $\lambda$  et  $\omega$  :

$$\lambda = \frac{\bar{u}^2 r (k+1) - (k-1)^2}{\kappa 2r^2} \quad (\text{I.2.132})$$

$$\omega = \frac{\bar{u}^2}{\kappa} \sqrt{\frac{k}{r^2} - \left(\frac{\kappa}{\bar{u}^2} \lambda\right)^2} \quad (\text{I.2.133})$$

La stabilité du système est à présent étudiée selon les valeurs de  $\lambda$  et  $\omega$ .

- Le critère de stabilité intrinsèque pour le système, *i.e.* menant à des perturbations d'amplitude décroissante, est  $\lambda > 0$  d'après l'expression (I.2.131) pour la forme de la perturbation. En utilisant l'équation pour  $\lambda$ , un régime stable est atteint pour toute valeur de  $\omega$  si :

$$r > r^* = \frac{(k-1)^2}{k+1} \quad (\text{I.2.134})$$

ou, de façon équivalente :

$$k < k^* = 1 + \frac{1}{2}r + \sqrt{2r + \frac{1}{4}r^2} \quad (\text{I.2.135})$$

Dans le cas où la température de surface est supposée constante ( $r = 0$ ), ce dernier critère devient simplement  $k \leq 1$ . Il est à noter que c'est cette forme qui est généralement retenue par la communauté propergol solide. En effet même dans le cas d'une température de surface variable, donc avec  $r > 0$ , l'hypothèse  $k < 1$  implique  $k < 1 < k^*$ , assurant alors la stabilité de la combustion. Dans ce régime, la perturbation évolue sous la forme d'oscillations amorties.

- Au niveau de la frontière de stabilité caractérisée par  $\lambda = 0$ , la réponse est purement harmonique, de pulsation  $\omega_0$  :

$$\omega_0 = \frac{\bar{u}^2 \sqrt{k}}{\kappa r} \quad (\text{I.2.136})$$

- Dans le cas d'une combustion instable, avec  $\lambda < 0$ , la forme de la réponse dépend de la valeur pour  $\omega$  :

- Si  $\omega = 0$ , la perturbation est de forme :

$$\delta_X(t) = \hat{X} \exp(-\lambda t) \quad (\text{I.2.137})$$

avec  $\lambda < 0$ . La perturbation croît alors de façon exponentielle sans oscillations. La condition  $\omega = 0$  implique, via la relation (I.2.133) :

$$\frac{\kappa}{\bar{u}^2} r \lambda = -\sqrt{k} \quad (\text{I.2.138})$$

En utilisant  $\lambda < 0$  pour le choix de la racine. La valeur critique  $r_-$  correspondant à ce régime est obtenue en injectant cette équation dans l'expression de  $\lambda$  (I.2.132) :

$$r = r_- = \left(\sqrt{k} - 1\right)^2 \quad (\text{I.2.139})$$

- Si  $\omega$  est un nombre réel non nul, alors la perturbation prend la forme :

$$\delta_X(t) = \hat{X} \exp(-\lambda t) \exp(j\omega t) \quad (\text{I.2.140})$$

avec  $\lambda < 0$ . La perturbation exhibe alors des oscillation d'amplitude croissante. Ce régime est atteint si l'expression sous la racine dans l'équation pour  $\omega$  est strictement positive :

$$\frac{k}{r^2} > \left(\frac{\kappa}{\bar{u}^2} \lambda\right)^2 \quad (\text{I.2.141})$$

Ce qui conduit à la condition :

$$r > r_- \quad (\text{I.2.142})$$

- Si  $\omega$  est un nombre imaginaire, exprimé selon  $\omega = jw$ , alors la perturbation prend la forme :

$$\delta_X(t) = \hat{X} \exp(-[\lambda + w] t) \quad (\text{I.2.143})$$

Ce régime est obtenu si l'expression sous la racine dans l'équation pour  $\omega$  est strictement négative :

$$\frac{k}{r^2} < \left(\frac{\kappa}{\bar{u}^2} \lambda\right)^2 \quad (\text{I.2.144})$$

Ce qui conduit à la condition :

$$r < r_- \quad (\text{I.2.145})$$

Le comportement de la perturbation dépend alors du signe de  $[\lambda + w]$ . En reprenant l'expression pour  $\omega$ , on peut exprimer  $w$  :

$$w = \pm \frac{\bar{u}^2}{\kappa} \sqrt{\left(\frac{\kappa}{\bar{u}^2} \lambda\right)^2 - \frac{k}{r^2}} \quad (\text{I.2.146})$$

Ou encore :

$$\begin{aligned} w^2 &= \left(\frac{\bar{u}^2}{\kappa}\right)^2 \left[ \left(\frac{\kappa}{\bar{u}^2}\lambda\right)^2 - \frac{k}{r^2} \right] \\ &= \lambda^2 - \left(\frac{\bar{u}^2}{\kappa}\right)^2 \frac{k}{r^2} \end{aligned} \quad (\text{I.2.147})$$

Le second terme dans le membre de droite étant positif, on a alors :

$$w^2 < \lambda^2 \quad (\text{I.2.148})$$

D'où, en rappelant que  $\lambda < 0$  pour ce cas :

$$\begin{aligned} |w| &< |\lambda| \\ \lambda + |w| &< 0 \end{aligned} \quad (\text{I.2.149})$$

Et finalement le résultat  $\lambda + w < 0$  peu importe le signe de  $w$ . La perturbation croît alors de façon exponentielle sans oscillations, à une vitesse de plus en plus importante à mesure que  $r$  devient petit devant  $r_-$ .

### I.2.4.5 Bilan

L'approche ZN a permis d'établir des critères caractérisant le régime de combustion instationnaire d'un propergol. Ces critères reposent sur la comparaison de deux coefficients de sensibilités,  $k$  (I.2.125) et  $r$  (I.2.126) avec des valeurs limites,  $k^*$  (I.2.135),  $r^*$  (I.2.134) et  $r_-$  (I.2.139). La combustion est alors caractérisée selon :

- Si  $k < k^*$  ou  $r > r^*$ , la combustion est stable.
- Si  $k > k^*$  et  $r = r^*$ , toute perturbation se maintient dans un régime purement harmonique.
- Si  $k > k^*$  et  $r_- < r < r^*$ , la combustion est instable et toute perturbation diverge sous la forme d'oscillations d'amplitude croissante.
- Si  $k > k^*$  et  $r < r_- < r^*$  la combustion est instable et toute perturbation diverge exponentiellement.

Ces critères peuvent être représentés sous la forme d'un diagramme de stabilité dans le plan  $(k,r)$ , tel présenté en Figure I.2.5 avec les différents régimes de combustion possibles.

#### Conclusion

Les outils permettant d'étudier la combustion unidimensionnelle d'un propergol ont été présentés. Les calculs en approche couplée flamme/solide permettent d'accéder à des grandeurs stationnaires d'intérêt (vitesse de régression, température de surface), tandis que la théorie instationnaire ZN permet d'évaluer la stabilité de la combustion. Les éléments formant le modèle de combustion d'un propergol ont été présentés en Section I.2.3.7. Dans les chapitre suivants, de tels modèles sont développés et validés, via les méthodes sus-citées et pour différents ingrédients d'intérêt rentrant dans la formulation des propergols composites.

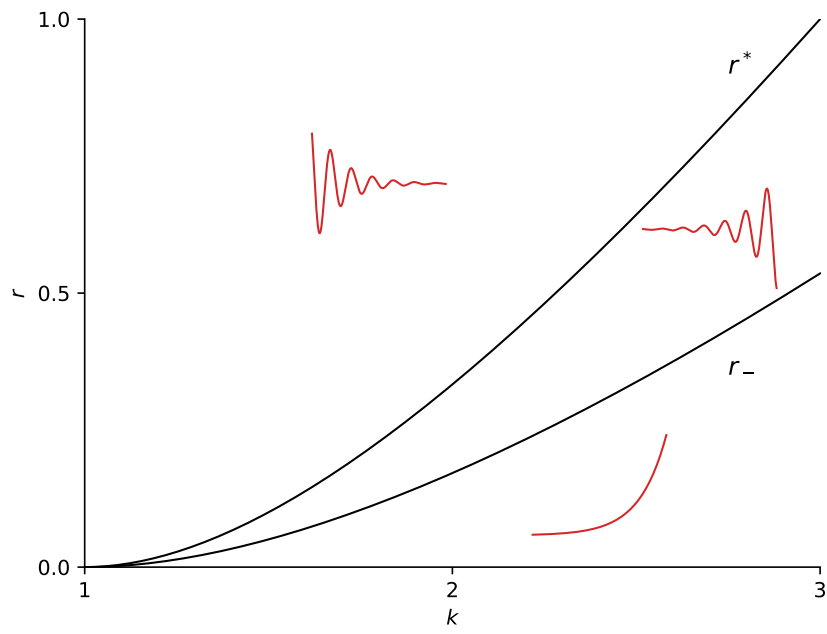


FIGURE I.2.5 Diagramme de stabilité ZN.





---

---

# CHAPITRE I.3

---

## MODÈLE DE COMBUSTION PA

### Résumé

Dans ce chapitre, un premier modèle de combustion pour le Perchlorate d'Ammonium (PA) pur est présenté. Ce modèle est composé d'un mécanisme de cinétique chimique en phase gaz, représentant les réactions chimiques dans la flamme PA, ainsi que d'un modèle de décomposition en phase condensée modélisant le processus de gazéification. Le mécanisme de cinétique chimique est en premier lieu décrit, puis validé en reproduisant des expérimentations portant sur des systèmes chimiques simples d'intérêt pour la combustion PA. Le modèle de décomposition est ensuite présenté. Une attention particulière est portée à l'établissement d'une loi de pyrolyse liant la température de surface à la vitesse de régression du propergol, en s'appuyant sur la théorie ZN. L'ensemble est validé via des simulations en approche couplée flamme/solide, tel que décrit au Chapitre I.2.

### Contenu

---

<b>I.3.1 Introduction</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>I.3.2 Cinétique chimique en phase gaz</b> . . . . .	<b>57</b>
I.3.2.1 Chimie $\text{NH}_3/\text{O}_2$ . . . . .	57
I.3.2.2 Chimie $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{NO}_x$ . . . . .	60
I.3.2.3 Chimie $\text{Cl}_2/\text{H}_2$ . . . . .	64
<b>I.3.3 Modèle de phase condensée</b> . . . . .	<b>67</b>
I.3.3.1 Décomposition en gaz . . . . .	67
I.3.3.2 Loi de pyrolyse . . . . .	68
<b>I.3.4 Validation</b> . . . . .	<b>73</b>
I.3.4.1 Profils d'espèces dans la flamme PA . . . . .	73
I.3.4.2 Caractéristiques macroscopiques . . . . .	76

---

### I.3.1 Introduction

Le perchlorate d'ammonium combiné à un liant polymère tel que le polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT) est un ingrédient largement utilisé pour les propergols solides composites. Ces propergols composites sont utilisés pour des applications civiles et militaires. Alors que le liant fournit les gaz combustibles par pyrolyse, le PA agit comme source d'oxydant. Afin de concevoir un propergol composite, il est donc important de comprendre et de modéliser correctement la combustion du PA pur.

De nombreux travaux expérimentaux ont été menés dans le passé, et dont les résultats sont essentiels pour la construction et la validation de modèles numériques. Les modèles doivent d'abord vérifier les caractéristiques macroscopiques de la combustion du PA : Atwood & Boggs [45] ont mesuré la vitesse de régression du PA à différentes pressions, ainsi que la sensibilité à la température initiale. Des mesures de la température de surface ont été effectuées par Bakhman *et al.* [46], Powling *et al.* [47], et Korobeinichev *et al.* [48].

Le modèle de combustion doit également représenter les mécanismes chimiques sous-jacents dans la flamme. A cette fin, le travail d'Ermolin *et al.* [1] fournit des profils d'espèces chimiques dans une flamme PA à basse pression. Pour cette même flamme, Tereshenko *et al.* [49] ont rapporté des mesures du profil de température près de la surface de régression.

Sur cette base expérimentale, Ermolin *et al.* [2] ont proposé une première cinétique en phase gaz, capable de reproduire de manière satisfaisante les profils d'espèces mesurés. Tanaka *et al.* [50] puis Jing *et al.* [51] ont fait évoluer les modèles en couplant les processus de combustion en phase gaz avec le phénomène de décomposition en phase condensée. L'inclusion de cette dernière phase a amélioré significativement les performances macroscopiques du modèle (prédiction de la vitesse de combustion, sensibilité à la température). Plus récemment, Meynet [4], Gross & Beckstead [12], Smyth [52] et Rahman [53, 54] ont poursuivi les travaux en affinant les modèles existants pour le PA. Ces derniers travaux serviront de référence afin d'évaluer les performances du modèle développé au cours de cette thèse.

Le perchlorate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) se décompose en phase condensée par différentes voies, les plus importantes d'entre elles formant  $\text{NH}_3$  et  $\text{HClO}_4$ . La présence de  $\text{NH}_3$  parmi les principaux produits de décomposition nécessite un modèle cinétique capable de correctement représenter l'oxydation de  $\text{NH}_3$ , de ses radicaux ultérieurs, ainsi que la formation de  $\text{NO}_x$ . Des expériences de cinétique chimique impliquant l'ammoniac ont été reproduites numériquement avec le modèle de Gross & Beckstead [12], mettant en évidence certaines lacunes importantes.

Sur la base de ce constat, un nouveau modèle cinétique chimique en phase gaz est développé pour la combustion PA, en s'appuyant sur les récents travaux de Shrestha *et al.* [8] sur l'oxydation de l'ammoniac. Un modèle révisé du processus de décomposition en phase condensée est ensuite formulé pour être couplé au nouveau mécanisme cinétique en phase gazeuse. La relation entre la vitesse de régression et la température de surface est spécifiée via une loi de pyrolyse adaptée, obtenue en s'appuyant sur la théorie Zel'dovich-Novozhilov présentée au Chapitre I.2. Des simulations de la combustion PA en approche couplée flamme/solide sont réalisées afin d'évaluer plusieurs paramètres macroscopiques (vitesse de régression, température de surface), servant de critères de validation par rapport aux données expérimentales disponibles. Les profils de température et d'es-

pèces chimiques sont ensuite calculés pour la flamme à basse pression étudiée par Ermolin *et al.* [1] et Tereshenko *et al.* [49], afin de valider la description des processus chimiques fins dans la flamme PA.

## I.3.2 Cinétique chimique en phase gaz

Le mécanisme proposé pour la combustion PA comprend 36 espèces et 205 réactions. Il contient des sous-mécanismes pour le système O-H, pour les espèces azotées, et pour les espèces chlorées. Ce modèle a été développé sur la base des travaux de Shrestha *et al.* [8] sur la combustion de l'ammoniac pour la partie H-O-N du mécanisme. Le choix de ce mécanisme spécifique pour les réactions impliquant NH<sub>3</sub> et d'autres espèces azotées repose sur sa validation par rapport à un vaste ensemble de données. Le sous-mécanisme pour les espèces chlorées s'inspire des travaux de Smooke et Yetter [55], eux-mêmes basés sur le mécanisme historique proposé par Ermolin *et al.* [2]. Ce dernier sous-mécanisme inclut également des réactions utilisées par Pelucchi *et al.* [56] dans son étude de la chimie HCl/Cl<sub>2</sub> à haute température. Le mécanisme complet est disponible en annexe A.

Dans les sous-sections suivantes, la capacité du mécanisme à représenter la chimie NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> est d'abord validée par des calculs de vitesse de flamme laminaire et de délai d'allumage. La chimie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est testée par rapport à des expériences dans un réacteur auto-agité et dans un tube à choc. Le traitement correct de la chimie Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est également vérifié par des calculs de vitesse de flamme laminaire et de délai d'allumage. Les cas de validation sont sélectionnés à partir des travaux de Shrestha *et al.* [8] et Pelucchi *et al.* [56], afin de s'assurer que les performances du modèle PA assemblé sont similaires à celles des mécanismes originaux de [8, 56]. Ce nouveau mécanisme est par ailleurs comparé au modèle proposé par Gross & Beckstead. [12] (25 espèces, 80 réactions). Ce modèle spécifique est choisi comme référence en raison de son utilisation fréquente dans la communauté propergols solides.

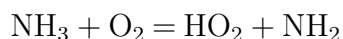
### I.3.2.1 Chimie NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>

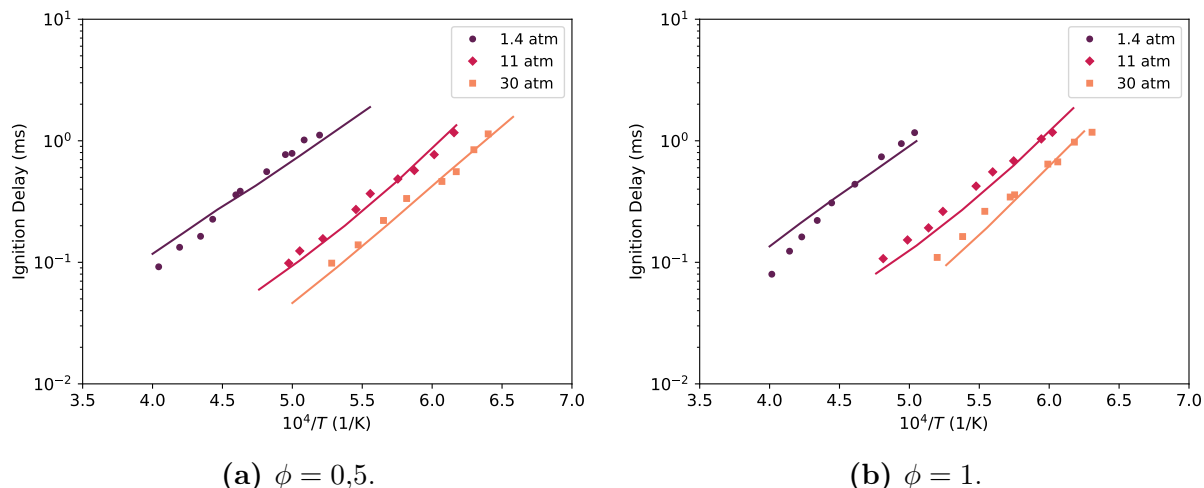
L'ammoniac NH<sub>3</sub> est l'un des principaux produits de décomposition du perchlorate d'ammonium. Afin de valider le sous-mécanisme d'oxydation de NH<sub>3</sub>, différentes expériences sont reproduites avec le modèle cinétique PA.

#### Délai d'auto-allumage

Le délai d'allumage d'un mélange NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> fortement dilué est calculé pour différentes pressions et différents rapports de mélange. Les résultats sont comparés en Figure I.3.1 avec les mesures dans un tube à choc de Mathieu *et al.* [57].

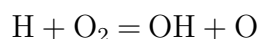
Un bon accord est obtenu entre les prévisions du modèle et les données expérimentales. Les résultats obtenus avec le modèle Gross & Beckstead [12] ne sont pas reportés : aucun allumage n'a pu être observé avec ce modèle. En effet, ce dernier ne comporte pas de réaction entre NH<sub>3</sub> et O<sub>2</sub>, ni de réaction de dissociation pour ces espèces. L'allumage est initié dans le mécanisme proposé par les réactions :



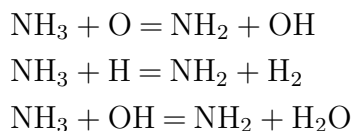


**FIGURE I.3.1** Délai d’allumage d’un mélange  $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  à différentes pressions (1,4, 11 et 30 atm) et richesses ( $\phi = 0,5$  et 1). Température initiale 298 K. Symboles : expérience de Mathieu *et al.* [57]. Traits : modèle.

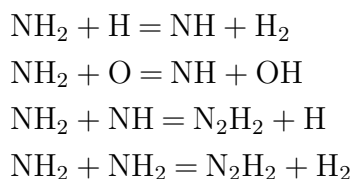
La réaction avec un troisième corps est particulièrement importante. Elle produit des atomes d’hydrogène, qui participent à la formation des radicaux OH et O via la réaction :



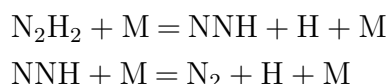
L’ammoniac  $\text{NH}_3$  est dégradé en  $\text{NH}_2$  en réagissant avec les radicaux O, H et OH :



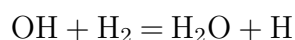
Les réactions avec les atomes O et H consomment la majorité du  $\text{NH}_3$ .  $\text{NH}_2$  est ensuite converti via deux chemins réactionnels, formant NH et  $\text{N}_2\text{H}_2$  respectivement :



Le produit final de la réaction d’oxydation,  $\text{N}_2$ , est formé à partir de  $\text{N}_2\text{H}_2$  via l’intermédiaire NNH ;

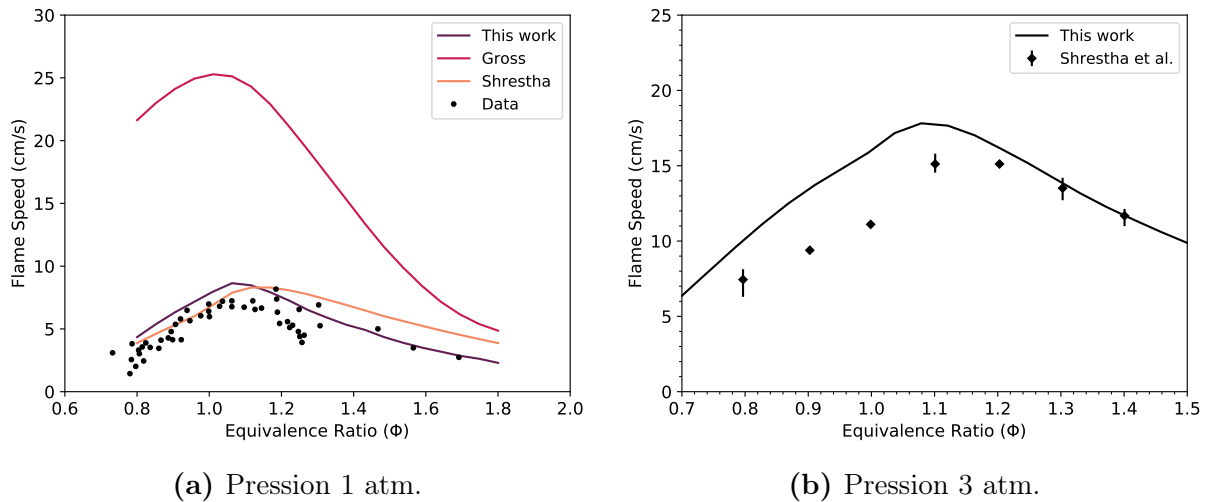


Plusieurs réactions d’abstraction de l’hydrogène impliquant  $\text{NH}_x$  produisent aussi  $\text{H}_2$ , qui est finalement converti en  $\text{H}_2\text{O}$  via :



### Vitesse de flamme laminaire

Les vitesses de flamme laminaire prédites pour le système  $\text{NH}_3/\text{air}$  à 1 atm sont présentées en Figure I.3.2a et comparées aux données expérimentales obtenues par plusieurs auteurs [58–64]. Y sont également rapportées les prédictions obtenues avec le modèle de référence de Gross & Beckstead [12] et le modèle de Shrestha *et al.*[8] qui a servi au développement du mécanisme proposé.



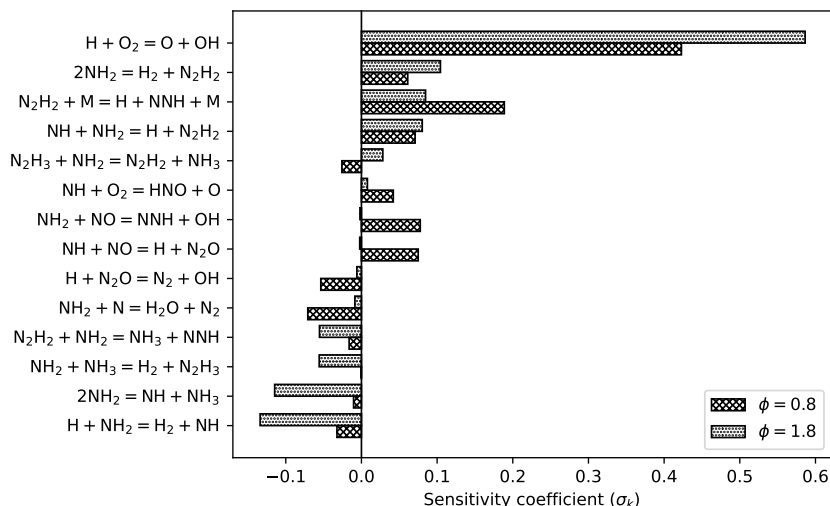
**FIGURE I.3.2** Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse pour des mélanges  $\text{NH}_3/\text{air}$  à 298 K et pour deux pressions. Symboles : expériences. (a) [58–63], (b) [64]. Traits : modèles.

Un bon accord est obtenu entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux pour le cas à 1 atm. En revanche, le modèle de référence de Gross & Beckstead [12] prédit une vitesse de flamme laminaire trop élevée, en particulier pour des mélanges modérément pauvres ou riches, mais capture le maximum de vitesse autour de la stœchiométrie. Le mécanisme PA développé apparaît être plus précis que le modèle de Shrestha *et al.* [8] pour les conditions riches, où la pente définie par les points expérimentaux semble être bien suivie. Pour tester le mécanisme à une pression plus élevée, la vitesse de flamme laminaire pour le système  $\text{NH}_3/\text{air}$  est calculée à 3 atm, Figure I.3.2b. La vitesse prédite correspond à l'expérience pour les conditions riches, mais est un peu plus élevée dans les conditions pauvres. Des travaux expérimentaux complémentaires pourraient être menés pour obtenir des données à des pressions élevées, qui correspondent aux conditions de combustion du PA dans les moteurs à propergol solide.

Une analyse de sensibilité est conduite pour ce cas de flamme laminaire à 1 atm. Le coefficient de sensibilité  $\sigma_k$  de la réaction  $k$  est défini selon :

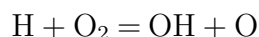
$$\sigma_k = \frac{\partial \ln(S_L)}{\partial \ln(\delta_k)} \quad (\text{I.3.1})$$

avec  $S_L$  la vitesse de flamme laminaire, et  $\delta_k$  une perturbation appliquée au coefficient pré-exponentiel de la réaction  $k$ . Ce coefficient est calculé pour des conditions riches ( $\phi = 1,8$ ) et pauvres ( $\phi = 0,8$ ). Les réactions de plus haute sensibilité sont reportées en Figure I.3.3.

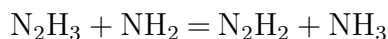


**FIGURE I.3.3** Coefficients de sensibilité pour la vitesse de flamme laminaire dans un mélange NH<sub>3</sub> / air à 1 atm, pour deux richesses.

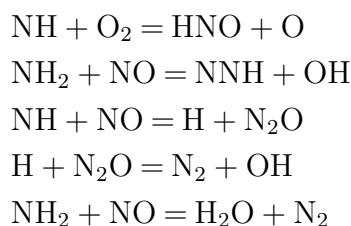
Pour les deux richesses considérées, la réaction avec la sensibilité la plus importante est la réaction de branchement :



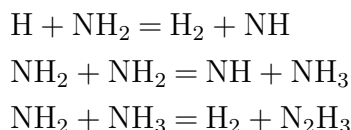
La chimie spécifique à N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> apparaît aussi être importante aussi bien en milieu riche que pauvre. En particulier, on notera que la réaction suivante produit des effets adverses selon les conditions riches ou pauvres :



Les réactions impliquant les NOx sont particulièrement importantes quand le mélange est pauvre, mais produisent peu d'effet en milieu riche :



Finalement, les réactions avec NHx sont importantes en milieu riche, et ont moins d'effet en conditions pauvres.

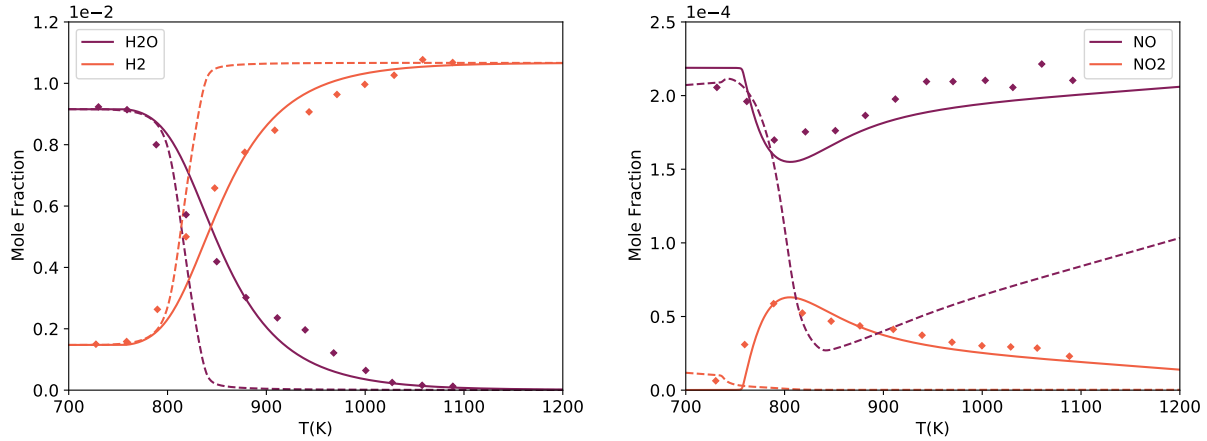


### I.3.2.2 Chimie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NOx

La combustion du perchlorate d'ammonium entraîne la production de diverses espèces NOx. Il est donc important de s'assurer de la validité de la cinétique impliquant ces espèces.

### Réacteur auto-agité

Le sous-mécanisme  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{NO}_x$  a été validé par rapport à des expériences menées dans un réacteur auto-agité. Le premier cas test, Figure I.3.4, correspond à un mélange  $\text{H}_2$  (1%) /  $\text{O}_2$  (1%) /  $\text{N}_2$  dopé avec 220 ppm de NO. La pression est de 10 atm et le temps de résidence est de 1 s.

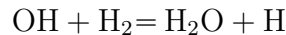


**FIGURE I.3.4** Produits du mélange  $\text{H}_2$  (1%) /  $\text{O}_2$  (1%) /  $\text{N}_2$  avec NO (220 ppm) dans un réacteur auto-agité à 10 atm, temps de résidence 1 s, température variable. Symboles : expérience [65]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

Le modèle de Gross & Beckstead [12] prédit correctement la température de croisement des courbes  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , autour de 850 K, mais les résultats s'écartent rapidement des points expérimentaux au fur et à mesure que la température augmente. Le modèle actuel fournit des résultats satisfaisants pour les espèces azotées. La température de croisement est légèrement surestimée. La réaction est initiée par :



$\text{H}_2$  est converti en  $\text{H}_2\text{O}$  via :



Le taux de consommation de  $\text{H}_2$  est donc contrôlé par la concentration de OH dans le gaz. Trois voies de formation sont identifiées pour OH :

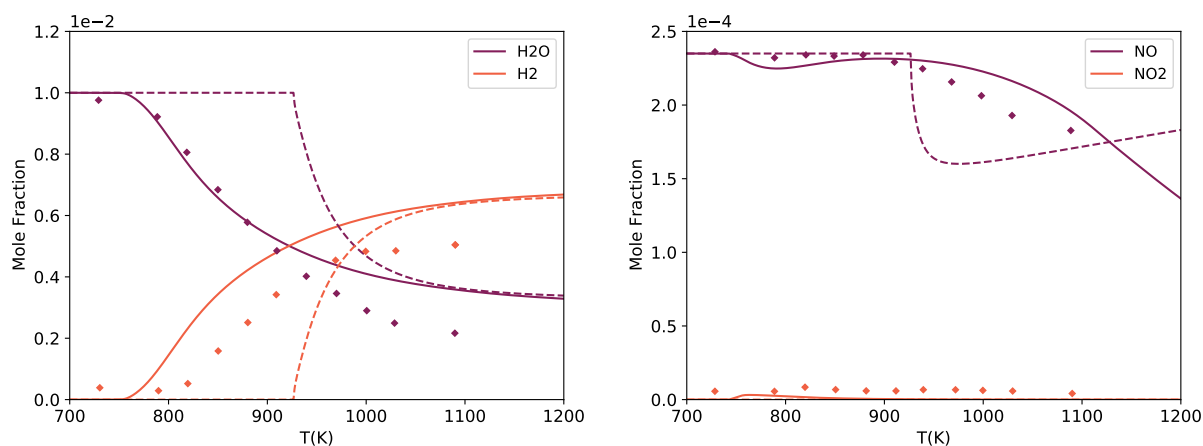


À basse température (700 K), ces trois réactions sont quasiment inactives, faute des radicaux actifs, prévenant la transformation de  $\text{H}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . À 850 K, la réaction (C) est particulièrement active, entraînant la conversion de NO en  $\text{NO}_2$  et l'accélération de la chimie hydrogène. À des températures plus élevées, les réactions (A) et (B) sont plus



actives, reformant NO à partir de NO<sub>2</sub>. Dans le modèle de Gross & Beckstead [12], la réaction (C) est absente, ce qui explique pourquoi le processus de conversion de NO en NO<sub>2</sub> n'est pas observé. À 850 K, les réactions (A) et (B) sont très actives : OH est produit en grande quantité et l'oxydation de H<sub>2</sub> est fortement accélérée. La baisse du taux de NO s'explique par sa conversion via HNO en NO<sub>2</sub>, ce qui permet de produire OH via (B) pour accélérer l'oxydation de H<sub>2</sub>.

Un cas similaire avec une pression plus faible (1 atm) et une richesse plus élevée ( $\phi = 1,5$ ) est présenté dans la Figure I.3.5. Les profils obtenus avec le présent modèle pour les espèces azotées sont satisfaisants.

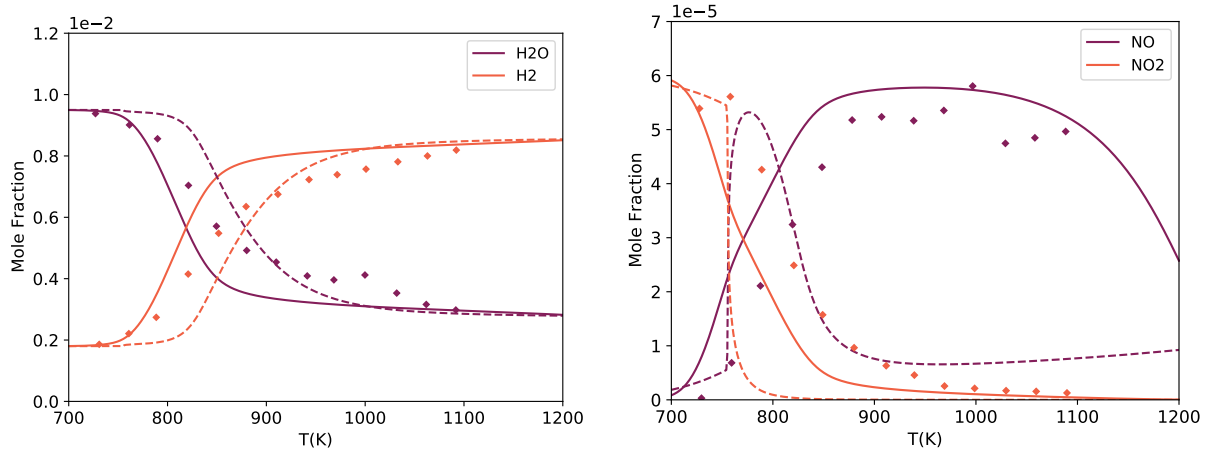


**FIGURE I.3.5** Produits du mélange H<sub>2</sub> (1%) / O<sub>2</sub> (0,333%) / N<sub>2</sub> dopé avec NO (235 ppm) dans un réacteur auto-agité à 1 atm, temps de résidence 0,24 s, température variable. Symboles : expérience de Dayma *et al.* [65]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

Pour H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, la prédiction du modèle est cohérente avec les résultats présentés par Shrestha *et al.* [8] avec leur mécanisme original. L'oxydation de H<sub>2</sub> est à nouveau contrôlée par la production de OH. À basse température (800 K), OH est produit via les réactions (B) et (C). Ces deux réactions progressent dans le sens direct. Leur équilibrage est essentiel pour assurer la production de OH permettant l'oxydation de H<sub>2</sub> à une vitesse correcte, afin d'éviter la surconsommation ou la surproduction de NO et de NO<sub>2</sub>. L'action de ces deux réactions est moins importante à basse température par rapport au phénomène de conversion observé dans la Figure I.3.4. À plus haute température, elles contribuent à la consommation de NO, expliquant la diminution du niveau de NO observée autour de 1000 K. Comme dans le cas précédent, le modèle de Gross & Beckstead [12] exhibe une chute importante du niveau de NO, accélérant brutalement l'oxydation de H<sub>2</sub>. Cependant, l'initiation de ce processus se produit à une température beaucoup plus élevée que dans l'expérience.

Un autre cas, présenté en Figure I.3.6, permet d'étudier l'effet de NO<sub>2</sub> en tant qu'espèce dopante. Un mélange réactif similaire à celui du cas précédent est dopé avec 60 ppm de NO<sub>2</sub> à 10 atm. Pour les deux modèles considérés, la conversion de H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O est reproduite de façon satisfaisante avec le modèle proposé. La conversion de NO<sub>2</sub> en NO s'opère par la réaction NO<sub>2</sub> + H = NO + OH. Dans le modèle de Gross & Beckstead [12] cette réaction est trop rapide, entraînant une surproduction de NO à basse température. Le NO formé

est alors rapidement converti en  $N_2$  par la réaction  $NO + HNO = N_2 + HO_2$ , d'où la faible quantité de NO obtenue à haute température. Cette dernière réaction est absente du nouveau mécanisme cinétique, ce qui permet d'obtenir un meilleur accord avec le niveau de NO mesuré expérimentalement.

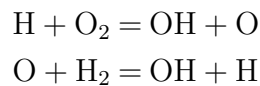


**FIGURE I.3.6** Produits d'un mélange  $H_2$  (1%) /  $O_2$  (0,333%) /  $N_2$  dopé avec  $NO_2$  (60 ppm) dans un réacteur à auto-agité à 10 atm, temps de résidence 1 s, température variable. Symboles : expérience de Dayma *et al.* [65]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

### Délai d'auto-allumage

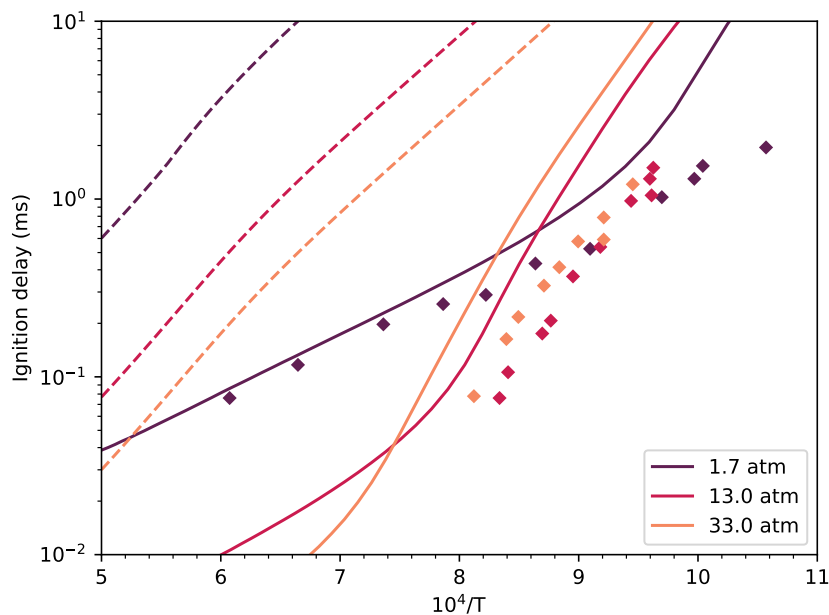
Le mécanisme cinétique est finalement testé sur un cas d'auto-allumage, pour un mélange  $H_2$  (1%)/ $O_2$ (1%)/Ar avec 100 ppm de  $NO_2$  et pour différentes pressions (1,7, 13 et 33 atm). Les résultats obtenus sont présentés en Figure I.3.7 avec les données expérimentales de Mathieu *et al.* [66].

Pour la pression la plus faible, les prédictions du modèle suivent la tendance linéaire expérimentale, correspondant à un régime d'inflammation contrôlé par le mécanisme de branchement identifié précédemment. À basse pression et haute température, celui-ci agit via :



À plus haute pression ou plus basse température, les radicaux H produits par  $H_2 + O_2 = H + HO_2$  sont consommés davantage par  $H + O_2 (+ M) = HO_2 (+ M)$ , ralentissant l'allumage. La réaction (B) produit comme effet un élargissement de la plage où le mécanisme de branchement peut agir via la production de radicaux supplémentaires.

Cependant, le changement de pente causé par la terminaison de la chaîne de réaction, observé à une température plus basse ou à des pressions plus élevées, est décalé vers la gauche des points expérimentaux. Le modèle Gross & Beckstead [12] surestime largement le délai d'auto-allumage à toutes les pressions.



**FIGURE I.3.7** Délais d'auto-allumage d'un mélange  $H_2$  (1%)/ $O_2$ (1%)/Ar avec  $NO_2$  (100 ppm) pour différentes pressions (1,7, 13 et 33 atm), température initiale 298 K. Symboles : expérience de Mathieu *et al.* [66]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

### I.3.2.3 Chimie $Cl_2/H_2$

Le perchlorate d'ammonium produisant des espèces comme  $HClO_4$  ou  $HCl$  lors de sa décomposition, il est finalement d'intérêt de vérifier la capacité du mécanisme à reproduire diverses expériences portant sur des systèmes chlorés.

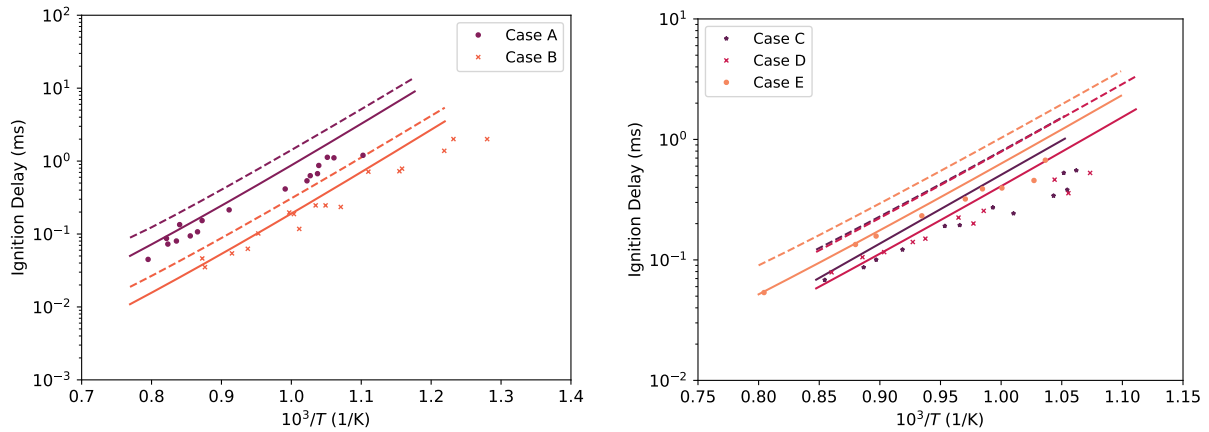
#### Délai d'auto-allumage

Les délais d'auto-allumage obtenus pour différents mélanges  $Cl_2/H_2/Ar$  sont présentés en Figure I.3.8. Les prédictions des différents modèles sont comparées aux mesures expérimentales de Lifshitz & Schechner [67], obtenues dans un tube à choc. Les cas considérés sont regroupés dans le tableau I.3.1. Les fractions molaires indiquées correspondent à la composition initiale du mélange réactif,  $P_1$  est la pression initiale dans le tube à choc et  $P_5$  est la pression après le choc réfléchi.

**TABLE I.3.1** Conditions pour l'étude de l'auto-allumage de mélanges  $Cl_2/H_2/Ar$ .

Case	$Cl_2$ (%)	$H_2$ (%)	$P_1$ (atm)	$P_5$ (atm)
A	10,4	10,4	0,066	1,0
B	10,4	10,4	0,263	4,6
C	19,8	10,0	0,066	1,3
D	10,3	21,6	0,066	1,3
E	11,0	11,0	0,066	1,3

Les cas A et B démontrent la capacité du modèle à reproduire l'effet de la pression sur



**FIGURE I.3.8** Délais d’auto-allumage pour différents mélanges  $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ . Les cas étudiés sont présentés en Table I.3.1. Symboles : expérience de Lifshitz *et al.* [67]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

le délai d’auto-allumage pour un mélange stœchiométrique. Les cas C, D et E permettent de tester l’effet de la richesse à pression constante. Un bon accord entre les prédictions des modèles et les données expérimentales est observé pour ces cas à haute température, mais l’écart augmente pour des températures plus faibles, en particulier pour les cas C et E. Le modèle actuel produit en revanche des résultats systématiquement meilleurs que le modèle de Gross & Beckstead [12].

Comme indiqué par Pelucchi *et al.* [56], le délai d’auto-allumage est principalement contrôlé par la réaction d’initiation :



et la réaction :



formant les radicaux Cl et H.

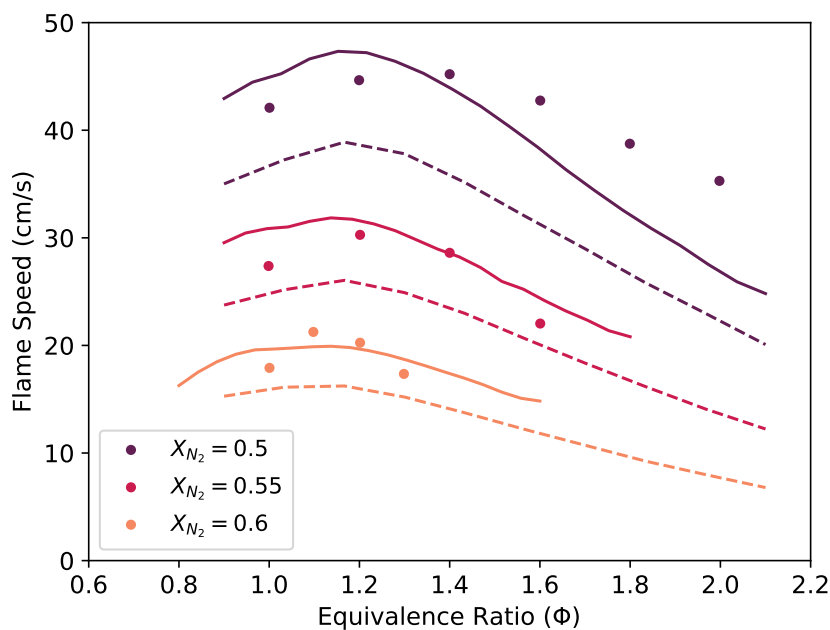
### Vitesse de flamme laminaire

Le modèle est par ailleurs testé en calculant la vitesse de flamme laminaire pour un mélange  $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  avec différents niveaux de dilution. Les résultats obtenus sont présentés en Figure I.3.9.

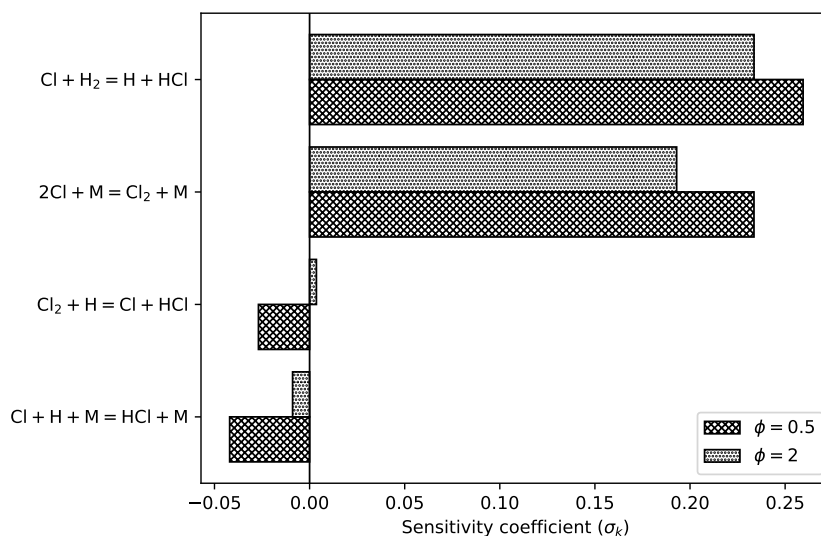
Un bon accord est obtenu entre les points expérimentaux et les prédictions du modèle actuel. Pour le modèle de Gross & Beckstead [12], la vitesse de flamme laminaire est systématiquement sous-estimée. Ce défaut augmente pour des mélanges plus concentrés.

Une étude de sensibilité est réalisée pour une fraction molaire de  $\text{N}_2$  de 0,5 afin de mettre en évidence les réactions contrôlant la chimie  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$ , Figure I.3.10.

Comme pour l’étude du délai d’auto-allumage, la réaction d’initiation (D) et la réaction (E) sont particulièrement importantes pour des environnements riches et pauvres. On peut remarquer que le coefficient de sensibilité des autres réactions est beaucoup plus faible et varie significativement avec la richesse. Les réactions produisant HCl autres que la voie



**FIGURE I.3.9** Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse de mélanges  $Cl_2/H_2/N_2$  à 1 atm, 298 K, et pour différentes fractions molaires de  $N_2$ . Symboles : expérience de Leylegian *et al.* [68]. Lignes pleines : modèle actuel. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].



**FIGURE I.3.10** Coefficients de sensibilité pour la vitesse de flamme laminaire d'un mélange  $Cl_2/H_2/N_2$  à 1 atm, contenant 50% de  $N_2$ , en conditions riches ( $\phi = 2$ ) et pauvres ( $\phi = 0.5$ ).

(E) sont :



Ces réactions ont un coefficient de sensibilité relativement faible. Elles consomment des

radicaux H et ont une sensibilité plus élevée pour le mélange pauvre, lorsqu'il y a une plus grande concentration de  $\text{Cl}_2$  et Cl. La réaction (F) consomme des radicaux H mais produit également des atomes Cl nécessaires à la réaction (E), similairement au rôle de la réaction d'initiation (D). Le coefficient de sensibilité de la réaction (F) est donc légèrement positif en milieu riche, lorsque le mélange est en manque de Cl.

Pour conclure sur le sous-mécanisme des espèces chlorées, il est à noter qu'un des principaux produits de la décomposition du PA est l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ . La décomposition de cette molécule est donc une étape importante du processus de combustion du PA. Les réactions modélisant cette étape sont tirées du mécanisme historique d'Ermonlin *et al.* [2] pour la combustion PA, de ce fait, de nouvelles études cinétiques dédiées à cette molécule spécifique pourraient grandement contribuer au développement de futurs modèles de combustion PA.

### I.3.3 Modèle de phase condensée

Afin d'effectuer des simulations en approche couplée flamme/solide, tel que présenté au Chapitre I.2, le modèle de cinétique chimique en phase gaz doit à présent être associé à un modèle de phase condensée. Ce modèle est composé des éléments suivants :

- Propriétés thermophysiques du PA en phase condensée
- Réactions de décomposition en gaz.
- Loi de pyrolyse contrôlant le processus de décomposition.

Les propriétés thermophysiques du PA sont modélisées comme dépendantes de la température et de son état physique. Ces propriétés sont présentées en Table I.3.2 pour le PA liquide et solide. Une particularité du perchlorate d'ammonium est l'existence de deux arrangements pour sa structure cristalline en phase solide : orthorhombique et cubique. La transition entre ces deux phases est prise en compte lors du calcul de l'enthalpie de liquéfaction du PA.

**TABLE I.3.2** Propriétés thermophysiques du PA ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )

Propriété	PA solide	PA liquide	Réf.
Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1957	1756	[50]
Enthalpie à 298,15 K ( $\text{J kg}^{-1}$ )	-2517423	-	[69]
Température de fusion (K)	735	-	[52]
Enthalpie de transition ( $\text{J kg}^{-1}$ )	-	338312	[69]
Capacité thermique ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$584,3 + 1,705T$	1913	[52]
Conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$0,64 - 3,84 \cdot 10^{-4}T$	$0,41 - 1,56 \cdot 10^{-4}T$	[52]

#### I.3.3.1 Décomposition en gaz

Le processus de décomposition du PA est uniquement représenté par des réactions en surface : aucun phénomène d'évaporation ni de décomposition en profondeur dans la phase condensée n'est modélisé. Il est communément admis [12, 53, 70], que le PA se décompose via deux voies concurrentes.

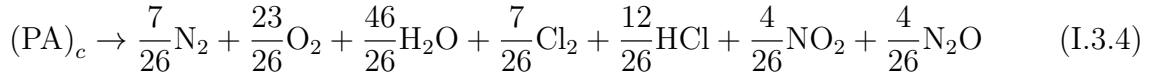
La première est endothermique et résulte de la sublimation directe du PA ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) par transfert de proton et désorption :



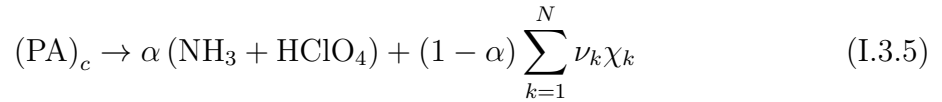
La seconde voie exothermique, formant  $N$  espèces chimiques et appelée ci-après "voie de décomposition", est destinée à modéliser les réactions chimiques restantes :



Où  $\chi_k$  désigne la  $k$ -ième espèce produite et  $\nu_k$  son coefficient stœchiométrique. De nombreuses variantes ont été proposées pour ce chemin de décomposition par plusieurs auteurs [12, 50, 52], ces modèles produisant des résultats non-satisfaisant étant couplés au mécanisme réactionnel en phase gaz considéré précédemment. Une nouvelle formulation est donc proposée, obtenue via différentes expérimentations numériques :



L'importance relative des deux voies est contrôlée par un paramètre  $\alpha$ , de sorte que la réaction globale incluant les deux chemins réactionnels peut être écrite comme :



### I.3.3.2 Loi de pyrolyse

Comme décrit en Section I.2.3.5, chaque réaction de décomposition en surface est associée à une loi d'Arrhenius liant le flux massique produit par cette réaction avec la température de surface du propergol. Pour rappel, cette relation s'écrit pour la  $i$ -ième réaction selon :

$$\dot{m}_i^{\text{dec}} = A_i \exp\left(\frac{-T_a^i}{T_s}\right) \quad (\text{I.3.6})$$

avec  $\dot{m}_i^{\text{dec}}$  le flux massique produit,  $T_s$  la température de surface,  $T_a^i$  la température d'activation de la réaction et  $A_i$  son coefficient pré-exponentiel. La réaction de décomposition globale (I.3.5) impose une relation entre les flux molaires de décomposition pour les deux chemins réactionnels :

$$\alpha = \frac{\dot{X}^{\text{sub}}}{\dot{X}^{\text{sub}} + \dot{X}^{\text{dec}}} \quad (\text{I.3.7})$$

avec  $\dot{X}^{\text{sub}}$  et  $\dot{X}^{\text{dec}}$  les flux molaires dus respectivement aux chemins endothermique de sublimation et exothermique de décomposition. En multipliant les flux molaires dans (I.3.7) par la masse molaire du PA, une équation est directement obtenue pour les flux massiques :

$$\alpha = \frac{\dot{m}^{\text{sub}}}{\dot{m}^{\text{sub}} + \dot{m}^{\text{dec}}} \quad (\text{I.3.8})$$

En utilisant (I.3.6), une relation pour les paramètres d'Arrhenius contrôlant les réactions est obtenue :

$$\alpha = \frac{A^{\text{sub}}}{A^{\text{sub}} + A^{\text{dec}} \exp\left(\frac{T_a^{\text{sub}} - T_a^{\text{dec}}}{T_s}\right)} \quad (\text{I.3.9})$$

La relation (I.3.9) implique que le rapport  $\alpha$  varie avec la température de surface du PA. La stratégie usuellement adoptée est à l'inverse de considérer ce ratio comme fixe. Le paramètre  $\alpha$  est alors utilisé afin de régler l'exothermicité du processus de décomposition, et donc le flux de chaleur en surface et la vitesse de régression prédite par le modèle. À cette fin, une *loi de pyrolyse globale* est introduite, de paramètres  $T_a$  et  $A$ , telle que :

$$\dot{m} = \dot{m}^{\text{sub}} + \dot{m}^{\text{dec}} = A \exp\left(\frac{-T_a}{T_s}\right) \quad (\text{I.3.10})$$

avec  $\dot{m}$  le flux massique total produit par la décomposition du PA et contrôlé par une unique loi d'Arrhenius. En fixant une valeur particulière pour  $\alpha$ , les paramètres d'Arrhenius pour les deux chemins de décomposition sont obtenus via :

$$T_a^{\text{sub}} = T_a^{\text{dec}} = T_a \quad (\text{I.3.11})$$

$$A^{\text{sub}} = \alpha A \quad (\text{I.3.12})$$

$$A^{\text{dec}} = (1 - \alpha) A \quad (\text{I.3.13})$$

Afin de calibrer le modèle de phase condensée, 3 paramètres sont donc à définir :  $\alpha$ ,  $A$ , et  $T_a$ . La valeur de  $\alpha$  est fixée à 0,65 afin de reproduire l'évolution de la vitesse de régression avec la pression observée expérimentalement, Figure I.3.18.

Pour la loi de pyrolyse globale ( $A, T_a$ ), différentes valeurs peuvent être trouvées dans la littérature [50, 52], le plus souvent sans que soit détaillée la méthode suivie afin de les déterminer. La loi de pyrolyse est ici obtenue en s'appuyant sur une analyse de la stabilité du modèle de combustion couplé, au sens de la théorie Zel'dovich-Novozhilov (ZN) présentée en Section I.2.4. L'objectif est de définir des contraintes sur les valeurs possibles pour ( $A, T_a$ ) afin de faciliter leur choix.

Quelques résultats issus de la théorie ZN sont rappelés. Les coefficients de sensibilité stationnaire sont définis selon :

$$k = (\bar{T}_s - T_0) \left( \frac{\partial \ln(\bar{u})}{\partial T_0} \right)_P \quad (\text{I.3.14})$$

$$r = \left( \frac{\partial \bar{T}_s}{\partial T_0} \right)_P \quad (\text{I.3.15})$$

La limite de stabilité pour la combustion est atteinte si :

$$r = r^* = \frac{(k - 1)^2}{k + 1} \quad (\text{I.3.16})$$

Et la combustion est stable pour  $r > r^*$ .

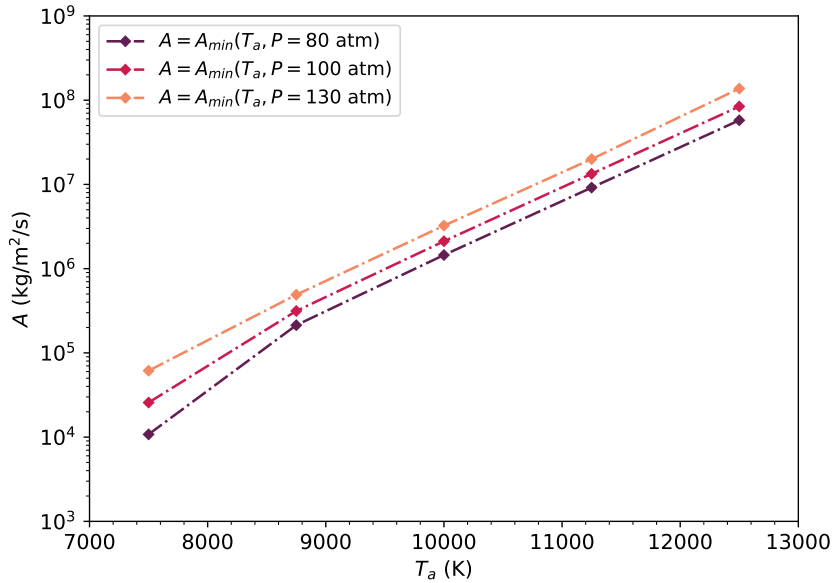


### Contrainte de stabilité

Les travaux expérimentaux de Boggs *et al.* [71] suggèrent que des instabilités peuvent apparaître à haute pression lors de la combustion PA. Pour une température initiale de 300 K, il observa le développement d'instabilités pour une pression de 138 atm. La combustion PA étant stable pour des pressions inférieures, dans l'objectif de se rapprocher du comportement réel du PA, il est intéressant d'essayer d'obtenir un modèle stable jusqu'à une pression la plus proche possible de 138 atm. Des contraintes sur  $(A, T_a)$  sont donc dérivées dans un premier temps afin d'assurer la stabilité du modèle sur une large plage de pression.

Quatre paramètres sont à sélectionner afin d'effectuer une simulation 1D en approche couplée flamme/solide : la pression ambiante  $P$ , la température initiale du propergol  $T_0$ , et un jeu de valeurs pour  $(A, T_a)$ . Les valeurs de  $k$  et  $r$  dépendent alors implicitement de ces grandeurs.

La température initiale du propergol est fixée à la valeur usuelle de 298 K. En effectuant des simulations couplées pour diverses valeurs de  $(A, T_a)$  et  $P$ , les ensembles vérifiant l'équation (I.3.16) définissant la limite de stabilité sont déterminés. Ces ensembles définissent des courbes  $A = A_{\min}(T_a, P)$ , qui sont illustrées en Figure I.3.11 pour différents niveaux de pression ambiante.



**FIGURE I.3.11** Évolution de  $A = A_{\min}(T_a, P)$  avec la température d'activation  $T_a$  pour différentes pressions (80, 100 et 130 atm). Température initiale du PA solide : 298 K.

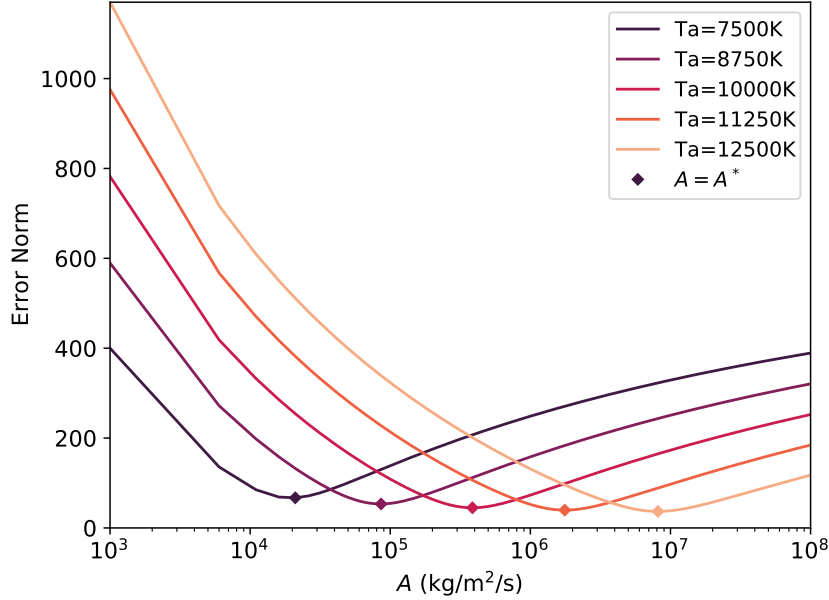
Une première contrainte sur la sélection de  $(A, T_a)$  est alors la condition de stabilité :

$$A > A_{\min}(T_a, P) \quad (\text{I.3.17})$$

avec  $P$  qui doit se rapprocher le plus possible de 138 atm. Pour une température d'activation  $T_a$  choisie et une pression  $P$  donnée, l'inégalité (I.3.17) fournit la condition de stabilité ZN  $r > r^*$ . Pour  $A = A_{\min}(T_a, P)$  la limite de stabilité est atteinte (comportement harmonique), et pour  $A < A_{\min}(T_a, P)$  le modèle est instable. Il est à noter que d'après la

Figure I.3.11  $A_{\min}(T_a, P)$  augmente avec la pression, et par conséquent, la contrainte de stabilité (I.3.17) devient donc plus stricte.

### Contrainte de température de surface



**FIGURE I.3.12** Évolution de  $\delta_{\text{err}}(A, T_a)$  avec  $A$  pour différentes température d'activation, équation (I.3.19).

Lors du choix des paramètres  $(A, T_a)$  de la loi de pyrolyse, la condition de stabilité  $A > A_{\min}(T_a, P)$  n'est pas suffisamment restrictive. En effet, en appliquant la contrainte de stabilité décrite ci-dessus, la température d'activation  $T_a$  reste un paramètre libre. Pour ajouter une contrainte supplémentaire, il est possible d'utiliser la loi de pyrolyse globale (I.3.10), qui définit explicitement une relation entre la température de surface et la vitesse de régression :

$$T_s = \frac{T_a}{\ln\left(\frac{A}{\rho_c V_{reg}}\right)} \quad (\text{I.3.18})$$

Les paramètres  $(A, T_a)$  doivent être choisis de manière à ce que l'équation (I.3.18) soit en bon accord avec les données expérimentales sur la vitesse de régression et la température de surface. L'écart entre la relation analytique (I.3.18) et les points expérimentaux disponibles [46–48] peut être évalué au moyen de la norme  $L_2$  suivante :

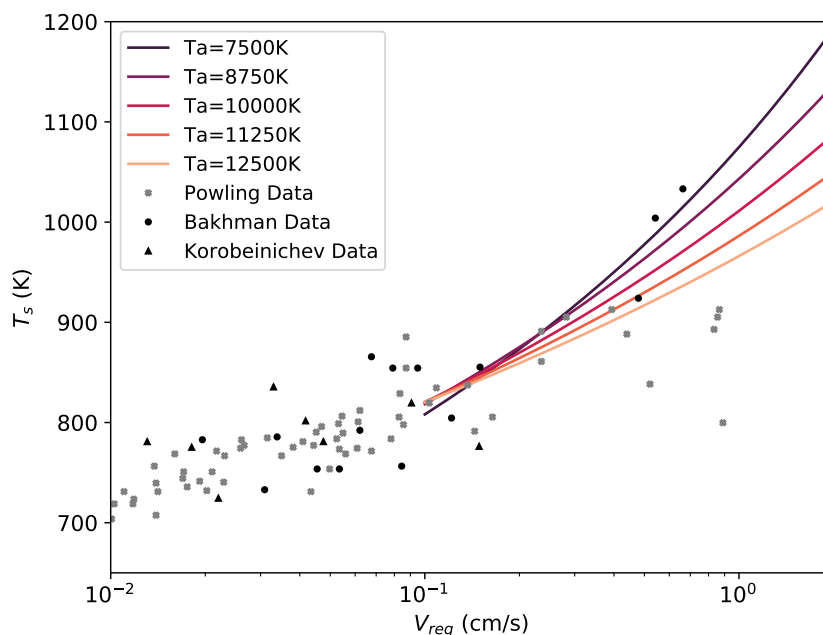
$$\delta_{\text{err}}(A, T_a) = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( T_s^i - \frac{T_a}{\ln\left(\frac{A}{\rho_c V_{reg}^i}\right)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.3.19})$$

où  $N$  est le nombre de points expérimentaux, et le  $i$ -ième point est  $(V_{reg}^i, T_s^i)$ .

La deuxième contrainte sur la sélection de  $(A, T_a)$  est donc que ce jeu de valeurs doit minimiser  $\delta_{\text{err}}(A, T_a)$ . Pour une température d'activation choisie, on définit  $A^*(T_a)$  minimisant cette déviation :

$$A^*(T_a) = \arg \left( \min_A \delta_{\text{err}}(A, T_a) \right) \quad (\text{I.3.20})$$

L'évolution de  $\delta_{\text{err}}(A, T_a)$  en fonction de  $A$  est présentée en Figure I.3.12 pour différentes températures d'activation. Ces courbes permettent de déterminer les valeurs de  $A^*(T_a)$ , repérées par des points sur la figure. Les courbes  $T_s = f(V_{\text{reg}})$  obtenues à partir des relations analytiques  $T_s(A^*(T_a), T_a)$ , définies par l'équation (I.3.18), sont tracées en Figure I.3.13. En raison de la grande dispersion des points expérimentaux, le choix de  $T_a$  n'est pas immédiat.



**FIGURE I.3.13** Relation analytique entre la température de surface du PA et sa vitesse de régression pour plusieurs valeurs de  $T_a$  et pour  $A = A^*(T_a)$ , équation (I.3.18). Symboles : expériences [46–48]. Lignes : relations analytiques.

## Bilan

Afin de sélectionner les valeurs de  $A$  et  $T_a$ , les courbes  $A = A_{\text{min}}(T_a, P)$  sont tracées pour différentes pressions avec la courbe  $A = A^*(T_a)$ , Figure I.3.14.

Le jeu  $(A, T_a)$  choisi doit garantir la stabilité ZN du modèle de combustion couplé jusqu'à une pression élevée. Il doit également produire une courbe  $T_s(V_{\text{reg}})$  en accord avec les données expérimentales, *i.e.*  $A$  doit être choisi proche de  $A^*(T_a)$ . La Figure I.3.14 montre qu'il est impossible d'assurer la stabilité du modèle jusqu'à 130 atm sans utiliser des valeurs de  $A$  qui s'écarteraient trop de  $A^*(T_a)$ . Un bon compromis est trouvé en choisissant  $A = 3 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  et  $T_a = 7500 \text{ K}$ . Ces valeurs garantissent la stabilité du modèle de combustion couplé jusqu'à au moins 100 atm, et fournissent une faible valeur pour  $\delta_{\text{err}}(A, T_a)$ .

Les paramètres pour le modèle de décomposition du PA sont regroupés en Table I.3.3.

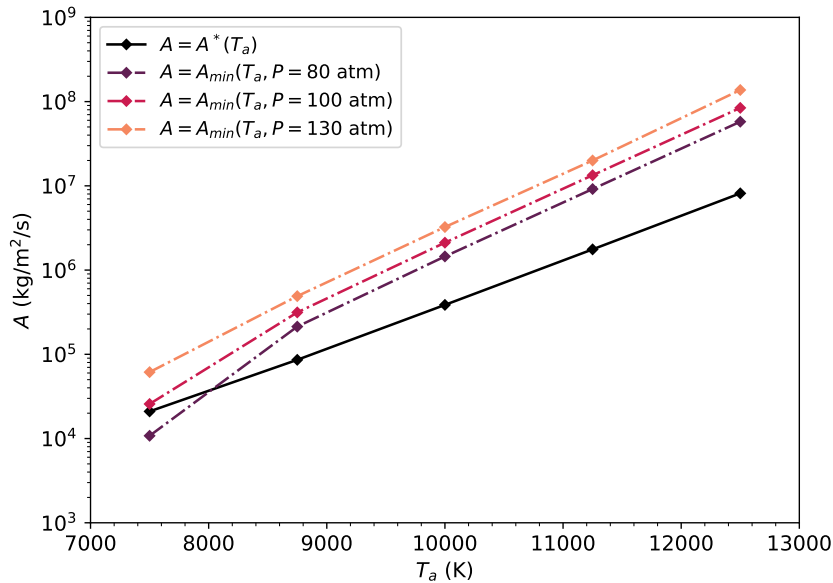


FIGURE I.3.14 Comparaison des courbes  $A = A_{\min}(T_a, P)$  pour différentes pressions (80, 100 et 130 atm), avec la courbe  $A = A^*(T_a)$ .

TABLE I.3.3 Paramètres pour le modèle de décomposition PA.

Paramètre	Valeur
$\alpha$	0,65
$A$ (kg/m <sup>2</sup> /s)	$3 \cdot 10^4$
$T_a$ (K)	7500

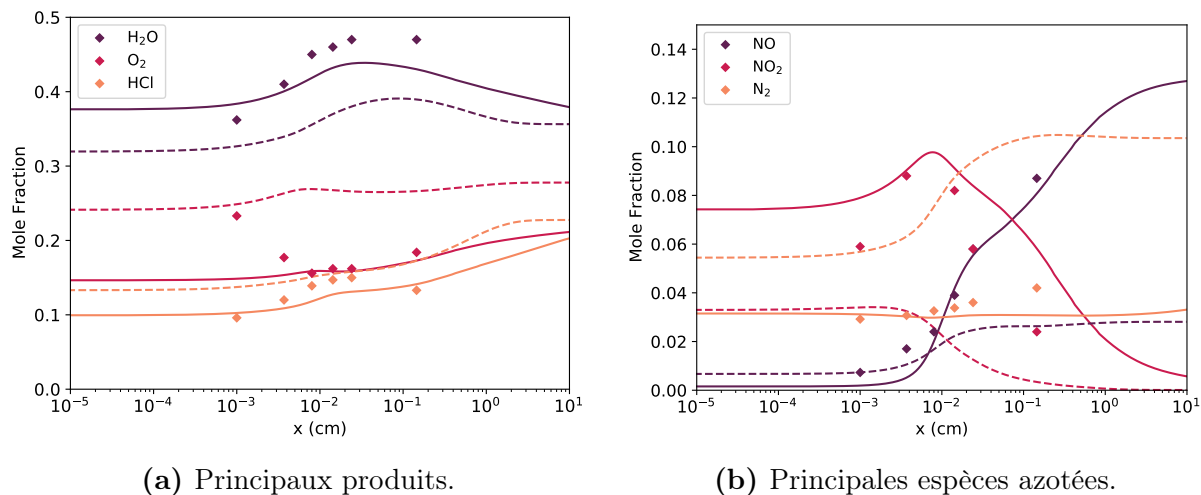
## I.3.4 Validation

Le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz est à présent associé au modèle de décomposition en phase condensée afin d'effectuer des simulations de la combustion PA en approche couplée flamme/solide, tel que présenté en Section I.2.3. Les résultats de ces simulations sont comparés aux données expérimentales disponibles afin de valider l'ensemble.

### I.3.4.1 Profils d'espèces dans la flamme PA

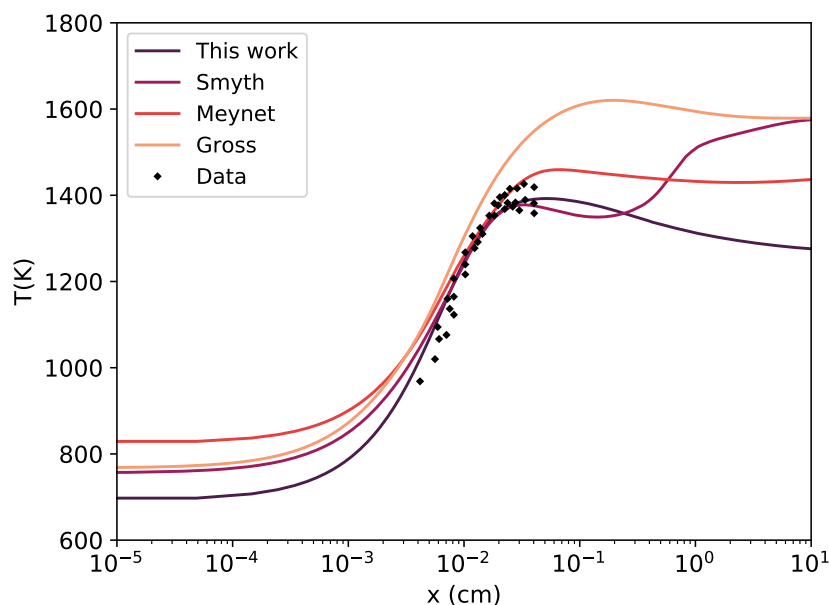
Le premier cas test correspond à la flamme PA à basse pression (0,6 atm) étudiée par Ermolin *et al.* [1] et Tereshenko *et al.* [49]. Ce cas historique est un test de référence utilisé pour la validation de tous les modèle PA de la littérature. En effet, il s'agit des seuls profils expérimentaux connus pour les espèces chimiques dans la flamme PA. Les fractions molaires des espèces obtenues avec le modèle proposé ainsi qu'avec le modèle de référence de Gross & Beckstead [12], sont comparés avec les données expérimentales pour les principaux produits et espèces azotées, Figure I.3.15.

Le modèle proposé produit des résultats satisfaisants, en bon accord avec les données expérimentales. D'autre part, le modèle de Gross & Beckstead apparaît souffrir de lacunes, particulièrement pour les espèces azotées. Avec ce dernier modèle, le niveau de  $N_2$  est



**FIGURE I.3.15** Profils d'espèces dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Ermolin *et al.* [1]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [12].

surestimé au niveau de la surface. Par ailleurs une croissance rapide est observée autour de  $x = 10^{-2}$  cm, alors que l'expérience suggère que cette augmentation doit rester minimale. Le modèle proposé produit lui une quantité importante de NO, tandis que cette espèce est faiblement formée dans la flamme avec le modèle de Gross & Beckstead. En effet, avec ce dernier modèle, les espèces azotées sont converties trop rapidement en  $N_2$ , sans former suffisamment de NO en tant qu'espèce intermédiaire.



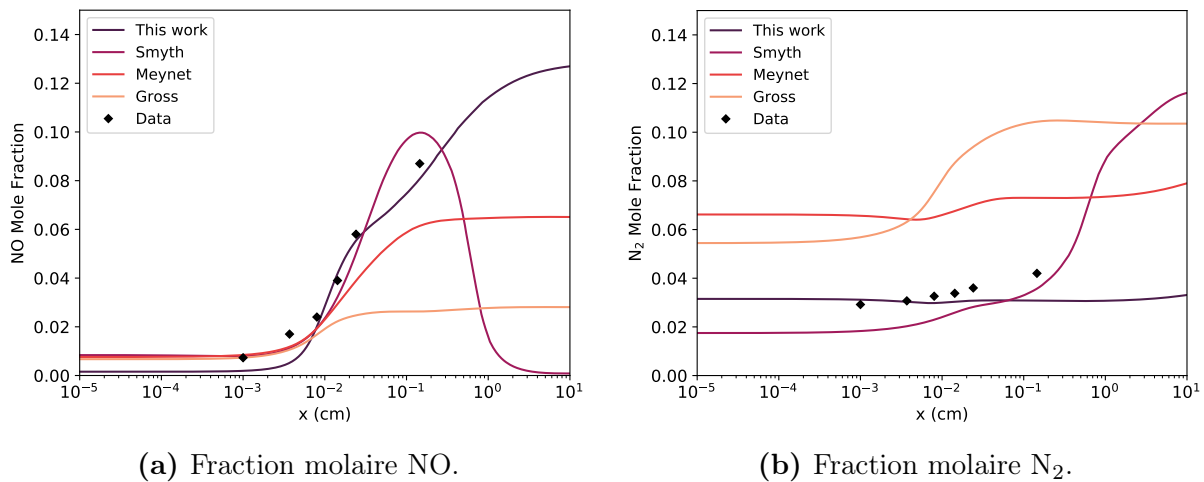
**FIGURE I.3.16** Profils de température dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Tereshchenko *et al.* [49]. Lignes : modèles.

Le profil de température obtenu pour cette flamme avec le modèle proposé est présenté en Figure I.3.16, et comparé avec les données expérimentales de Tereshchenko *et al.* [49].

Ce profil est aussi calculé avec le modèle de Gross & Beckstead [12], ainsi que deux autres modèles de combustion PA de la littérature (Smyth [52], Meynet [4]).

La plupart des modèles produisent un résultat en bon accord avec les données expérimentales, à l'exception du modèle de Gross & Beckstead qui surestime significativement la température de flamme. Smyth et Meynet ont aussi utilisé ce profil de température comme cas de validation lors du développement de leurs modèles, il n'est donc pas étonnant d'obtenir de bonnes performances avec ceux-ci. Les profils obtenus diffèrent principalement dans la valeur de température de surface prédite ainsi que dans le comportement en queue de flamme. Dans le modèle de Meynet, la température de surface est fixée à 825 K, ce qui est significativement plus élevé que pour les autres modèles. Le modèle de Smyth se distingue particulièrement par la présence d'une seconde montée en température en queue de flamme, vers  $x = 1$  cm.

Il est à noter que depuis les travaux originaux de Ermolin *et al.* [1], aucun progrès significatif n'a été réalisé dans la caractérisation expérimentale de la flamme PA. Avec un unique cas test disponible, une large variété de modèles de combustion PA ont vu le jour au cours des années, chacun reproduisant plus ou moins bien les profils pour cette flamme, mais reposant sur des modélisations chimiques sous-jacentes parfois très différentes. Des travaux expérimentaux sur ce sujet pourrait aider au développement de modèles plus précis, en augmentant le jeu de données pour la validation des mécanismes dans la flamme.



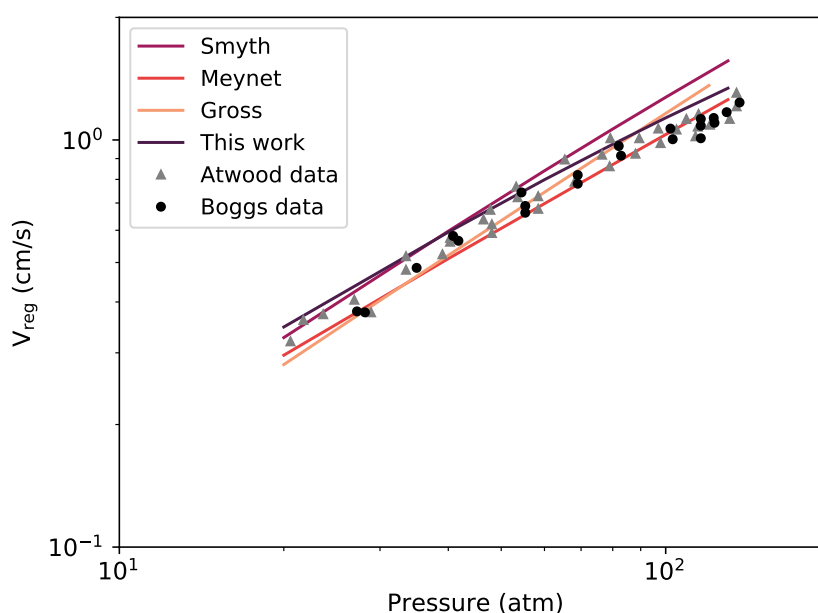
**FIGURE I.3.17** Profils NO et N<sub>2</sub> dans la flamme PA à 0,6 atm et température initiale 533 K. Symboles : expérience de Ermolin *et al.* [1]. Lignes : modèles.

Afin de détailler les comparaisons entre le modèle développé et ceux de la littérature, les profils de NO et N<sub>2</sub> tels que prédits par ces modèles sont présentés en Figure I.3.17. La conversion rapide de NO en N<sub>2</sub> observée pour le modèle de Smyth est la cause de la seconde montée en température obtenue avec ce modèle en Figure I.3.16. Elle est due à la réaction irréversible  $2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  introduite par Smyth afin de réduire le niveau de NO dans la queue de flamme, qu'il jugea trop élevé par rapport à l'équilibre thermochimique. En effet, NO est une molécule qui est supposée être peu présente à l'équilibre thermochimique ; cependant cet équilibre peut être atteint très loin en aval du front de flamme. L'ajout d'une telle réaction irréversible et non-élémentaire apparaît être artificiel et déstabilise

l'équilibre du mécanisme cinétique. Le modèle développé au cours de cette thèse, et dont la chimie NOx a été testée sur des cas de cinétique chimique fondamentale, prédit un niveau final important de NO tout en reproduisant les points expérimentaux de [1]. Ces résultats suggèrent que NO peut en effet être un produit important pour la flamme AP : l'équilibre thermochimique pourrait être atteint loin en aval du front de flamme.

### I.3.4.2 Caractéristiques macroscopiques

La capacité du modèle de combustion à prédire des caractéristiques macroscopiques de la combustion du PA est aussi testée. L'évolution de la vitesse de régression du PA avec la pression est présentée en Figure I.3.18, pour les quatre modèles de combustion comparés précédemment.



**FIGURE I.3.18** Vitesse de régression du PA en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [45, 71]. Lignes : prédiction des modèles.

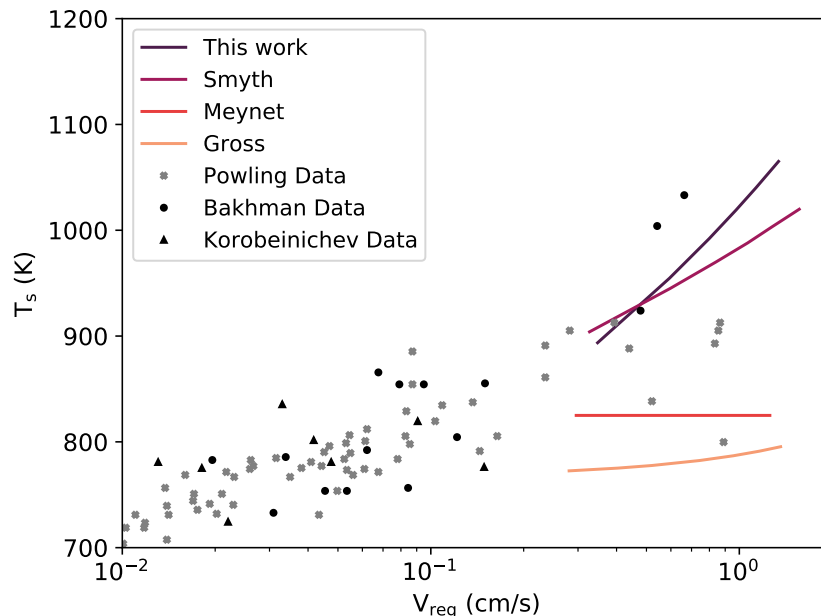
Un bon accord avec les données expérimentales est obtenu pour tous les modèles. En effet, ils ont tous été ajustés lors de leur conception afin de reproduire ces données expérimentales. Pour un mécanisme cinétique donné, le modèle de décomposition en phase condensée peut être adapté pour assurer une production de chaleur suffisante à la surface du PA. Le rapport  $\alpha$  entre les voies de décomposition exothermique et endothermique, Équation (I.3.5), a un effet de premier ordre sur la vitesse de régression et peut être ajusté à cette fin. Ainsi, avec une formulation appropriée des produits de décomposition PA et de la loi de pyrolyse, il est possible de reproduire correctement l'évolution de la vitesse de régression du PA avec la pression en utilisant des mécanismes cinétiques très différents.

Les courbes obtenues avec les différents modèles peuvent être approchées par une loi de Vieille de forme :

$$V_{\text{reg}} = aP^n \quad (\text{I.3.21})$$

avec  $V_{\text{reg}}$  la vitesse de régression et  $P$  la pression ambiante. L'exposant  $n$  apparaît être indépendant de la pression pour les modèles de Gross, Meynet et Smyth. Avec le modèle proposé,  $n$  diminue avec la pression. Ce comportement est cohérent avec les résultats expérimentaux : la courbe pour la vitesse de régression du PA présente une diminution de sa pente à haute pression. Ainsi, alors que le modèle de Smyth tend à surestimer la vitesse de régression pour des pressions supérieures à 80 atm, le présent modèle reproduit la tendance expérimentale sur toute la gamme de pression.

L'évolution de la température de surface du PA en fonction de la vitesse de régression est présentée en Figure I.3.19. Le modèle de Meynet suppose que la température de surface est indépendante de la vitesse de régression et qu'elle est égale à la température de fusion du PA (825 K dans ce modèle). Cette hypothèse semble trop simplificatrice compte tenu des températures de surface plus élevées observées expérimentalement. Le modèle proposé résulte en des températures de surface importantes à hautes vitesses de régression, mais ces valeurs sont jugées acceptables compte tenu de la grande dispersion des données expérimentales dans cette gamme de vitesse de régression.



**FIGURE I.3.19** Température de surface du PA en fonction de la vitesse de régression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [46–48]. Lignes : prédiction des modèles.

La stabilité au sens de la théorie ZN du modèle proposé est vérifiée. La stabilité du modèle de référence de Smyth est aussi évaluée. Le modèle de Meynet n'est pas inclus dans cette analyse, car il suppose une température de surface fixe. Le modèle de Gross n'est pas non plus pris en compte, car il utilise des corrélations séparées pour la température de surface et le taux de régression par rapport au flux de chaleur de surface, ce qui n'est pas une bonne approche pour des simulations instationnaires.

Afin de caractériser plus précisément la limite de stabilité de ces deux modèles, l'évolution en fonction de la pression de la marge de stabilité  $r - r^*$  est représentée en Figure I.3.20. La combustion devient instable suite à un régime oscillatoire en dessous du ni-



veau zéro. Les deux modèles sont stables à basse pression et s'approchent de la limite de stabilité lorsque la pression augmente. Le modèle de Smyth devient instable autour de 87,5 atm, alors que le modèle proposé est stable jusqu'à 105 atm, comme prévu lors de la conception de la loi de pyrolyse, Section I.3.3.2. En plus de mieux représenter la réalité physique de la combustion PA, cette plage de stabilité accrue présente un intérêt pratique car elle permet d'effectuer des calculs instationnaires sur une plage de pression plus large.

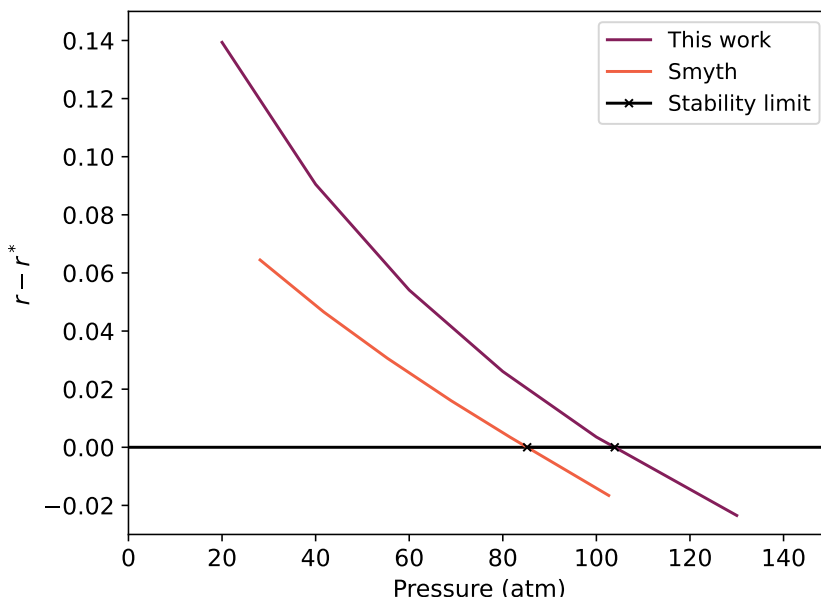


FIGURE I.3.20 Limite de stabilité selon la théorie ZN pour différents modèles.

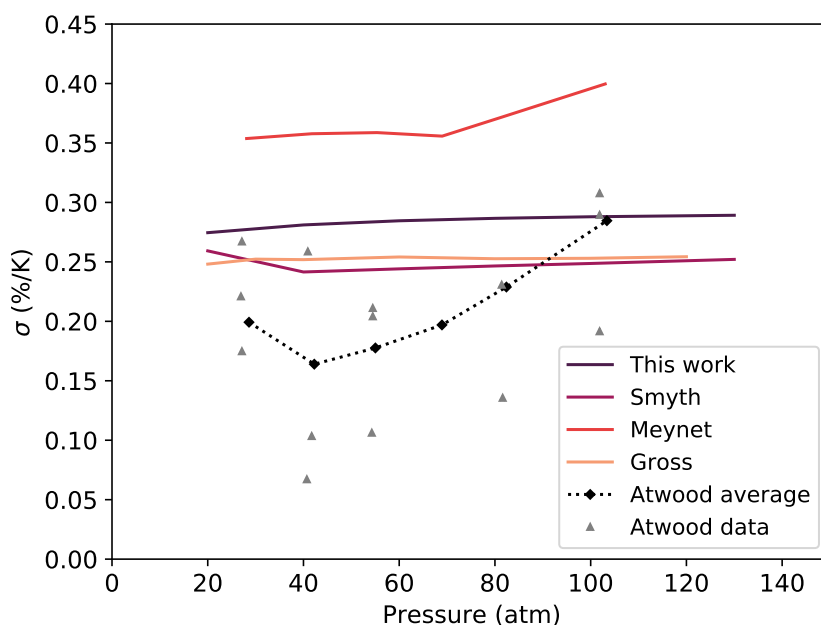


FIGURE I.3.21 Sensibilité à la température initiale en fonction de la pression. Symboles : expérience [45]. Lignes : prédictions des modèles

Est définie par ailleurs la sensibilité à la température initiale  $\sigma$ , autre grandeur caractéristique permettant de caractériser le comportement d'un propergol :

$$\sigma = \left( \frac{\partial \ln(\bar{u})}{\partial T_0} \right)_P = \frac{k}{(\bar{T}_s - T_0)} \quad (\text{I.3.22})$$

L'évolution de la sensibilité à la température initiale  $\sigma(P)$  en fonction de la pression est présentée pour les différents modèles considérés en Figure I.3.21. Ces courbes sont comparées aux données expérimentales d'Atwood *et al.* [45]. Il est observé que la tendance expérimentale n'est pas reproduite par les modèles, ceux-ci prédisant une sensibilité à la température presque constante dans la gamme de pression étudiée. Les prédictions du modèle actuel se situent à la limite supérieure de la dispersion des points de données expérimentales, avec des performances similaires aux autres modèles de référence.

### Conclusion

Un modèle de combustion PA a été développé et validé. Le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz a été assemblé en mettant en relation deux communautés : la communauté combustion des propergols solides, procurant les éléments de chimie spécifique au PA (ex :  $\text{HClO}_4$ ), et la communauté cinétique chimique, dont les travaux fournissent une modélisation précise du comportement de systèmes chimiques fondamentaux (ex : conversion  $\text{NO}_x$ , oxydation  $\text{NH}_3$ ). Le modèle de décomposition en phase condensée associé inclut une loi de pyrolyse obtenue en définissant des contraintes bien choisies, portant sur la stabilité de la combustion ainsi que sur l'évolution de la température de surface du PA avec sa vitesse de régression. L'ensemble est validé via l'approche couplée flamme/solide, reproduisant correctement des mesures de profils d'espèces dans la flamme PA ainsi que des caractéristiques macroscopiques de la combustion PA. Ce modèle pour le PA pur est étendu dans les chapitres suivants afin de représenter la combustion d'autres ingrédients.



---

---

# CHAPITRE I.4

---

## MODÈLE DE COMBUSTION PA/PBHT

### Résumé

Le modèle de combustion pour le PA pur présenté au Chapitre I.3 est étendu afin de représenter la combustion d'un propergol homogénéisé PA/PBHT. Le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz est augmenté de réactions pour le butadiène  $C_4H_6$ , principal composant du PBHT, ainsi que de réactions spécifiques au système PA/PBHT. Comme pour le mécanisme PA, cette cinétique est validée sur des expérimentations portant sur des systèmes réactifs simples d'intérêt. Un modèle de décomposition en phase condensée est ensuite proposé, décrivant la gazéification d'un propergol PA/PBHT pour une large gamme de chargement en PA. Le modèle de combustion complet est finalement validé via des simulations en approche couplée flamme/solide.

### Contenu

---

<b>I.4.1 Introduction</b>	<b>82</b>
<b>I.4.2 Cinétique chimique en phase gaz</b>	<b>82</b>
I.4.2.1 Chimie $C_1$	83
I.4.2.2 Chimie $C_4H_6$	85
I.4.2.3 Flamme de diffusion PA/ $C_2H_4$	86
<b>I.4.3 Modèle de phase condensée</b>	<b>88</b>
I.4.3.1 Modèle de décomposition	89
I.4.3.2 Paramètre $\beta$	91
I.4.3.3 Bilan	95
<b>I.4.4 Validation</b>	<b>96</b>
I.4.4.1 Taux de charge en PA variable	96
I.4.4.2 Chargement en PA fixe	98

---

## I.4.1 Introduction

Comme présenté en Section I.2.1.2, les propergols composites sont caractérisés par une structure hétérogène au niveau microscopique. La combustion d'un propergol PA/PBHT a intrinsèquement un caractère multidimensionnel, et la distribution en taille des particules de PA dans le propergol est un facteur déterminant pour le processus de combustion.

Cependant, en supposant les particules de PA comme suffisamment fines, il est possible de considérer que les produits de décomposition des ingrédients sont parfaitement mélangés à la surface du propergol, résultant en une flamme de pré-mélange. Le propergol est dit homogénéisé et peut être étudié en employant des approches 1D. Cette méthodologie a été appliquée dans le passé par plusieurs chercheurs.

Les travaux historiques de Korobeinichev *et al.* [30] permirent la mise au point d'un premier modèle cinétique détaillé pour la flamme PA/PBHT, en se basant sur des mesures du profil de température et d'espèces chimiques dans la flamme. Cependant, ce mécanisme qui n'était couplé à aucun modèle de décomposition en phase condensée, ne suffit pas pour obtenir des paramètres macroscopiques d'intérêt, tels que la température de surface ou la vitesse de régression. Jeppson *et al.* [3] poursuivirent les travaux de Korobeinichev *et al.* [30], en définissant un modèle de décomposition semi-global pour la phase condensée et en simplifiant le mécanisme original. Plus récemment, Gross & Beckstead [5, 12] réduisirent encore le modèle cinétique de Jeppson *et al.* [3], afin de pouvoir effectuer des simulations 2D de la combustion d'une particule de PA entourée d'une couche de liant PA/PBHT homogénéisé. Tanner [72] puis Smyth [52] contribuèrent par la suite à l'amélioration du modèle de Gross & Beckstead. Sont aussi à noter les travaux de Meynet [4], qui développa un modèle réduit pour la combustion PA/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en se basant le mécanisme détaillé et sur les résultats expérimentaux de Smooke *et al.* [55] pour ce système. Ces différents mécanismes serviront de référence afin d'évaluer les performances du modèle de combustion proposé.

## I.4.2 Cinétique chimique en phase gaz

Le PBHT est un polymère composé de monomères de butadiène C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Afin de modéliser la combustion du PBHT, des sous-mécanismes pour l'oxydation des espèces C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> sont ajoutés au mécanisme de combustion PA. Ces sous-mécanismes représentent une version réduite du mécanisme plus large de Laskin *et al.* [7], qui étudia en détail l'oxydation du butadiène.

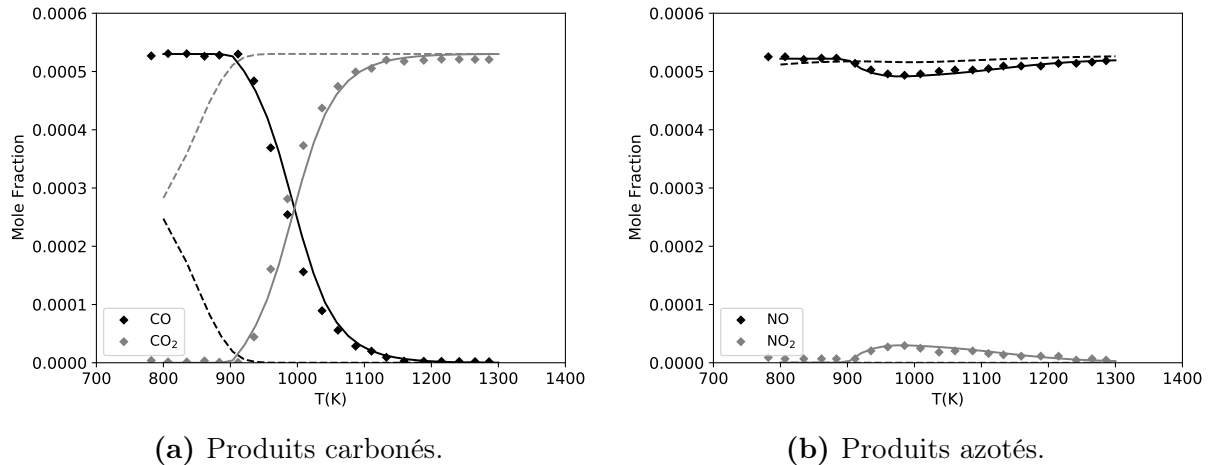
Il est à noter que le mécanisme proposé comprend des réactions d'isomérisation de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> en i-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> et n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> : ces réactions, présentes dans le mécanisme original de Korobeinichev *et al.* [30], ont été supprimées par Jeppson *et al.* [3] afin de simplifier le modèle. Les réactions d'isomérisation de C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> en C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-2 et de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> en C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>-2 du mécanisme de Laskin *et al.* [7] sont également ajoutées, afin d'éviter une consommation trop rapide des molécules de C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> produites par la pyrolyse du PBHT.

Enfin, pour modéliser les interactions entre les produits gazeux issus du PA et du PBHT, un sous-mécanisme contenant des réactions de pont entre les espèces carbonées et chlorées est inclus. Ces réactions proviennent des mécanismes historiques pour la combustion PA/PBHT de Korobeinichev *et al.* [30] et Jeppson *et al.* [3] ainsi que des travaux plus récents de Pelucchi *et al.* [56] sur la cinétique HCl à haute température.

Le mécanisme final contient 77 espèces et 386 réactions. Il est disponible en annexe B.

### I.4.2.1 Chimie C<sub>1</sub>

Le mécanisme cinétique est validé en considérant des expériences portant sur des systèmes réactifs simples d'intérêt pour la combustion PA/PBHT. Les résultats de la modélisation de l'oxydation de CO en présence de H<sub>2</sub>O et NO dans un réacteur à écoulement sont présentés en Figure I.4.1, avec les données expérimentales de Glarborg *et al.* [73]. Les résultats obtenus avec le modèle de référence de Gross & Beckstead [5] sont aussi reportés.

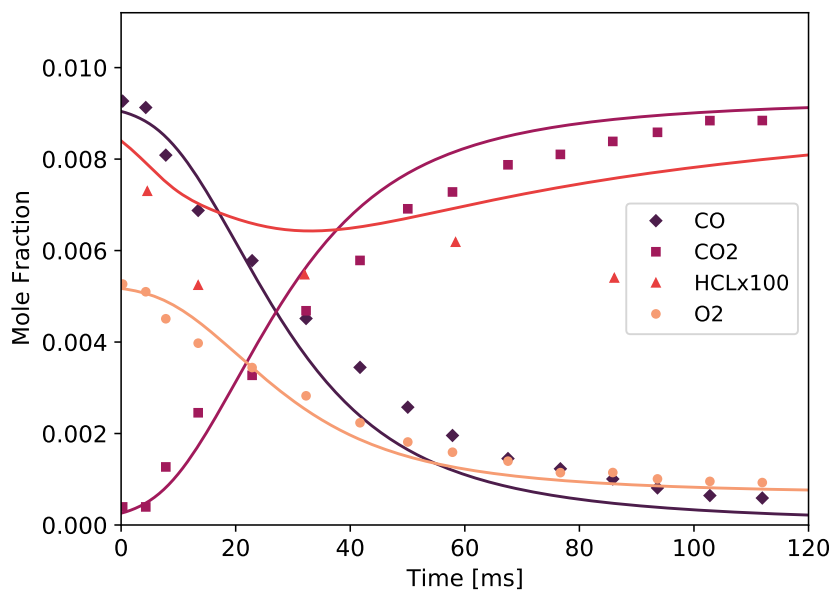


**FIGURE I.4.1** Produits de la réaction d'un mélange CO (530 ppm) / NO (522 ppm) / O<sub>2</sub> (4,2%) / H<sub>2</sub>O (5,2%) / N<sub>2</sub> dans un réacteur à écoulement à 1,05 atm. Temps de résidence dépendant de la température 202 s K<sup>-1</sup>. Symboles : expérience de Glarborg *et al.* [73]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Gross & Beckstead [5].

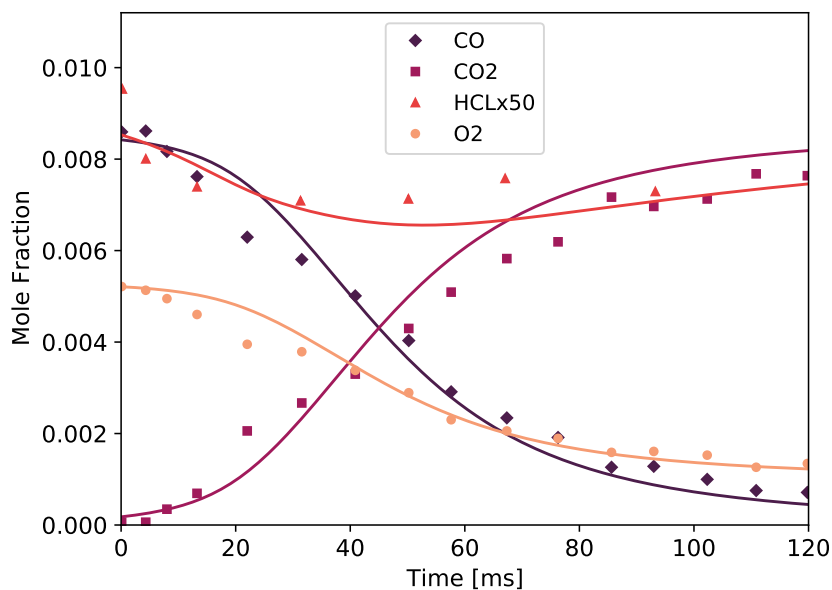
Dans ce cas test, la production de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> s'effectue par des voies réactionnelles concurrentes, consommant toutes deux des atomes d'oxygène. D'une part, des déficiences sont observées dans le mécanisme de référence de Gross & Beckstead [5] : aucune variation n'est observée pour le système NO/NO<sub>2</sub>, tandis que la conversion CO/CO<sub>2</sub> se produit trop rapidement. Comme démontré au Chapitre I.3, ce comportement est principalement dû à des défauts dans le sous-mécanisme NO<sub>x</sub> du modèle de Gross. D'autre part, les prédictions du modèle proposé sont en accord avec les données expérimentales.

Le mécanisme proposé est en outre validé sur un cas d'oxydation de CO en présence de H<sub>2</sub>O avec l'ajout de HCl, présenté par Roesler *et al.* [74]. Cette expérience permet de tester les réactions générant des produits finaux résultant de l'interaction entre les espèces carbonées produites par la pyrolyse du PBHT et les espèces chlorées résultant de la combustion du PA. Les résultats obtenus sont présentés en Figure I.4.2 (100 ppm de HCl) et en Figure I.4.3 (190 ppm de HCl).

Dans les deux cas, les profils d'espèces majoritaires (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) sont en bon accord avec les données expérimentales. Cependant, des écarts sont observés pour HCl, en particulier en Figure I.4.2 : après 40 ms de temps de simulation, le mécanisme cinétique prédit la reformation de HCl, alors que les données expérimentales suggèrent qu'il devrait continuer à être consommé. Les résultats de la modélisation sont similaires à ceux obtenus par Roesler *et al.* [74] dans leur publication originale et aux simulations plus récentes de Pelucchi *et al.* [56]. Roesler *et al.* ont émis l'hypothèse que les écarts observés pour HCl pouvaient être dus à divers facteurs expérimentaux : dans l'ensemble, les résultats présen-



**FIGURE I.4.2** Profils d'espèces en fonction du temps durant l'oxydation de CO en présence de H<sub>2</sub>O et HCl dans un réacteur à écoulement à 1 atm. Composition initiale : CO (0,93%) / O<sub>2</sub> (0,53%) / H<sub>2</sub>O (0,57%) / HCl (100 ppm) / N<sub>2</sub>. Température initiale 1010 K. Symboles : expérience de Roesler *et al.* [74]. Lignes : prédiction du modèle.



**FIGURE I.4.3** Profils d'espèces en fonction du temps durant l'oxydation de CO en présence de H<sub>2</sub>O et HCl dans un réacteur à écoulement à 1 atm. Composition initiale : CO (0,86%) / O<sub>2</sub> (0,53%) / H<sub>2</sub>O (0,57%) / HCl (190 ppm) / N<sub>2</sub>. Température initiale 1005 K. Symboles : expérience de Roesler *et al.* [74]. Lignes : prédiction du modèle.

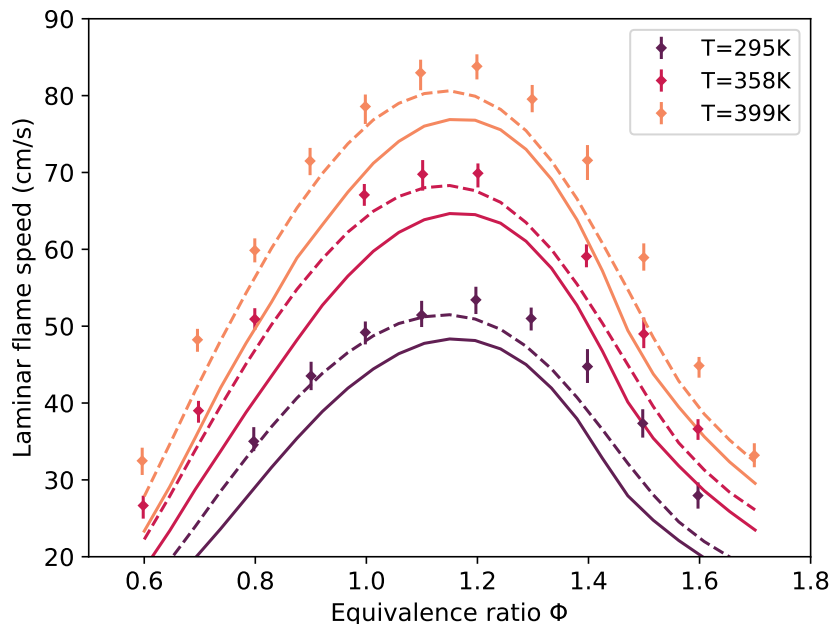
tés sont satisfaisants, mais des travaux supplémentaires pourraient être nécessaires pour accroître la confiance dans la représentation des interactions entre les espèces chlorées et les espèces carbonées.

### I.4.2.2 Chimie $C_4H_6$

Le sous-mécanisme pour les espèces carbonées ayant été obtenu à partir d'une réduction du large mécanisme pour l'oxydation du butadiène de Laskin *et al.* [7], des expériences portant sur  $C_4H_6$  sont reproduites afin d'évaluer la perte de performances causée par cette réduction. Les cas d'essai sont sélectionnés dans le vaste ensemble d'expériences sur la combustion de  $C_4H_6$  présenté par Zhou *et al.* [75].

#### Vitesse de flamme laminaire

La vitesse de flamme laminaire d'un mélange  $C_4H_6$ /air est calculée à 1 atm et présentée en Figure I.4.4. Les résultats obtenus avec le modèle proposé (lignes pleines) et avec le mécanisme originel de Laskin *et al.* [7] (tirets) sont comparés pour trois températures initiales.



**FIGURE I.4.4** Vitesse de flamme laminaire en fonction de la richesse de  $C_4H_6$  dans l'air à 1 atm. Symboles : expérience [75]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Laskin *et al.* [7].

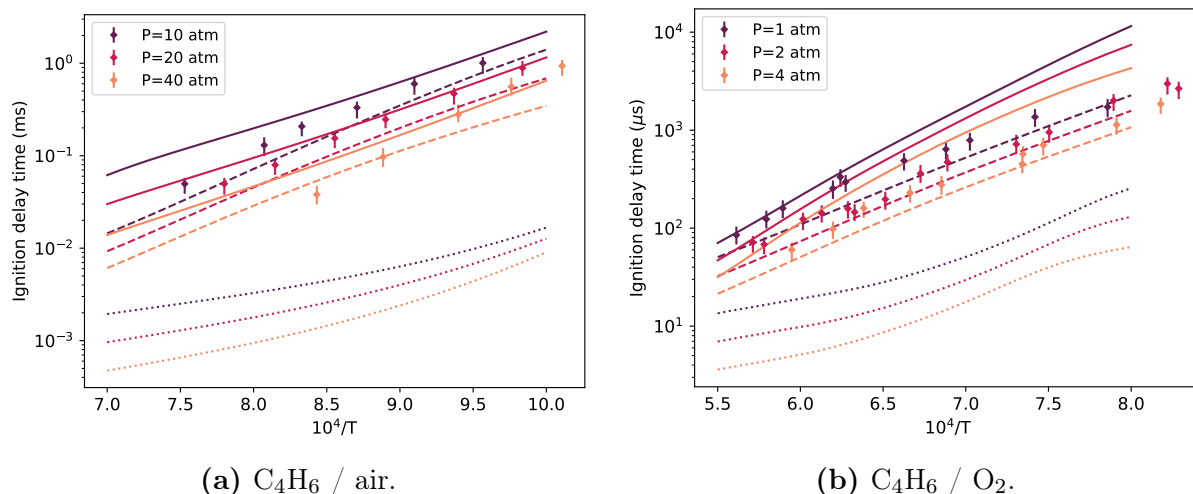
Comme attendu, le mécanisme de Laskin *et al.* [7] prédit assez bien la vitesse de flamme laminaire, même si elle est légèrement sous-estimée pour des mélanges riches et à des températures plus élevées. Le mécanisme proposé présente un comportement similaire pour les mélanges riches mais produit des vitesses plus faibles pour les conditions pauvres. Dans l'ensemble, les performances sont jugées satisfaisantes. Il est à noter que l'inclusion de sous-mécanismes détaillés d'oxydation pour  $CH_2$ ,  $CH_3$  et  $CH_4$  s'est avérée nécessaire afin d'obtenir des résultats acceptables.

#### Délai d'allumage

Le modèle est également testé sur des cas de délai d'allumage pour des mélanges  $C_4H_6/O_2$  et  $C_4H_6$ /air pour une richesse  $\phi = 2$ , Figure I.4.5. Ces cas de mélange riche sont



sélectionnés car la combustion PA/PBHT se produit principalement dans ces conditions. Les performances du modèle proposé (lignes pleines) sont comparées aux résultats obtenus en utilisant le modèle de Laskin *et al.* [7] (tirets), et de Gross & Beckstead [5] (lignes pointillées).



**FIGURE I.4.5** Délai d'allumage pour deux mélanges avec  $C_4H_6$  en conditions riches ( $\phi = 2$ ). Symboles : expérience [75]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Laskin *et al.* [7]. Lignes pointillées : modèle de Gross & Beckstead [5].

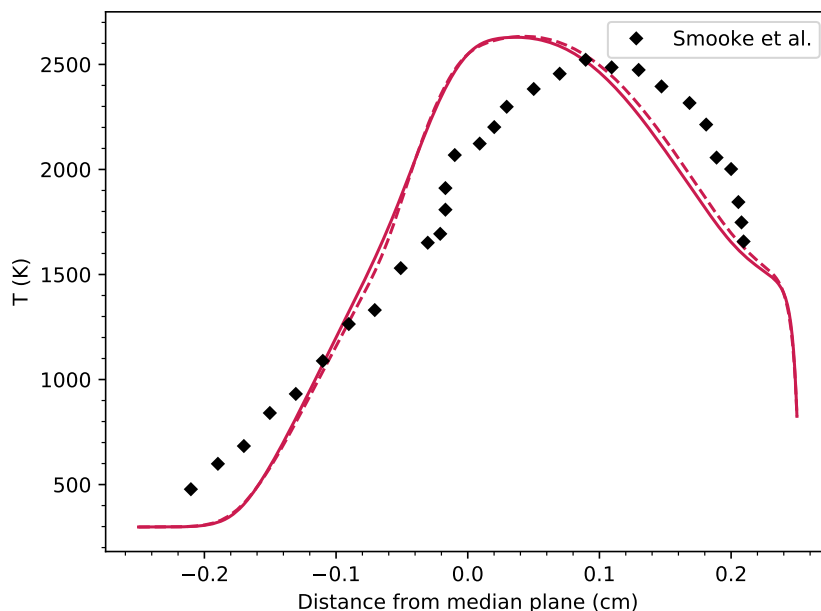
Pour le mélange  $C_4H_6$ /air à haute pression, le modèle proposé et le mécanisme de Laskin *et al.* [7] produisent des résultats similaires à faible température. En revanche, le présent modèle tend à surestimer le délai d'allumage à des températures élevées. Pour le mélange  $C_4H_6/O_2$  à basse pression, ces écarts de temps apparaissent dans la gamme des basses températures. Une première voie d'oxydation haute pression / haute température et une seconde voie d'oxydation basse pression / basse température pourraient avoir été perdues lors de la réduction du mécanisme de Laskin. En revanche, le modèle de Gross *et al.* [5] sous-estime significativement le délai de plusieurs ordres de grandeur pour les deux cas considérés. Cette déficience est attribuée à l'absence de réactions d'isomérisation pour  $C_4H_6$  et  $C_4H_5$ , qui sont alors consommées trop rapidement.

La performance globale du mécanisme sur ces cas de délai d'allumage est considérée comme satisfaisante, compte tenu de l'amélioration obtenue par rapport au modèle historique de Gross & Beckstead et de la taille relativement réduite du mécanisme.

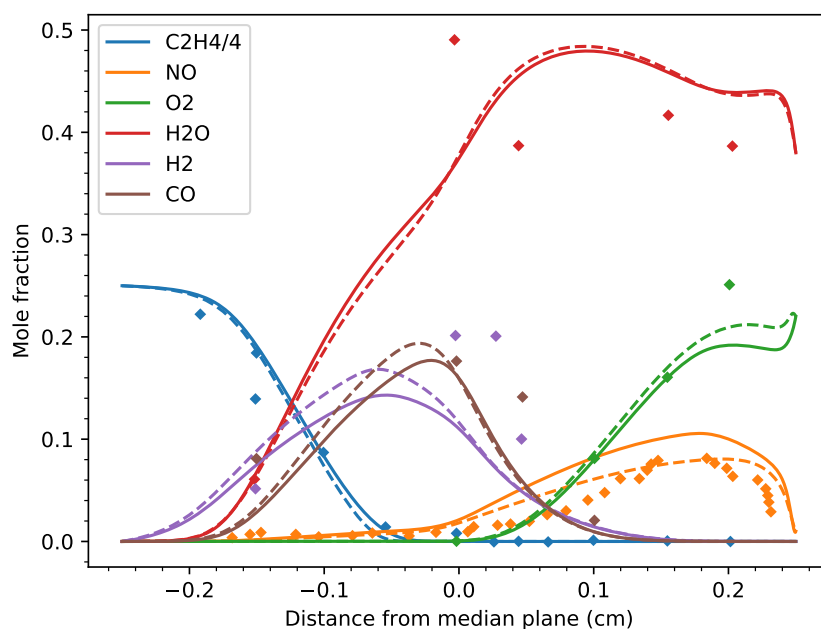
### I.4.2.3 Flamme de diffusion PA/ $C_2H_4$

Le mécanisme de cinétique chimique est finalement testé sur la flamme de diffusion à contre-courant PA/ $C_2H_4$  présentée par Smooke *et al.* [55]. Un jet d'éthylène  $C_2H_4$  est dirigé vers une pastille en combustion de perchlorate d'ammonium, formant une flamme quasi-plane qui peut être étudiée à l'aide de modèles 1D. L'éthylène est un des principaux intermédiaires lors de l'oxydation du butadiène  $C_4H_6$ , produit par la pyrolyse du liant PBHT dans les propergols composites. Cette expérience permet alors de reproduire une grande partie de la chimie rencontrée dans la combustion de PA/PBHT tout en configuration suffisamment simple, et d'obtenir les profils expérimentaux de température et

d'espèces dans la flamme. Smooke *et al.* [55] ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour cette flamme, qui sert de modèle de référence. Les profils obtenus pour la température et les espèces chimiques mesurées sont présentés en Figure I.4.6 et Figure I.4.7.



**FIGURE I.4.6** Profil de température dans une flamme de diffusion à contre-courant  $C_2H_4/PA$ . Pression 1 atm. Symboles : expérience [55]. Ligne pleine : modèle proposé. Tirets : modèle de Smooke *et al.* [55].



**FIGURE I.4.7** Profil des espèces majoritaires dans une flamme de diffusion à contre-courant  $C_2H_4/PA$ . Pression 1 atm. Symboles : expérience [55]. Ligne pleine : modèle proposé. Tirets : modèle de Smooke *et al.* [55].

Le combustible  $C_2H_4$  est injecté sur le côté gauche du domaine de simulation, tandis que la pastille de PA est située sur le côté droit. Les résultats obtenus avec les deux modèles cinétiques sont raisonnablement similaires.

Le profil de température croît progressivement au fur et à mesure que l'éthylène injecté est consommé par les molécules oxydantes générées dans la flamme PA, avant d'atteindre une valeur maximale. Après ce pic, la plus grande partie de l'éthylène est consommée et la température diminue jusqu'à la température de la flamme du PA pur. Une forte augmentation de la température est observée au-dessus de la surface du PA, causée par la réaction rapide de ses principaux produits de décomposition,  $NH_3$  et  $HClO_4$ . Par rapport aux données expérimentales, le profil de température est décalé vers la gauche et présente une pente plus raide du côté de l'éthylène.

En examinant les profils des espèces, la vitesse de consommation de  $C_2H_4$  apparaît être prédite de façon satisfaisante. L'oxydation de l'éthylène produit des molécules de CO et de  $H_2$  qui sont consommées dans l'environnement pauvre dans les produits de combustion du PA. Ces réactions et les processus qui se produisent dans la flamme PA pur génèrent une grande quantité de  $H_2O$  à la surface du PA. La combustion PA introduit également des quantités significatives de NO, qui participe à l'oxydation de  $CH_2$  et  $CH_3$  dans les deux mécanismes considérés.

Globalement, l'accord entre les données expérimentales et les résultats de la modélisation est satisfaisant, compte tenu de la complexité de la flamme étudiée et de la contrainte sur la taille du mécanisme cinétique. En effet, les modèles de combustion pour les hydrocarbures peuvent inclure des centaines d'espèces pour représenter finement la flamme : dans l'objectif de pouvoir simuler la combustion hétérogène de propergols composites, l'utilisation de tels mécanismes représenterait un coût de calcul inacceptable.

### I.4.3 Modèle de phase condensée

Comme pour le cas du PA pur, un modèle décrivant le comportement de la phase condensée d'un propergol homogénéisé PA/PBHT est mis au point, afin de permettre la réalisation de simulations en approche couplée flamme/solide. Les propriétés thermophysiques d'un tel propergol contenant une fraction massique donnée en PA sont obtenues à partir des données pour le PA pur, Table I.3.2, des données pour le PBHT pur, Table I.4.1, et des relations présentées en Section I.2.2 pour l'homogénéisation d'un propergol composite.

**TABLE I.4.1** Propriétés thermophysiques du PBHT  $(C_4H_6)_{20}(CH_4)_6(OH)_2$ .

Propriété	PBHT solide	PBHT liquide	Réf.
Masse volumique ( $kg/m^3$ )	880	880	[3]
Enthalpie à 298,15 K ( $J kg^{-1}$ )	-586865	-	[3]
Température de fusion (K)	523	-	[52]
Enthalpie de fusion ( $J kg^{-1}$ )	-	6904	[3]
Capacité thermique ( $J kg^{-1} K^{-1}$ )	$1046 + 3,55T$	$794 + 2,59T$	[76]
Conductivité thermique ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	$0,18 + 5,43 \cdot 10^{-5}T$	$0,18 + 5,43 \cdot 10^{-5}T$	[76]

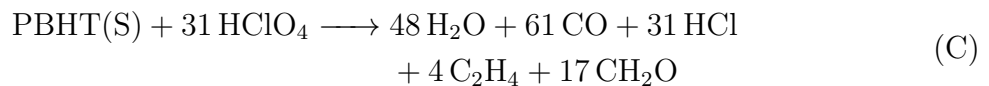
Les réactions surfaciques représentant la gazéification du propergol sont d'abord pré-

sentées, ainsi que les paramètres des lois de pyrolyse les contrôlant. Afin d'être capable de représenter la décomposition du propergol PA/PBHT sur une large gamme de chargement en PA, ces lois de pyrolyse reposent sur un paramètre  $\beta$  variable. L'évolution de ce paramètre avec la fraction massique en PA est ensuite présentée.

### I.4.3.1 Modèle de décomposition

Divers modèles de décomposition ont été proposés pour les propergols homogénéisés PA/PBHT, par exemple le modèle historique de Jeppson *et al.* [3], tous reposant sur des réactions globales. Il est à noter que comme discuté au Chapitre I.3, les processus physico-chimiques réels se produisant dans la phase condensée du PA sont encore mal connus. Ainsi, par extension, la description précise des mécanismes de décomposition des propergols PA/PBHT reste une question ouverte. Chaque mécanisme de cinétique chimique en phase gaz est alors associé à un modèle pour la phase condensée adapté, permettant simplement de représenter l'influence du processus de décomposition sur la régression.

Alors que certains chercheurs ont proposé différentes réactions de décomposition pour des fractions massiques spécifiques du PA dans le propergol (Smyth [52], Tanner [72]) dans ce travail, la composition des produits de décomposition évoluent de manière continue avec le taux de charge en PA. Ce choix permet de formuler un modèle adapté à la description de la combustion de propergols PA/PBHT homogénéisés avec n'importe quelle fraction massique en PA dans la gamme de 60 à 80 %. Le modèle de décomposition global en 3 étapes proposé est présenté ci-dessous :



Le chemin réactionnel (A) représente la rupture des molécules du polymère PBHT, libérant des monomères  $\text{C}_4\text{H}_6$ , des groupes hydroxyles terminaux et du méthane. La voie (B) représente la décomposition des particules de PA ( $\text{NH}_3\text{HClO}_4$ ) dans le liant. Ce processus endothermique résulte de la sublimation directe du PA par transfert de protons et désorption. Une partie du  $\text{HClO}_4$  produit par la voie (B) est supposée réagir avec le liant PBHT dans la phase condensée, correspondant au chemin réactionnel (C).

À noter qu'une tentative a été faite en combinant le modèle de décomposition du PA présenté au Chapitre I.3 avec des réactions spécifiques au PBHT seul, mais cette approche n'a pas donné de résultats satisfaisants. Il s'est avéré nécessaire d'introduire la réaction entre  $\text{HClO}_4$  et le PBHT directement dans la phase condensée.

L'objectif de ce modèle de décomposition est de représenter la gazéification de propergols PA/PBHT contenant différents taux de chargement en PA. Comme pour l'étude du PA pur, le flux massique total  $\dot{m}$  produit par la décomposition du propergol est lié à la température de surface  $T_s$  via une loi de pyrolyse globale avec paramètres  $A$  et  $T_a$  :

$$\dot{m} = A \exp\left(\frac{-T_a}{T_s}\right) \quad (\text{I.4.1})$$

Ce flux massique peut être divisé en deux parties, générées par la décomposition du PA ( $\dot{m}_{\text{PA}}$ ) et du liant PBHT ( $\dot{m}_{\text{PBHT}}$ ) :

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{PA}} + \dot{m}_{\text{PBHT}} \quad (\text{I.4.2})$$

En supposant que le propergol PA/PBHT contienne une fraction massique  $\gamma$  en PA, ces quantités sont exprimées selon :

$$\dot{m}_{\text{PA}} = \gamma \dot{m} \quad (\text{I.4.3})$$

$$\dot{m}_{\text{PBHT}} = (1 - \gamma) \dot{m} \quad (\text{I.4.4})$$

En introduisant  $Y_{\text{HClO}_4} = 0,855$  et  $Y_{\text{NH}_3} = 0,145$  les fractions massiques de  $\text{HClO}_4$  et de  $\text{NH}_3$  produits par la voie de décomposition du PA (B), les flux massiques de  $\text{HClO}_4$  et de  $\text{NH}_3$  générés par la sublimation du PA sont :

$$\dot{m}_{\text{HClO}_4}^{\text{B}} = Y_{\text{HClO}_4} \dot{m}_{\text{PA}} \quad (\text{I.4.5})$$

$$\dot{m}_{\text{NH}_3}^{\text{B}} = Y_{\text{NH}_3} \dot{m}_{\text{PA}} \quad (\text{I.4.6})$$

Il est supposé à présent qu'une fraction  $\beta$  de ce flux massique  $\text{HClO}_4$  réagit au sein de la phase condensée avec le liant PBHT, via le chemin réactionnel (C). Le flux massique de  $\text{HClO}_4$  consommé par cette voie est alors :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{HClO}_4}^{\text{C}} &= \beta \dot{m}_{\text{HClO}_4}^{\text{B}} \\ &= \beta Y_{\text{HClO}_4} \dot{m}_{\text{PA}} \\ &= \beta \gamma Y_{\text{HClO}_4} \dot{m} \end{aligned} \quad (\text{I.4.7})$$

En employant l'équation de réaction pour la voie (C), le flux massique de PBHT consommé par ce chemin de décomposition est obtenu :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{PBHT}}^{\text{C}} &= \frac{W_{\text{PBHT}}}{W_{\text{HClO}_4}} \frac{\nu_{\text{PBHT}}^{\text{C}}}{\nu_{\text{HClO}_4}^{\text{C}}} \dot{m}_{\text{HClO}_4}^{\text{C}} \\ &= \frac{W_{\text{PBHT}}}{W_{\text{HClO}_4}} \frac{\nu_{\text{PBHT}}^{\text{C}}}{\nu_{\text{HClO}_4}^{\text{C}}} \beta \gamma Y_{\text{HClO}_4} \dot{m} \end{aligned} \quad (\text{I.4.8})$$

avec  $\nu_{\text{PBHT}}^{\text{C}} = 1$  et  $\nu_{\text{HClO}_4}^{\text{C}} = 31$ , les coefficients stœchiométriques du PBHT et de  $\text{HClO}_4$  dans l'équation de réaction pour la voie (C),  $W_{\text{HClO}_4}$  et  $W_{\text{PBHT}}$ , leurs masses molaires.

Le flux massique généré par la décomposition du PBHT par la voie (A) est alors simplement :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{PBHT}}^{\text{A}} &= \dot{m}_{\text{PBHT}} - \dot{m}_{\text{PBHT}}^{\text{C}} \\ &= \left( 1 - \frac{W_{\text{PBHT}}}{W_{\text{HClO}_4}} \frac{\nu_{\text{PBHT}}^{\text{C}}}{\nu_{\text{HClO}_4}^{\text{C}}} \beta \gamma Y_{\text{HClO}_4} \right) \dot{m} \end{aligned} \quad (\text{I.4.9})$$

Tandis que le flux massique généré par la décomposition du propergol est entièrement contrôlée par la loi de pyrolyse globale (I.4.1), les taux massiques de décomposition des deux ingrédients varient en fonction de la fraction massique  $\gamma$  en PA dans le propergol, et du paramètre  $\beta$  contrôlant la fraction du  $\text{HClO}_4$  consommée par le chemin réactionnel (C).

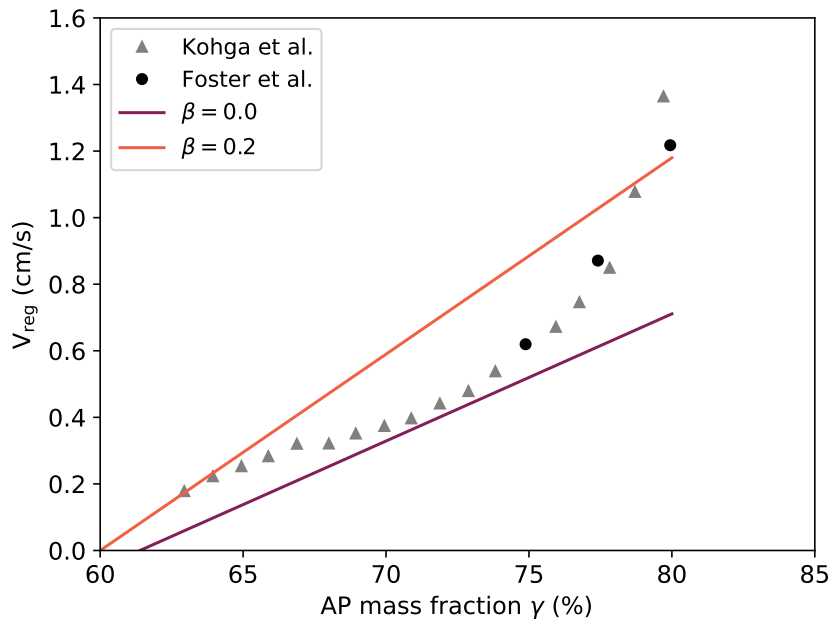
La température d'activation des réactions de décomposition est fixée à 16 500 K, conformément aux travaux de modélisation antérieurs de Smyth *et al.* [52] et aux résultats expérimentaux de Kohga *et al.* [77].

Le facteur pré-exponentiel  $A$  pour la loi de pyrolyse globale est choisi égal à  $1,3 \cdot 10^9 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ , afin d'obtenir une évolution de la température de surface avec la vitesse de régression en accord avec les données expérimentales disponibles.

### I.4.3.2 Paramètre $\beta$

Le dernier paramètre à régler dans le modèle est  $\beta$ , la fraction de  $\text{HClO}_4$  produit par la voie B qui est consommée par le chemin de décomposition (C). Ce paramètre est varié en fonction de la fraction massique du PA, afin de permettre la modélisation d'une large gamme de formulations pour les propergols PA/PBHT. Cette fonction  $\beta(\gamma)$  est déterminée sur la base de considérations physiques et par expérimentation numérique.

La loi d'évolution pour  $\beta(\gamma)$  est construite dans l'objectif de reproduire les vitesses de régression obtenues expérimentalement à 20,4 atm par Foster *et al.* [78] et Kohga *et al.* [77], pour des propergols PA/PBHT avec un chargement en PA allant de 63% à 80%. La méthodologie employée est ici décrite.



**FIGURE I.4.8** Evolution de la vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT en fonction de sa fraction massique en PA, pour deux valeurs du paramètre  $\beta$ , calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : expériences [77, 78]. Lignes : prédictions du modèle.

Des simulations en approche couplée flamme/solide sont réalisées pour des valeurs fixées  $\beta = 0$  et  $\beta = 0,2$ , à une pression ambiante de 20,4 atm et sur une large plage du taux de charge en PA. Les vitesses de régressions obtenues sont comparées avec les données expérimentales de Foster *et al.* [78] et Kohga *et al.* [77], Figure I.4.8.

Il est observé que pour une valeur de  $\beta$  fixée, la vitesse de régression obtenue par le calcul évolue linéairement en fonction de la fraction massique en PA,  $\gamma$ . Afin de rendre

compte de la pente non monotone observée pour les données expérimentales, il est donc bien nécessaire de faire varier ce paramètre avec la fraction du PA. Augmenter la valeur de  $\beta$  accélère le chemin de décomposition (C), qui est exothermique, résultant alors en une vitesse de régression plus élevée. Cet effet devient plus visible pour des fractions massiques en PA importantes, à mesure que plus de  $\text{HClO}_4$  est produit par la décomposition du PA, et donc disponible pour la réaction (C).

Les courbes  $V_{\text{reg}}(\gamma, \beta)$  obtenues peuvent être approchées par une fonction linéaire de la forme :

$$V_{\text{reg}}(\gamma, \beta) = a(\beta)\gamma + b(\beta) \quad (\text{I.4.10})$$

avec  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  respectivement la pente et la coordonnée à l'origine de la droite calculée pour une valeur de  $\beta$  fixée.

À partir des calculs effectués, les valeurs de  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  sont obtenues pour  $\beta = 0$  et  $\beta = 0,2$ . Des interpolations linéaires pour  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  sont ensuite construites à partir des ces résultats, Figure I.4.9. Ces grandeurs sont alors exprimées selon :

$$a(\beta) = \mathbf{a}_1\beta + \mathbf{a}_0 \quad (\text{I.4.11})$$

$$b(\beta) = \mathbf{b}_1\beta + \mathbf{b}_0 \quad (\text{I.4.12})$$

avec les coefficients  $\mathbf{a}_k$  et  $\mathbf{b}_k$  présentés en Table I.4.2.

**TABLE I.4.2** Coefficients pour l'interpolation de  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  dans (I.4.10).

Quantité	Valeur
$\mathbf{a}_0$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
$\mathbf{a}_1$	$3,82 \cdot 10^{-4}$
$\mathbf{b}_0$	$-5,98$
$\mathbf{b}_1$	$-2,34$

En injectant ces interpolations linéaires dans l'équation (I.4.10), une relation analytique pour  $V_{\text{reg}}(\gamma, \beta)$  est exprimée :

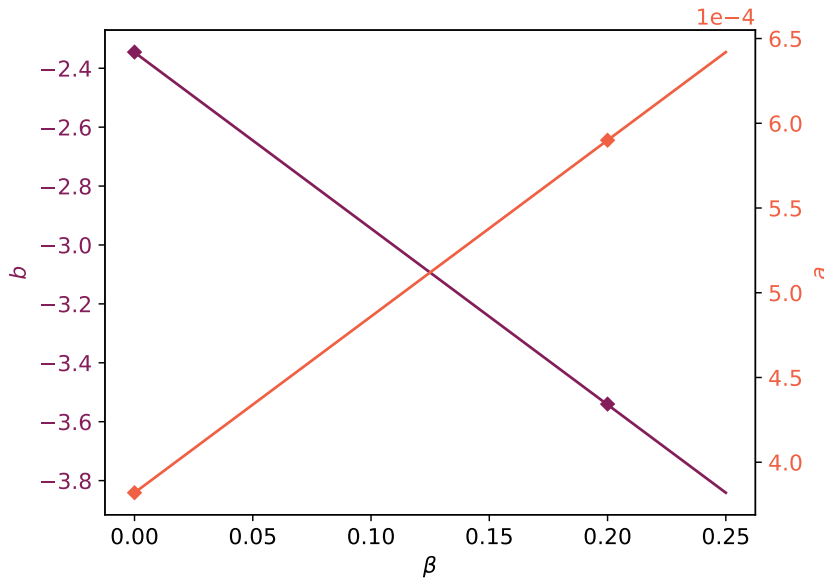
$$\begin{aligned} V_{\text{reg}}(\gamma, \beta) &= (\mathbf{a}_1\beta + \mathbf{a}_0)\gamma + (\mathbf{b}_1\beta + \mathbf{b}_0) \\ &= \mathbf{a}_1\beta\gamma + \mathbf{b}_1\beta + \mathbf{a}_0\gamma + \mathbf{b}_0 \end{aligned} \quad (\text{I.4.13})$$

Il est ensuite possible d'isoler  $\beta$  dans l'expression (I.4.13) :

$$\beta = \frac{V_{\text{reg}} - (\mathbf{a}_0\gamma + \mathbf{b}_0)}{\mathbf{a}_1\gamma + \mathbf{b}_1} \quad (\text{I.4.14})$$

Cette dernière relation fournit alors la valeur requise pour  $\beta$ , notée  $\beta_{\text{req}}(\gamma, V_{\text{reg}})$ , afin que le modèle couplé produise une vitesse de régression  $V_{\text{reg}}$  prescrite, pour une fraction en PA  $\gamma$  donnée. La précision de cette prédiction reste cependant soumise à l'hypothèse que l'interpolation linéaire de  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  représente correctement l'évolution de ces grandeurs.

Afin que le modèle reproduise les vitesses de régression expérimentales de Foster *et al.* [78] et Kogha *et al.* [77], la grandeur  $\beta_{\text{req}}$  est calculée via la relation (I.4.14) pour chacun de leurs points expérimentaux  $(\gamma, V_{\text{reg}})$ . Ces points sont présentés en Figure I.4.10.



**FIGURE I.4.9** Interpolation linéaire de  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$ , permettant de déterminer les  $\alpha_k$  et  $\mathfrak{b}_k$ . Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : points de calculs ( $\beta = 0$ ,  $\beta = 0,2$ ). Lignes : interpolation linéaire.

La courbe obtenue pour  $\beta_{\text{req}}$  est similaire à une parabole, avec le minimum situé vers une fraction massique en PA de 72,5%. La valeur de  $\beta_{\text{req}}$  augmente pour  $\gamma > 72,5\%$  à cause de la croissance rapide de la vitesse de régression dans cette zone, nécessitant une libération de chaleur plus importante en surface. Pour  $\gamma < 72,5\%$ , l'augmentation est causée par la diminution de la fraction massique en PA, réduisant la quantité totale de  $\text{HClO}_4$  disponible pour le chemin réactionnel (C). Afin de maintenir une exothermicité suffisante de la décomposition, une part de plus en plus importante est donc consommée par la réaction (C) à mesure que la fraction massique du PA diminue.

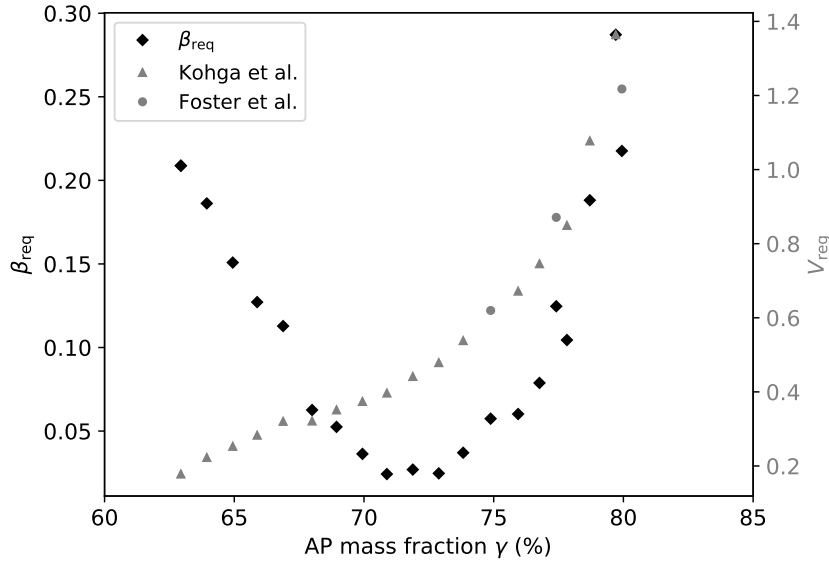
Une première option pour finalement déterminer une loi  $\beta(\gamma)$  serait d'approcher par une parabole cette courbe  $\beta_{\text{req}}(\gamma)$ , Figure I.4.10. Ce choix assurerait que le modèle prédise une évolution de la vitesse de régression avec le chargement en PA en excellent accord avec les données de Foster *et al.* [78] et Kogha *et al.* [77].

Cependant, dans ce travail, il est considéré qu'il n'est pas souhaitable de modéliser l'activation de la voie de décomposition (C) de façon non monotone. En effet, il n'apparaît pas être physiquement justifiable que ce chemin réactionnel soit très actif pour des fractions massiques du PA de l'ordre de 60%, puis décline jusqu'à un minimum à mesure que la fraction en PA augmente.

Il est plutôt supposé que la voie (C) n'est pas très active pour les propergols à faible teneur en PA, en raison de la faible quantité de  $\text{HClO}_4$  produite par la voie (B). Par conséquent, en dessous d'une fraction massique critique en PA  $\gamma^*$ , le paramètre  $\beta$  est fixé à une valeur minimale  $\beta_{\text{min}}$ . Pour des fractions en PA  $\gamma > \gamma^*$ , l'importance de cette voie est supposée augmenter, suivant une branche de parabole, comme observée en Figure I.4.10. Ces considérations sont résumées sous la forme d'une loi par morceaux pour  $\beta(\gamma)$  :

$$\beta(\gamma) = \begin{cases} \beta_{\text{min}} & \gamma \leq \gamma^* \\ c_0 + c_1\gamma + c_2\gamma^2 & \gamma \geq \gamma^* \end{cases} \quad (\text{I.4.15})$$





**FIGURE I.4.10** Vitesses de régression mesurées par Foster *et al.* [78] et Kohga *et al.* [77], et valeurs  $\beta_{\text{req}}(\gamma, V_{\text{reg}})$  associées, en fonction de la fraction en PA. Pression 20,4 atm.

avec  $c_0, c_1, c_2$  des paramètres fixés.

Une exigence physique raisonnable serait que  $\beta$  évolue de façon continue avec  $\gamma$ . En imposant cette continuité pour la loi par morceaux, l'expression pour  $\beta_{\text{min}}$  est obtenue :

$$\beta_{\text{min}} = c_0 + c_1\gamma^* + c_2(\gamma^*)^2 \quad (\text{I.4.16})$$

En outre, il est nécessaire de veiller à ce que la réaction entre  $\text{HClO}_4$  et le PBHT ne consomme pas plus de liant que disponible, *i.e.* :

$$\dot{m}_{\text{PBHT}}^C \leq \dot{m}_{\text{PBHT}} \quad (\text{I.4.17})$$

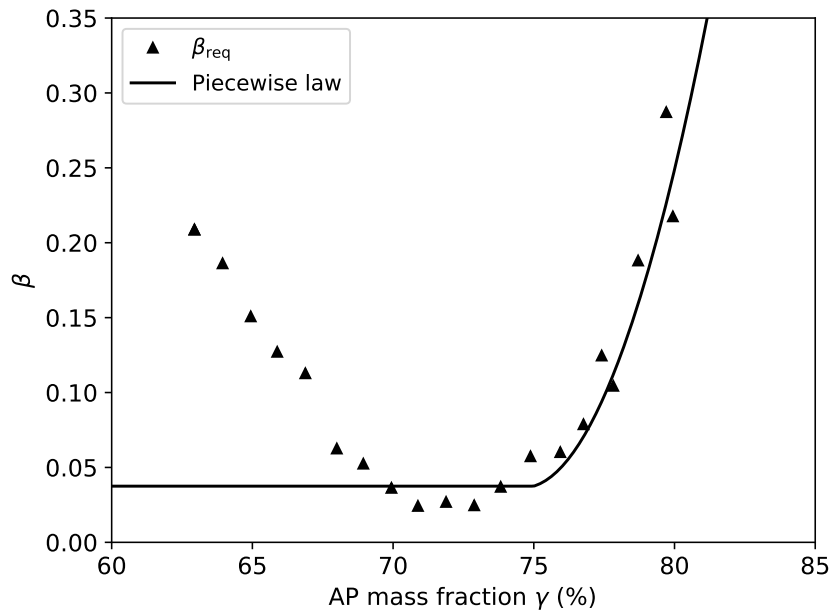
En utilisant les équations (I.4.3) et (I.4.8), cette relation fournit une condition sur la valeur maximale que  $\beta(\gamma)$  peut prendre, en fonction de la fraction massique du PA :

$$\beta(\gamma) \leq \beta_{\text{max}}(\gamma) = \frac{1}{Y_{\text{HClO}_4}} \frac{W_{\text{HClO}_4}}{W_{\text{PBHT}}} \frac{\nu_{\text{HClO}_4}^C}{\nu_{\text{PBHT}}^C} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) \quad (\text{I.4.18})$$

En tenant compte de cette contrainte, la loi finalement proposée pour  $\beta(\gamma)$  est :

$$\beta = \begin{cases} c_0 + c_1\gamma^* + c_2(\gamma^*)^2 & \gamma \leq \gamma^* \\ \min(c_0 + c_1\gamma + c_2\gamma^2, \beta_{\text{max}}(\gamma)) & \gamma \geq \gamma^* \end{cases} \quad (\text{I.4.19})$$

Il est décidé de fixer la fraction massique de transition  $\gamma^*$  à une valeur de 75%, la vitesse de régression expérimentale de Foster *et al.* [78] et Kohga *et al.* [77] ne semblant subir une rupture de pente significative que vers cette valeur de  $\gamma$ . Les paramètres  $c_0, c_1, c_2$  sont obtenus en effectuant une approximation polynomiale sur la branche  $\beta_{\text{req}}(\gamma > \gamma^*)$  à partir des points présentés en Figure I.4.10. Ces valeurs sont regroupées en Table I.4.3. La fonction par morceaux  $\beta(\gamma)$  obtenue est tracée avec les points  $\beta_{\text{req}}(\gamma)$  en Figure I.4.11.



**FIGURE I.4.11** Grandeurs  $\beta_{\text{req}}(\gamma, V_{\text{reg}})$  associées aux données expérimentales de Foster *et al.* [78] et Kogha *et al.* [77], et loi proposée pour  $\beta(\gamma)$ .

**TABLE I.4.3** Paramètres du modèle de décomposition PA/PBHT proposé.

Quantité	Valeur
$c_0$	40,6213
$c_1$	-108,7809
$c_2$	72,9193
$\gamma^*$	0,75
$Y_{\text{NH}_3}$	0,145
$Y_{\text{HClO}_4}$	0,855
$\nu_{\text{HClO}_4}$	31
$\nu_{\text{PBHT}}$	1
$T_a$ (K)	16 500
$A$ (kg/m <sup>2</sup> /s)	$1,3 \cdot 10^9$

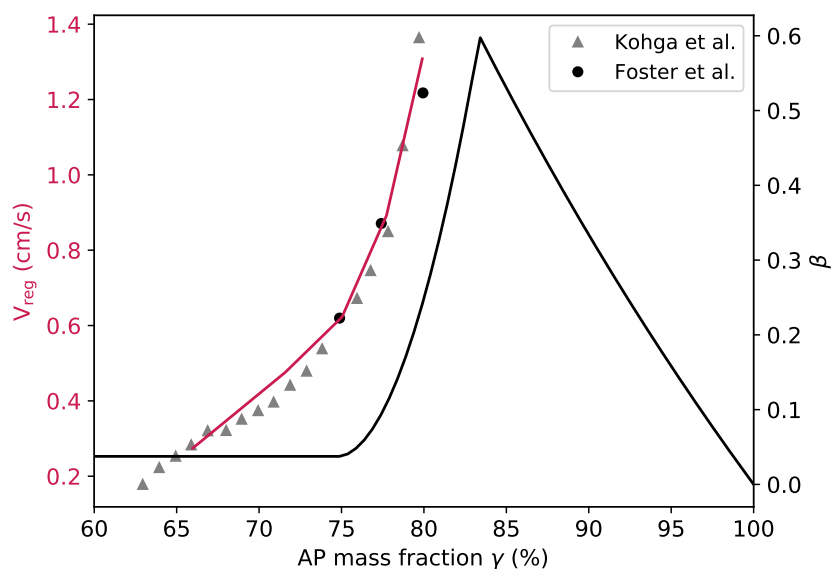
### I.4.3.3 Bilan

En résumé, le modèle de décomposition pour la phase condensée PA/PBHT est composé de trois réactions surfaciques, équations (A), (B), et (C). Le flux massique total produit par ces trois réactions est contrôlé par une loi de pyrolyse globale (I.4.1) de paramètres  $A$  et  $T_a$ . Les flux massiques des ingrédients, exprimés par les relations (I.4.2) à (I.4.9), dépendent de la fraction massique du PA  $\gamma$  ainsi que d'un paramètre  $\beta(\gamma)$ , défini via la fonction par morceaux (I.4.19). Les quantités utiles pour l'application du modèle de décomposition sont résumées en Table I.4.3.

## I.4.4 Validation

### I.4.4.1 Taux de charge en PA variable

La capacité du modèle de combustion à prédire le comportement d'un propergol homogénéisé PA/PBHT sur une large gamme de fraction massique en PA est testée. La vitesse de régression est calculée en approche couplée flamme/solide pour diverses valeurs de  $\gamma$  à 20,4 atm. Les résultats sont tracés en Figure I.4.12 en comparaison avec les données expérimentales de Foster *et al.* [78], Kohga *et al.* [77]. La loi  $\beta(\gamma)$ , équation (I.4.19), est aussi tracée dans ce même graphe.



**FIGURE I.4.12** Vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide, et loi  $\beta(\gamma)$  (I.4.19), en fonction de la fraction massique en PA. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Symboles : expériences [77, 78].

Un bon accord est observé entre la prédiction du modèle et les données expérimentales. En effet, la loi pour  $\beta(\gamma)$  a été définie afin de reproduire ce jeu de données.

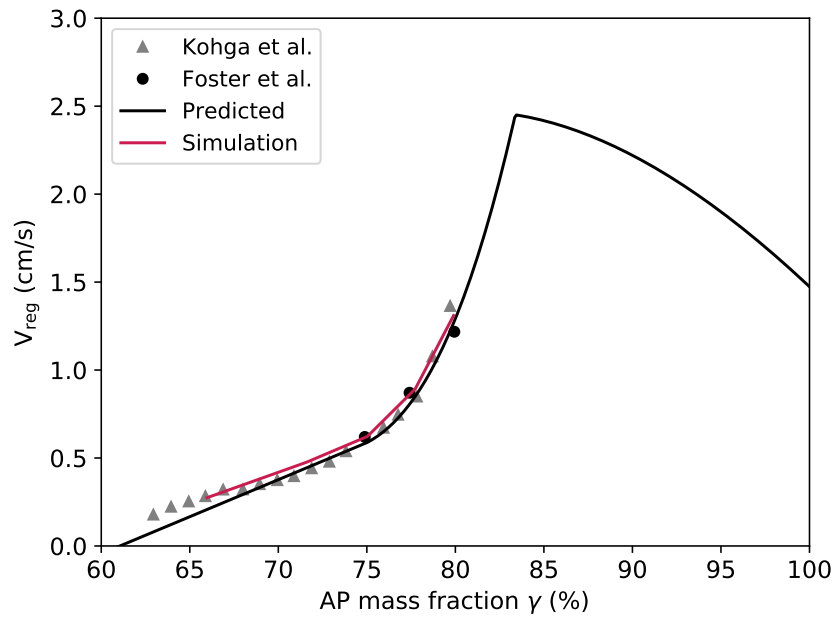
Il est à noter que  $\beta(\gamma)$  diminue pour  $\gamma > 83,4\%$ . En effet, d'après (I.4.18) et (I.4.19),  $\beta(\gamma)$  est bornée par la condition :

$$\beta \leq \beta_{\max}(\gamma) \propto 1/\gamma \quad (\text{I.4.20})$$

Cette borne est atteinte pour  $\gamma > 83,4\%$ , expliquant la décroissance de la courbe  $\beta(\gamma)$  dans cette région.

Il est par ailleurs intéressant d'évaluer la qualité de la méthode employée en Section I.4.3.2 afin de définir la loi  $\beta(\gamma)$ . La vitesse de régression obtenue par la simulation couplée flamme/solide est comparée avec la relation analytique (I.4.13) pour  $V_{reg}(\gamma, \beta)$  en Figure I.4.13. Cette dernière est calculée en employant la loi par morceaux pour  $\beta(\gamma)$ , équation (I.4.19).

Les résultats de calcul sont très proches de la prédiction. La relation (I.4.13) est capable de correctement modéliser l'effet des paramètres  $\beta$  sur la vitesse de régression, bien qu'elle



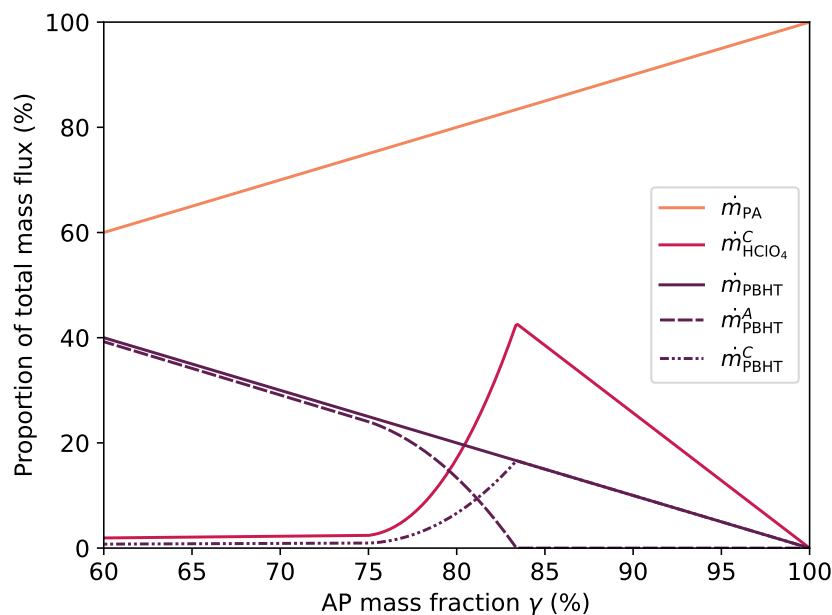
**FIGURE I.4.13** Vitesse de régression d'un propergol PA/PBHT calculée en approche couplée flamme/solide (courbe rouge) et évaluée via l'équation (I.4.13) (courbe noire) en fonction de la fraction massique en PA. Température initiale 298 K. Pression 20,4 atm. Loi pour  $\beta(\gamma)$  équation (I.4.19). Symboles : expériences [77, 78].

soit basée sur une simple approximation linéaire pour les grandeurs  $a(\beta)$  et  $b(\beta)$  (I.4.11). La méthodologie proposée apparaît donc être un moyen convenable de calibrer le modèle PA/PBHT à partir de points expérimentaux donnés, pour un faible coût de calcul.

Il est à noter que pour  $\gamma > 83.4\%$  la vitesse de régression prédite diminue. Afin de comprendre ce phénomène, l'évolution des flux massiques produits par chaque chemin de décomposition est tracée en fonction de la fraction massique du PA dans le propergol PA/PBHT. A cette fin, les flux sont calculés via les équations (I.4.1) à (I.4.9) en utilisant pour valeur de  $\beta(\gamma)$  la loi par morceaux (I.4.19). Les flux des différents composants sont normalisés par le flux total afin d'obtenir la contribution relative de chaque chemin de décomposition, Figure I.4.14.

Pour rappel,  $\dot{m}_{PA}$  est le flux massique causé par la décomposition du PA via le chemin de décomposition (B) et  $\dot{m}_{PBHT}$  est le flux massique total causé par la décomposition du PBHT. Ce dernier est composé de deux contributions :  $\dot{m}_{PBHT}^A$ , représentant le flux massique produit par la décomposition du PBHT via le chemin de décomposition (A), correspond à la rupture de la molécule de PBHT, et une contribution  $\dot{m}_{PBHT}^C$  représentant le flux massique de PBHT consommé par la réaction en phase condensée (C) avec  $HClO_4$ . Le flux massique de  $HClO_4$  consommé par cette réaction (C) est noté  $\dot{m}_{HClO_4}^C$ .

- Pour les faibles chargement en PA,  $\gamma < \gamma^* = 75\%$ , la décomposition se fait principalement via la sublimation du PA et par la rupture de la molécule de PBHT, la contribution du chemin (C) est très limitée. La vitesse de régression augmente avec  $\gamma$  grâce à l'augmentation des flux de  $NH_3$  et  $HClO_4$ , produits par la décomposition du PA, qui réagissent fortement en proche surface.
- Pour des taux de charge plus importants  $75\% < \gamma < 83,4\%$ , la réaction en phase



**FIGURE I.4.14** Contribution des différents chemins de décomposition à la gazéification du propergol PA/PBHT homogénéisé, en fonction de la fraction massique en PA. Calcul analytique via (I.4.1) à (I.4.9). Loi pour  $\beta(\gamma)$  équation (I.4.19).

condensée entre le PBHT et  $HClO_4$  s'active, réduisant l'émission de  $HClO_4$  en phase gaz. Ce chemin (C) produit une importante quantité de chaleur en augmentant rapidement la vitesse de régression.

- Pour des taux de charge  $\gamma > 83,4\%$ , le PBHT devient un réactif limitant pour la réaction (C) : à mesure que  $\gamma$  augmente, de moins en moins d'énergie est produite via le chemin de décomposition (C), et la vitesse de régression chute. Le chemin (A) de rupture de la molécule PBHT est totalement inactif.

Il est à noter que pour  $\gamma = 100\%$ , correspondant au PA pur, le modèle de décomposition devient simplement  $PA(S) \longrightarrow NH_3 + HClO_4$ , ce qui représente l'un des deux chemins du modèle de décomposition du PA présenté au Chapitre I.3.

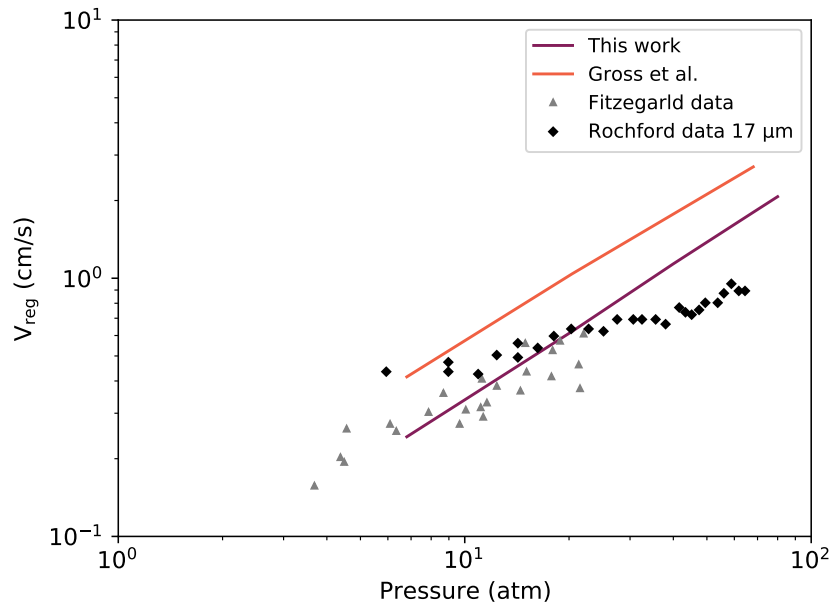
#### I.4.4.2 Chargement en PA fixe

Des simulations en approche couplée flamme/solide sont à présent réalisées pour des propergols PA/PBHT homogénéisés contenant une fraction massique fixe en PA. Les grandeurs macroscopiques caractérisant leur combustion sont obtenues à différentes pressions, et comparées avec des données expérimentales disponibles.

##### PA 75%

Des simulations sont réalisées à différentes pressions pour un propergol PA/PBHT homogénéisé contenant une fraction massique en PA de 75%. L'évolution obtenue de la vitesse de régression en fonction de la pression est présentée en Figure I.4.15.

Un bon accord est constaté entre les données expérimentales et les prédictions du modèle pour des pressions jusque 20 atm. Pour des pressions plus élevées, le modèle tend



**FIGURE I.4.15** Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience de Fitzgerald *et al.* [79] et expérience de Rochford *et al.* rapportée par Rasmussen *et al.* [80]. Lignes : modèle proposé et modèle de Gross & Beckstead [5].

à surestimer la vitesse de régression par rapport à l'expérience. Les résultats apparaissent cependant être plus satisfaisants que ceux obtenus avec le modèle de référence de Gross & Beckstead [5], qui produit des valeurs trop élevées sur toute la gamme de pression. Il est à noter que la pente des données de Rochford *et al.* [80] semble être différente de celle obtenue par Fitzgerald *et al.* [79], particulièrement à haute pression. Il peut être supposé que la vitesse de régression expérimentale de Fitzgerald *et al.* [79] soit limitée à ces pressions par des effets hétérogènes induits par une granulométrie PA plus grossière.

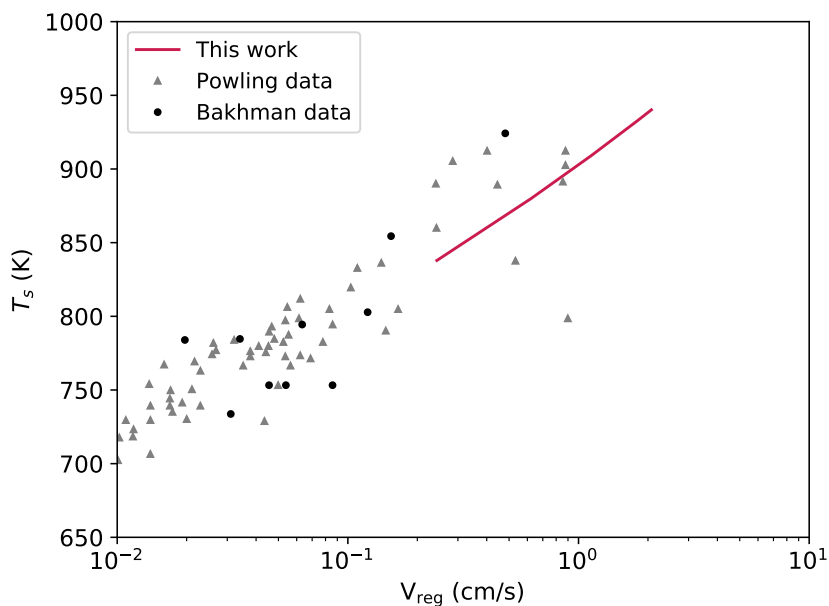
L'évolution de la température de surface en fonction de la vitesse de régression calculée avec le modèle couplé est présentée en Figure I.4.16, avec les données expérimentales de Powling *et al.* [47] et de Bakhman *et al.* [46].

Les prédictions du modèle apparaissent concorder avec les expériences. Cela n'est pas surprenant, dans la mesure où la relation entre la température de surface et la vitesse de régression est entièrement spécifiée via la loi de pyrolyse globale (I.4.1), et dont le coefficient pré-exponentiel a été choisi afin de reproduire correctement la tendance expérimentale.

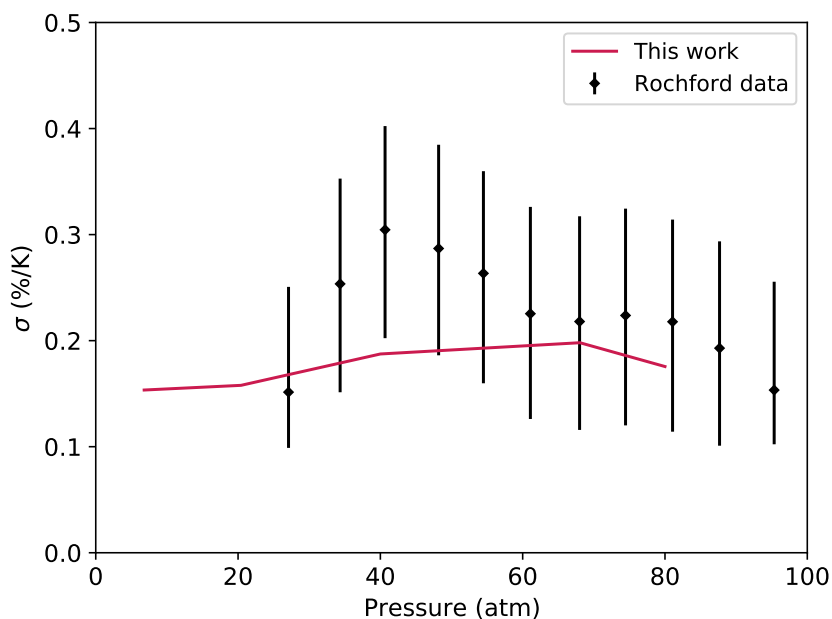
On définit à présent le coefficient de sensibilité à la température initiale  $\sigma$  (1/K) :

$$\begin{aligned} \sigma &= \left( \frac{\partial \ln(V_{\text{reg}})}{\partial T_0} \right)_P \\ &= \frac{k}{(\overline{T}_s - T_0)} \end{aligned} \quad (\text{I.4.21})$$

avec  $k$  le coefficient de sensibilité à la température initiale défini par la théorie ZN. L'évolution de ce coefficient en fonction de la pression, calculée en approche couplée flamme/solide, est présentée en Figure I.4.17 en comparaison avec les données expérimentales.



**FIGURE I.4.16** Évolution de la température de surface avec la vitesse de régression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [46, 47].

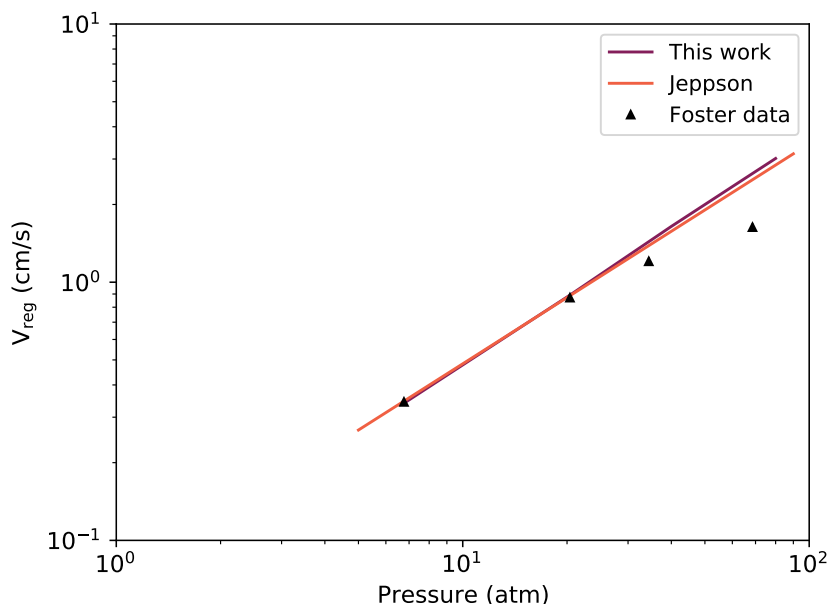


**FIGURE I.4.17** Évolution de la sensibilité à la température initiale avec pression d'un propergol PA(75%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [80].

tales de Rochford *et al.* [80]. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données de Rochford *et al.* [80], en tenant compte de l'importante incertitude de mesure.

**PA 77,5%**

Des simulations sont effectuées pour un propergol contenant une fraction massique en PA de 77,5%. L'évolution de la vitesse de régression en fonction de la pression pour cette composition est tracée en Figure I.4.18. La tendance obtenue avec le modèle de Jeppson *et al.* [3] ainsi que les données expérimentales de Foster *et al.* [78] y sont également affichées.



**FIGURE I.4.18** Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(77,5%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [78]. Lignes : modèle proposé et modèle de Jeppson *et al.* [3].

Un bon accord est encore une fois observé entre les résultats obtenus par les simulations et les points expérimentaux. Le modèle historique de Jeppson [3] fournit des résultats satisfaisants, quasiment identiques à ceux obtenus avec le modèle proposé. En effet, la vitesse de régression calculée dépend du flux de chaleur transmis par la flamme à la phase solide, ainsi que de l'énergie libérée par la décomposition du propergol. De nombreux paramètres sont alors disponibles afin d'ajuster le comportement macroscopique d'un modèle de combustion. Par conséquent, différentes associations de cinétiques en phase gaz et de modèles de décomposition en phase condensée peuvent fournir des résultats similaires.

**PA 80%**

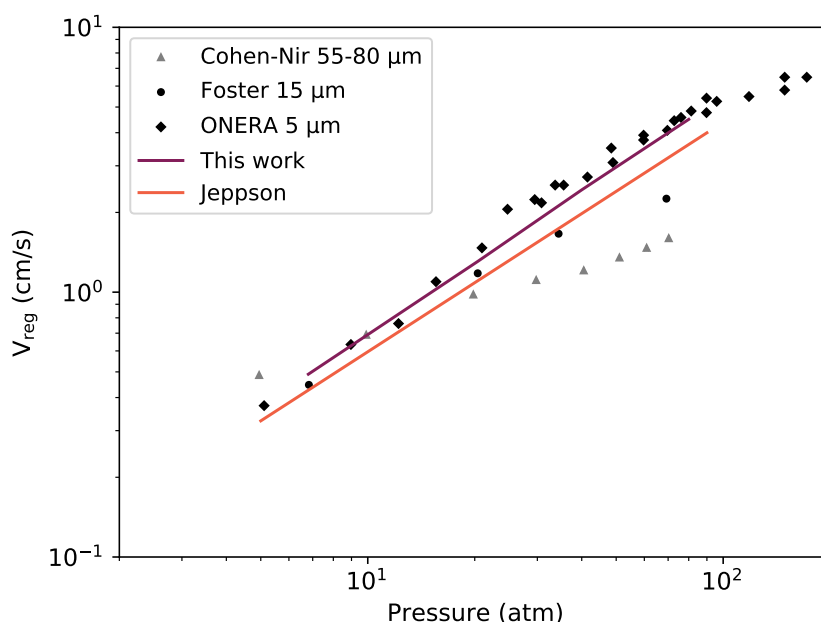
Des simulations sont finalement réalisées pour un propergol contenant une fraction massique en PA de 80 %. Il est à noter qu'il est en pratique difficile de réaliser des propergols avec des taux de charge plus importants, tout en utilisant uniquement des particules de PA très fines. Il est en effet nécessaire d'utiliser une partie de PA grossier afin d'assurer d'atteindre une densité de charge supérieure. Cependant, l'ajout de particules de grande taille rend alors caduque l'hypothèse d'homogénéité du propergol, particulièrement



à hautes pressions. L'emploi d'une méthode 1D pour la modélisation de ces compositions n'est alors plus recommandée.

L'évolution de la vitesse de régression en fonction de la pression pour un propergol avec une fraction massique en PA de 80 % est tracée en Figure I.4.19, comme calculé avec le modèle de combustion couplé. Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales.

Il est intéressant de remarquer l'effet de la taille des particules de PA sur la vitesse de régression expérimentale. À une pression donnée, elle augmente avec la diminution de la taille des particules, et cet effet devient plus important lorsque la pression augmente. Dans les simulations 1D couplées, les particules de PA sont considérées comme infiniment petites et parfaitement mélangées avec le liant, ce qui produit une flamme de pré-mélange. Par conséquent, la vitesse de régression prédite suit les points expérimentaux correspondant à la plus fine granulométrie.

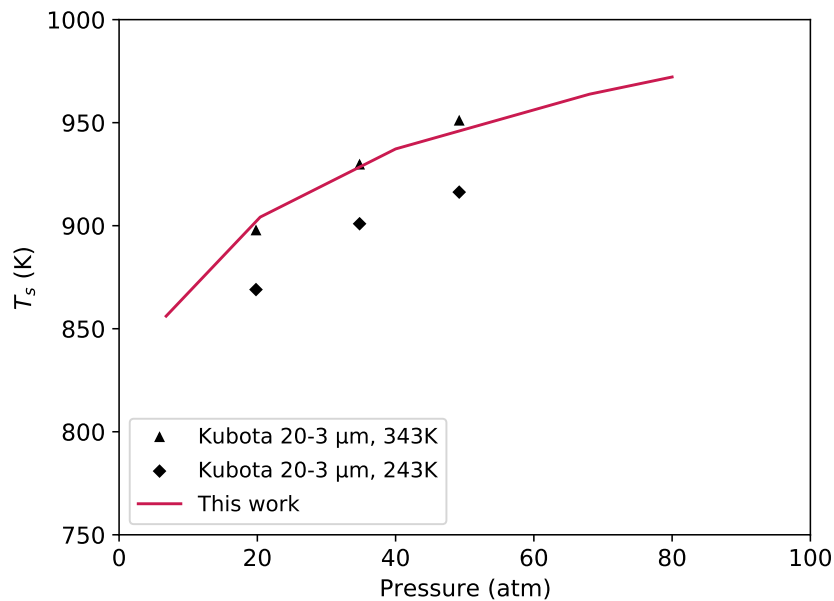


**FIGURE I.4.19** Évolution de la vitesse de régression avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [78, 81, 82]. Lignes : modèle proposé et modèle de Jeppson *et al.* [3].

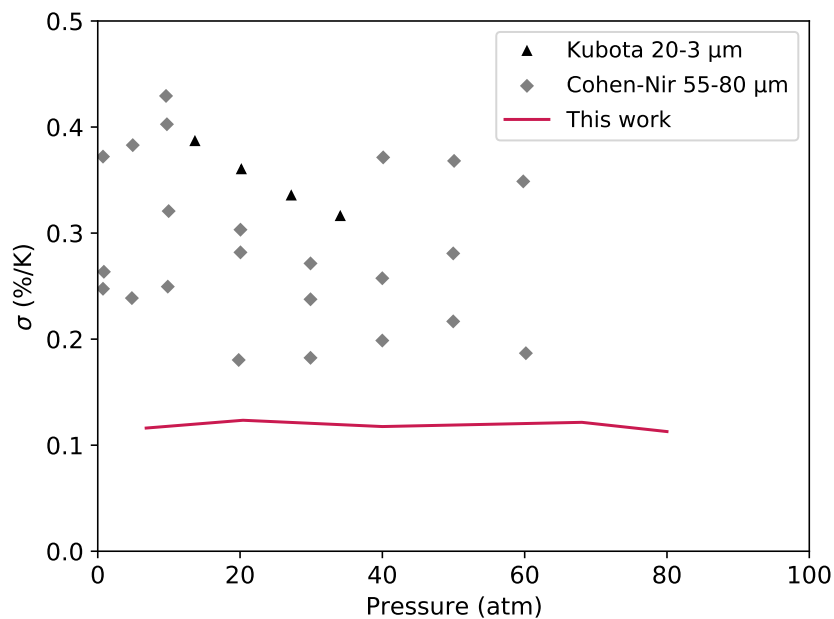
L'évolution de la température de surface en fonction de la pression est tracée en Figure I.4.20 pour une température initiale de 298 K pour la phase condensée. Les points expérimentaux de Kubota *et al.* [83], réalisés pour des températures initiales de 243 K et 343 K, y sont également affichés.

Il est observé que le modèle produit une courbe dont la pente évolue de façon similaire par rapport aux données expérimentales. Les valeurs de température de surface obtenues sont proches des mesures de Kubota *et al.* [83], mais pour une température initiale de 343 K, contrairement à la température de 298 K spécifiée pour le calcul. Le résultat est cependant considéré satisfaisant.

Finalement, la sensibilité à la température initiale calculée pour le propergol est présentée en Figure I.4.21, avec les données expérimentales de Kubota *et al.* [83] et de Cohen-



**FIGURE I.4.20** Évolution de la température de surface avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expérience [83].



**FIGURE I.4.21** Évolution de la sensibilité à la température initiale avec la pression d'un propergol PA(80%)/PBHT, calculée en approche couplée flamme/solide. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [81, 83].

Nir [81]. La sensibilité obtenue est inférieure aux mesures, malgré la forte dispersion des points expérimentaux. Au vu du nombre important de tests effectués sur une large plage de taux de charge en PA, ce dernier cas test n'apparaît pas remettre significativement en question la capacité du modèle à représenter la combustion d'un propergol PA/PBHT

homogénéisé.

### Conclusion

Un modèle de combustion pour les propergols PA/PBHT homogénéisés a été assemblé et validé, sur la base du modèle PA présenté au chapitre précédent. Ce modèle est composé d'un mécanisme de cinétique chimique en phase gaz et d'un modèle de décomposition en phase condensée. Le mécanisme cinétique a été testé sur des expérimentations portant sur des systèmes réactifs simples d'intérêt. Le modèle de décomposition a été formulé afin de pouvoir représenter de façon continue la gazéification du propergol pour une fraction massique du PA donnée, et son processus de calibration a été détaillé. Des simulations en approche couplée flamme/solide ont été réalisées afin de valider le modèle complet. Il est capable de reproduire l'évolution de caractéristiques macroscopique de la combustion de propergols PA/PBHT sur une large gamme de pression et de taux de charge en PA. Dans le prochain chapitre, ce modèle sera à nouveau étendu afin de permettre la simulation de la combustion du RDX pur.

---

---

# CHAPITRE I.5

---

## MODÈLE DE COMBUSTION PA/PBHT/RDX

### Résumé

Afin de pouvoir étudier la combustion de propergols nouvelle génération, pouvant inclure dans leur composition des nitramines, le modèle de combustion PA/PBHT présenté au Chapitre I.4 est finalement étendu afin de représenter la combustion du RDX pur. Un modèle d'évaporation et de décomposition approprié est couplé avec le mécanisme cinétique. La capacité du modèle à représenter la combustion du RDX pur est validé sur des cas conventionnels pour ce matériaux énergétique : combustion auto-entretenu et combustion assistée par laser.

### Contenu

---

<b>I.5.1 Introduction</b>	<b>106</b>
<b>I.5.2 Cinétique chimique en phase gaz</b>	<b>106</b>
<b>I.5.3 Modèle de phase condensée</b>	<b>108</b>
I.5.3.1 Modèle d'évaporation	108
I.5.3.2 Décomposition dans la mousse	110
<b>I.5.4 Validation du modèle de combustion</b>	<b>111</b>
I.5.4.1 Combustion auto-entretenu	111
I.5.4.2 Combustion assistée par laser	115

---

## I.5.1 Introduction

Le RDX ( $C_3H_6N_6O_6$ ), aussi appelé hexogène, est considéré comme un potentiel ingrédient d'intérêt pour les propergols composites nouvelle génération. En particulier, le remplacement partiel du PA contenu dans les propergols composites par du RDX permet de limiter la production de HCl dans les produits de combustion. Cette espèce fournit des sites de nucléation pour la condensation des gouttelettes d'humidité, produisant ainsi une traînée visible à l'échappement du moteur. Pour des applications militaires, l'utilisation de RDX est donc intéressante dans l'optique de réduire la signature du propulseur.

De nombreux travaux expérimentaux ont permis de caractériser la combustion du RDX. On notera notamment les travaux de Zenin *et al.* [84–86] et d'Atwood *et al.* [45, 87, 88] qui mesurèrent diverses caractéristiques macroscopiques de la combustion auto-entretenu du RDX (vitesse de régression, température de surface, sensibilité à la température initiale). Les travaux des scientifiques russes permirent l'obtention des profils des espèces dans la flamme à 0,5 et 1 atm, voir Korobeinichev *et al.* [89] et Volkov *et al.* [90]. Une attention particulière a par ailleurs été portée à la description de la combustion du RDX avec assistance laser. En effet, il est connu que la combustion du RDX forme une "zone sombre" au dessus de sa surface, caractérisée par un plateau de température. Pour ce régime spécifique, on notera les travaux de Hanson-Parr & Parr [91, 92] qui mesurèrent le profil de température dans la flamme ainsi que les profils de diverses espèces et radicaux.

Sur la base de ces travaux expérimentaux, différents modèles de combustion ont été proposés. Le premier modèle historique est attribué à Ben-Reuven *et al.* [93] qui développèrent un modèle couplé flamme/solide incluant une cinétique globale pour les processus en phase gaz. Ermolin *et al.* [94] proposèrent par la suite un mécanisme cinétique détaillé, sans inclure de couplage avec la phase condensée, reproduisant les profils dans la flamme à 0,5 atm. obtenus par les scientifiques Russes. Melius *et al.* [95] mirent au point le premier modèle couplé flamme/solide avec cinétique détaillée, en modélisant le processus de gazéification de la phase condensée via une loi d'évaporation/condensation. Yetter *et al.* [96] affinèrent ce dernier mécanisme, qui servit alors de base commune à la majorité des modèles développés depuis. Ainsi, les travaux se concentrèrent sur la modélisation de la gazéification du RDX en phase condensée, avec le modèle de Liau *et al.* [36] qui introduisit des réactions de décomposition en plus d'une loi d'évaporation. Lui succédèrent les modèles de Prasad *et al.* [9] et de Davidson & Beckstead [37] qui, toujours en employant la cinétique de Yetter *et al.* [96], reproduisirent les expérimentations portant sur la combustion assistée par laser.

Les données expérimentales présentées permettront de valider le comportement du modèle proposé. Les résultats obtenus seront comparés aux modèles historiques.

## I.5.2 Cinétique chimique en phase gaz

Le mécanisme PA/PBHT présenté au Chapitre I.4 est étendu afin de représenter la flamme RDX. Un sous-mécanisme spécifique pour la combustion du RDX est inclus dans ce modèle, à partir du modèle historique de Prasad *et al.* [9]. Comme précisé en introduction, cette cinétique résulte d'une évolution du mécanisme de Yetter *et al.* [96]. Le mécanisme cinétique AP/HTPB/RDX complet contient 77 espèces et 485 réactions. Il est disponible

en Annexe C.

La cinétique chimique spécifique au RDX est décrite par la suite. La structure de sa molécule est présentée en Figure I.5.1a.

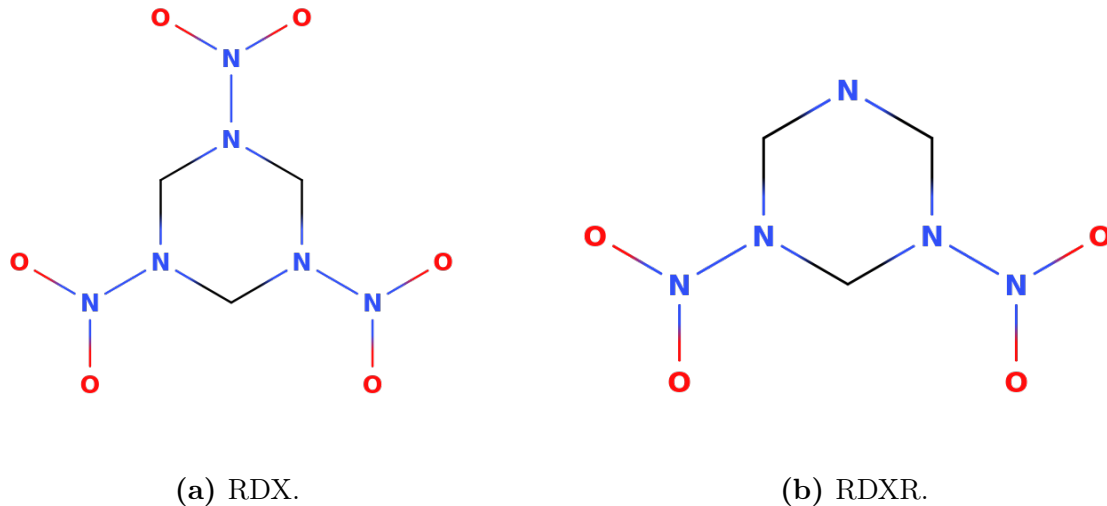


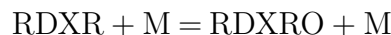
FIGURE I.5.1 Structures des molécules RDX et RDXR.

Deux voies réactionnelles contrôlent la décomposition initiale de la molécule de RDX.

- Une première voie consiste en la fission d'une liaison N–N, libérant un groupe  $\text{NO}_2$  :



avec RDXR le radical obtenu après libération d'un groupe  $\text{NO}_2$ . Sa structure est présentée en Figure I.5.1b. Une étape d'isomérisation pour RDXR est ensuite modélisée, formant l'espèce RDXRO après l'ouverture du cycle :



Cette dernière est finalement fragmentée, en formant du méthylène-nitramine  $\text{H}_2\text{CNNO}_2$  et le radical  $\text{H}_2\text{CN}$  :



$\text{H}_2\text{CN}$  se transforme par des réactions subséquentes en HCN.

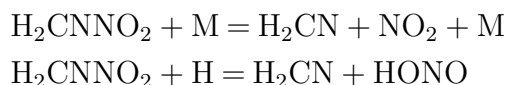
- Une seconde voie de décomposition primaire considérée est la fragmentation directe du cycle, formant le méthylène-nitramine  $\text{H}_2\text{CNNO}_2$  ainsi que  $\text{H}_2\text{COHNNO}_2$  :



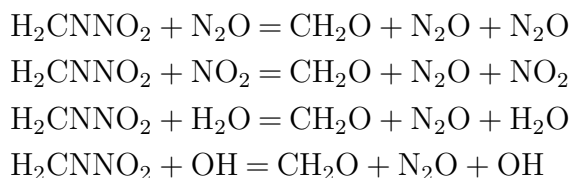
$\text{H}_2\text{COHNNO}_2$  se décompose directement ensuite via :



À la suite de ces deux voies de décomposition initiales, le méthylène-nitramine  $\text{H}_2\text{CNNO}_2$  est le principal produit formé. Il peut subir une décomposition thermique ou une réaction d'élimination HONO, formant des radicaux  $\text{H}_2\text{CN}$  supplémentaires :



Le méthylène-nitramine peut aussi être décomposé via des réactions de dissociation avec différentes espèces catalytiques, formant  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  :



### I.5.3 Modèle de phase condensée

Les propriétés thermophysiques du RDX sont modélisées comme dépendantes de la température et de son l'état physique. Ces propriétés sont présentées en Table I.5.1. Les propriétés pour la phase liquide sont majoritairement obtenues à partir de l'étude Washburn *et al.* [97], provenant de la bibliothèque de propriétés DIPPR (Design Institute for Physical Property Data).

TABLE I.5.1 Propriétés thermophysiques du RDX ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ).

Propriété	RDX solide	RDX liquide	Réf.
Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1820	$1270 + 0,596T - 1,37 \cdot 10^{-3}T^2$	[97, 98]
Enthalpie à 298,15 K ( $\text{J kg}^{-1}$ )	279349	-	[97]
Température de fusion (K)	478,5	-	[97]
Enthalpie de transition ( $\text{J kg}^{-1}$ )	-	148057	[97]
Capacité thermique ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$19,8 + 3,52T$	$891,2 + 1,85T$	[76, 97]
Conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	0,234	0,2446	[76, 97]

#### I.5.3.1 Modèle d'évaporation

Contrairement au PA pur et au propergol homogénéisé PA/PBHT, étudiés dans les chapitres précédents, dont la décomposition est modélisée par des réactions surfaciques, le RDX se gazéifie principalement par un phénomène d'évaporation/condensation en surface de sa phase liquide. Comme présenté en Section I.2.3.3, il est rappelé que le flux de masse net entre les phases liquide et gazeuse du RDX s'exprime selon :

$$\dot{m}_{\text{RDX}}^{\text{v,net}} = s \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T}{8\pi W_{\text{RDX}}}} \frac{PW_{\text{RDX}}}{\mathfrak{R}T} \left( \frac{P_{\text{RDX}}^{\text{sat}}}{P} - X_{\text{RDX}} \right) \quad (\text{I.5.1})$$

avec  $P_{\text{RDX}}^{\text{sat}}$  la pression de vapeur saturante du RDX. Diverses lois empiriques existent pour cette grandeur, de forme :

$$P_{\text{RDX}}^{\text{sat}} = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \quad (\text{I.5.2})$$

Quelques lois classiquement rencontrées dans la littérature ainsi que leur plage de température de validité sont présentées en Table I.5.2.

**TABLE I.5.2** Lois de pression de vapeur saturante pour RDX.

Loi	A (Pa)	B (K)	Plage de température (K)
Edwards [99]	$9,883 \cdot 10^{13}$	13470	381-412
Rosen [100]	$2,018 \cdot 10^{16}$	15654	328 -371
Rogers [101]	$4,827 \cdot 10^{12}$	10168	505 - 520
Cundall [102]	$1,738 \cdot 10^{17}$	16143	343 - 447
Liau [36], in [37]	$3,16 \cdot 10^{11}$	12178	N/A

Cette loi de pression de vapeur saturante a un effet de premier ordre sur le comportement du modèle couplé, plus particulièrement sur l'évolution de la température de surface du RDX avec la pression ambiante. Cependant, ces lois produisent des résultats peu satisfaisants par rapport aux récentes données expérimentales de Zenin *et al.* [85, 86]. On se propose donc de définir une nouvelle loi en repartant de la relation entre la pression de vapeur saturante et l'énergie libre :

$$P_{\text{RDX}}^{\text{sat}} = P_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{\mathfrak{R}} - \frac{\Delta H}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{I.5.3})$$

avec  $P_0$  la pression à l'état standard et :

$$\Delta H = H_g(T) - H_l(T) \quad (\text{I.5.4})$$

$$\Delta S = S_g(T, P_0) - S_l(T) \quad (\text{I.5.5})$$

les variations d'enthalpie et d'entropie molaires entre la phase gaz et la phase liquide.

L'enthalpie et l'entropie de la phase gaz peuvent être obtenues via des bases de données thermodynamiques, tandis que les valeurs pour la phase liquide sont calculées à partir des propriétés thermophysiques du RDX, Table I.5.1 :

$$H_l(T) = W_{\text{RDX}} \left( h_{f,s}^0 + \int_{T_0}^{T_{fus}} c_{p,s} d\theta + \Delta h_{fus} + \int_{T_{fus}}^T c_{p,l} d\theta \right) \quad (\text{I.5.6})$$

$$S_l(T) = S_l(T_{fus}) + W_{\text{RDX}} \int_{T_{fus}}^T \frac{c_{p,l}}{\theta} d\theta \quad (\text{I.5.7})$$

avec  $W_{\text{RDX}}$  la masse molaire du RDX,  $h_{f,s}^0$  l'enthalpie massique de formation du solide à l'état standard,  $c_{p,s}$  et  $c_{p,l}$  les capacités thermiques massiques des phases solide et liquide, et  $\Delta h_{fus}$  l'enthalpie massique de fusion.

On remarque cependant qu'une valeur est manquante dans les données de la Table I.5.1 : l'entropie molaire de la phase liquide à la température de fusion,  $S_l(T_{fus})$ . Ce dernier terme, inaccessible expérimentalement, est un paramètre laissé libre afin d'ajuster le comportement du modèle. Plus précisément, ce terme est ajusté afin de faire coïncider la courbe  $P_{\text{RDX}}^{\text{sat}}(T)$  (I.5.3) avec une des lois empiriques de la Table I.5.2 pour une température donnée. Cette approche permet de rapprocher le modèle de lois déjà existantes.



Des expérimentations numériques menées à l'ONERA lors de précédentes études conduisirent à fixer l'intersection pour une température  $T = 625$  K avec la loi d'Edwards [99], ce choix produisant un bon accord entre l'évolution de la température de surface avec la pression prédite par le modèle et les récentes données expérimentales de Zenin et al. [85, 86].

La loi de pression de vapeur saturante peut alors être mise sous la forme classique d'une loi d'Arrhenius (I.5.2) de paramètres regroupés en Table I.5.3. Y est aussi rapportée la valeur utilisée pour  $n_b$ , le nombre de bulles par unité de volumes dans la mousse, qui intervient dans le calcul de la surface spécifique des bulles via l'équation (I.2.34).

TABLE I.5.3 Paramètres pour le modèle d'évaporation du RDX (I.5.2).

A (Pa)	B (K)	$n_b$ ( $\text{m}^{-3}$ )
$3,626 \cdot 10^{10}$	8630,9	$10^{19}$

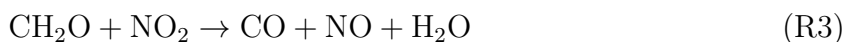
### I.5.3.2 Décomposition dans la mousse

La gazéification du RDX est aussi caractérisée par la présence de réactions de décomposition au sein de la phase condensée, plus particulièrement dans la couche de mousse diphasique. Le RDX liquide y réagit afin de former des espèces gazeuses. Similairement aux travaux de Prasad *et al.* [9], deux réactions en phase condensée sont modélisées :



Remarquons que ces réactions globales sont consistantes avec le mécanisme de décomposition du RDX gazeux présenté en Section I.5.2.

La première voie formant  $\text{NO}_2$  est endothermique, avec une enthalpie de réaction de l'ordre de 180 kcal/mol, tandis que la voie formant  $\text{N}_2\text{O}$  est légèrement exothermique de l'ordre de 40 kcal/mol. Le processus de décomposition est donc globalement endothermique : afin de maintenir la gazéification, il a été supposé par Brill *et al.* [103] que des réactions exothermiques devaient avoir lieu entre les produits de décomposition, au sein des bulles de la mousse. En supposant une température modérée dans la phase condensée, Prasad *et al.* [9] considèrent que la réaction la plus probable était celle entre  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  :



Cette dernière réaction est aussi incluse dans le modèle de décomposition du RDX. La constante de vitesse de chacune des réactions considérées est obtenue via une loi d'Arrhenius, dont les paramètres sont regroupés en Table I.5.4.

Les réactions R1 et R2, transformant du RDX condensé en produits gazeux, interviennent dans le calcul du terme source de l'équation de conservation de la masse en phase condensée (I.2.41), ainsi que dans les équations pour les fractions massique des espèces (I.2.72). La réaction R3, se produisant en phase gaz dans les bulles de la mousse, n'intervient elle que dans l'équation (I.2.72).

**TABLE I.5.4** Réactions du modèle de décomposition pour RDX,  $k_f = AT^\beta \exp(-T_a/T)$ .

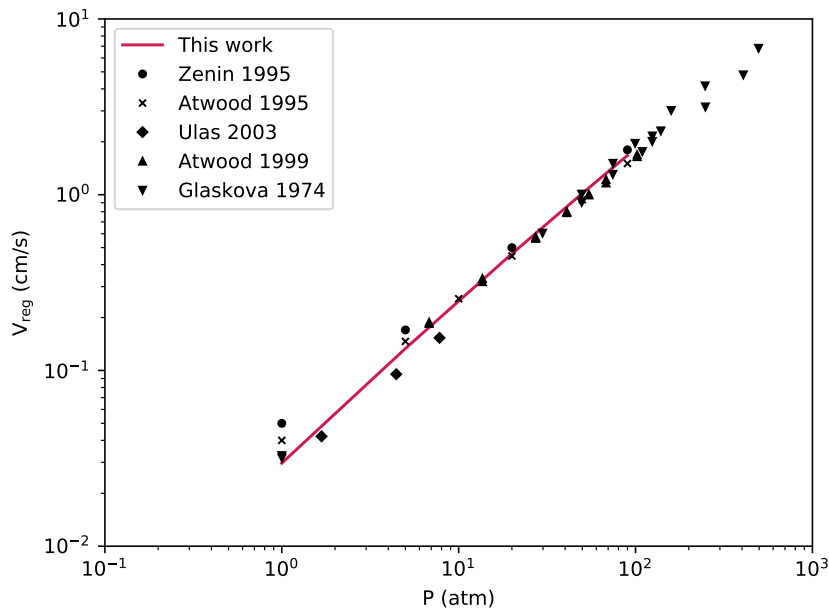
Réaction	$A$ (mol/m <sup>3</sup> /s)	$\beta$	$T_a$ (K)	Réf.
R1	$6,0 \cdot 10^{13}$	0	18115	[9]
R2	$1,6 \cdot 10^{17}$	0	22644	[9]
R3	$8,0 \cdot 10^{-4}$	2,77	6909	[9]

## I.5.4 Validation du modèle de combustion

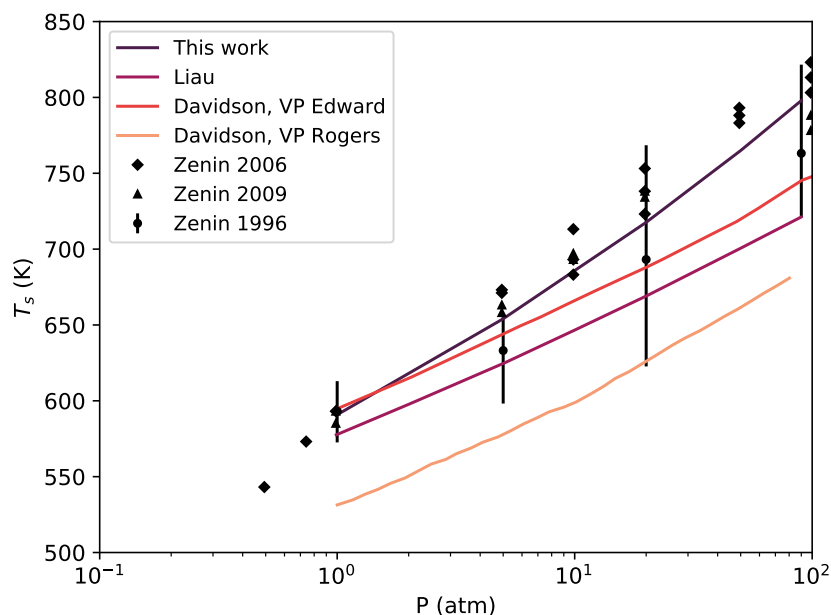
Le modèle de combustion couplé est à présent testé sur deux cas de validation classiques pour le RDX. L'étude de la combustion auto-entretenu permet de valider la modélisation des profils d'espèces dans la flamme ainsi que la prédiction des grandeurs macroscopiques d'intérêt (vitesse de régression, température de surface). L'étude de la combustion assistée par laser permet de vérifier la capacité du modèle à reproduire le phénomène de "zone sombre" observé dans ces conditions.

### I.5.4.1 Combustion auto-entretenu

La combustion auto-entretenu du RDX est simulée en approche couplée flamme/solide à différentes pressions. L'évolution de la vitesse de régression obtenue est tracée en Figure I.5.2, avec les données expérimentales de différentes sources [45, 84, 88, 104, 105]. Un bon accord est obtenu sur la plage de pression étudiée, indiquant une modélisation correcte de l'échange thermique entre la phase condensée et la flamme en proche surface.

**FIGURE I.5.2** Vitesse de régression du RDX en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [45, 84, 88, 104, 105]. Ligne : prédiction du modèle.

L'évolution de la température de surface avec la pression est tracée en Figure I.5.3, et comparée aux données expérimentales de Zenin *et al.* [84–86]. Sont aussi tracés les



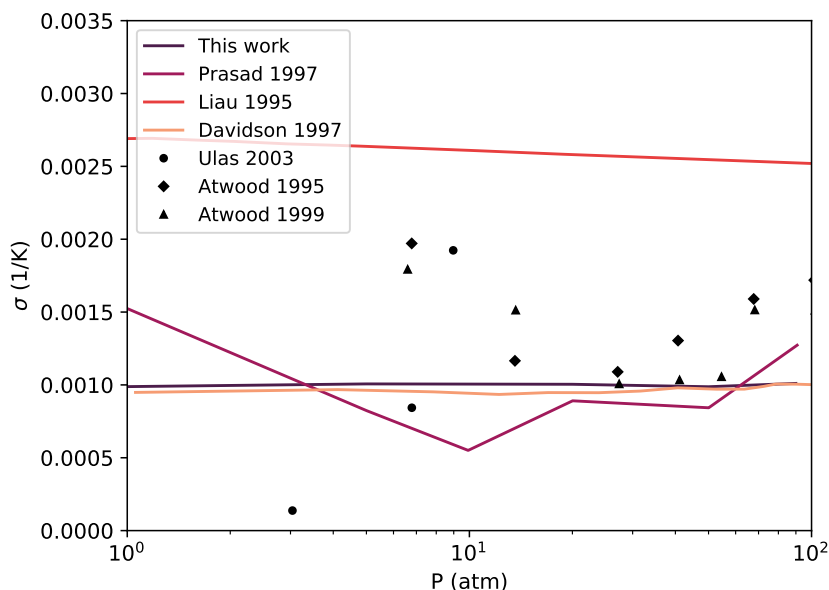
**FIGURE I.5.3** Température de surface du RDX en fonction de la pression. Température initiale 298 K. Symboles : expériences [84–86]. Lignes : prédiction des modèles [36, 37].

résultats obtenus avec le modèle de Liau *et al.* [36] ainsi que celui de Davidson *et al.* [37], pour deux lois de pression de vapeur saturante : celle de Edward *et al.* [99] et celle de Rogers *et al.* [101]. Les paramètres de ces lois sont rappelées en Table I.5.2.

Une différence nette est observée entre les résultats des modèles. Le modèle proposé semble correctement prédire la température de surface du RDX. En effet, la loi de pression de vapeur saturante a été mise au point à cette fin. En revanche, les modèles de référence semblent produire une température de surface trop faible à haute pression, particulièrement au regard des récentes valeurs de Zenin *et al.* [85] rapportés en 2006. Il est intéressant de noter l’effet de la loi de pression de vapeur saturante sur l’évolution de la température de surface : celle-ci varie significativement selon la loi employée avec le modèle de Davidson *et al.* [37].

Un dernier paramètre macroscopique d’intérêt est le coefficient de sensibilité à la température initiale de la vitesse de régression. Son évolution avec la pression est comparée en Figure I.5.4 avec les données expérimentales disponibles. Y sont aussi présentées les prédictions obtenues avec les modèles de Prasad *et al.* [9], de Liau *et al.* [36] et de Davidson & Beckstead [37].

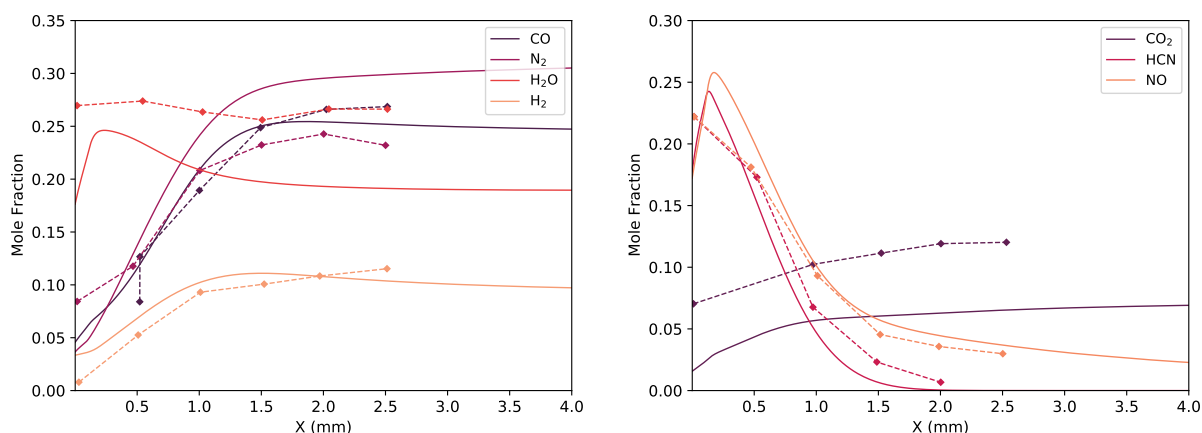
Le modèle proposé se comporte de façon très similaire au modèle de Davidson *et al.* [37], produisant une valeur à peu près constante sur la plage de pression étudiée, en accord satisfaisant avec les données expérimentales pour des pression supérieurs à 10 atm. Le modèle de Liau *et al.* [36] surestime lui significativement la sensibilité. Les données expérimentales semblent indiquer une forte dépendance de ce paramètre avec la pression ; le seul modèle exhibant ce comportement est celui de Prasad *et al.* [9]. Il n’est cependant pas évident de savoir quelle tendance est censée être reproduite numériquement. En effet, les données d’Ulas *et al.* [104] semblent indiquer une forte croissance de la sensibilité sur la plage 3-10 atm, tandis que les mesures de Atwood *et al.* [87, 88] indiquent plutôt une décroissance. Au vu de la forte dispersion des points expérimentaux, les performances du



**FIGURE I.5.4** Sensibilité à la température initiale de la vitesse de régression du RDX en fonction de la pression. Symboles : expériences [87, 88, 104]. Lignes : prédiction des modèles [9, 36, 37].

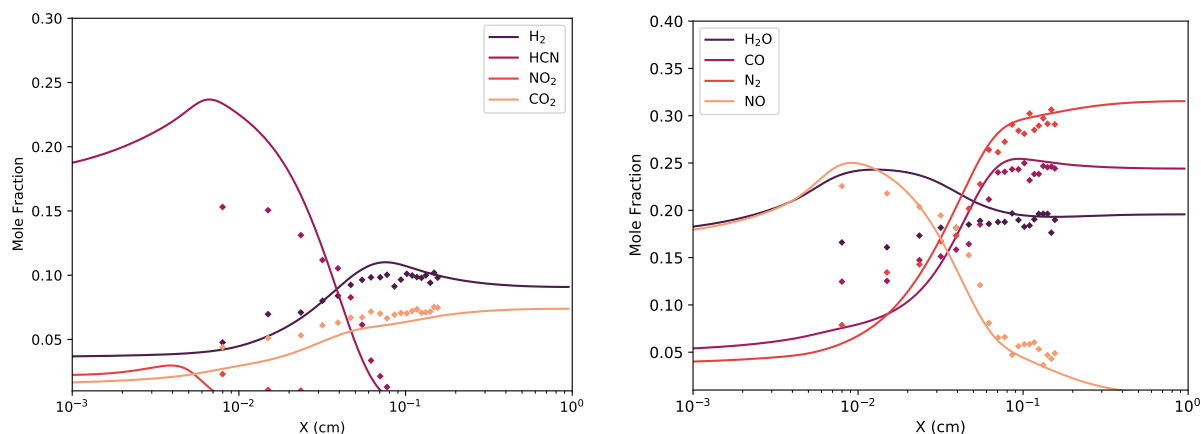
modèle proposé sont jugées suffisantes.

Afin de tester la représentation des processus chimiques au sein de la flamme RDX, les profils d'espèces mesurés par Korobeinichev *et al.* [89] à 0,5 atm et plus récemment par Volkov *et al.* [90] à 1 atm sont comparés aux résultats de la modélisation en Figure I.5.5 et I.5.6.



**FIGURE I.5.5** Profils d'espèces dans la flamme RDX à 0,5 atm et température initiale 298 K. Symboles : expérience [89]. Lignes : prédiction du modèle.

À 0,5 atm, les profils d'espèces sont reproduits de façon satisfaisante pour  $H_2$ , CO, NO et HCN. Un moins bon accord est cependant obtenu pour les profils  $N_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$  : les données expérimentales indiquent un niveau plus élevé pour  $CO_2$  et  $H_2O$  en aval de la flamme que prédit par le modèle. En revanche, le défaut est inversé pour  $N_2$ , les mesures indiquant une plus faible fraction molaire de  $N_2$  dans les produits de combustion.



**FIGURE I.5.6** Profils d'espèces dans la flamme RDX à 1 atm et température initiale 298 K. Symboles : expérience [90]. Lignes : prédiction du modèle.

Il semblerait que les mesures n'atteignent pas l'équilibre thermo-chimique, à l'inverse du calcul : un doute peut être émis sur la précision de ces mesures.

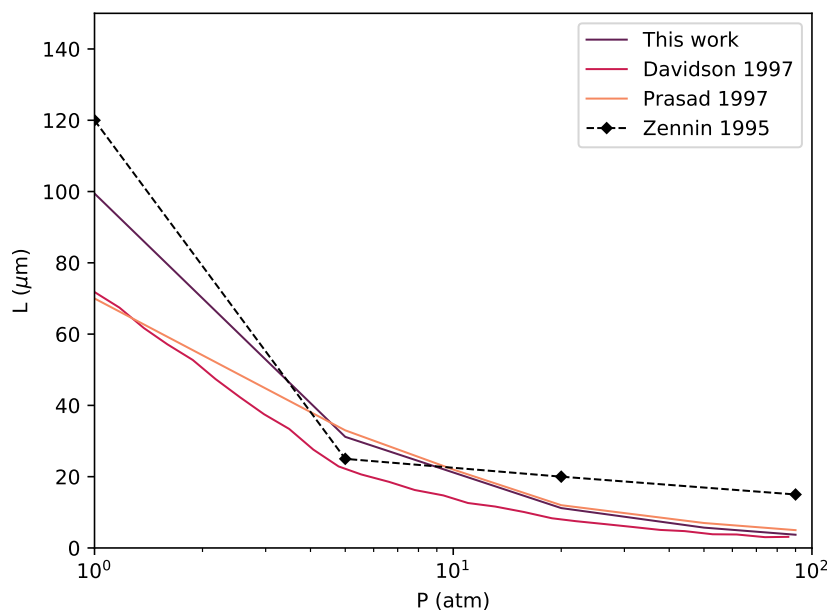
Cette supposition trouve par ailleurs un fondement dans l'étude des résultats à 1 atm avec les mesures plus récentes de Volkov *et al.* [90]. En effet, un excellent accord est obtenu entre ces mesures et le modèle en aval de la flamme, pour l'ensemble des espèces. Proche de la surface, vers 1 mm de distance, le calcul diverge des données expérimentales pour certaines espèces. Il semblerait que le processus de décomposition et les premières étapes de réaction dans flamme génèrent trop de HCN, et pas assez de H<sub>2</sub>O et CO. Il est possible que ce défaut soit lié à une modélisation incomplète des réactions se produisant en phase condensée, consommant HCN pour former des produits finaux. Il est aussi possible que le modèle sous-estime la décomposition en phase condensée en faveur de l'évaporation. Les étapes de décomposition en phase gaz peuvent aussi ne pas être assez rapides.

Les performances du modèle sur ce cas test sont considérées comme satisfaisantes au vu des résultats pour le cas à 1 atm, et compte tenu de la possible imprécision des mesures de Korobeinichev *et al.* [89] à 0,5 atm. Par ailleurs, il est à noter que les profils obtenus à 0,5 atm sont quasiment similaires à ceux présentés par Davidson *et al.* [37].

Le dernier critère de validation pour la combustion auto-entretenue est la qualité de prédiction de l'épaisseur de la mousse diphasique à la surface du RDX solide. L'évolution de cette grandeur avec la pression est tracée en Figure I.5.7, avec les données expérimentales de Zenin *et al.* [84]. Y sont aussi tracés les résultats obtenus avec les modèles de Davidson *et al.* [37] et de Prasad *et al.* [9].

L'épaisseur de la mousse diminue à mesure que la pression augmente et que le processus de gazéification du RDX liquide est accéléré. La prédiction du présent modèle est la meilleure à 1 atm ; les résultats des trois modèles sont proches à des pressions supérieures à 5 atm mais ils divergent de la tendance expérimentale lorsque la pression dépasse 10 atm.

Il est à noter que la prédiction de cette grandeur dépend fortement de la modélisation des paramètres thermophysiques du RDX, Table I.5.1. Contrairement aux modèles de Davidson *et al.* [37] et de Prasad *et al.* [9] les valeurs récemment utilisées par Washburn *et al.* [97] sont ici employées. La bonne performance du présent modèle permet d'améliorer la confiance dans cette paramétrisation.



**FIGURE I.5.7** Épaisseur de la couche liquide du RDX en fonction de la pression. Symboles : expérience [84]. Lignes : prédiction des modèles [9, 37].

### I.5.4.2 Combustion assistée par laser

La flamme RDX est connue pour exhiber un comportement spécifique lorsque soumise à un flux de chaleur extérieur, par exemple apporté via un laser. Une zone sombre, caractérisée par un plateau de température, est alors observée proche de la surface du propergol. Elle est la conséquence d'un déséquilibre entre les temps caractéristiques de conversion des intermédiaires azotés vers  $N_2$ , relativement lente, et de transport convectif des espèces dans la flamme, augmenté artificiellement par le flux laser. La présence de ce dernier accroît en effet la vitesse de régression du propergol, et donc le flux de masse dans la flamme.

Ce phénomène a été caractérisé expérimentalement par Hanson-Parr & Parr [91], fournissant des mesures du profil de température ainsi que des profils de certains radicaux (CN, NH, OH) et d'espèces (NO,  $NO_2$ ) dans la flamme.

La simulation de cette flamme nécessite cependant de spécifier deux paramètres supplémentaires dont la définition est donnée par la suite :

**Intensité du flux laser** Parr & Hanson-Parr [106] reportent une valeur expérimentale de  $400 \text{ W/cm}^2$ . Cependant, ni Davidson *et al.* [37], ni Prasad *et al.* [9] ne réussirent à obtenir un résultat numérique satisfaisant en employant cette valeur.

Ainsi, afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux, Davidson *et al.* [37] appliquèrent un flux moyen de  $150 \text{ W/cm}^2$  à la surface du RDX, tandis que Prasad *et al.* [9] appliquèrent un flux correspondant à 80% de l'intensité maximale du laser. L'utilisation de valeurs plus faibles est justifiée par la présence de pertes éventuelles dans l'expérience, telles que la réflexion à la surface, ainsi que de la distribution gaussienne du profil du flux laser.

**Profil de section de la flamme** Malgré une structure uniforme d'un point de vue expérimental, la combustion du RDX avec assistance laser n'apparaît pas être réellement unidimensionnelle. Si les différentes variables caractérisant la flamme (température, fractions massiques des espèces) évoluent effectivement de façon unidimensionnelle le long de l'axe, la section de la flamme apparaît être elle aussi variable, la flamme s'évasant à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Cette variation est causée par l'expansion des gaz de combustion, se produisant afin de maintenir l'équilibre hydrodynamique entre les gaz chauds et le milieu ambiant.

Il est aisé d'introduire cet effet dans le modèle 1D, en multipliant les équations de la Section I.2.2 par la section de la flamme  $S(x)$ , et en imposant son profil  $S(x)$  en fonction de la distance au-dessus de la surface  $x$ . Hanson-Parr & Parr [91] caractérisèrent ce profil en employant une technique de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV). Ils montrèrent que la section de la flamme croît d'un facteur d'environ cinq entre la surface et l'aval de la flamme, à une distance de 5 mm. Ils mesurèrent aussi la vitesse de l'écoulement au sein de la flamme, à peu près constante et de l'ordre de  $5,5 \text{ m s}^{-1}$ .

Sur ces bases, Davidson *et al.* [37] et Prasad *et al.* [9] proposèrent deux profils analytiques pour l'évolution de la section de la flamme, optimisés afin de fournir des résultats en bon accord avec les données expérimentales pour le flux laser sélectionné par chaque auteur.

Davidson *et al.* [37], tentant de reproduire la vitesse de  $5,5 \text{ m s}^{-1}$  dans l'écoulement proposent ainsi un profil linéaire par morceaux :

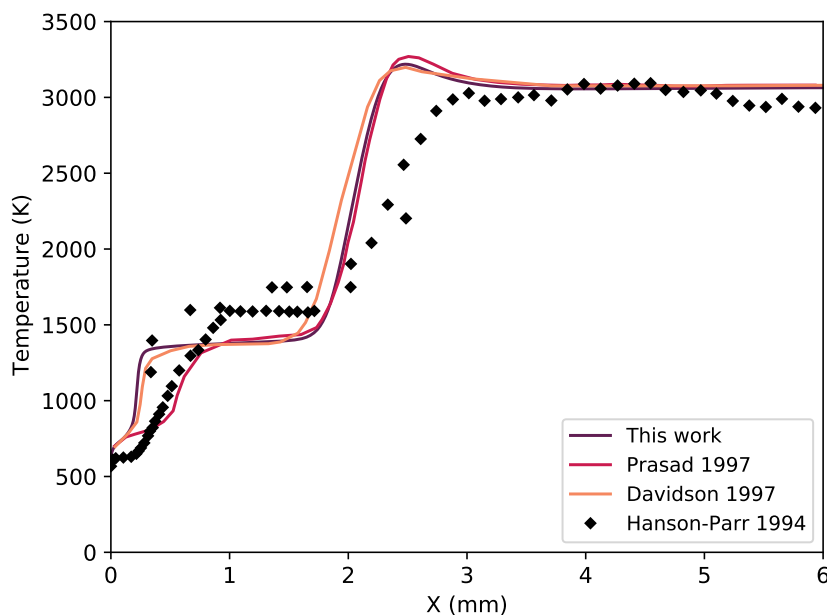
$$S(x) = \begin{cases} 1 & x < 1,3 \text{ mm} \\ \frac{2,4-1}{5-1,3} (x - 1,3) + 1 & 1,3 \text{ mm} \leq x \leq 5 \text{ mm} \\ 2,4 & x > 5 \text{ mm} \end{cases} \quad (\text{I.5.8})$$

Tandis que Prasad *et al.* [9], privilégiant plutôt la mesure d'expansion de la section d'un facteur 5, proposent un profil parabolique :

$$S(x) = \begin{cases} 1 & x < 0,2 \text{ mm} \\ 0,711 + 1,467x - 0,130x^2 & 0,2 \text{ mm} \leq x \leq 5,5 \text{ mm} \\ 4,81 & x > 5,5 \text{ mm} \end{cases} \quad (\text{I.5.9})$$

La reproduction numérique de l'expérience de Hanson-Parr & Parr [91] est donc une tâche complexe, dépendant de paramètres inaccessibles ou mal connus. La valeur exacte du flux laser absorbé par le propergol est difficile à estimer, et le profil de section de la flamme est souvent adapté afin de reproduire les résultats expérimentaux. Ainsi, une grande liberté est laissée au modélisateur, en témoignent les paramétrisations radicalement différentes de Davidson *et al.* [37] et de Prasad *et al.* [9].

Il est cependant à noter que l'objectif de la modélisation n'est pas la reproduction exacte des conditions expérimentales de Hanson-Parr & Parr [91], mais plutôt la validation de la capacité du modèle à représenter les processus chimiques spécifiques à la combustion du RDX assistée par laser. Dans cette optique, il est fait le choix arbitraire de reprendre le flux laser ainsi que le profil de section de Davidson *et al.* [37], ces paramètres produisant des résultats satisfaisants.



**FIGURE I.5.8** Profil de température dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes : prédiction des modèles.

Le profil de température obtenu est présenté en Figure I.5.8, avec les données expérimentales de Hanson-Parr & Parr [91] ainsi qu'avec les résultats de Davidson *et al.* [37] et de Prasad *et al.* [9].

La structure double de la flamme est bien reproduite par les trois modèles étudiés. La température augmente jusqu'à atteindre 1500 K dans un premier front proche de la surface. Cette première montée en température est principalement causée la formation des intermédiaires azotés et de l'eau suite à la décomposition du RDX gazeux. La zone sombre est située après ce front, caractérisée par une température constante, s'étendant jusqu'à une distance de l'ordre de 2 mm. Finalement, une seconde montée en température jusqu'à 3000 K correspond à la flamme observée usuellement lors de la combustion auto-entretenu du RDX, et caractérisée par les réactions de formation des produits de combustion finaux. L'accord entre les résultats de calcul et les points expérimentaux est considéré raisonnable, compte tenue des approximations introduites dans la reproduction de l'expérience.

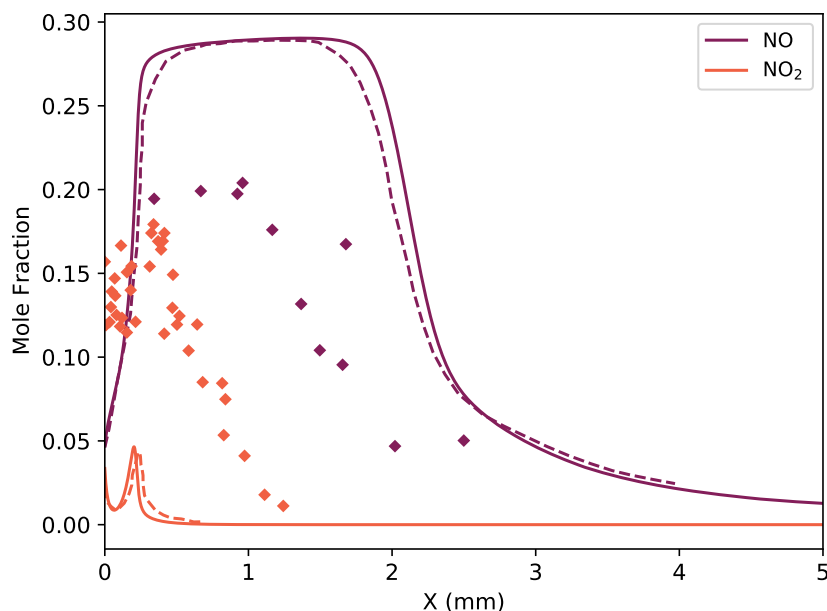
Le modèle proposé produit un résultat très similaire au modèle de Davidson *et al.* [37]. En revanche, en comparant avec le modèle de Prasad *et al.* [9], des différences notables sont visibles en proche surface et dans la zone sombre. La première montée en température semble être plus rapide avec le modèle proposé qu'avec celui de Prasad *et al.* [9], tandis que la seconde est prédite presque identiquement par les deux modèles. Ceci résulte en un plateau de température de plus petite longueur avec le modèle de Prasad *et al.* [9].

La cinétique chimique étant très similaire entre ces deux modèles, une explication à cette différence peut être proposée en considérant le profil de section et le flux laser employés par chacun. En utilisant un flux laser plus important, Prasad *et al.* [9] augmente le transport par convection dans la flamme, déplaçant ainsi la position du premier front plus en aval. Par ailleurs, avec le profil parabolique de Prasad *et al.* [9] (I.5.9), la section de la flamme commence à augmenter dès 0,2 mm de la surface, tandis qu'avec le profil linéaire



de Davidson *et al.* [37], équation (I.5.8), la section reste constante jusqu'à 1,3 mm, soit dans la zone sombre. Ainsi, la plus forte divergence du profil de Prasad *et al.* [9] permet de compenser l'effet du flux laser plus important et de recalculer le second front à la bonne position.

Les profils de fraction molaire de NO et NO<sub>2</sub> sont tracés en Figure I.5.9. Encore une fois, les résultats de calcul sont semblables à ceux de Davidson *et al.* [37].



**FIGURE I.5.9** Profils de fraction molaire de NO et NO<sub>2</sub> dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Davidson *et al.* [37].

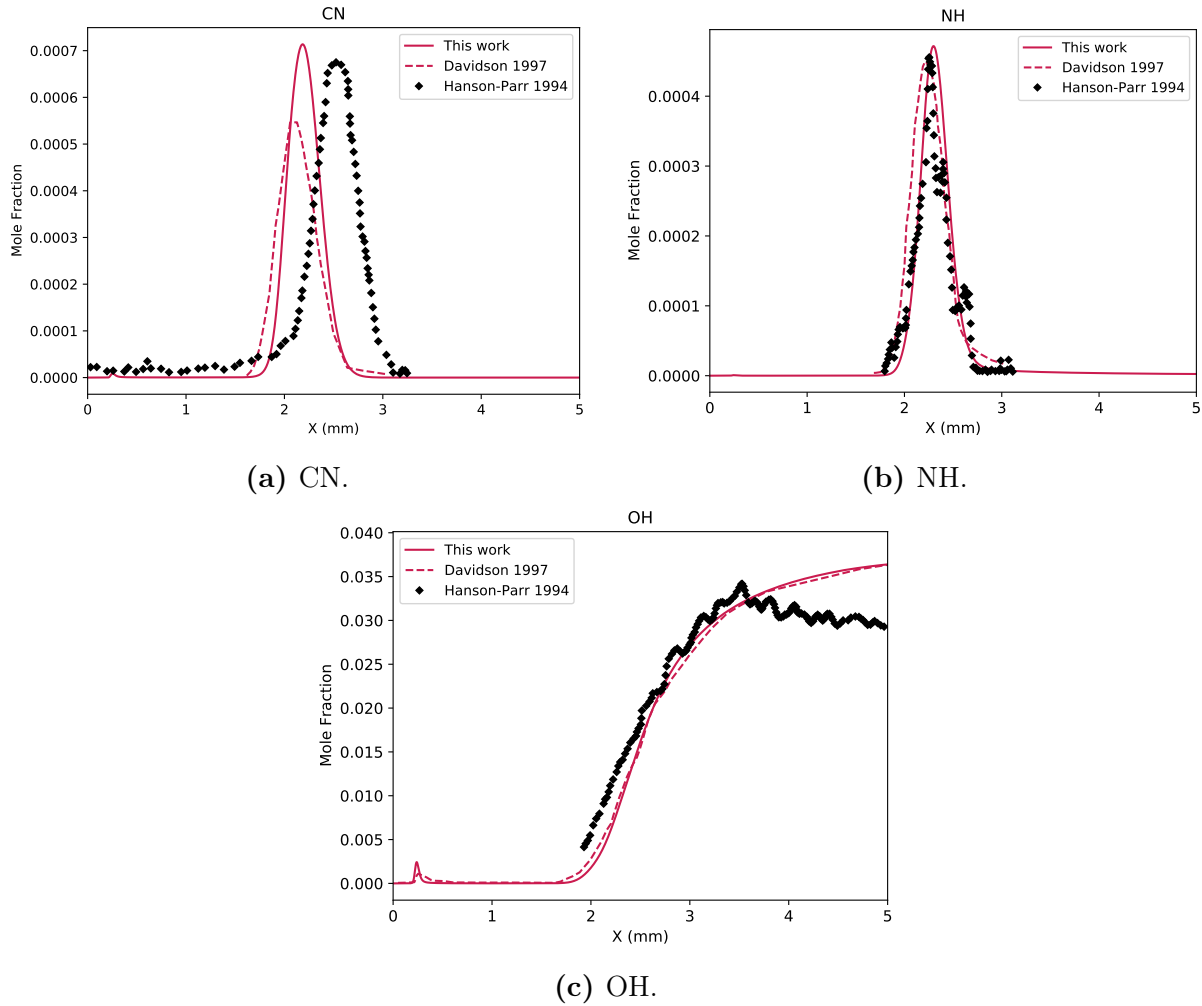
Un pic NO<sub>2</sub> est produit lors de la première montée en température, résultant de la décomposition du RDX gazeux via la réaction avec un troisième corps :



Ce pic est bien visible dans les données expérimentales, mais a un niveau significativement plus élevé. Hanson-Parr & Parr [91] remarquent que la quantité de NO<sub>2</sub> produite diminue à mesure que le flux laser augmente : il est possible que l'écart observé entre l'expérience et la simulation soit dû à la difficulté de reproduire précisément les conditions d'essai. NO est lui rapidement produit lors de la première montée en température, avant d'exhiber un plateau dans la zone sombre. Ce plateau est causé par une période d'induction durant laquelle la chimie de conversion de NO est ralentie, empêchant la formation du produit final N<sub>2</sub>. Après la zone sombre, le niveau de NO diminue régulièrement à mesure qu'il est consommé et que la température de la flamme augmente. La comparaison du profil avec les données expérimentales est globalement satisfaisante : si le niveau de NO est surestimé, le positionnement du plateau est correctement prédit.

Les profils des espèces radicalaires mesurées par Hanson-Parr & Parr [91] (OH, NH, CN) sont finalement tracés en Figure I.5.10.

Les radicaux CN et NH sont caractéristiques des réactions chimiques occurring durant la seconde montée en température de la flamme. En effet, la production de ces radicaux



**FIGURE I.5.10** Profils de fraction molaire d'espèces radicalires dans la flamme RDX avec assistance laser. Température initiale 298 K. Pression 1 atm. Symboles : expérience [91]. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : modèle de Davidson *et al.* [37].

nécessite une quantité importante d'énergie, non disponible proche de la surface. Le profil NH est bien reproduit, autant en termes de hauteur que de localisation et de largeur. Un moins bon accord est atteint pour le pic CN, celui-ci étant localisé plus en amont de la flamme dans les simulations. Il est intéressant de noter que le modèle proposé produit en revanche un maximum de CN plus élevé que le modèle de Davidson *et al.* [37], et en meilleur accord avec les données expérimentales. Le profil mesuré pour le radical OH est lui aussi bien reproduit par le calcul. Il est produit en petite quantité durant la décomposition initiale du RDX vers 0,3 mm, notamment à partir du HONO issu de la réaction :



Il est ensuite produit en quantité significative durant la seconde montée en température et reste en concentration élevée à la fin de la combustion en tant que produit de dissociation.

### Conclusion

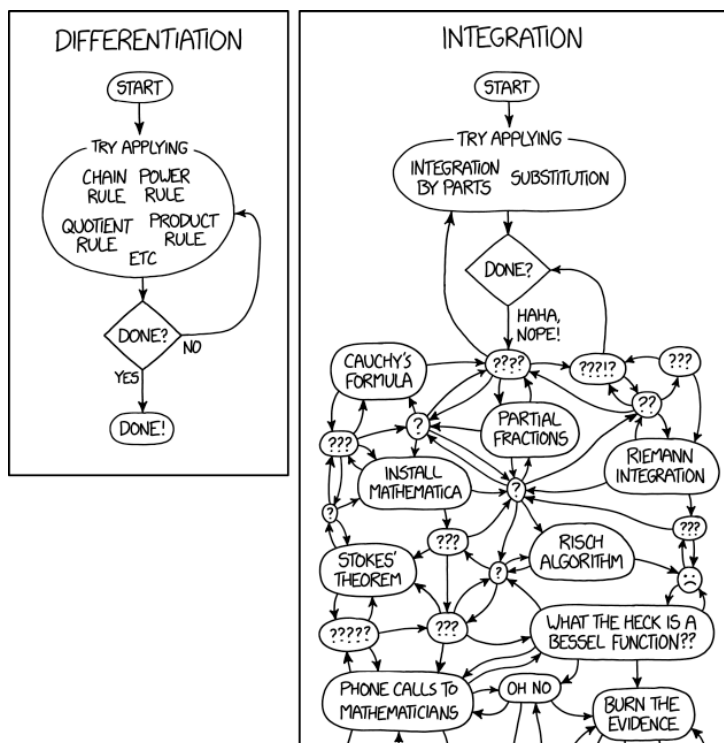
Le modèle PA/PBHT a été étendu afin de pouvoir représenter les processus chimiques caractéristiques de la combustion RDX. Un sous-mécanisme spécifique a été ajouté, issu des travaux de Prasad *et al.* [9]. Le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz est couplé à un modèle de gazéification du RDX, comprenant une modélisation de son évaporation via une nouvelle loi de pression de vapeur saturante. Les réactions de décomposition en phase condensée et entre les espèces au sein des bulles, employées par Prasad *et al.* [9], sont aussi incluses. Le modèle couplé est capable de reproduire des expérimentations portant sur la combustion auto-entretenu du RDX, avec des performances parfois supérieures aux modèles de référence de la littérature (température de surface, épaisseur de la couche liquide). Il est aussi capable de reproduire le phénomène de zone sombre observé lors de la combustion du RDX avec assistance laser.

Le modèle final PA/PBHT/RDX est alors apte à être utilisé pour simuler la combustion du PA pur, du RDX pur, d'un propergol PA/PBHT homogénéisé, ou toute association des trois ingrédients. Il sera utilisé afin d'étudier la combustion hétérogène de divers propergols composites, en conjonction avec un code de calcul dédié. La prochaine partie est dédiée aux développements de cet outil.

## Deuxième partie

# Méthodes numériques pour la combustion hétérogène des propergols composites

Une seconde partie de la thèse est dédiée au développement d'un outil numérique permettant la simulation de la combustion hétérogène d'un propergol composite : le code  $\mu$ SCOP. Plus particulièrement, l'objectif est de développer un code similaire à celui employé par Gross *et al.* [5], capable de simuler la combustion d'une particule d'oxydant (PA ou RDX) entourée d'une couche de liant PA/PBHT homogénéisé, dans une configuration axisymétrique. L'application d'une méthode de volumes finis sur un repère cylindrique est d'abord décrite, en considérant le cas plus général d'un système de coordonnées curvilinéaire. Les différentes méthodes numériques implémentées dans le code  $\mu$ SCOP sont ensuite présentées.



xkcd.com : *Differentiation and Integration*



---

---

# CHAPITRE II.1

---

## MÉTHODE DE VOLUMES FINIS SUR UN MAILLAGE CURVILINÉAIRE

### Résumé

Différentes approches permettant d'étudier un écoulement axisymétrique ont été développées dans le passé [12, 107, 108], reposant sur une formulation pression-vorticité des équations et employant une méthode de différences finis pour la discrétisation en espace. Dans cette étude, les équations de conservation sont directement discrétisées via une méthode de volumes finis, afin de profiter des propriétés de conservativité de cette approche. Cette méthode doit alors être adaptée afin d'être employée sur une grille définie par des coordonnées curvilinéaires. Les notions relatives aux coordonnées curvilinéaires générales sont d'abord présentées, puis l'application d'une méthode de volumes finis dans ce type de repère est décrite. Des applications sont régulièrement effectuées pour le cas particulier des coordonnées cylindriques, utilisées pour représenter la configuration axisymétrique d'intérêt.

### Contenu

---

<b>II.1.1 Coordonnées curvilinéaires</b> . . . . .	<b>124</b>
II.1.1.1 Système de coordonnées . . . . .	124
II.1.1.2 Changement de système . . . . .	124
II.1.1.3 Bases covariante et contravariante . . . . .	126
II.1.1.4 Opérateurs différentiels . . . . .	127
II.1.1.5 Application : coordonnées cylindriques . . . . .	129
<b>II.1.2 Méthode de volumes finis en coordonnées curvilinéaires</b> . . .	<b>131</b>
II.1.2.1 Élément de volume et de surface . . . . .	132
II.1.2.2 Théorème de Green-Ostrogradski . . . . .	133
II.1.2.3 Méthode de volumes finis : cas scalaire . . . . .	133
II.1.2.4 Méthode de volumes finis : cas vectoriel . . . . .	134
II.1.2.5 Application : coordonnées cylindriques . . . . .	135

---

## II.1.1 Coordonnées curvilinéaires

### II.1.1.1 Système de coordonnées

On considère un système de coordonnées de  $\mathbb{R}^n$  pour lequel les coordonnées sont définies par un vecteur  $\boldsymbol{\xi} = [\xi^1 \dots \xi^n]$  tel que l'on peut exprimer un vecteur  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$  selon :

$$\mathbf{v} = V_{\boldsymbol{\xi}}(\boldsymbol{\xi}) \quad (\text{II.1.1})$$

où  $V_{\boldsymbol{\xi}} : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$  est une application appelée champ de vecteur. On suppose  $V_{\boldsymbol{\xi}}$  bijective, *i.e.* chaque vecteur est identifié par un unique vecteur de coordonnées, et chaque vecteur de coordonnées produit un unique vecteur via l'application  $V_{\boldsymbol{\xi}}$ . On suppose par ailleurs  $V_{\boldsymbol{\xi}}$  de classe  $\mathcal{C}^1$ , *i.e.* continue, dérivable, et de dérivée continue. Finalement, on suppose  $V_{\boldsymbol{\xi}}^{-1}$  aussi de classe  $\mathcal{C}^1$ . L'application  $V_{\boldsymbol{\xi}}$  est donc un  $\mathcal{C}^1$  difféomorphisme, et on note la différentielle de  $V_{\boldsymbol{\xi}}$  par  $d\mathbf{v}$ .

Soit  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$  une famille de  $\mathbb{R}^n$  définie selon :

$$\mathbf{g}_k = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \xi^k}(\boldsymbol{\xi}) \quad (\text{II.1.2})$$

Sous l'hypothèse que l'application  $V_{\boldsymbol{\xi}}$  soit un difféomorphisme de classe  $\mathcal{C}^1$ , on peut montrer que cette famille forme une base de  $\mathbb{R}^n$ , appelée base locale du système de coordonnées considéré. Cette base n'est pas nécessairement normée, ni orthogonale.

On dit qu'un système de coordonnées est cartésien si la base locale associée est indépendante de  $\boldsymbol{\xi}$  :

$$\forall (i,j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \xi^j} = 0 \quad (\text{II.1.3})$$

Dans le cas contraire, le système de coordonnées est dit curvilinéaire.

Le système de coordonnées est dit orthogonal si :

$$\forall (i,j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j = \delta_{ij} \|\mathbf{g}_i\| \|\mathbf{g}_j\| \quad (\text{II.1.4})$$

avec  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker.

Le système de coordonnées est par ailleurs orthonormé si il est orthogonal et si :

$$\forall i \in \llbracket 1, n \rrbracket, \|\mathbf{g}_i\| = 1 \quad (\text{II.1.5})$$

### II.1.1.2 Changement de système

Soit un système de coordonnées de départ, par exemple le système cartésien naturel. Ses coordonnées sont définies par un vecteur de  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n = [x^1 \dots x^n]$ . Un vecteur  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$  s'exprime dans ce repère via le champ de vecteur  $V_x : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$  :

$$\mathbf{v} = V_x(\mathbf{x}) \quad (\text{II.1.6})$$

Supposons qu'il soit intéressant d'exprimer ce vecteur dans un système différent, avec des coordonnées  $\boldsymbol{\xi} = [\xi^1 \dots \xi^n]$ . Les deux systèmes sont liés par une transformation de

l'espace  $\Phi : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$ , supposée être un  $\mathcal{C}^1$  difféomorphisme. On a alors la relation entre les deux systèmes :

$$\mathbf{x} = \Phi(\boldsymbol{\xi}) \tag{II.1.7}$$

Dans ce nouveau système de coordonnées,  $\mathbf{v}$  s'écrit selon :

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= V_x(\mathbf{x}) \\ &= (V_x \circ \Phi)(\boldsymbol{\xi}) \\ &= V_\xi(\boldsymbol{\xi}) \end{aligned} \tag{II.1.8}$$

Le champ de vecteur  $V_\xi : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$  est aussi un difféomorphisme de classe  $\mathcal{C}^1$  par composition de  $\mathcal{C}^1$  difféomorphismes.

Il est alors intéressant d'exprimer la base locale associée au nouveau système de coordonnées  $\boldsymbol{\xi}$ , notée  $(\mathbf{g}_k^\xi)_{1 \leq k \leq n}$  :

$$\mathbf{g}_k^\xi = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \xi^k} \tag{II.1.9}$$

En appliquant le théorème de dérivation des fonctions composées, on l'expression de cette base par rapport à la base locale de l'ancien système de coordonnées  $\mathbf{x}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_k^\xi &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial x^i}{\partial \xi^k} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x^i} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial x^i}{\partial \xi^k} \mathbf{g}_i^x \end{aligned} \tag{II.1.10}$$

On introduit à présent la jacobienne de la transformation  $\Phi$ , définie par :

$$J_\Phi = \left( \frac{\partial x^i}{\partial \xi^j} \right)_{1 \leq i, j \leq n} \tag{II.1.11}$$

On note  $J$  la valeur absolue de son déterminant. Car  $\Phi$  est un difféomorphisme,  $J_\Phi$  est inversible et on a  $J > 0$ . La jacobienne de  $\Phi$  possède une propriété utile : son inverse est égale à la jacobienne de la transformation inverse  $\Phi^{-1}$ , définie telle que  $\boldsymbol{\xi} = \Phi^{-1}(\mathbf{x})$ . En effet, en considérant une transformation  $\Psi$  telle que :

$$\Psi = \Phi \circ \Phi^{-1} = I \tag{II.1.12}$$

avec  $I$  l'application identité, la jacobienne de  $\Psi$  est alors :

$$J_\Psi = \mathbb{I}_n \tag{II.1.13}$$

avec  $\mathbb{I}_n$  la matrice identité. Mais aussi, en appliquant la règle de dérivation des fonctions composées, une autre expression pour  $J_\psi$  est obtenue :

$$J_\Psi = J_\Phi J_{\Phi^{-1}} \tag{II.1.14}$$

d'où, en mettant en relations les expressions (II.1.13) et (II.1.14) pour  $J_\psi$  :

$$J_\Phi^{-1} = J_{\Phi^{-1}} \tag{II.1.15}$$



ou encore, en appliquant la définition de la jacobienne de  $\Psi^{-1}$ , équation (II.1.11) :

$$J_{\Phi}^{-1} = \left( \frac{\partial \xi^i}{\partial x^j} \right)_{1 \leq i, j \leq n} \quad (\text{II.1.16})$$

S'en suit une autre propriété utile de la jacobienne de la transformation : dans le cas où le système de départ correspond au système cartésien naturel, dont la base locale est invariable, les  $\mathbf{g}_k^{\xi}$  sont obtenus dans les colonnes de la jacobienne  $J_{\Phi}$  et dans les lignes de  $J_{\Phi}^{-1}$ . Il s'agit du cas qui est considéré dans la suite de ce chapitre.

### II.1.1.3 Bases covariante et contravariante

Soit une transformation de l'espace  $\Phi$ , transformant le système cartésien naturel de coordonnées  $\mathbf{x}$  en un système de coordonnées  $\xi$ . On définit la famille des  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$  selon :

$$\mathbf{g}_k = \sum_{i=1}^n \frac{\partial x^i}{\partial \xi^k} \boldsymbol{\epsilon}_i \quad (\text{II.1.17})$$

avec  $(\boldsymbol{\epsilon}_k)_{1 \leq k \leq n}$  la base cartésienne naturelle. Comme présenté dans la section précédente, la famille des  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$  est la base locale de  $\mathbb{R}^n$  associée au système de coordonnées  $\xi$ . Elle est aussi appelée base covariante associée à la transformation  $\Phi$ . On rappelle que dans le cas considéré, ces vecteurs correspondent aux colonnes de  $J_{\Phi}$ .

Il est alors aussi utile d'introduire le tenseur métrique associé à la transformation :

$$G_{\Phi} = (\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j)_{1 \leq i, j \leq n} \quad (\text{II.1.18})$$

Il s'agit de la matrice de Gram associée aux vecteurs  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$ . En se rappelant de la définition de la jacobienne de la transformation (II.1.11), on peut remarquer que l'on a aussi la relation :

$$G_{\Phi} = J_{\Phi}^T J_{\Phi} \quad (\text{II.1.19})$$

d'où,  $J$  étant positif :

$$\sqrt{\det G_{\Phi}} = J \quad (\text{II.1.20})$$

On définit par ailleurs la base contravariante associée à la transformation,  $(\mathbf{g}^k)_{1 \leq k \leq n}$ . Il s'agit de la base duale des  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$ , définie via :

$$\mathbf{g}^i \cdot \mathbf{g}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II.1.21})$$

Essayons d'obtenir une expression pour cette base contravariante. À cette fin, considérons la matrice  $A$  composée des vecteurs colonnes  $\mathbf{g}_k$  et la matrice  $A_*$  composée des vecteurs colonne  $\mathbf{g}^k$ . La relation de dualité (II.1.21) peut être réécrite selon :

$$A_*^T \cdot A = \mathbb{I}_n \quad (\text{II.1.22})$$

Les  $\mathbf{g}_k$  formant les colonnes de la jacobienne, on a  $A = J_{\Phi}$ , qui est inversible car  $J \neq 0$ . On a alors :

$$A_* = (J_{\Phi}^{-1})^T \quad (\text{II.1.23})$$

La base contravariante formant les colonnes de  $A^*$ , elle est donc obtenue dans les lignes de  $J_\Phi^{-1}$ , que l'on peut exprimer via (II.1.16) selon :

$$\mathbf{g}^k = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \xi^k}{\partial x^i} \boldsymbol{\epsilon}_i \quad (\text{II.1.24})$$

Les éléments de la base contravariante apparaissent lors d'opérations de calcul tensoriel en coordonnées curvilinéaires.

Soit un vecteur  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$ . On peut l'exprimer dans les bases définies :

$$\mathbf{v} = \sum_k \hat{v}^k \mathbf{g}_k \quad (\text{II.1.25})$$

$$\mathbf{v} = \sum_k \hat{v}_k \mathbf{g}^k \quad (\text{II.1.26})$$

Les coordonnées  $\hat{v}_k$  sont appelées coordonnées covariantes du vecteur, et les  $\hat{v}^k$  sont appelées coordonnées contravariantes.

### II.1.1.4 Opérateurs différentiels

On considère une transformation  $\Phi$  de l'espace, transformant le système de coordonnées cartésien naturel en un système de coordonnées  $\boldsymbol{\xi}$ . Les expressions de divers opérateurs différentiels sont exprimés dans ce système de coordonnées général.

#### Expression des vecteurs et des tenseurs

On introduit la base covariante normalisée de la transformation  $\Phi$ ,  $(\mathbf{e}_k)_{1 \leq k \leq n}$  définie selon :

$$\mathbf{e}_k = \frac{\mathbf{g}_k}{\|\mathbf{g}_k\|} \quad (\text{II.1.27})$$

Il s'agit de la base "naturellement" utilisée pour exprimer un vecteur dans le nouveau système de coordonnées, comme  $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_z$  dans le système de coordonnées cylindriques. On écrit un vecteur  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$  dans cette base en employant la convention d'Einstein :

$$\mathbf{v} = v^k \mathbf{e}_k \quad (\text{II.1.28})$$

Soit  $T$  un tenseur d'ordre 2. Il s'exprime dans la base covariante normalisée selon :

$$T = t_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (\text{II.1.29})$$

Où  $\otimes$  représente le produit dyadique.

#### Gradient

Soit  $\psi$  un scalaire. Son gradient s'exprime selon :

$$\begin{aligned} \nabla \psi &= \nabla \otimes \psi \\ &= \sum_k \frac{\partial \psi}{\partial \xi_k} \mathbf{g}^k \end{aligned} \quad (\text{II.1.30})$$

### Divergence d'un vecteur

La divergence d'un vecteur  $\mathbf{v}$  est obtenue selon :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial (J\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^k)}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.1.31})$$

En développant l'expression de  $\mathbf{v}$  :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( J \sum_i v^i (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{g}^k) \right) \quad (\text{II.1.32})$$

De part la propriété de dualité des bases covariante et contravariante, on a par ailleurs l'identité :

$$\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{g}^i = \frac{1}{\|\mathbf{g}_j\|} (\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{g}^i) = \frac{1}{\|\mathbf{g}_j\|} \delta_{ij} \quad (\text{II.1.33})$$

d'où :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{Jv^k}{\|\mathbf{g}_k\|} \right) \quad (\text{II.1.34})$$

Il est à noter que  $J$  est potentiellement une fonction des  $\xi_k$ .

### Divergence d'un tenseur

La divergence d'un tenseur  $T$  est donnée par :

$$\nabla \cdot T = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial (JT\mathbf{g}^k)}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.1.35})$$

On exprime le tenseur via le produit dyadique :

$$\nabla \cdot T = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( J \sum_{i,j} t_{ij} (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j) \cdot \mathbf{g}^k \right) \quad (\text{II.1.36})$$

On rappelle l'identité suivante pour des vecteurs :

$$(a \otimes b) \cdot c = a(b \cdot c) \quad (\text{II.1.37})$$

d'où :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T &= \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( J \sum_{i,j} t_{ij} (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{g}^k) \mathbf{e}_i \right) \\ &= \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( J \sum_{i,j} t_{ij} \frac{\delta_{jk}}{\|\mathbf{g}_k\|} \mathbf{e}_i \right) \\ &= \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \sum_i \frac{Jt_{ik}}{\|\mathbf{g}_k\|} \mathbf{e}_i \right) \end{aligned} \quad (\text{II.1.38})$$

On peut alors dériver les termes dans la somme :

$$\nabla \cdot T = \frac{1}{J} \sum_{i,k} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{Jt_{ik}}{\|\mathbf{g}_k\|} \right) \mathbf{e}_i + \frac{Jt_{ik}}{\|\mathbf{g}_k\|} \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \xi_k} \right] \quad (\text{II.1.39})$$

### II.1.1.5 Application : coordonnées cylindriques

#### Définition des bases

Soit un vecteur  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ , s'exprimant respectivement dans les systèmes de coordonnées cartésien naturel et cylindrique par :

$$\mathbf{v} = [x, y, z]^T = [r, \theta, z]^T \quad (\text{II.1.40})$$

Les deux systèmes sont liés par la transformation  $\Phi$  définie telle que :

$$x = r \cos \theta \quad (\text{II.1.41})$$

$$y = r \sin \theta \quad (\text{II.1.42})$$

$$z = z \quad (\text{II.1.43})$$

La jacobienne de cette transformation est :

$$J_{\Phi} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & r \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le déterminant de cette matrice est :

$$J = r \quad (\text{II.1.44})$$

La base covariante exprimée dans la base naturelle est obtenue dans les colonnes de la jacobienne :

$$\mathbf{g}_r = [\cos \theta, \sin \theta, 0]^T \quad (\text{II.1.45})$$

$$\mathbf{g}_{\theta} = [-r \sin \theta, r \cos \theta, 0]^T \quad (\text{II.1.46})$$

$$\mathbf{g}_z = [0, 0, 1]^T \quad (\text{II.1.47})$$

La base covariante normalisée est alors :

$$\mathbf{e}_r = \mathbf{g}_r \quad (\text{II.1.48})$$

$$\mathbf{e}_{\theta} = \frac{1}{r} \mathbf{g}_{\theta} \quad (\text{II.1.49})$$

$$\mathbf{e}_z = \mathbf{g}_z \quad (\text{II.1.50})$$

Pour calculer la base contravariante, on calcule la jacobienne de la transformation inverse :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (\text{II.1.51})$$

$$\theta = \arctan(y/x) \quad (\text{II.1.52})$$

$$z = z \quad (\text{II.1.53})$$

La jacobienne inverse est alors :

$$(J_{\Phi})^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\frac{1}{r} \sin \theta & \frac{1}{r} \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La base contravariante est composée des colonnes de  $(J_{\Phi}^{-1})^T$ , c'est à dire :

$$\mathbf{g}^r = \mathbf{g}_r = \mathbf{e}_r \quad (\text{II.1.54})$$

$$\mathbf{g}^\theta = \frac{1}{r^2} \mathbf{g}_\theta = \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \quad (\text{II.1.55})$$

$$\mathbf{g}^z = \mathbf{g}_z = \mathbf{e}_z \quad (\text{II.1.56})$$

Nous possédons tous les éléments nécessaires pour le calcul différentiel. On peut noter que cette transformation est orthogonale, cela sera utile pour accélérer le calcul de la divergence d'un tenseur.

### Divergence d'un vecteur

On exprime un vecteur  $\mathbf{v}$  dans la base covariante normalisée :

$$\mathbf{v} = v^r \mathbf{e}_r + v^\theta \mathbf{e}_\theta + v^z \mathbf{e}_z \quad (\text{II.1.57})$$

On reprend l'expression de la divergence de  $\mathbf{v}$  obtenue précédemment, équation (II.1.34) :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{J v^k}{\|\mathbf{g}_k\|} \right) \quad (\text{II.1.58})$$

Et en notant que  $J = r$  est indépendant de  $\theta$  et  $z$ , on obtient :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r v^r}{\|\mathbf{g}_r\|} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{v^\theta}{\|\mathbf{g}_\theta\|} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{v^z}{\|\mathbf{g}_z\|} \right) \quad (\text{II.1.59})$$

En utilisant  $\|\mathbf{g}_r\| = 1$ ,  $\|\mathbf{g}_\theta\| = r$ ,  $\|\mathbf{g}_z\| = 1$ , on obtient la formule usuelle :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r v^r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v^\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v^z}{\partial z} \quad (\text{II.1.60})$$

### Divergence d'un tenseur

En utilisant l'expression (II.1.39), la divergence d'un tenseur  $T = t_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$  s'exprime selon :

$$\nabla \cdot T = \frac{1}{J} \sum_{i,k} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{J t_{ik}}{\|\mathbf{g}_k\|} \right) \mathbf{e}_i + \frac{J t_{ik}}{\|\mathbf{g}_k\|} \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \xi_k} \right] \quad (\text{II.1.61})$$

En introduisant  $J = r$ , en utilisant  $\|\mathbf{g}_r\| = 1$ ,  $\|\mathbf{g}_\theta\| = r$ ,  $\|\mathbf{g}_z\| = 1$ , et en explicitant la somme sur  $k$  :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T &= \frac{1}{r} \sum_i \left[ \frac{\partial (r t_{ir})}{\partial r} \mathbf{e}_i + r t_{ir} \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial r} \right] \\ &+ \frac{1}{r} \sum_i \left[ \frac{\partial t_{i\theta}}{\partial \theta} \mathbf{e}_i + t_{i\theta} \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \theta} \right] \\ &+ \frac{1}{r} \sum_i \left[ \frac{\partial (r t_{iz})}{\partial z} \mathbf{e}_i + r t_{iz} \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.1.62})$$

En remarquant que toutes les dérivées des vecteurs de la base covariante sont nulles, à l'exception de :

$$\frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \theta} = \mathbf{e}_\theta \quad (\text{II.1.63})$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \theta} = -\mathbf{e}_r \quad (\text{II.1.64})$$

on peut simplifier l'expression :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T &= \frac{1}{r} \sum_i \frac{\partial (rt_{ir})}{\partial r} \mathbf{e}_i \\ &+ \frac{1}{r} \sum_i \frac{\partial t_{i\theta}}{\partial \theta} \mathbf{e}_i + \frac{t_{r\theta}}{r} \mathbf{e}_\theta - \frac{t_{\theta\theta}}{r} \mathbf{e}_r \\ &+ \frac{1}{r} \sum_i \frac{\partial (rt_{iz})}{\partial z} \mathbf{e}_i \end{aligned} \quad (\text{II.1.65})$$

On développe à présent les dérivées vectorielles restantes :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T &= \sum_i \left( \frac{\partial t_{ir}}{\partial r} + \frac{t_{ir}}{r} \right) \mathbf{e}_i \\ &+ \frac{1}{r} \sum_i \frac{\partial t_{i\theta}}{\partial \theta} \mathbf{e}_i + \frac{t_{r\theta}}{r} \mathbf{e}_\theta - \frac{t_{\theta\theta}}{r} \mathbf{e}_r \\ &+ \sum_i \frac{\partial t_{iz}}{\partial z} \mathbf{e}_i \end{aligned} \quad (\text{II.1.66})$$

Puis en regroupant les termes, on obtient la forme usuelle suivante :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot T &= \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial t_{r\theta}}{\partial \theta} + t_{rr} - t_{\theta\theta} \right) + \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial t_{rz}}{\partial z} \right] \mathbf{e}_r \\ &+ \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial t_{\theta\theta}}{\partial \theta} + t_{\theta r} + t_{r\theta} \right) + \frac{\partial t_{\theta r}}{\partial r} + \frac{\partial t_{\theta z}}{\partial z} \right] \mathbf{e}_\theta \\ &+ \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial t_{z\theta}}{\partial \theta} + t_{zr} \right) + \frac{\partial t_{zr}}{\partial r} + \frac{\partial t_{zz}}{\partial z} \right] \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (\text{II.1.67})$$

## II.1.2 Méthode de volumes finis en coordonnées curvilinéaires

Soit un système de coordonnées  $\boldsymbol{\xi} \in \mathbb{R}^n$ , de base covariante  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$ . On sélectionne un sous-ensemble borné  $E \subset \mathbb{R}^n$ , tel que  $E = \Omega \cup \partial\Omega$ , avec  $\Omega$  l'ouvert de  $E$  et  $\partial\Omega$  sa frontière orientée vers l'extérieur selon le vecteur unitaire local  $\hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^n$ .

### II.1.2.1 Élément de volume et de surface

On définit en premier lieu la notion de volume de  $\Omega$ , noté  $|\Omega| \in \mathbb{R}$ , ainsi que la notion de surface de  $\partial\Omega$ , notée  $S_\Omega \in \mathbb{R}$ . Ces éléments sont définis selon :

$$\begin{cases} |\Omega| = \int_{\Omega} d\mathcal{V} \\ S_\Omega = \oint_{\partial\Omega} d\sigma \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(II.1.68)} \\ \text{(II.1.69)} \end{matrix}$$

En introduisant les applications  $d\mathcal{V} : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}$  et  $d\sigma : \mathbb{R}^{n-1} \mapsto \mathbb{R}$ , appelées éléments de volume et de surface. Notons que ces définitions sont indépendantes de tout système de coordonnées.

Dans un système de coordonnées donné, l'élément de volume est donné par le volume infinitésimal du paralléloétope généré par les  $\mathbf{g}_k$  :

$$d\mathcal{V}(\boldsymbol{\xi}) = \left\| \times_{k=1}^n \mathbf{g}_k \right\| \prod_k d\xi_k \quad \text{(II.1.70)}$$

avec  $\times$  dénotant le produit vectoriel. La norme des produits vectoriels successifs est obtenue via la déterminant de la matrice de Gram des  $(\mathbf{g}_k)_{1 \leq k \leq n}$ , qui n'est autre que le tenseur métrique  $G_\Phi$  (II.1.18) :

$$\left\| \times_{k=1}^n \mathbf{g}_k \right\|^2 = \det G_\Phi = J^2 \quad \text{(II.1.71)}$$

D'où,  $J$  étant positif :

$$d\mathcal{V}(\boldsymbol{\xi}) = J \prod_k d\xi_k \quad \text{(II.1.72)}$$

Par ailleurs, sur une surface où la coordonnée  $\xi_i$  est constante, *i.e.* une frontière du paralléloétope généré par les  $(\mathbf{g}_k)_{k \neq i}$ , l'élément de surface est donné par :

$$d\sigma_i = \left\| \times_{k \neq i} \mathbf{g}_k \right\| \prod_{k \neq i} d\xi_k \quad \text{(II.1.73)}$$

La norme des produits vectoriels successifs est obtenue via le déterminant du tenseur métrique privé de sa colonne  $i$ , noté  $G_\Phi^i$  :

$$d\sigma_i = \sqrt{\det G_\Phi^i} \prod_{k \neq i} d\xi_k \quad \text{(II.1.74)}$$

Si le système est orthogonal, le tenseur métrique est diagonal et l'expression se simplifie :

$$d\sigma_i = \frac{J}{\|\mathbf{g}_i\|} \prod_{k \neq i} d\xi_k \quad \text{(II.1.75)}$$

### II.1.2.2 Théorème de Green-Ostrogradski

Soit  $\mathbf{v}$  un vecteur de  $\mathbb{R}^n$ . On suppose que les coordonnées de  $\mathbf{v}$  sont de classe  $\mathcal{C}^1$  sur un voisinage de  $\Omega$ .

**Théorème 1.** *Théorème de Green-Ostrogradski*

$$\int_{\Omega} (\nabla \cdot \mathbf{v}) d\mathcal{V} = \oint_{\partial\Omega} (\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\sigma \quad (\text{II.1.76})$$

**Remarque :** Le théorème est présenté sous une forme dite invariante : il est vérifié indépendamment de tout système de coordonnées. On peut cependant l'exprimer en application à un système de coordonnées particulier en développant l'expression de la divergence dans ce repère :

$$\int_{\Omega(\boldsymbol{\xi})} \left( \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial (J\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^k)}{\partial \xi_k} \right) d\mathcal{V}(\boldsymbol{\xi}) = \oint_{\partial\Omega(\boldsymbol{\xi})} (\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\sigma(\boldsymbol{\xi}) \quad (\text{II.1.77})$$

Avec  $\Omega(\boldsymbol{\xi})$  et  $\partial\Omega(\boldsymbol{\xi})$  les paramétrisations de  $\Omega$  et  $\partial\Omega$  par rapport aux coordonnées  $\boldsymbol{\xi}$ .

### II.1.2.3 Méthode de volumes finis : cas scalaire

On cherche à résoudre sur un domaine physique borné  $E \subset \mathbb{R}^3$  une équation de conservation scalaire de la forme suivante :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{f} \quad (\text{II.1.78})$$

où  $\psi = \psi(\boldsymbol{\xi}, t)$  est un scalaire variant en temps et en espace, paramétré par un système de coordonnées  $\boldsymbol{\xi} \in \mathbb{R}^3$ . Le vecteur des flux est  $\mathbf{f} = \mathbf{f}(\psi) = \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}, t)$ .

On note  $\Omega$  l'ouvert de  $E$  et  $\partial\Omega$  sa frontière, orientée vers l'extérieur selon le vecteur unitaire local  $\hat{\mathbf{n}}$ . L'intégration de l'équation de conservation sur le volume  $\Omega$  conduit à :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\mathcal{V} = \int_{\Omega} (\nabla \cdot \mathbf{f}) d\mathcal{V} \quad (\text{II.1.79})$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradski :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\mathcal{V} = \oint_{\partial\Omega} (\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\sigma \quad (\text{II.1.80})$$

On introduit à présent les hypothèses de la méthode de volumes finis :

- On suppose  $\psi$  uniforme en espace sur  $\Omega$  :

$$\forall \boldsymbol{\xi} \in \Omega, \psi(\boldsymbol{\xi}, t) = \bar{\psi}(t) \quad (\text{II.1.81})$$

- On effectue par ailleurs une partition de la frontière du domaine  $\partial\Omega$  en  $n$  sous-espaces :

$$\partial\Omega = \bigcup_{k=1}^n \partial\Omega_k \mid \forall (i, j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, i \neq j \implies \partial\Omega_i \cap \partial\Omega_j = \emptyset \quad (\text{II.1.82})$$

et on suppose  $\mathbf{f}$  uniforme sur chacun d'entre eux :

$$\forall k \in \llbracket 1, n \rrbracket, \forall \boldsymbol{\xi} \in \partial\Omega_k, \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}, t) = \bar{\mathbf{f}}_k(t), \quad (\text{II.1.83})$$



L'équation de conservation devient alors :

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \left( \int_{\Omega} d\mathcal{V} \right) = \sum_{k=1}^n \bar{\mathbf{f}}_k \cdot \left( \hat{\mathbf{n}}_k \oint_{\partial\Omega_k} d\sigma_k \right) \quad (\text{II.1.84})$$

Avec  $\hat{\mathbf{n}}_k$  le vecteur unitaire normal à  $\partial\Omega_k$  et orienté vers l'extérieur. On peut réécrire cette équation selon :

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} |\Omega| = \sum_{k=1}^n \bar{\mathbf{f}}_k \cdot \mathbf{S}_k \quad (\text{II.1.85})$$

En faisant apparaître le volume de  $\Omega$  ainsi que le vecteur surface moyen  $\mathbf{S}_k$ . Notons que tous les développements ont été réalisés en employant des formes invariantes : dans le cas scalaire, la méthode de volumes finis s'applique donc de façon direct, sans considérer les propriétés du système de coordonnées.

### II.1.2.4 Méthode de volumes finis : cas vectoriel

Pour le cas vectoriel, l'application de la méthode de volumes finis est moins évidente. On cherche à résoudre sur un domaine physique borné  $E \subset \mathbb{R}^3$  l'équation de conservation vectorielle de la forme suivante :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \nabla \cdot T \quad (\text{II.1.86})$$

où  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\boldsymbol{\xi}, t)$  est un vecteur variable en temps et en espace, paramétré dans un système de coordonnées  $\boldsymbol{\xi} \in \mathbb{R}^3$ , de base locale  $(\mathbf{g}^k)_{1 \leq k \leq 3}$  et de base locale normalisée  $(\mathbf{e}_k)_{1 \leq k \leq 3}$ . Le tenseur des flux est  $T = T(\mathbf{v}) = T(\boldsymbol{\xi}, t)$ .

On note  $\Omega$  l'ouvert de  $E$  et  $\partial\Omega$  sa frontière, orientée vers l'extérieur selon le vecteur unitaire local  $\hat{\mathbf{n}}$ . On remarque que le théorème de Green-Ostrogradski tel que présenté n'est valable que pour un cas scalaire. Afin de pouvoir l'appliquer, on projette l'équation vectorielle selon une direction  $\boldsymbol{\epsilon}$  :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = (\nabla \cdot T) \cdot \boldsymbol{\epsilon} \quad (\text{II.1.87})$$

En exprimant la divergence du tenseur dans notre repère de coordonnées, on a :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{\partial (JT \mathbf{g}^k)}{\partial \xi_k} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \quad (\text{II.1.88})$$

On fait l'hypothèse que  $\boldsymbol{\epsilon}$  est indépendant du temps (on peut toujours le choisir ainsi), et on exprime le membre de droite en intégrant  $\boldsymbol{\epsilon}$  dans la dérivée :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) = \frac{1}{J} \sum_k \left( \frac{\partial (J(T \mathbf{g}^k) \cdot \boldsymbol{\epsilon})}{\partial \xi_k} - J(T \mathbf{g}^k) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial \xi_k} \right) \quad (\text{II.1.89})$$

On rappelle ensuite la définition du produit scalaire  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^T \mathbf{b}$ , permettant d'écrire la relation suivante :

$$\begin{aligned} (T \mathbf{g}^k) \cdot \boldsymbol{\epsilon} &= (T \mathbf{g}^k)^T \boldsymbol{\epsilon} \\ &= (\mathbf{g}^k)^T (T^T \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= \mathbf{g}^k \cdot (T^T \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= (T^T \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{g}^k \end{aligned} \quad (\text{II.1.90})$$

On obtient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) = \frac{1}{J} \sum_k \left( \frac{\partial (J (T^T \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{g}^k)}{\partial \xi_k} \right) - \sum_k (T \mathbf{g}^k) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.1.91})$$

ou encore, en reconnaissant l'expression de la divergence du vecteur  $T^T \boldsymbol{\epsilon}$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) = \nabla \cdot (T^T \boldsymbol{\epsilon}) - S_\xi^\epsilon \quad (\text{II.1.92})$$

avec  $S_\xi^\epsilon$  le terme source supplémentaire introduit par le choix du vecteur de projection :

$$S_\xi^\epsilon = \sum_k (T \mathbf{g}^k) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial \xi_k} \quad (\text{II.1.93})$$

On introduit à présent une nouvelle fois les hypothèses de la méthode de volumes finis :

- On suppose  $\mathbf{v}$  uniforme en espace sur  $\Omega$  :

$$\forall \boldsymbol{\xi} \in \Omega, \mathbf{v}(\boldsymbol{\xi}, t) = \bar{\mathbf{v}}(t) \quad (\text{II.1.94})$$

- On effectue par ailleurs une partition de la frontière du domaine  $\partial\Omega$  en  $n$  sous-espaces :

$$\partial\Omega = \bigcup_{k=1}^n \partial\Omega_k \mid \forall (i, j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, i \neq j \implies \partial\Omega_i \cap \partial\Omega_j = \emptyset \quad (\text{II.1.95})$$

et on suppose  $T$  uniforme sur chacun d'entre eux :

$$\forall k \in \llbracket 1, n \rrbracket, \forall \boldsymbol{\xi} \in \partial\Omega_k, T(\boldsymbol{\xi}, t) = \bar{T}_k(t), \quad (\text{II.1.96})$$

On peut alors reprendre le résultat obtenu pour le cas scalaire :

$$|\Omega| \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) = \sum_{k=1}^n (\bar{T}_k^T \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{S}_k - \int_{\Omega} S_\xi^\epsilon dV \quad (\text{II.1.97})$$

### II.1.2.5 Application : coordonnées cylindriques

On reprend les résultats obtenus précédemment en Section II.1.1.5 pour la définition des bases covariante et contravariante du système de coordonnées cylindriques.

Soit  $E \in \mathbb{R}^3$  un domaine physique borné d'ouvert  $\Omega$  et de frontière  $\partial\Omega$ . On définit le volume  $\Omega$  comme un paralléloétope de dimension  $\Delta r, \Delta\theta, \Delta z$  généré selon les directions  $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta$  et  $\mathbf{e}_z$ . La frontière  $\partial\Omega$  de  $E$  peut être définie selon la partition :

$$\partial\Omega = \partial\Omega_r^- \cup \partial\Omega_r^+ \cup \partial\Omega_\theta^+ \cup \partial\Omega_\theta^- \cup \partial\Omega_z^+ \cup \partial\Omega_z^- \quad (\text{II.1.98})$$

où  $\partial\Omega_r^-$  et  $\partial\Omega_r^+$  sont des surfaces de normale  $\mathbf{e}_r$ . Sur ces surfaces, la variable  $r$  est constante. On a  $r = r_0$  sur  $\partial\Omega_r^-$  et  $r = r_0 + \Delta r$  sur  $\partial\Omega_r^+$ . On note  $r_i = r_0 + \Delta r/2$  la position du centroïde de  $\Omega$  selon  $\mathbf{e}_r$ . La logique est la même pour les surfaces selon  $\theta$  et  $z$ .

### Cas scalaire

On cherche à résoudre l'équation de conservation suivante sur  $E$  :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{f} \quad (\text{II.1.99})$$

En appliquant la méthode de volumes finis précédemment définie :

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} |\Omega| = \sum_{k=1}^n \bar{\mathbf{f}}_k \cdot \mathbf{S}_k \quad (\text{II.1.100})$$

Il s'agit à présent de calculer les termes géométriques  $|\Omega|$  et  $\mathbf{S}_k$  apparaissant dans l'équation (II.1.100). À cette fin, on utilise les expressions des éléments de volume et de surface dans le système de coordonnées, définies en équations (II.1.72) et (II.1.75). Notons que le système est orthogonal, ce qui facilite l'évaluation de l'élément de surface.

$$|\Omega| = \int_r \int_\theta \int_z r dr d\theta dz \quad (\text{II.1.101})$$

$$= \frac{1}{2} \left( (r_i + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^2 \right) \Delta \theta \Delta z \quad (\text{II.1.102})$$

$$= r_i \Delta r \Delta \theta \Delta z \quad (\text{II.1.103})$$

et :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_r^- = -\mathbf{e}_r \int_\theta \int_z \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) dz d\theta = - \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) \Delta z \Delta \theta \mathbf{e}_r \end{array} \right. \quad (\text{II.1.104})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_r^+ = \mathbf{e}_r \int_\theta \int_z \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) dz d\theta = \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) \Delta z \Delta \theta \mathbf{e}_r \end{array} \right. \quad (\text{II.1.105})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_\theta^- = -\mathbf{e}_\theta \int_r \int_z dr dz = -\Delta r \Delta z \mathbf{e}_\theta \end{array} \right. \quad (\text{II.1.106})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_\theta^+ = \mathbf{e}_\theta \int_r \int_z dr dz = \Delta r \Delta z \mathbf{e}_\theta \end{array} \right. \quad (\text{II.1.107})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_z^- = -\mathbf{e}_z \int_r \int_\theta r dr d\theta = -r_i \Delta r \Delta \theta \mathbf{e}_z \end{array} \right. \quad (\text{II.1.108})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_z^+ = \mathbf{e}_z \int_r \int_\theta r dr d\theta = r_i \Delta r \Delta \theta \mathbf{e}_z \end{array} \right. \quad (\text{II.1.109})$$

En notant  $S_k^\pm = \|\mathbf{S}_k^\pm\|$  et en conservant la notation compacte  $|\Omega|$  pour le volume, notre méthode de volumes finis s'écrit alors, en regroupant les termes des surfaces opposées, selon :

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = \frac{1}{|\Omega|} (S_r^+ \bar{\mathbf{f}}_r^+ - S_r^- \bar{\mathbf{f}}_r^-) \cdot \mathbf{e}_r + \frac{S_\theta}{|\Omega|} (\bar{\mathbf{f}}_\theta^+ - \bar{\mathbf{f}}_\theta^-) \cdot \mathbf{e}_\theta + \frac{S_z}{|\Omega|} (\bar{\mathbf{f}}_z^+ - \bar{\mathbf{f}}_z^-) \cdot \mathbf{e}_z \quad (\text{II.1.110})$$

Il ne reste finalement qu'à calculer le vecteur de flux sur les frontières. On retrouve souvent dans les équations de conservation des termes diffusifs, de forme :

$$\mathbf{f} = \lambda \nabla \psi \quad (\text{II.1.111})$$

avec  $\lambda$  un coefficient de diffusion. On a alors :

$$\begin{aligned}\mathbf{f} &= \lambda \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \mathbf{g}^r + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \mathbf{g}^\theta + \frac{\partial \psi}{\partial z} \mathbf{g}^z \right) \\ &= \lambda \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{\partial \psi}{\partial z} \mathbf{e}_z \right)\end{aligned}\quad (\text{II.1.112})$$

les dérivées partielles de  $\psi$  étant obtenues par des schémas numériques appropriés.

### Cas vectoriel

On s'intéresse au cas suivant, avec  $\mathbf{v}$  un vecteur et  $T$  un tenseur. On suppose ce tenseur symétrique, comme il est courant dans des applications physiques. On a :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \nabla \cdot T \quad (\text{II.1.113})$$

En projetant l'équation selon  $\mathbf{e}_m$ ,  $m = r, \theta, z$  et en reprenant l'équation (II.1.97), on a :

$$|\Omega| \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{e}_m) = \sum_k (\bar{T}_k \cdot \mathbf{e}_m) \cdot \mathbf{S}_k - \int_\Omega S_\xi^m dV \quad (\text{II.1.114})$$

où la somme sur  $k$  indique la sommation sur les faces du volume d'intégration. On exprime le vecteur  $\bar{\mathbf{v}}$  et les tenseurs  $\bar{T}_k$  selon :

$$\bar{\mathbf{v}} = v^r \mathbf{e}_r + v^\theta \mathbf{e}_\theta + v^z \mathbf{e}_z \quad (\text{II.1.115})$$

$$\bar{T}_k = t_{ij}^k \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (\text{II.1.116})$$

La transformation cylindrique étant orthogonale, on a  $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$ , d'où :

$$\bar{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{e}_m = v^m \quad (\text{II.1.117})$$

et :

$$\begin{aligned}\bar{T}_k \cdot \mathbf{e}_m &= t_{ij}^k \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_m \\ &= t_{ij}^k \mathbf{e}_i (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_m) \\ &= t_{ij}^k \mathbf{e}_i \delta_{jm} \\ &= t_{im}^k \mathbf{e}_i\end{aligned}\quad (\text{II.1.118})$$

On note ce vecteur  $\boldsymbol{\tau}_k^m$ . L'équation devient alors :

$$|\Omega| \frac{\partial v^m}{\partial t} = \sum_k \boldsymbol{\tau}_k^m \cdot \mathbf{S}_k - \int_\Omega S_\xi^m d\Omega \quad (\text{II.1.119})$$

On peut finalement calculer les termes sources via la relation (II.1.93) :

$$\begin{cases} S_\xi^r = (T \mathbf{g}^r) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial r} + (T \mathbf{g}^\theta) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \theta} + (T \mathbf{g}^z) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{II.1.120})$$

$$\begin{cases} S_\xi^\theta = (T \mathbf{g}^r) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial r} + (T \mathbf{g}^\theta) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \theta} + (T \mathbf{g}^z) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{II.1.121})$$

$$\begin{cases} S_\xi^z = (T \mathbf{g}^r) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_z}{\partial r} + (T \mathbf{g}^\theta) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_z}{\partial \theta} + (T \mathbf{g}^z) \cdot \frac{\partial \mathbf{e}_z}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{II.1.122})$$

Soit, en exprimant les dérivées :

$$\begin{cases} S_{\xi}^r = (T\mathbf{g}^{\theta}) \cdot \mathbf{e}_{\theta} = \frac{1}{r} (T\mathbf{e}_{\theta}) \cdot \mathbf{e}_{\theta} & \text{(II.1.123)} \\ S_{\xi}^{\theta} = (T\mathbf{g}^{\theta}) \cdot (-\mathbf{e}_r) = \frac{1}{r} (T\mathbf{e}_{\theta}) \cdot (-\mathbf{e}_r) & \text{(II.1.124)} \\ S_{\xi}^z = 0 & \text{(II.1.125)} \end{cases}$$

On suppose à présent le tenseur  $T$  uniforme sur le domaine, noté  $\bar{T}$ , et s'exprimant selon :

$$\bar{T} = t_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad \text{(II.1.126)}$$

On a alors sur  $\Omega$  :

$$\begin{cases} S_{\xi}^r = \frac{t_{\theta\theta}}{r} & \text{(II.1.127)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\xi}^{\theta} = -\frac{t_{\theta r}}{r} & \text{(II.1.128)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\xi}^z = 0 & \text{(II.1.129)} \end{cases}$$

D'où l'expression finale pour les termes sources :

$$\begin{cases} \int_{\Omega} S_{\xi}^r d\Omega = t_{\theta\theta} \Delta r \Delta z \Delta \theta & \text{(II.1.130)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \int_{\Omega} S_{\xi}^{\theta} d\Omega = -t_{\theta r} \Delta r \Delta z \Delta \theta & \text{(II.1.131)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \int_{\Omega} S_{\xi}^z d\Omega = 0 & \text{(II.1.132)} \end{cases}$$

## Conclusion

Dans ce chapitre, les outils théoriques nécessaires à la discrétisation d'équations de conservation ont été décrits. Les notions relatives aux maillages curvilinéaires ont été présentées, et l'application d'une méthode des volumes pour la discrétisation en espace sur un repère quelconque a été décrite. Il est montré que l'utilisation d'une telle méthode pour une équation de conservation vectorielle n'est pas théoriquement immédiate, et fait apparaître des termes source supplémentaires. Ces termes ont été calculés dans le cadre de l'utilisation d'un repère cylindrique, qui sera employé afin d'étudier la combustion d'une particule d'oxydant isolée entourée d'une fine couche de liant. Dans le prochain chapitre, les modèles physiques et méthodes mathématiques présentés sont assemblés afin de former un code de calcul dédié à l'étude de la combustion hétérogène des propergols composites.

---

---

# CHAPITRE II.2

---

## CODE $\mu$ SCOP

### Résumé

Le code  $\mu$ SCOP (MICROscale Simulation of COmposite Propellants) est destiné à la simulation directe (DNS) d'écoulements réactifs 2D stationnaires sous l'hypothèse des faibles nombres de Mach. La discrétisation en espace et en temps des équations de conservation est d'abord détaillée. Les conditions aux limites fermant le domaine de calcul sont ensuite décrites, avec une attention particulière à la frontière d'injection, sensée modéliser les conditions à la surface de régression du propergol. Les méthodes numériques utilisées pour la résolution des équations sont ensuite décrites. Le code  $\mu$ SCOP est finalement validé sur trois cas de calculs.

### Contenu

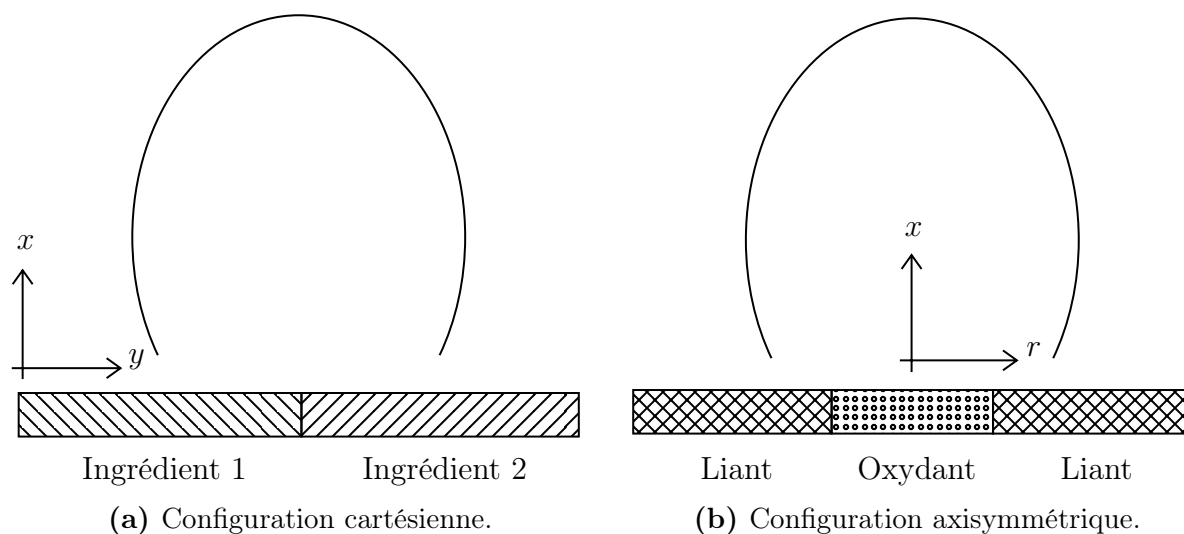
---

<b>II.2.1 Configuration de calcul</b> . . . . .	<b>140</b>
<b>II.2.2 Axisymmétrie</b> . . . . .	<b>140</b>
<b>II.2.3 Discrétisation</b> . . . . .	<b>142</b>
II.2.3.1 Grille hybride colocalisée . . . . .	142
II.2.3.2 Équations discrétisées . . . . .	144
<b>II.2.4 Conditions aux limites</b> . . . . .	<b>148</b>
<b>II.2.5 Méthode de résolution</b> . . . . .	<b>150</b>
II.2.5.1 Méthode de projection . . . . .	150
II.2.5.2 Approche ségréguée . . . . .	154
<b>II.2.6 Résolution des systèmes</b> . . . . .	<b>155</b>
II.2.6.1 Systèmes linéaires . . . . .	155
II.2.6.2 Systèmes non-linéaires . . . . .	158
II.2.6.3 Préconditionnement . . . . .	159
<b>II.2.7 Validation</b> . . . . .	<b>159</b>
II.2.7.1 Écoulement tourbillonnaire dans une cavité . . . . .	160
II.2.7.2 Flamme $H_2/O_2/N_2$ . . . . .	162
II.2.7.3 Flamme PA/PBHT . . . . .	163

---

## II.2.1 Configuration de calcul

Deux configurations de calcul sont disponibles avec le code  $\mu$ SCOP. La première correspond à l'utilisation du repère cartésien, afin d'étudier la combustion d'un échantillon dit "sandwich", constitué de la juxtaposition côte à côte de deux ingrédients. La seconde configuration correspond à l'utilisation d'un repère cylindrique  $(r, x, \theta)$ , sous l'hypothèse d'axisymétrie selon  $x$ . La direction radiale est  $r$ , tandis que  $x$  représente l'axe de propagation de l'écoulement. Cette configuration permettra d'étudier la combustion d'une particule cylindrique d'oxydant entourée d'une fine couche annulaire de liant, similairement à l'étude de Gross & Beckstead [5]. Ces configurations sont représentées graphiquement en Figure II.2.1.



**FIGURE II.2.1** Configurations de calcul disponibles avec le code  $\mu$ SCOP.

La description de la discrétisation des équations se concentre sur le cas axisymétrique. Les équations discrétisées pour la configuration cartésienne, classiques et plus simples, ne sont pas décrites. Elles peuvent être obtenues en suivant la même procédure et en utilisant les expressions adaptées pour la définition des surfaces, volumes, et opérateurs différentiels.

## II.2.2 Axisymétrie

Les équations de conservation sont formulées dans le repère cylindrique  $(r, x, \theta)$ , sous l'hypothèse d'axisymétrie selon  $x$ . Le vecteur vitesse est exprimé sous la forme :

$$\mathbf{u} = u^r \mathbf{e}_r + u^x \mathbf{e}_x + u^\theta \mathbf{e}_\theta \quad (\text{II.2.1})$$

Il est fait l'hypothèse que l'écoulement n'est pas en révolution :

$$u^\theta = 0 \quad (\text{II.2.2})$$

Si on considère une quantité donnée  $\psi$  caractérisant l'écoulement (par exemple la température, la vitesse selon une direction), l'hypothèse d'axisymétrie est exprimée selon :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta}(r, x, \theta, t) = 0 \quad (\text{II.2.3})$$

Il est alors utile d'exprimer et simplifier les tenseurs apparaissant dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

- tenseur convectif :

$$\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_{rr} & u_{rx} & u_{r\theta} \\ u_{xr} & u_{xx} & u_{x\theta} \\ u_{\theta r} & u_{\theta x} & u_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u^r u^r & u^r u^x & 0 \\ u^x u^r & u^x u^x & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.2.4})$$

- tenseur des contraintes de pression :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{rr} & p_{rx} & p_{r\theta} \\ p_{xr} & p_{xx} & p_{x\theta} \\ p_{\theta r} & p_{\theta x} & p_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix} \quad (\text{II.2.5})$$

avec  $p$  la pression hydrodynamique ;

- tenseur des contraintes visqueuses :

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mu \left[ \nabla \otimes \mathbf{u} + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbb{I}_3 \right] \quad (\text{II.2.6})$$

avec :

$$\nabla \otimes \mathbf{u} = \mathbf{g}^r \otimes \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} + \mathbf{g}^x \otimes \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} + \mathbf{g}^\theta \otimes \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \theta} \quad (\text{II.2.7})$$

En utilisant les relations de la Section II.1.1.5 et en appliquant les hypothèses (II.2.2) et (II.2.3), on a alors :

$$\begin{aligned} \nabla \otimes \mathbf{u} &= \mathbf{e}_r \otimes \left( \frac{\partial u^r}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{\partial u^x}{\partial r} \mathbf{e}_x \right) \\ &+ \mathbf{e}_x \otimes \left( \frac{\partial u^r}{\partial x} \mathbf{e}_r + \frac{\partial u^x}{\partial x} \mathbf{e}_x \right) \\ &+ \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \otimes (u^r \mathbf{e}_\theta) \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial u^r}{\partial r} & \frac{\partial u^x}{\partial r} & 0 \\ \frac{\partial u^r}{\partial x} & \frac{\partial u^x}{\partial x} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u^r}{r} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II.2.8})$$



d'où l'expression pour  $\Sigma$  :

$$\begin{aligned} \Sigma &= \begin{pmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{rx} & \sigma_{r\theta} \\ \sigma_{xr} & \sigma_{xx} & \sigma_{x\theta} \\ \sigma_{\theta r} & \sigma_{\theta x} & \sigma_{\theta\theta} \end{pmatrix} \\ &= \mu \begin{pmatrix} 2\frac{\partial u^r}{\partial r} & \frac{\partial u^r}{\partial x} + \frac{\partial u^x}{\partial r} & 0 \\ \frac{\partial u^r}{\partial x} + \frac{\partial u^x}{\partial r} & 2\frac{\partial u^x}{\partial x} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2u^r}{r} \end{pmatrix} - \mu \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbb{I}_3 \end{aligned} \quad (\text{II.2.9})$$

avec

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial (ru^r)}{\partial r} + \frac{\partial u^x}{\partial x} \quad (\text{II.2.10})$$

Le gradient d'une grandeur scalaire  $\psi$  est par ailleurs exprimé via :

$$\begin{aligned} \nabla \psi &= \mathbf{g}^r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \mathbf{g}^x \frac{\partial \psi}{\partial x} + \mathbf{g}^\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\ &= \mathbf{e}_r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \mathbf{e}_x \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{II.2.11})$$

## II.2.3 Discrétisation

### II.2.3.1 Grille hybride colocalisée

La méthode de discrétisation utilisée repose sur l'utilisation d'une grille hybride colocalisée, telle que définie en Figure II.2.2.

Une cellule  $(i,j)$  a pour dimensions  $\Delta x(i,j)$ ,  $\Delta r(i,j)$  et son centre est repéré par les coordonnées  $x(i,j)$  et  $r(i,j)$ . Les 4 faces d'une cellule sont dénotées par  $S_k^\pm = S_x^+, S_x^-, S_r^+, S_r^-$ . L'indice  $k = x, r$  indique l'axe normal à la face, tandis que l'exposant  $\pm$  permet de désigner la face dont la normale vers l'extérieur de la cellule est dirigée dans le sens positif ou négatif.

Les grandeurs scalaires  $\psi$  et les composantes du vecteur vitesse sont définies au centre de maille. A la différence d'une grille colocalisée classique, ce système hybride suit aussi la vitesse aux faces, comme sur une grille décalée, notée avec la même convention que pour les faces  $\mathbf{U}_k^\pm = (U_k^{r,\pm}, U_k^{x,\pm})$ ,  $k = x, r$ . Ces vitesses sont utilisées dans l'évaluation des flux convectifs, et sont obtenues via une méthode spécifique afin d'assurer le couplage pression-vitesse lors de la résolution du champ vitesse, voir Section II.2.5.1.

Il est nécessaire, lors du calcul des flux entre les cellules, d'interpoler les grandeurs depuis le centre des cellules jusqu'aux faces. Les notations utilisées pour désigner l'interpolation d'une grandeur générique  $\psi$  sont référencées en Figure II.2.3

On distingue les grandeurs suivantes :

- $\tilde{\psi}_k^\pm$ ,  $k = x, r$  la valeur de  $\psi$  interpolée sur la face  $S_k^\pm$  via un schéma centré linéaire d'ordre 2 en espace. Cette valeur est utilisée pour l'évaluation des flux diffusifs.
- $\hat{\psi}_k^\pm$ ,  $k = x, r$  la valeur de  $\psi$  interpolée sur la face  $S_k^\pm$  via un schéma décentré WENO [109] d'ordre 3 en espace. Cette valeur est utilisée pour l'évaluation des flux convectifs.

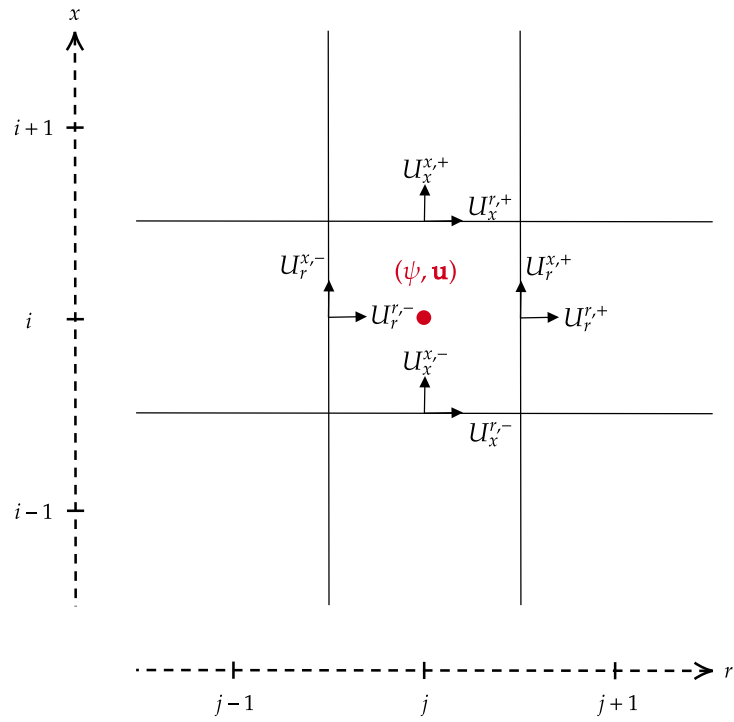


FIGURE II.2.2 Position des variables dans une grille hybride colocalisée.

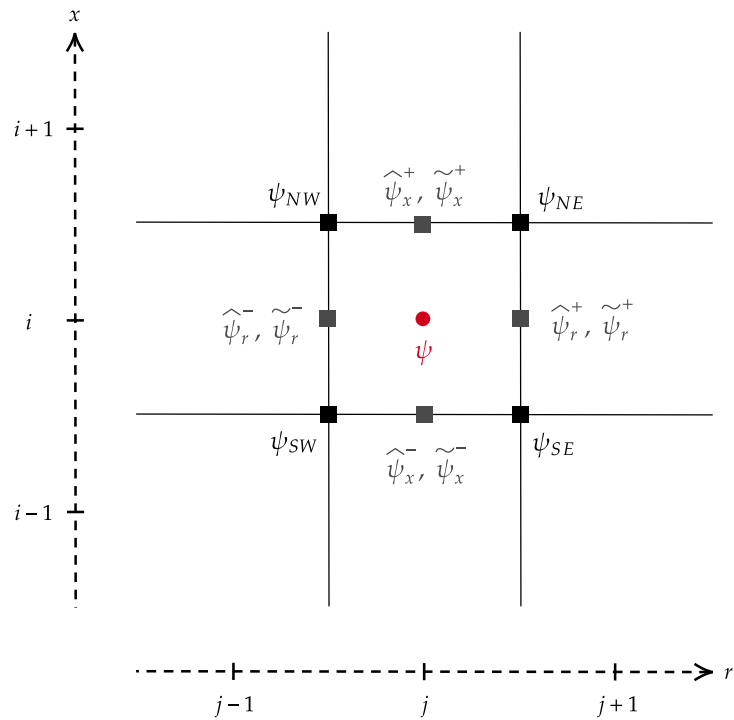


FIGURE II.2.3 Définition des grandeurs interpolées sur la grille hybride colocalisée.

- $\psi_{N/S,W/E}$  la valeur de  $\psi$  interpolée au sommet de la cellule indiqué par les coordonnées cardinales, via une interpolation bilinéaire d'ordre 2 en espace. Cette valeur est utilisée pour l'évaluation des flux visqueux.

### II.2.3.2 Équations discrétisées

On rappelle le système d'équations décrivant un écoulement réactif sous l'hypothèse des faibles nombres de Mach, présenté au Chapitre I.1 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 & \text{(II.2.12)} \\ \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \nabla \cdot \Sigma & \text{(II.2.13)} \\ \rho \frac{\partial h}{\partial t} - h \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{k=1}^{N_s} \nabla \cdot (\rho h_k Y_k \mathbf{V}_k) & \text{(II.2.14)} \\ \rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} - Y_k \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{V}_k) + \dot{m}_k & \text{(II.2.15)} \end{cases}$$

Les équations de conservation sont discrétisées en espace dans le repère cylindrique via la méthode de volumes finis, telle que décrite en Section II.1.2.5. Les équations sont discrétisées en temps via un schéma d'Euler implicite. Ce schéma assure une stabilité inconditionnelle et une précision en temps d'ordre 1. L'objectif étant d'obtenir une solution stationnaire pour la combustion, l'utilisation de méthodes d'ordre élevé en temps n'est pas primordiale. En revanche, la stabilité intrinsèque du schéma Euler implicite permet d'assurer la convergence du calcul, ainsi que de s'affranchir de la limite de stabilité imposée par la condition de Courant–Friedrichs–Levy, permettant l'utilisation de grands pas de temps afin d'accélérer le calcul.

Pour un pas de temps  $\Delta t$ , les équations discrétisées sont exprimées pour une cellule de volume  $\mathcal{V}$ . L'état courant est repéré par l'exposant  $n$ , et l'état à  $t + \Delta t$  par l'exposant  $n + 1$ .

#### Conservation de la masse

On a après discrétisation :

$$\mathcal{V} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} + \mathcal{F}_C^{\rho, n+1} = 0 \quad \text{(II.2.16)}$$

avec  $\mathcal{F}_C^\rho$  le flux convectif pour  $\rho$ , qui s'exprime selon, en omettant l'exposant du pas de temps afin d'alléger la notation :

$$\mathcal{F}_C^\rho = \sum_{k=x,r} \left( [\hat{\rho}_k U_k^k S_k]^+ - [\hat{\rho}_k U_k^k S_k]^- \right) \quad \text{(II.2.17)}$$

avec  $U_k^{k,\pm}$  qui a été défini en Section II.2.3.1 comme la vitesse normale à la face  $S_k^\pm$ . Elle ne provient pas d'une interpolation, mais d'un calcul direct lors de l'utilisation de la méthode de projection, Section II.2.5.1.  $\hat{\rho}_k^\pm$  est obtenu aux faces via un schéma décentré WENO3.

### Conservation de la quantité de mouvement

La méthode de volumes finis est appliquée à l'équation vectorielle après projection selon  $\mathbf{e}_r$  et  $\mathbf{e}_x$ . En se référant à la relation (II.1.92), l'équation de conservation de la quantité de mouvement est mise sous une forme permettant l'application du théorème de Green-Ostrogradsky après projection :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho u^r}{\partial t} + \nabla \cdot [(\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{U})^T \cdot \mathbf{e}_r] = -\nabla \cdot (\mathbf{P}^T \cdot \mathbf{e}_r) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{e}_r) - S_\xi^r \\ \frac{\partial \rho u^x}{\partial t} + \nabla \cdot [(\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{U})^T \cdot \mathbf{e}_x] = -\nabla \cdot (\mathbf{P}^T \cdot \mathbf{e}_x) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{e}_x) - S_\xi^x \end{array} \right. \quad (\text{II.2.18})$$

avec  $\mathbf{u} = (u^r, u^x)$  et  $\mathbf{U}$  le vecteur vitesse convective. Il est à noter que  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{U}$  n'est pas symétrique, contrairement à  $\mathbf{P}$  et  $\boldsymbol{\Sigma}$ . Les termes  $S_\xi^r$  et  $S_\xi^x$  sont les termes sources introduits par la transformation des divergences de tenseur, équation (II.1.93).

La discrétisation en temps et en espace conduit alors à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{V} \frac{(\rho u^r)^{n+1} - (\rho u^r)^n}{\Delta t} + \mathcal{F}_C^{r,n+1} = -\mathcal{F}_P^{r,n+1} + \mathcal{F}_\mu^{r,n+1} - \int_{\mathcal{V}} S_\xi^{r,n+1} d\mathcal{V} \\ \mathcal{V} \frac{(\rho u^x)^{n+1} - (\rho u^x)^n}{\Delta t} + \mathcal{F}_C^{x,n+1} = -\mathcal{F}_P^{x,n+1} + \mathcal{F}_\mu^{x,n+1} - \int_{\mathcal{V}} S_\xi^{x,n+1} d\mathcal{V} \end{array} \right. \quad (\text{II.2.20})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{V} \frac{(\rho u^r)^{n+1} - (\rho u^r)^n}{\Delta t} + \mathcal{F}_C^{r,n+1} = -\mathcal{F}_P^{r,n+1} + \mathcal{F}_\mu^{r,n+1} - \int_{\mathcal{V}} S_\xi^{r,n+1} d\mathcal{V} \\ \mathcal{V} \frac{(\rho u^x)^{n+1} - (\rho u^x)^n}{\Delta t} + \mathcal{F}_C^{x,n+1} = -\mathcal{F}_P^{x,n+1} + \mathcal{F}_\mu^{x,n+1} - \int_{\mathcal{V}} S_\xi^{x,n+1} d\mathcal{V} \end{array} \right. \quad (\text{II.2.21})$$

avec, en omettant l'exposant du pas de temps afin d'alléger la notation :

- $\mathcal{F}_C^k$  le flux convectif dans l'équation projetée selon  $\mathbf{e}_k$ ,  $k = x, r$ , exprimé selon :

$$\mathcal{F}_C^k = \sum_{i=x,r} \left( [\hat{\rho}_i \hat{u}_i^k U_i^i S_i]^+ - [\hat{\rho}_i \hat{u}_i^k U_i^i S_i]^- \right) \quad (\text{II.2.22})$$

avec  $\hat{\rho}_i^\pm$  et  $\hat{u}_i^{k,\pm}$  obtenus via un schéma décentré WENO3.

- $\mathcal{F}_P^k$  le flux causé par la pression dans l'équation projetée selon  $\mathbf{e}_k$ ,  $k = x, r$ , exprimé selon :

$$\mathcal{F}_P^k = (\tilde{p}_k^+ S_k^+ - \tilde{p}_k^- S_k^-) \quad (\text{II.2.23})$$

avec  $\tilde{p}_k^\pm$  obtenu via interpolation linéaire.

- $\mathcal{F}_\mu^k$  le flux dû aux contraintes visqueuses dans l'équation projetée selon  $\mathbf{e}_k$ ,  $k = x, r$ , exprimé selon :

$$\mathcal{F}_\mu^k = \sum_{i=x,r} \left( [(\boldsymbol{\Sigma}_i \cdot \mathbf{e}_k) \cdot \mathbf{e}_i S_i]^+ - [(\boldsymbol{\Sigma}_i \cdot \mathbf{e}_k) \cdot \mathbf{e}_i S_i]^- \right) \quad (\text{II.2.24})$$

avec  $\boldsymbol{\Sigma}_i^\pm$  le tenseur des contraintes visqueuses calculées à la face  $S_i^\pm$ . Il est utile de noter que l'évaluation de ce tenseur aux faces, d'expression donnée par la relation (II.2.9), fait apparaître des dérivées tangentielles et normales aux faces. Ainsi, en considérant sans perte de généralité l'expression du tenseur  $\boldsymbol{\Sigma}_r^+$ , l'expression de  $\sigma_{rx}$  sur cette face est :

$$\sigma_{rx} = \tilde{\mu}_r^+ \left( \left. \frac{\partial u^r}{\partial x} \right|_{S_r^+} + \left. \frac{\partial u^x}{\partial r} \right|_{S_r^+} \right) \quad (\text{II.2.25})$$

avec  $\tilde{\mu}_r^+$  le coefficient de viscosité interpolé linéairement sur la face. En se référant à la Figure II.2.3 pour la position des grandeurs sur la grille, et en appliquant la méthode des différences finies pour l'évaluation des dérivées, on a :

$$\sigma_{rx} = \tilde{\mu}_r^+ \left( \underbrace{\frac{u_{NE}^r - u_{NW}^r}{\Delta x(i,j)}}_{\text{Dérivée tangentielle}} + \underbrace{\frac{u^x(i,j+1) - u^x(i,j)}{r(i,j+1) - r(i,j)}}_{\text{Dérivée normale}} \right) \quad (\text{II.2.26})$$

On voit alors apparaître les grandeurs aux sommets de la cellule, qui sont obtenues par interpolation bilinéaire à partir des valeurs au centre des quatre cellules partageant ce point.

- Il ne reste plus qu'à exprimer l'intégrale des termes sources  $S_\xi^r$  et  $S_\xi^x$ , issus de la projection puis de l'intégration de l'équation vectorielle. Ces termes sont exprimés via la relation (II.1.130). En utilisant les expressions pour les tenseurs apparaissant dans la conservation de la quantité de mouvement, Section II.2.2, on a :

$$\int_{\mathcal{V}} S_\xi^r d\mathcal{V} = (-\rho u_{\theta\theta} - p_{\theta\theta} + \sigma_{\theta\theta}) \Delta r \Delta z \Delta \theta \quad (\text{II.2.27})$$

$$\int_{\mathcal{V}} S_\xi^\theta d\mathcal{V} = -(-\rho u_{\theta r} - p_{\theta r} + \sigma_{\theta r}) \Delta r \Delta z \Delta \theta \quad (\text{II.2.28})$$

avec

$$\begin{aligned} u_{\theta\theta} &= 0 & p_{\theta\theta} &= p & \sigma_{\theta\theta} &= \mu \frac{2}{3} \left[ 2 \frac{u^r}{r} - \left( \frac{\partial u^r}{\partial r} + \frac{\partial u^x}{\partial x} \right) \right] \\ u_{\theta r} &= 0 & p_{\theta r} &= 0 & \sigma_{\theta r} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.2.29})$$

Les dérivés au centre de la cellule apparaissant dans l'expression pour  $\sigma_{\theta\theta}$  sont calculées via la méthode des différences finies, à partir des valeurs interpolées linéairement aux faces :

$$\frac{\partial u^r}{\partial r} = \frac{\tilde{u}_r^{r,+} - \tilde{u}_r^{r,-}}{\Delta r(i,j)} \quad (\text{II.2.30})$$

$$\frac{\partial u^x}{\partial x} = \frac{\tilde{u}_x^{x,+} - \tilde{u}_x^{x,-}}{\Delta x(i,j)} \quad (\text{II.2.31})$$

## Conservation de l'énergie

On a après discrétisation :

$$\rho^{n+1} \mathcal{V} \frac{h^{n+1} - h^n}{\Delta t} - h^{n+1} \mathcal{F}_C^{\rho,n+1} + \mathcal{F}_C^{h,n+1} = \mathcal{F}_\lambda^{n+1} - \sum_{k=1}^{N_s} \mathcal{F}_{h_k}^{n+1} \quad (\text{II.2.32})$$

avec, en omettant l'exposant du pas de temps afin d'alléger la notation :

- $\mathcal{F}_C^\rho$  le flux convectif pour  $\rho$  :

$$\mathcal{F}_C^\rho = \sum_{k=x,r} \left( [\hat{\rho}_k U_k^k S_k]^+ - [\hat{\rho}_k U_k^k S_k]^- \right) \quad (\text{II.2.33})$$

avec  $\hat{\rho}_k^\pm$  obtenu aux faces via un schéma décentré WENO3.

- $\mathcal{F}_C^h$  le flux convectif pour la quantité  $\rho h$  :

$$\mathcal{F}_C^h = \sum_{k=x,r} \left( \left[ \hat{\rho}_k \hat{h}_k U_k^k S_k \right]^+ - \left[ \hat{\rho}_k \hat{h}_k U_k^k S_k \right]^- \right) \quad (\text{II.2.34})$$

avec  $\hat{h}_k^\pm$  obtenu aux faces via un schéma décentré WENO3, à partir des valeurs de  $h$  au centre des cellules. Une autre option serait d'en premier lieu interpoler la température et les fractions massiques des espèces, puis de recalculer l'enthalpie du mélange.

- $\mathcal{F}_\lambda$  est le flux thermique via conduction :

$$\mathcal{F}_\lambda = \sum_{k=x,r} \left( \left[ \tilde{\lambda}_k \frac{\partial T}{\partial k} \Big|_{S_k} \right]^+ - \left[ \tilde{\lambda}_k \frac{\partial T}{\partial k} \Big|_{S_k} \right]^- \right) \quad (\text{II.2.35})$$

les dérivées aux faces étant obtenues par différences finies à partir des valeurs au centre des cellules adjacentes. La conductivité thermique est obtenue par interpolation linéaire.

- $\mathcal{F}_{h_i}$  est le flux thermique causé par la diffusion de l'espèce chimique  $i \in \llbracket 1, N_s \rrbracket$  :

$$\mathcal{F}_{h_i} = \sum_{k=x,r} \left( \left[ \tilde{\rho}_k \tilde{h}_k^i \tilde{Y}_k^i (\mathbf{V}_k^i \cdot \mathbf{e}_k) S_k \right]^+ - \left[ \tilde{\rho}_k \tilde{h}_k^i \tilde{Y}_k^i (\mathbf{V}_k^i \cdot \mathbf{e}_k) S_k \right]^- \right) \quad (\text{II.2.36})$$

avec  $\tilde{h}_k^{i,\pm}$  l'enthalpie spécifique de l'espèce  $i$  sur la face  $S_k^\pm$ ,  $\tilde{Y}_k^{i,\pm}$  sa fraction massique et  $\tilde{\rho}_k^\pm$  la masse volumique du gaz obtenues par interpolation linéaire. La grandeur  $\tilde{h}_k^{i,\pm}$  est interpolée à partir des valeurs d'enthalpie spécifique au centre des cellules. Une autre option serait d'interpoler le champ température sur les faces, puis de recalculer les enthalpies spécifique.  $\mathbf{V}_k^{i,\pm}$  est la vitesse de diffusion de l'espèce  $i$  sur la face considérée, et n'est pas issue d'une interpolation mais d'un calcul direct à partir des grandeurs au centre des cellules adjacentes, voir Section 1.1.5.2.

### Conservation des espèces

On a pour l'espèce chimique  $i \in \llbracket 1, N_s \rrbracket$ , après discrétisation :

$$\rho^{n+1} \mathcal{V} \frac{Y_i^{n+1} - Y_i^n}{\Delta t} - Y_i^{n+1} \mathcal{F}_C^{\rho,n+1} + \mathcal{F}_C^{Y_i,n+1} = -\mathcal{F}_{Y_i}^{n+1} + \dot{m}_k \mathcal{V} \quad (\text{II.2.37})$$

avec, en omettant l'exposant du pas de temps afin d'alléger la notation :

- $\mathcal{F}_C^\rho$  le flux convectif pour  $\rho$ , défini plus haut en équation (II.2.17).
- $\mathcal{F}_C^{Y_i}$  le flux convectif pour la quantité  $\rho Y_i$  :

$$\mathcal{F}_C^{Y_i} = \sum_{k=x,r} \left( \left[ \hat{\rho}_k \hat{Y}_k^i U_k^k S_k \right]^+ - \left[ \hat{\rho}_k \hat{Y}_k^i U_k^k S_k \right]^- \right) \quad (\text{II.2.38})$$

avec  $\hat{Y}_k^{i,\pm}$  la fraction massique de l'espèce  $i$  à la face  $S_k^\pm$ , obtenue via un schéma décentré WENO3.

- $\mathcal{F}_{Y_i}$  est le flux d'espèce  $i$  causé par la diffusion dans le mélange gazeux. Il s'exprime selon :

$$\mathcal{F}_{Y_i} = \sum_{k=x,r} \left( \left[ \tilde{\rho}_k \tilde{Y}_k^i (\mathbf{V}_k^i \cdot \mathbf{e}_k) S_k \right]^+ - \left[ \tilde{\rho}_k \tilde{Y}_k^i (\mathbf{V}_k^i \cdot \mathbf{e}_k) S_k \right]^- \right) \quad (\text{II.2.39})$$

la définition des grandeurs étant similaire au flux de diffusion thermique dans l'équation de conservation de l'énergie.

On peut remarquer que les différents flux convectifs nécessitent uniquement les vitesses convectives normales aux faces,  $U_k^{k,\pm} = U_r^{r,+}, U_r^{r,-}, U_x^{x,+}, U_x^{x,-}$  ; en se référant à la Figure II.2.3, il n'est pas nécessaire de définir les vitesses transverses aux faces, comme sur une grille décalée classique, d'où le nom de grille hybride colocalisée.

## II.2.4 Conditions aux limites

Nous disposons à présent d'un système d'équations discrétisées sur un maillage cylindrique. La discrétisation repose sur l'utilisation de grandeurs interpolées sur les faces des mailles, calculées dans le domaine à partir des valeurs dans les cellules adjacentes. Au niveau des bords du domaine, il est nécessaire d'imposer des conditions aux limites afin de fermer le problème. Une représentation graphique de ces conditions est donnée en Figure II.2.4.

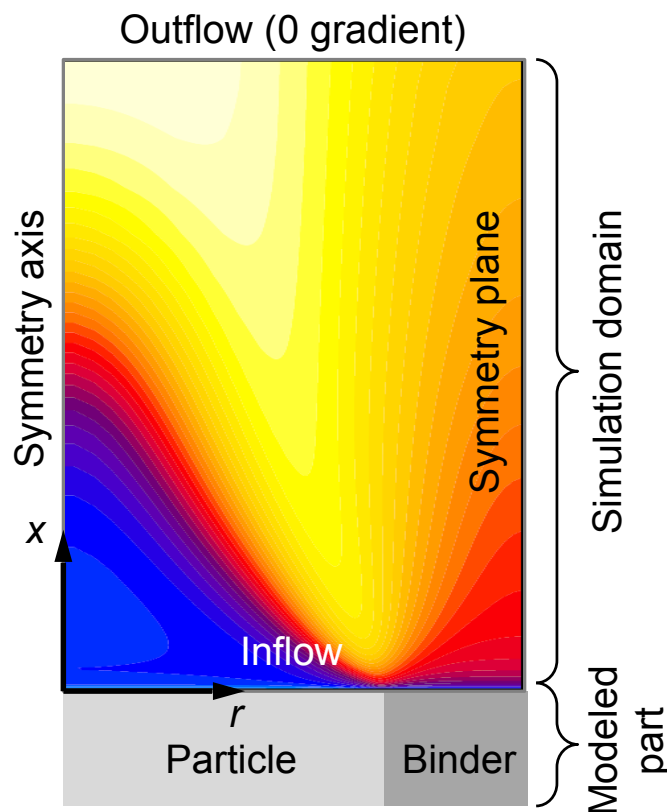


FIGURE II.2.4 Conditions aux limites pour un calcul en configuration axisymétrique.

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- Axe de symétrie à  $r = 0$  et plan de symétrie à  $r = r_{\max}$ . Pour une grandeur scalaire  $\psi$ , la condition de symétrie sur ces frontières est caractérisée par :

$$\nabla\psi \cdot \mathbf{e}_r = \frac{\partial\psi}{\partial r} = 0 \quad (\text{II.2.40})$$

Le champ vitesse vérifie lui :

$$\begin{cases} u^r = 0 \\ \frac{\partial u^x}{\partial r} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.2.41})$$

- Condition de sortie à  $x = x_{\max}$ . Pour une grandeur scalaire  $\psi$ , cette condition correspond à imposer :

$$\nabla\psi \cdot \mathbf{e}_x = \frac{\partial\psi}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.2.43})$$

Le champ vitesse vérifie lui :

$$\begin{cases} \frac{\partial u^r}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial u^x}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.2.44})$$

- La condition d'injection à  $x = 0$  est spécifique à l'étude de la combustion hétérogène des propergols composites. La condition d'injection doit introduire les hétérogénéités causées par la présence de différents ingrédients et modéliser la réponse de la phase condensée au flux de chaleur provenant de la flamme. Une première solution consisterait à résoudre l'équation de la chaleur dans la phase condensée et à effectuer un couplage avec la flamme, comme cela a été fait précédemment dans les simulations 1D couplées. Cependant, cette approche devient coûteuse en temps de calcul lors du passage en 2D, et particulièrement en conjonction avec l'utilisation d'une chimie détaillée comprenant de nombreuses espèces. Ainsi, seule la flamme est simulée et le comportement de la phase condensée est modélisé via une condition limite spécifique.

Suivant l'approche précédemment adoptée par Gross et Beckstead [5], l'état du gaz injecté (flux de masse  $\dot{m}$ , température  $T_s$ ) dépend du flux de chaleur  $Q$  transmis via conduction de la flamme à la surface du propergol :

$$Q = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (\text{II.2.46})$$

avec  $x$  la direction normale à la frontière d'injection. A partir de ce flux de chaleur, le flux massique local et la température du gaz à la surface du propergol sont calculés à l'aide de corrélations :

$$\begin{cases} T_s = f^T(Q) \\ \dot{m} = f^M(Q) \end{cases} \quad (\text{II.2.47})$$

Ces corrélations  $f^T$  et  $f^M$  représentent le comportement de la phase condensée et sont spécifiques à chaque ingrédient (AP pur, AP/HTPB homogénéisé, RDX pur). Elles sont obtenues numériquement, en effectuant des simulations 1D couplées, pour différentes valeurs imposées de  $Q$ .



La composition  $Y_k^+$  du gaz injecté est obtenue à partir des modèles de décomposition en phase condensée conçus pour chaque ingrédient. Ces modèles fournissent la fraction massique  $Y_k^-$  de l'espèce  $k$  dans le gaz produit par chaque ingrédient. Les fractions massiques  $Y_k^+$  sont obtenues en tenant compte de la diffusion à la frontière d'entrée, en vérifiant la condition :

$$\dot{m}Y_k^+ + (\rho V_k Y_k)^+ = \dot{m}Y_k^- \quad (\text{II.2.49})$$

avec  $V_k$  la vitesse de diffusion de l'espèce  $k$  à la frontière d'injection selon  $\mathbf{e}_x$ .

Les corrélations  $f^T, f^M$  ainsi que la composition  $Y_k^-$  pour les ingrédients étudiés sont regroupées en Annexe D.

On impose finalement à la frontière d'injection :

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_s \\ \rho u^x = \dot{m} \\ u^r = 0 \\ Y_k = Y_k^+ \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{II.2.50}) \\ (\text{II.2.51}) \\ (\text{II.2.52}) \\ (\text{II.2.53}) \end{array}$$

## II.2.5 Méthode de résolution

Après discrétisation des équations et définition des conditions aux limites, l'approche permettant la résolution du système est décrite par la suite.

### II.2.5.1 Méthode de projection

#### Motivation

Si le gaz comporte  $N_s$  espèces chimiques, le vecteur d'état  $U$  est un vecteur de dimension  $N_s + 3$  regroupant les variables du problème, tel que :

$$U = \begin{pmatrix} u^r \\ u^x \\ T \\ Y_1 \\ \vdots \\ Y_{N_s} \end{pmatrix} \quad (\text{II.2.54})$$

Il est à noter que la masse volumique  $\rho$  n'est pas une variable du problème à proprement parler. En effet, de part l'hypothèse de faible nombre de Mach, la masse volumique ne dépend plus de la pression hydrodynamique  $p$ . L'écoulement est dit incompressible. La masse volumique n'est alors qu'une propriété du gaz, déterminée à partir de la pression thermodynamique constante, de la température et des fractions massiques des espèces, via la loi d'état permettant de fermer le système. Dans ce cas, l'équation de conservation de la masse n'est plus qu'une contrainte sur les valeurs admissibles de  $\mathbf{u}$ .

En revanche, la pression hydrodynamique  $p$  n'apparaît pas dans le vecteur d'état, alors que son gradient intervient dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

On retrouve alors une des principales difficultés rencontrées lors de la résolution des équations de Navier-Stokes pour un écoulement incompressible : le couplage pression/vitesse introduit une forte raideur dans les équations. Une résolution directe du système couplé est alors rendue difficile. Une approche efficace pour résoudre le problème du couplage pression/vitesse est alors d'appliquer une méthode de projection.

L'idée de la méthode de projection, introduite par Chorin [110], est de reformuler les équations afin de découpler le calcul du champ vitesse et de la pression. À cette fin, on applique la méthode et décrite par Kim & Choi [111] pour une grille hybride colocalisée. Au lieu de résoudre directement le système couplé (II.2.12) - (II.2.13), on recherche un champ candidat  $\mathbf{u}^*$  vérifiant (II.2.13). Il est ensuite projeté sur l'ensemble des champs vérifiant (II.2.12). Dans cette opération, une équation de Poisson remplace l'équation de conservation de la masse.

### Dérivation des équations de projection

En partant du système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 & \text{(II.2.55)} \\ \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma} & \text{(II.2.56)} \end{cases}$$

le système est discrétisé sur un pas de temps  $\Delta t$  via la méthode Euler implicite :

$$\begin{cases} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} + \nabla \cdot (\rho^{n+1} \mathbf{u}^{n+1}) = 0 & \text{(II.2.57)} \\ \frac{(\rho \mathbf{u})^{n+1} - (\rho \mathbf{u})^n}{\Delta t} + \nabla (\rho^{n+1} \mathbf{u}^{n+1} \otimes \mathbf{u}^{n+1}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}^{n+1} + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}^{n+1} & \text{(II.2.58)} \end{cases}$$

On se propose de chercher un champ candidat  $\mathbf{u}^*$  vérifiant l'équation de conservation de la quantité de mouvement, sans le terme de pression inconnu :

$$\frac{\rho^{n+1} \mathbf{u}^* - (\rho \mathbf{u})^n}{\Delta t} + \nabla (\rho^{n+1} \mathbf{u}^* \otimes \mathbf{u}^*) = \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}^* \quad \text{(II.2.59)}$$

En soustrayant les équations (II.2.59) et (II.2.58) et en notant  $\mathbf{U}^k = \mathbf{u}^k \otimes \mathbf{u}^k$  le tenseur des flux convectifs, on a alors :

$$\rho^{n+1} \mathbf{u}^* = (\rho \mathbf{u})^{n+1} + \Delta t \nabla \cdot [\mathbf{P}^{n+1} - \rho^{n+1} (\mathbf{U}^* - \mathbf{U}^{n+1}) + (\boldsymbol{\Sigma}^* - \boldsymbol{\Sigma}^{n+1})] \quad \text{(II.2.60)}$$

Qui peut être reformulé en introduisant un potentiel  $\phi$  sous la forme :

$$\rho^{n+1} \mathbf{u}^* = (\rho \mathbf{u})^{n+1} + \nabla \phi \quad \text{(II.2.61)}$$

On reconnaît alors une expression similaire à une décomposition de Helmholtz-Hodge, avec une composante irrotationnelle ( $\nabla \phi$ ) et une composante quasi-solénoïdale. Il est alors naturel de prendre la divergence de cette relation :

$$\nabla \cdot (\rho^{n+1} \mathbf{u}^*) = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})^{n+1} + \Delta \phi \quad \text{(II.2.62)}$$

En utilisant la conservation de la masse (II.2.58), on obtient alors une équation de Poisson pour  $\phi$  :

$$\Delta\phi = \nabla \cdot (\rho^{n+1}\mathbf{u}^*) + \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} \quad (\text{II.2.63})$$

La méthode de projection est alors entièrement définie. Elle consiste en les étapes suivantes :

- E1.** Résoudre l'équation (II.2.59) pour le champ vitesse candidat  $\mathbf{u}^*$ .
- E2.** Résoudre l'équation de Poisson (II.2.63) pour le potentiel  $\phi$ .
- E3.** Obtenir  $\mathbf{u}^{n+1}$  en projetant le champ vitesse candidat  $\mathbf{u}^*$  sur l'ensemble des champs vérifiant l'équation de conservation de la masse, via l'équation (II.2.61) :

$$\mathbf{u}^{n+1} = \mathbf{u}^* - \frac{1}{\rho^{n+1}} \nabla\phi \quad (\text{II.2.64})$$

Les valeurs de  $\phi$  sont obtenues au centre des cellules via l'équation de Poisson, et le terme  $\nabla\phi$  y est calculé par différences finies à partir des valeurs de  $\phi$  interpolées aux faces.

Afin d'assurer un couplage pression-vitesse fort, les vitesses convectives normales aux faces  $U_k^{k,\pm}$ ,  $k = x, r$  telles que définies en Figure II.2.2 sont aussi obtenus via projection :

$$U_k^{k,\pm} = \left( \tilde{\mathbf{u}}_k^{\pm,*} - \frac{1}{\tilde{\rho}_k^{\pm}} (\nabla\phi)_k^{\pm} \right) \cdot \mathbf{e}_k \quad (\text{II.2.65})$$

avec  $\tilde{\mathbf{u}}_k^{\pm,*}$  et  $\tilde{\rho}_k^{\pm}$  les interpolations linéaires de  $\mathbf{u}^*$  et  $\rho^{n+1}$  sur la face  $S_k^{\pm}$ , et  $(\nabla\phi)_k^{\pm}$  le gradient de  $\phi$  calculé à la face à partir des valeurs obtenues aux centres des cellules adjacentes.

### Discretisation de l'équation de Poisson

La méthode de discrétisation spatiale pour l'équation de Poisson est à présent détaillée. En repartant de la forme discrétisée en temps, équation (II.2.63), l'intégration sur une cellule de volume  $\mathcal{V}$  et de frontière  $\partial\mathcal{V}$  conduit à :

$$\int_{\partial\mathcal{V}} (\nabla\phi \cdot \mathbf{n}) dS = \int_{\partial\mathcal{V}} (\rho^{n+1}\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} d\mathcal{V} \quad (\text{II.2.66})$$

avec  $\mathbf{n}$  la normale orientée vers l'extérieur de  $\partial\mathcal{V}$ . On a alors après discrétisation :

$$\begin{aligned} \sum_{k=x,r} \left[ \frac{\partial\phi}{\partial k} \Big|_{S_k^+} S_k^+ - \frac{\partial\phi}{\partial k} \Big|_{S_k^-} S_k^- \right] &= \sum_{k=x,r} \left( [\tilde{\rho}_k \tilde{\mathbf{u}}_k^* S_k]^+ - [\tilde{\rho}_k \tilde{\mathbf{u}}_k^* S_k]^- \right) \cdot \mathbf{e}_k \\ &+ \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} \mathcal{V} \end{aligned} \quad (\text{II.2.67})$$

avec  $\tilde{\mathbf{u}}_k^{\pm,*}$  et  $\tilde{\rho}_k^{\pm}$  les interpolations linéaires de  $\mathbf{u}^*$  et  $\rho^{n+1}$  sur la face  $S_k^{\pm}$ . On met alors en évidence l'aspect linéaire du problème, le gradient à la face étant calculé par la méthode de différences finies et faisant intervenir les valeurs de  $\phi$  au centre des cellules adjacentes.

### Conditions aux limites

Il n'est pas évident de savoir quelles conditions aux limites imposer pour  $\nabla\phi$  et  $\mathbf{u}^*$ , particulièrement dans l'équation de Poisson. On peut suivre la démarche proposée par Kim & Choi [111] afin de contourner cette difficulté. En reprenant la relation (II.2.66) :

$$\int_{\partial\mathcal{V}} (\nabla\phi - \rho^{n+1}\mathbf{u}^*) \cdot \mathbf{n}dS = \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} d\mathcal{V} \quad (\text{II.2.68})$$

on peut alors partitionner la frontière de la cellule  $\partial\mathcal{V}$  en une partie  $\partial\mathcal{V}^*$  à l'intérieur du domaine et une partie  $\partial\bar{\mathcal{V}}$  correspondant aux frontières du domaine de calcul, cette dernière partie étant potentiellement vide selon la cellule.

$$\int_{\partial\mathcal{V}^*} (\nabla\phi - \rho^{n+1}\mathbf{u}^*) \cdot \mathbf{n}dS + \int_{\partial\bar{\mathcal{V}}} (\nabla\phi - \rho^{n+1}\mathbf{u}^*) \cdot \mathbf{n}dS = \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} d\mathcal{V} \quad (\text{II.2.69})$$

En utilisant la relation de projection (II.2.61) :

$$\rho^{n+1}\mathbf{u}^* = (\rho\mathbf{u})^{n+1} + \nabla\phi \quad (\text{II.2.70})$$

on a alors pour l'intégrale sur la frontière du domaine de calcul :

$$\int_{\partial\mathcal{V}^*} (\nabla\phi - \rho^{n+1}\mathbf{u}^*) \cdot \mathbf{n}dS - \int_{\partial\bar{\mathcal{V}}} (\rho\mathbf{u})^{n+1} \cdot \mathbf{n}dS = \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} d\mathcal{V} \quad (\text{II.2.71})$$

ou encore :

$$\int_{\partial\mathcal{V}^*} \nabla\phi \cdot \mathbf{n}dS = \int_{\partial\mathcal{V}^*} (\rho^{n+1}\mathbf{u}^*) \cdot \mathbf{n}dS + \int_{\partial\bar{\mathcal{V}}} (\rho\mathbf{u})^{n+1} \cdot \mathbf{n}dS + \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} d\mathcal{V} \quad (\text{II.2.72})$$

On observe qu'il n'est alors plus nécessaire d'évaluer  $\nabla\phi$  aux frontières du domaine dans le membre de gauche, et que le terme  $\rho^{n+1}\mathbf{u}^*$  est remplacé aux frontières par  $(\rho\mathbf{u})^{n+1}$  dans le membre de droite. Il est alors possible d'éviter de prescrire des conditions aux limites pour  $\nabla\phi$  et  $\mathbf{u}^*$  dans l'équation de Poisson.

Cette manœuvre nécessite cependant de pouvoir prédire  $(\rho\mathbf{u})^{n+1}$  perpendiculairement aux frontières. Pour les conditions de type symétrie ou mur, on a simplement  $(\rho\mathbf{u})^{n+1} \cdot \mathbf{n} = 0$ . Pour la frontière de sortie, dans l'optique de la recherche d'une solution stationnaire, on fait l'approximation  $(\rho\mathbf{u})^{n+1} \approx \rho^{n+1}\mathbf{u}^n$ . La valeur de  $(\rho\mathbf{u})^{n+1}$  à l'entrée est obtenue implicitement lors de la résolution des équations, comme présenté en Section II.2.4.

Malgré cette simplification adoptée pour l'équation de Poisson, il reste nécessaire de définir des conditions aux limites pour le champ candidat  $\mathbf{u}^*$  afin de pouvoir résoudre l'équation (II.2.59). Il est choisi que le champ  $\mathbf{u}^*$  doit vérifier les mêmes conditions que  $\mathbf{u}$ , définies en Section II.2.4.

On peut alors obtenir  $\nabla\phi$  aux frontières à partir de la relation de projection (II.2.61) :

$$\nabla\phi = \rho^{n+1} (\mathbf{u}^* - \mathbf{u}^{n+1}) \quad (\text{II.2.73})$$

A partir des hypothèses faites sur les valeurs aux frontières de  $\mathbf{u}^*$  et  $\mathbf{u}^{n+1}$ , on a alors  $\nabla\phi \cdot \mathbf{n} = 0$  sauf à la frontière de sortie où :

$$\nabla\phi \cdot \mathbf{e}_x = \rho^{n+1} (\mathbf{u}^* - \mathbf{u}^n) \cdot \mathbf{e}_x \quad (\text{II.2.74})$$

Ce gradient permet de calculer  $\phi$  aux frontières à partir des valeurs dans les cellules adjacentes via un développement de Taylor. Pour effectuer l'étape finale de projection **E3** (II.2.64), il est en effet nécessaire d'obtenir  $\phi$  aux frontières afin de calculer  $\nabla\phi$  au centre des cellules via différences centrées.

### II.2.5.2 Approche ségrégée

Le système d'équations discrétisées en temps après transformation via la méthode de projection est :

$$\left\{ \begin{aligned} \rho^{n+1} \frac{h^{n+1} - h^n}{\Delta t} &= h^{n+1} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})^{n+1} - \nabla \cdot (\rho h \mathbf{u})^{n+1} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T)^{n+1} \\ &\quad - \sum_{k=1}^{N_s} \nabla \cdot (\rho h_k Y_k \mathbf{V}_k)^{n+1} \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.75})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \rho^{n+1} \frac{Y_k^{n+1} - Y_k^n}{\Delta t} &= Y_k^{n+1} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})^{n+1} - \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{u})^{n+1} - \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{V}_k)^{n+1} \\ &\quad + \dot{m}_k^{n+1} \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.76})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\rho^{n+1} \mathbf{u}^* - (\rho \mathbf{u})^n}{\Delta t} + \nabla (\rho^{n+1} \mathbf{u}^* \otimes \mathbf{u}^*) &= \nabla \cdot \Sigma^* \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.77})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta \phi &= \nabla \cdot (\rho^{n+1} \mathbf{u}^*) + \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\Delta t} \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.78})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{u}^{n+1} &= \mathbf{u}^* - \frac{1}{\rho^{n+1}} \nabla \phi \end{aligned} \right. \quad (\text{II.2.79})$$

Le système complet peut être mis sous la forme :

$$U^{n+1} = \mathcal{H}(U^{n+1}, U^n) \quad (\text{II.2.80})$$

avec  $U$  le vecteur d'état contenant les variables, et  $\mathcal{H}$  une fonction fortement non-linéaire représentant la discrétisation spatiale des flux. Une approche de résolution immédiate consisterait à tenter de résoudre directement cette équation vectorielle, via une méthode de Newton-Raphson.

Cependant, ces différentes équations modèlent des phénomènes se produisant sur des échelles de temps très différentes. Par exemple, la production et consommation d'espèce chimique dans l'équation sur  $Y_k$  modifie plus rapidement l'écoulement que l'action de la viscosité sur le champ vitesse. Ce fait rend difficile la résolution numérique du système couplé (II.2.80) sur des grands pas de temps.

Dans la mesure où une solution stationnaire est recherchée, il est cependant nécessaire de pouvoir effectuer des grands pas de temps afin de réduire le temps de calcul. A cette fin, on emploie plutôt une approche de résolution dite ségrégée. Les équations scalaires (II.2.75)-(II.2.76) sont découplées des équations pour le champ vitesse (II.2.77)-(II.2.78)-(II.2.79). Les deux systèmes sont ensuite résolus de façon séquentielle.

Afin de passer du pas de temps  $n$  à  $n+1$ , les étapes suivantes sont réalisées :

- E1.** Résoudre le systèmes d'équations scalaires, afin d'obtenir  $T^{n+1}, Y_k^{n+1}$  ainsi que les propriétés de l'écoulement au pas de temps  $n+1$  (ex :  $\rho^{n+1}$ ). Les conditions à la frontière d'injection sont implicitement calculées lors de cette étape, via les relations présentées en Section II.2.4. Le champ vitesse  $\mathbf{u}^n$  du pas de temps précédent est employé pour le calcul des flux convectifs.
- E2.** La méthode de projection présentée en Section II.2.5.1 est ensuite appliquée afin d'obtenir  $\mathbf{u}^{n+1}$  à partir des propriétés de l'écoulement au pas de temps  $n+1$  calculées lors de la résolution du système scalaire.

Même si cette approche induit un décalage entre les champs scalaires et le champ vitesse au cours de la résolution, les deux systèmes sont résolus efficacement indépendamment et une solution stationnaire est rapidement atteinte. Dans le cadre de la recherche d'une solution instationnaire, le lecteur pourra se référer aux travaux de N'Guessan *et al.* [112], qui développent une méthode de résolution d'ordre élevé en temps, sur un maillage adaptatif.

## II.2.6 Résolution des systèmes

### II.2.6.1 Systèmes linéaires

Afin de résoudre les systèmes d'équations non-linéaires présentés en Section II.2.5.2, une méthode de type Newton-Raphson est employée, reposant sur la linéarisation locale de ces systèmes. Cette technique nécessite la résolution de systèmes linéaires creux de taille importante : afin d'effectuer ces calculs en un temps raisonnable, l'algorithme itératif GMRES est employé, appartenant à la classe des méthodes de Krylov.

L'utilisation de cet algorithme permet de mettre en œuvre une méthode de Newton-Raphson modifiée, dite de Newton-Krylov. Plus efficace que la variante traditionnelle, elle est présentée en Section II.2.6.2. Les concepts sous-tendant les méthodes de Krylov sont d'abord présentés dans cette section.

#### Définitions

Considérons un système linéaire de forme :

$$Ax = b \tag{II.2.81}$$

avec  $A \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$  et  $x, b$  deux vecteurs de  $\mathbb{R}^n$ .

On définit l'espace de Krylov d'ordre  $k \geq 1$  associé au problème linéaire, noté  $\mathcal{K}_k(A, b)$  :

$$\mathcal{K}_k(A, b) = \text{Vect}(b, Ab, A^2b, \dots, A^{k-1}b) \tag{II.2.82}$$

On définit par ailleurs le polynôme minimal de  $A$  comme l'unique polynôme de degré minimal  $\mathbb{P}_A \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})[X]$  tel que :

$$\mathbb{P}_A(A) = 0 \tag{II.2.83}$$

$\mathbb{P}_A$  divise tous les autres polynômes annulateurs de  $A$ . On note  $d$  son degré.

Finalement, on note  $\nu(\lambda)$  l'indice de la valeur propre  $\lambda$  de  $A$ , défini comme le plus petit entier tel que :

$$\forall m \geq \nu(\lambda), \text{Ker}(A - \lambda \mathbb{I}_n)^m = \text{Ker}(A - \lambda \mathbb{I}_n)^{\nu(\lambda)} \tag{II.2.84}$$

On notera simplement  $\nu$  l'indice de la valeur propre 0, qui jouera un rôle particulier par la suite. Par convention, si 0 n'est pas valeur propre de  $A$  alors  $\nu = 0$ .

### Pourquoi les espaces de Krylov ?

En premier lieu, il est raisonnable de justifier l'utilisation de ces espaces particuliers pour la résolution du système linéaire (II.2.81). L'idée est d'exprimer la solution  $x$  comme un membre d'un espace de Krylov. A cette fin, on écrit le polynôme minimal de  $A$  sous la forme :

$$\mathbb{P}_A(X) = \sum_{i=0}^d \alpha_i X^i \quad (\text{II.2.85})$$

Supposons que  $A$  possède  $m$  valeurs propres distinctes. La valeur propre  $i \in \llbracket 1, m \rrbracket$  est notée  $\lambda_i$  et son indice  $\nu(\lambda_i)$ . On peut montrer que  $\mathbb{P}_A$  s'exprime en fonction des  $m$  valeurs propres et de leurs indices selon :

$$\mathbb{P}_A(X) = \prod_{i=1}^m (X - \lambda_i \mathbb{I}_n)^{\nu(\lambda_i)} \quad (\text{II.2.86})$$

En évaluant les deux expressions (II.2.85) et (II.2.86) en  $X = 0_n$ , où  $0_n$  dénote la matrice nulle, on a :

$$\mathbb{P}_A(0_n) = \alpha_0 \mathbb{I}_n \quad (\text{II.2.87})$$

$$\mathbb{P}_A(0_n) = \prod_{i=1}^m (-\lambda_i \mathbb{I}_n)^{\nu(\lambda_i)} \quad (\text{II.2.88})$$

En égalisant ces deux relations, une expression pour le coefficient  $\alpha_0$  est alors obtenue :

$$\alpha_0 = \prod_{i=1}^m (-\lambda_i)^{\nu(\lambda_i)} \quad (\text{II.2.89})$$

Nous venons donc de montrer que  $\alpha_0 \neq 0$  si et seulement si 0 n'est pas valeur propre de  $A$ , *i.e.* si  $A$  est non-singulière. Cette propriété est employée ci-dessous pour obtenir une expression de  $x$  comme membre d'un espace de Krylov.

On utilise à présent le fait que  $\mathbb{P}_A$  est un polynôme annulateur de  $A$  :

$$\mathbb{P}_A(A) = \sum_{i=0}^d \alpha_i A^i = 0 \quad (\text{II.2.90})$$

d'où :

$$\alpha_0 \mathbb{I}_n = - \sum_{i=1}^d \alpha_i A^i \quad (\text{II.2.91})$$

Et finalement, si  $A$  est non-singulière et donc  $\alpha_0 \neq 0$ , une expression est obtenue pour l'inverse  $A^{-1}$  :

$$A^{-1} = -\frac{1}{\alpha_0} \sum_{i=1}^d \alpha_i A^{i-1} \quad (\text{II.2.92})$$

La solution  $x$  du système linéaire (II.2.81) est alors, si  $A$  est non-singulière :

$$x = A^{-1}b = -\frac{1}{\alpha_0} \sum_{i=1}^d \alpha_i A^{i-1}b \quad (\text{II.2.93})$$

Cette forme de solution est appelée solution de Krylov. En effet, en se rappelant de la définition d'un espace de Krylov (II.2.82), et on vient de prouver que :

$$x \in \mathcal{K}_d(A, b) \quad (\text{II.2.94})$$

On justifie ainsi l'utilisation des espaces de Krylov pour la recherche d'une solution au problème linéaire. On prouve par ailleurs que si la matrice  $A$  est non singulière, la solution est précisément localisée dans l'espace de Krylov d'ordre  $d$ , le degré de  $\mathbb{P}_A$ .

### Méthodes de Krylov

Après cette introduction traitant du cas spécifique où  $A$  est non-singulière, les théorèmes plus généraux justifiant l'utilisation des espaces de Krylov sont présentés [113]. En rappelant que  $\nu$  est l'indice de la valeur propre  $\lambda = 0$  :

- T1.** *Croissance de la dimension.* La dimension de  $\mathcal{K}_k(A, b)$  augmente avec  $k$  jusqu'à une taille maximale  $k^+ \leq d$ .
- T2.** *Existence et unicité de la solution.* Si et seulement si  $b \in \text{Im}(A^\nu)$ , alors une solution de Krylov unique existe et appartient à  $\mathcal{K}_n(A, b)$ . Le système est dit consistant.
- T3.** *Espace de la solution.* Si le système est consistant, la solution est dans  $\mathcal{K}_{d-\nu}(A, b) \subset \mathcal{K}_n(A, b)$

On peut remarquer que dans le cas où  $A$  est non-singulière ( $\nu = 0$ ), la condition d'existence devient simplement  $b \in \text{Im}(A)$ , condition triviale, et on retrouve le résultat démontré précédemment  $x \in \mathcal{K}_d(A, b)$ .

Le théorème **T1** permet de comprendre la logique d'une méthode itérative basée sur l'utilisation des espaces de Krylov, telle que l'algorithme GMRES. À l'itération  $k \geq 1$ , l'algorithme trouve la meilleure solution au système linéaire  $Ax = b$  dans l'espace  $\mathcal{K}_k(A, b)$ , *i.e.* résout le problème de minimisation :

$$\min_{x_k \in \mathcal{K}_k} \|Ax_k - b\|_2 \quad (\text{II.2.95})$$

A cette fin, une base orthonormale de  $\mathcal{K}_k(A, b)$ , notée sous forme matricielle  $Q_k \in \mathcal{M}_{n,k}(\mathbb{R})$ , est formée de façon récursive en ajoutant le vecteur  $A^k b$  à la base  $Q_{k-1}$ , calculée à l'itération précédente, puis en orthonormalisant la base résultante, par exemple via le procédé d'Arnoldi. On peut alors exprimer le vecteur  $x_k$  recherché dans cette base :

$$x_k = Q_k y_k, \quad y_k \in \mathbb{R}^k \quad (\text{II.2.96})$$

Le problème de minimisation devient donc :

$$\min_{x_k \in \mathcal{K}_k} \|Ax_k - b\|_2 \Leftrightarrow \min_{y_k \in \mathbb{R}^k} \|Q_k y_k - b\|_2 \quad (\text{II.2.97})$$

Que l'on sait résoudre par des méthodes adaptées. Une fois  $y_k$  calculé, le vecteur solution  $x_k$  et le résidu  $r$  sont obtenus.

$$\begin{cases} x_k = Q_k y_k \\ r = \|Ax_k - b\|_2 \end{cases} \quad (\text{II.2.98})$$



Si le résidu n'est pas satisfaisant, une nouvelle itération est réalisée. En augmentant  $k$ , la dimension de  $\mathcal{K}_k(A,b)$  augmente et on espère ainsi obtenir une meilleure approximation de  $x$ .

Le théorème **T2** assure que si le système est consistant, alors une solution sera trouvée après au plus  $n$  itérations. La taille du problème  $n$  pouvant cependant être très grande, le théorème **T3** indique alors qu'une convergence plus rapide reste possible, la solution étant plus précisément localisée dans l'espace  $\mathcal{K}_{d-\nu}(A,b)$  avec  $d - \nu \leq n$ .

L'algorithme GMRES est implémenté dans le code via la bibliothèque PETSc [114].

**Intérêt des méthodes de Krylov** Il est important de noter que le système est résolu uniquement en réalisant des produits matrice/vecteur : l'expression de  $A$  n'est pas nécessaire, uniquement son effet sur un vecteur. Cette propriété est le fondement de la méthode de Newton-Krylov.

### II.2.6.2 Systèmes non-linéaires

La méthode de Newton-Raphson est utilisée afin de résoudre des problèmes de la forme :

$$F(x) = 0 \quad x \in \mathbb{R}^n \quad (\text{II.2.99})$$

où  $F : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$  est une fonction non-linéaire.

La solution est obtenue par un procédé itératif :

$$x_{k+1} = x_k - J^{-1}(x_k)F(x_k) \quad (\text{II.2.100})$$

avec  $J$  la matrice jacobienne de  $F$ . En introduisant la correction  $\delta_k$  réalisée à l'itération  $k$ , l'algorithme peut être mis sous forme :

$$\begin{cases} x_{k+1} = x_k + \delta_k & (\text{II.2.101}) \\ J(x_k)\delta_k = -F(x_k) & (\text{II.2.102}) \end{cases}$$

On observe qu'il est nécessaire de résoudre un système linéaire afin d'obtenir la correction  $\delta_k$  à appliquer. Dans la variante de Newton-Krylov, cette opération est réalisée via l'utilisation d'une méthode de Krylov.

Comme présenté en Section II.2.6.1, il n'est alors pas nécessaire de former  $J(x_k)$  mais simplement d'obtenir son effet sur un vecteur. De part la définition de la jacobienne, il est possible de faire l'approximation :

$$\forall z \in \mathbb{R}^n, \quad J(x_k)z \approx \frac{F(x_k + \sigma z) - F(x_k)}{\sigma} \quad \sigma \in \mathbb{R}, \sigma \ll 1 \quad (\text{II.2.103})$$

avec  $\sigma$  un paramètre numérique.

L'utilisation de cette méthode permet d'accélérer sensiblement le code en évitant le calcul direct de la matrice jacobienne par méthode des perturbations.

### II.2.6.3 Préconditionnement

En reprenant les notations de la Section II.2.6.1, si le système linéaire à résoudre est consistant, il est assuré d'après le théorème **T2** de trouver une solution après au plus  $n$  itérations de la méthode de Krylov. Sur un problème de grande taille, ce nombre d'itérations peut ne pas être acceptable. Afin d'accélérer la convergence, il est nécessaire d'introduire la notion de preconditionnement, justifiée par le théorème **T3**.

Ce dernier précise que si le système est consistant, la solution sera trouvée en au plus  $d - \nu$  itérations : il est donc intéressant de transformer le système de façon à minimiser  $d$ , le degré du polynôme minimal de la matrice du système.

Supposons que l'on souhaite résoudre le système linéaire :

$$Ax = b \quad (\text{II.2.104})$$

On introduit la matrice de preconditionnement  $P \in GL_n(\mathbb{R})$  afin de transformer le système à résoudre. On a alors :

$$\begin{cases} \tilde{A}\tilde{x} = b \\ x = P^{-1}\tilde{x} \\ \tilde{A} = AP^{-1} \end{cases} \quad (\text{II.2.105})$$

L'objectif serait de sélectionner  $P$  afin que  $\tilde{A} = AP^{-1}$  soit diagonalisable et possède le maximum de valeurs propres identiques. En effet, si  $\tilde{A}$  est diagonalisable et possède  $m$  valeurs propres distinctes, alors son polynôme minimal s'exprime selon :

$$\mathbb{P}_{\tilde{A}} = \prod_{i=1}^m (X - \lambda_i) \quad (\text{II.2.106})$$

et on obtient  $d = m$ , idéalement petit.

Il y a cependant un équilibre à trouver entre la réduction de l'espace de recherche et le temps de calcul de la matrice de preconditionnement : un choix tel que  $P = A^{-1}$  produit  $\tilde{A} = \mathbb{I}_n$  mais le coût de construction de  $P$  rend caduque cette amélioration.

Dans le contexte d'une méthode de Newton-Krylov, où la matrice  $A$  du système linéaire (II.2.104) est la jacobienne  $J$  du problème non-linéaire, un choix possible est d'utiliser pour  $P$  une approximation d'ordre faible de  $J^{-1}$ , ou de calculer une unique fois  $J^{-1}$  à l'initialisation de la méthode puis conserver cette matrice pour le preconditionnement de l'ensemble des itérations. Ces deux méthodes de preconditionnement sont implémentées dans le code `µSCOP`.

## II.2.7 Validation

Le code `µSCOP` est à présent validé sur trois cas tests. Le premier correspond à un écoulement dans une cavité fermée, entraînée par le mouvement de la face supérieure. Ce cas test classique permet de valider la bonne résolution du champ vitesse via la méthode de projection, présentée en Section II.2.5.1. Le code est ensuite testé sur une flamme de brûleur  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  avec injection non-homogène, afin de valider l'implémentation de la cinétique chimique ainsi que la modélisation de la diffusion 2D des espèces. La flamme s'établissant au dessus d'une particule de PA entourée d'une couche de liant PA/PBHT

est ensuite calculée en configuration axisymétrique et comparée au résultat de référence de Gross [12].

### II.2.7.1 Écoulement tourbillonnaire dans une cavité

Le code  $\mu$ SCOP est testé sur le problème classique de la cavité fermée avec entraînement par une paroi mobile. Un schéma est présenté en Figure II.2.5. Le calcul est effectué dans le plan cartésien. La cavité carrée de longueur  $L$  est constituée de 4 frontières modélisées comme des parois sans glissement, la face supérieure étant entraînée à une vitesse  $\mathbf{u} = U_L \mathbf{e}_x$ .

Le fluide dans la cavité est mis en mouvement via l'action de la viscosité. La topologie de l'écoulement est alors contrôlée par le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho L U_L}{\mu} \quad (\text{II.2.107})$$

avec  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $\mu$  sa viscosité dynamique. On choisit  $L = 1$ ,  $\mu = 10^{-3}$  et  $\rho = 1$ . La vitesse d'entraînement  $U_L$  est ajustée afin de faire varier le nombre de Reynolds. Deux calculs sont réalisés pour  $\text{Re} = 10^2$  et  $\text{Re} = 10^3$ . Le domaine est maillé uniformément, avec un nombre de cellules variant de  $30 \times 30$  à  $250 \times 250$ . Les lignes de courant obtenues avec le maillage le plus fin sont présentées en Figure II.2.6.

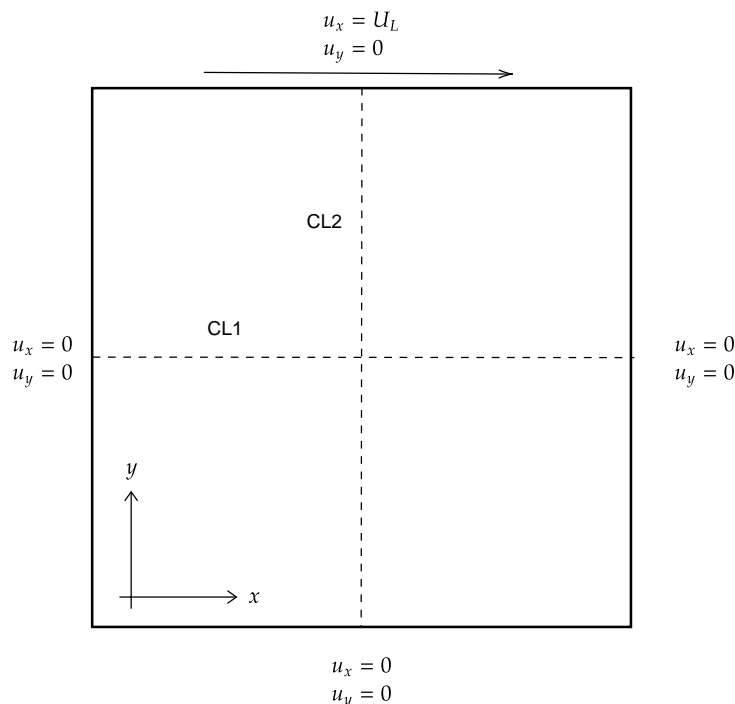
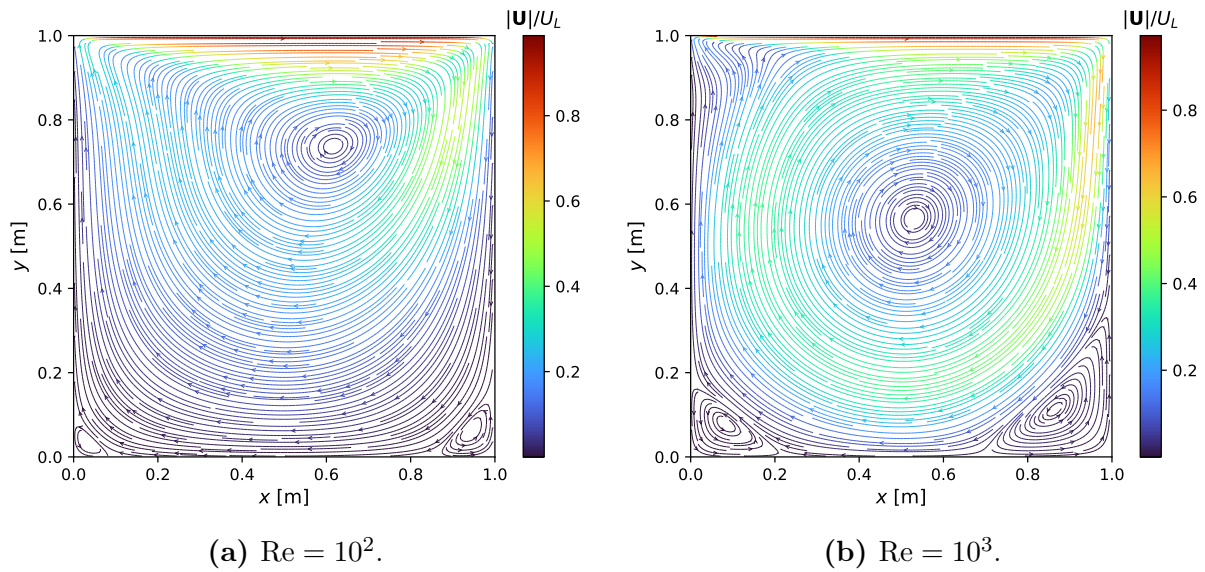


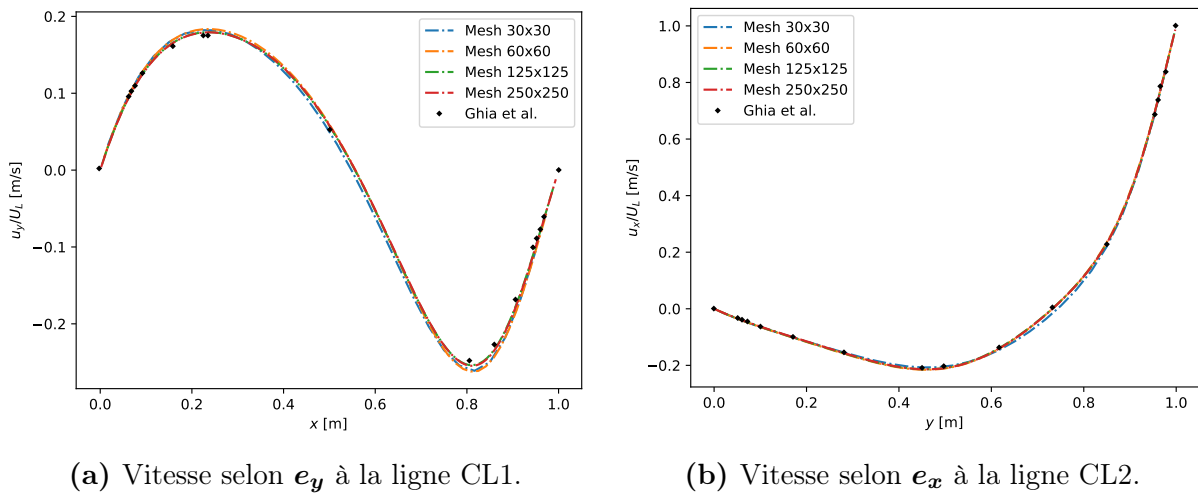
FIGURE II.2.5 Schéma du cas de calcul d'une cavité entraînée.

Le fluide contenu dans la cavité est mis en rotation, avec la formation de zones de recirculation au niveau des coins inférieurs. L'augmentation du nombre de Reynolds contribue à favoriser la croissance de vortex secondaires dans le domaine.



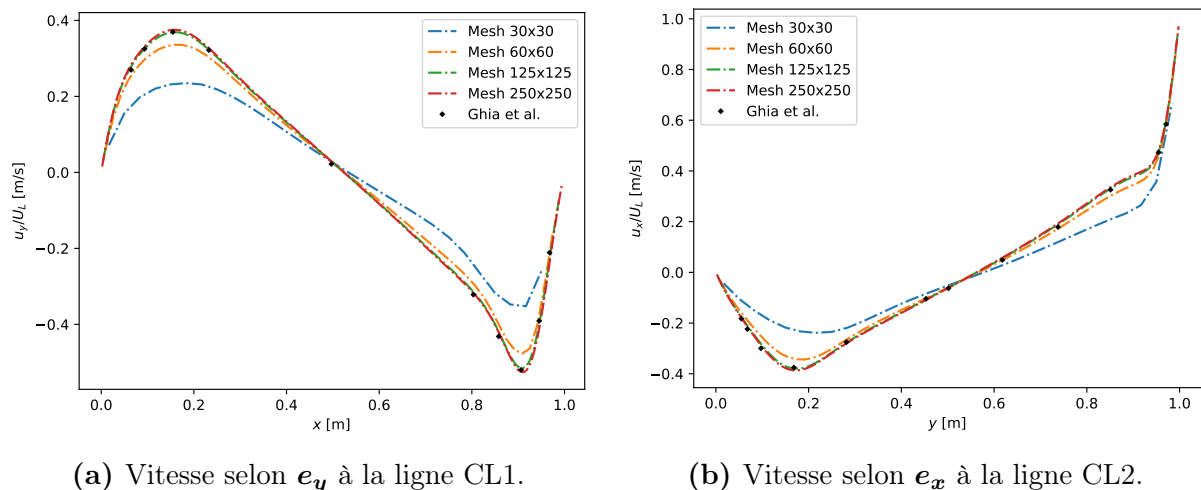
**FIGURE II.2.6** Lignes de courant de l'écoulement tourbillonnaire dans une cavité, pour deux valeurs du nombre de Reynolds. Maillage  $250 \times 250$ .

Afin de valider le calcul, la vitesse selon  $e_y$  le long de la ligne CL1 et la vitesse selon  $e_x$  le long de la ligne CL2 sont comparées au résultat de référence obtenu par Ghia *et al.* [115]. Les courbes calculées pour  $Re = 10^2$  et  $Re = 10^3$  sont présentées en Figure II.2.7 et Figure II.2.8.



**FIGURE II.2.7** Vitesse le long des lignes centrales à  $Re = 10^2$ , pour différentes tailles de grille. Symboles : solution de référence de Ghia *et al.* [115].

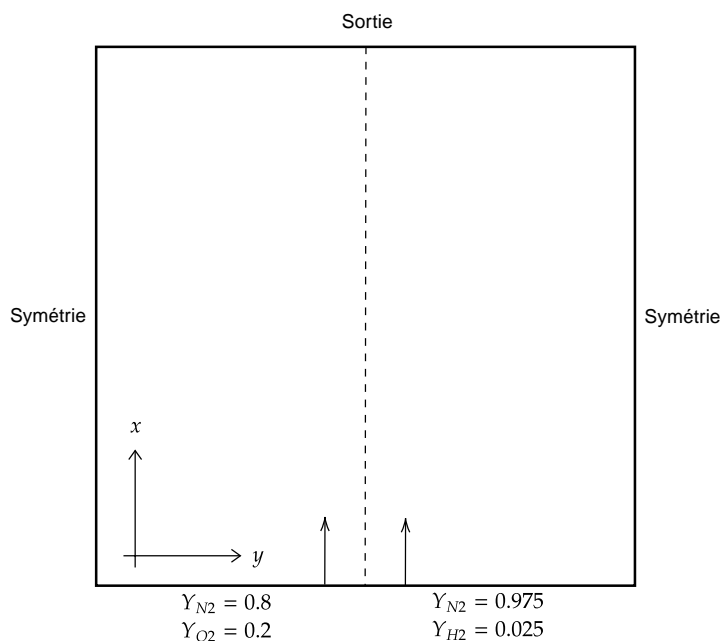
Un bon accord est obtenu avec la solution de référence. Il est intéressant de noter qu'il est nécessaire d'utiliser des maillages de plus en plus fins à mesure que le nombre de Reynolds augmente afin de correctement reproduire l'écoulement, en raison de la croissance des gradients de vitesses dans la cavité. Ainsi, le cas  $Re = 10^2$  est bien résolu sur un maillage  $30 \times 30$ , tandis qu'il est nécessaire d'utiliser une grille  $125 \times 125$  pour le cas  $Re = 10^3$ .



**FIGURE II.2.8** Vitesse le long des lignes centrales à  $Re = 10^3$ , pour différentes tailles de grille. Symboles : solution de référence de Ghia *et al.* [115].

### II.2.7.2 Flamme $H_2/O_2/N_2$

Le code  $\mu$ SCOP est à présent testé sur le cas d'une flamme de brûleur  $H_2/O_2/N_2$  avec injection non-homogène. Ce cas test permet de valider l'implémentation des équations sur les scalaires (fraction massique, enthalpie). Le calcul est effectué dans le plan cartésien. Un schéma représentant la configuration est montré en Figure II.2.9.



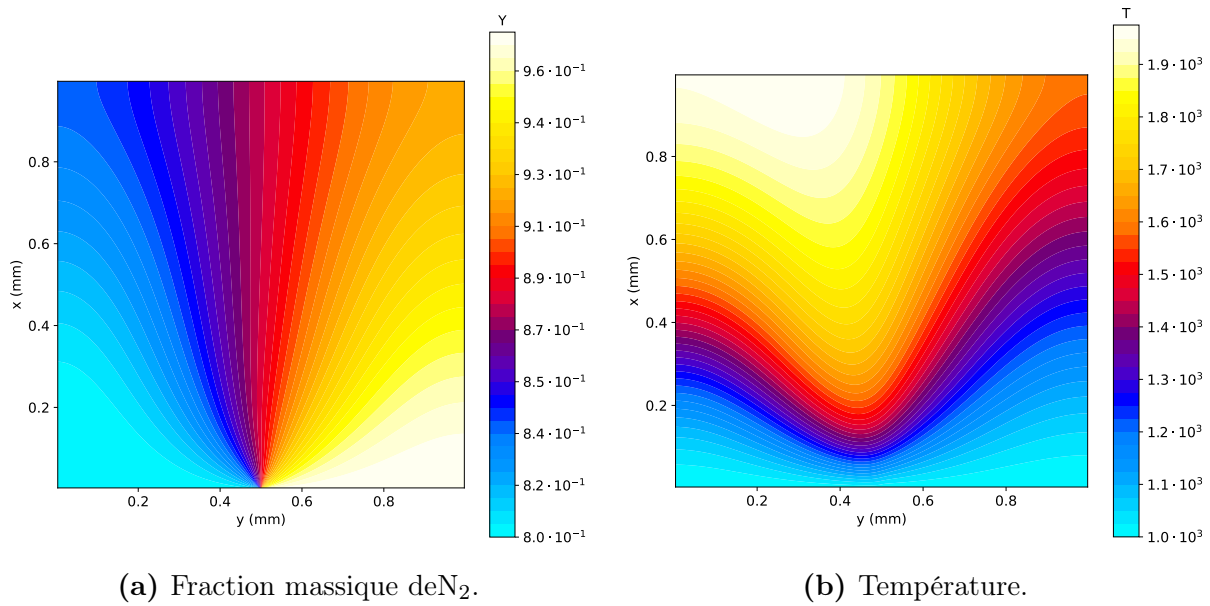
**FIGURE II.2.9** Schéma du cas de calcul brûleur  $H_2/O_2/N_2$ .

Le domaine de calcul est un carré de dimension 1 mm. La frontière d'entrée, située

à  $x = 0$ , injecte du gaz à une température  $T = 1000\text{ K}$  et à une vitesse de  $1\text{ m s}^{-1}$ . La composition du gaz injecté diffère selon la coordonnée  $y$  :

$$\begin{cases} Y_{\text{N}_2} = 0,8 / Y_{\text{O}_2} = 0,2 & y < 0,5\text{ mm} \\ Y_{\text{N}_2} = 0,975 / Y_{\text{H}_2} = 0,025 & y > 0,5\text{ mm} \end{cases} \quad (\text{II.2.108})$$

Une flamme est alors produite suite à la diffusion puis réaction de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ . Le champ de température et le champ de fraction massique de  $\text{N}_2$  obtenus sont présentés en Figure II.2.10. L'espèce  $\text{N}_2$  étant non réactive dans ce cas test, sa répartition met en évidence l'aspect diffusif de l'écoulement.



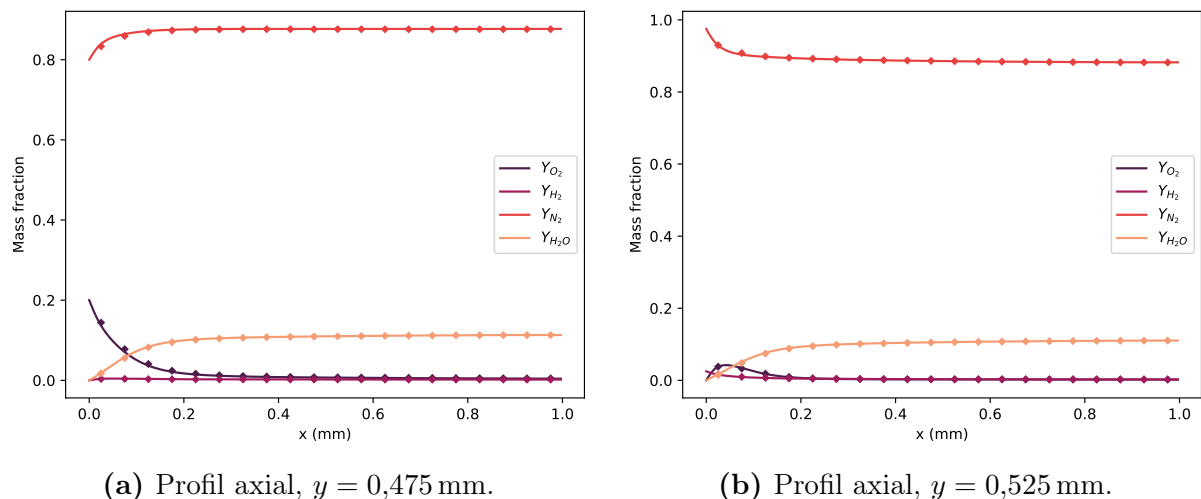
**FIGURE II.2.10** Champs obtenus avec le code  $\mu\text{SCOP}$  pour le cas test de la flamme  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

Afin de valider ce calcul, les profils des espèces majoritaires ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont tracés en Figure II.2.11 le long de deux lignes axiales ( $y = 0,475$  et  $0,525\text{ mm}$ ), situées de part et d'autre du centre du domaine. Les résultats obtenus sont comparés à une solution de référence obtenue avec le code COMPAS développé à l'ONERA (Davidenko *et al.* [32]).

### II.2.7.3 Flamme PA/PBHT

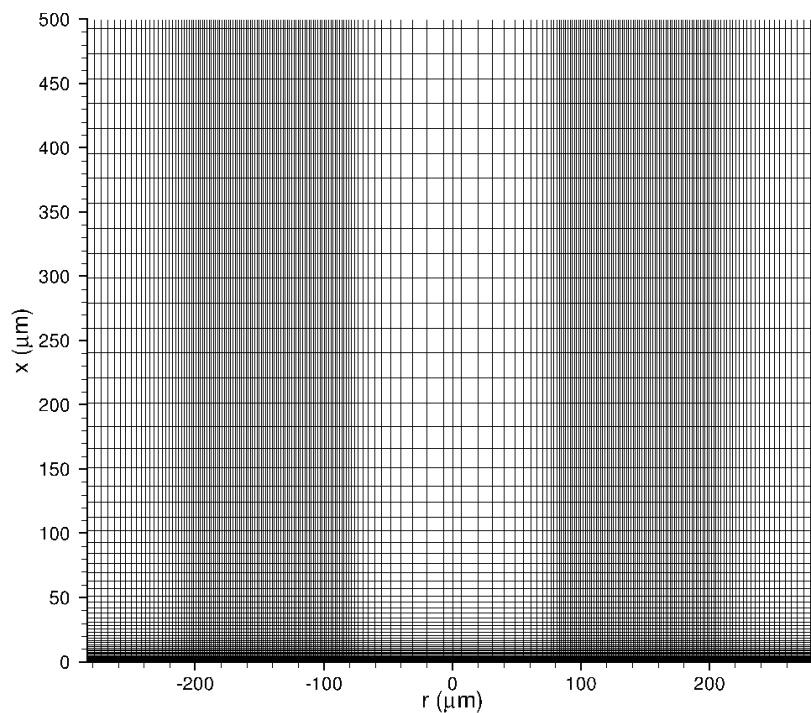
Le code  $\mu\text{SCOP}$  est finalement validé sur le cas test de la flamme PA/PBHT étudiée par Gross [12]. La configuration utilisée correspond au cas axisymétrique, tel que présenté en Figure II.2.1.

Une particule cylindrique de PA est entourée d'une couche annulaire de liant, modélisé par un mélange homogénéisé PA/PBHT contenant 77,5% de PA. Le mécanisme de cinétique chimique en phase gaz ainsi que les corrélations représentant le comportement de la phase condensée sont identiques à ceux utilisés par Gross [12]. La particule mesure  $400\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre, la pression est fixée à 20 atm. L'épaisseur de la couche de liant est ajustée afin d'assurer un chargement en PA de 86% dans le domaine de calcul.



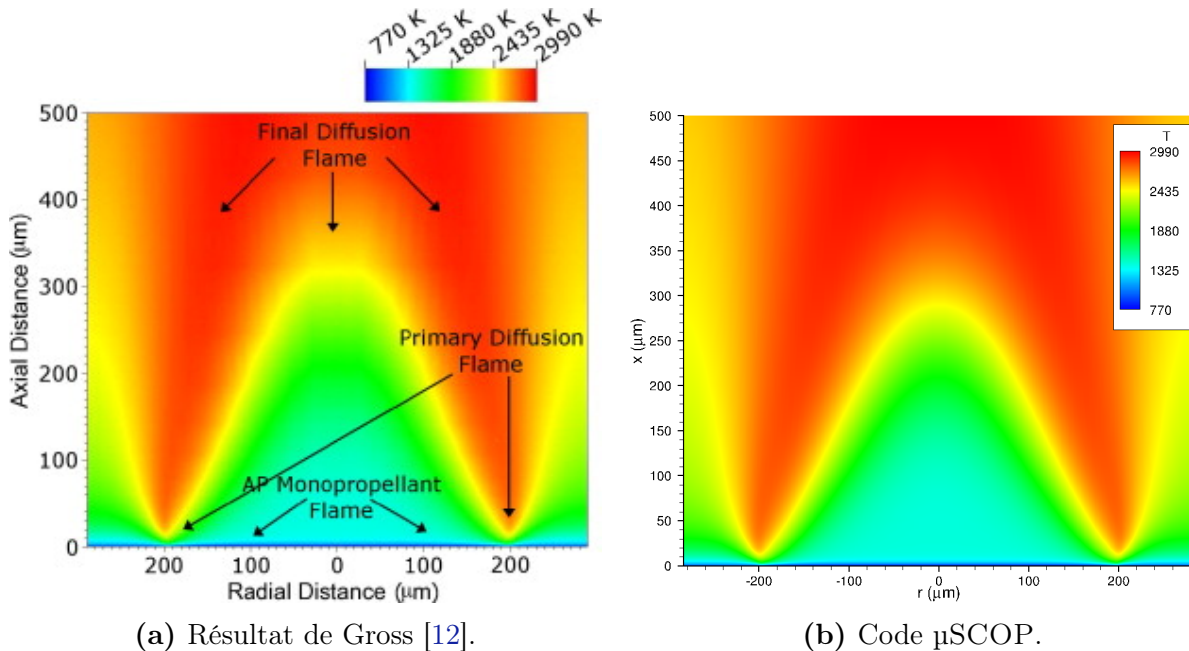
**FIGURE II.2.11** Profils des espèces majoritaires pour le cas test de la flamme  $H_2/O_2/N_2$ , le long de 2 lignes axiales. Symboles : solution de référence, obtenue avec le code COMPAS [32]. Lignes : calcul  $\mu$ SCOP.

Le maillage employé est présenté en Figure II.2.12. Il est raffiné dans la direction radiale à l'interface oxydant/liant, afin de capturer les interactions entre les produits de combustion des deux ingrédients. Il est aussi raffiné au niveau de la surface du propergol, afin d'obtenir une évaluation précise du flux de chaleur transmis par la flamme. À cette fin, la dimension axiale des cellules proches de la surface est fixée à  $0,1 \mu\text{m}$ .



**FIGURE II.2.12** Maillage employé pour le calcul de la flamme PA/PBHT. Diamètre de la particule de PA  $400 \mu\text{m}$ , pression 20 atm.

Le champ de température obtenu avec le code  $\mu$ SCOP est comparé au résultat présenté par Gross [12] en Figure II.2.13. L'échelle de couleur est ajustée afin de permettre la comparaison visuelle entre les deux calculs.



**FIGURE II.2.13** Champ de température obtenu pour un propergol PA/PBHT. Diamètre de la particule de PA 400  $\mu\text{m}$ , pression 20 atm.

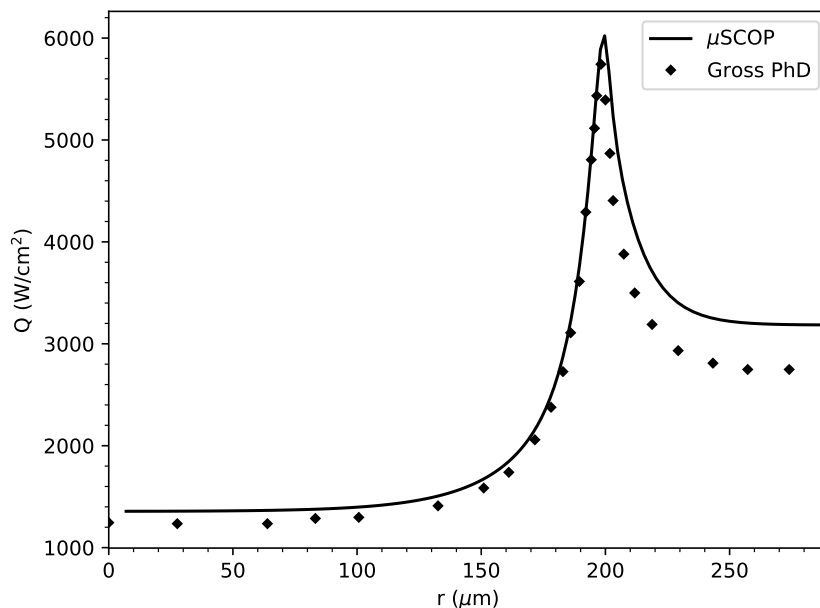
Qualitativement, le code  $\mu$ SCOP semble produire un résultat similaire à celui de Gross [12]. Conformément au modèle Beckstead-Deer-Price la combustion du propergol composite produit une flamme monergol au dessus du PA, une flamme de diffusion primaire à l'interface PA/liant, et une flamme de diffusion finale en aval.

Afin d'étudier plus en détail la flamme, le flux de chaleur transmis à la surface du propergol est tracé selon la direction radiale en Figure II.2.14. Au dessus de la particule de PA  $r < 200 \mu\text{m}$ , un bon accord est obtenu avec le résultat de référence de Gross [12]. Au dessus du liant ( $r > 200 \mu\text{m}$ ), le code  $\mu$ SCOP résulte en un flux de chaleur légèrement plus élevé. Dans la mesure où le flux au dessus de la particule de PA est identique à celui obtenu par Gross, cette différence est attribuée à un effet du maillage, potentiellement trop grossier dans le cas de référence.

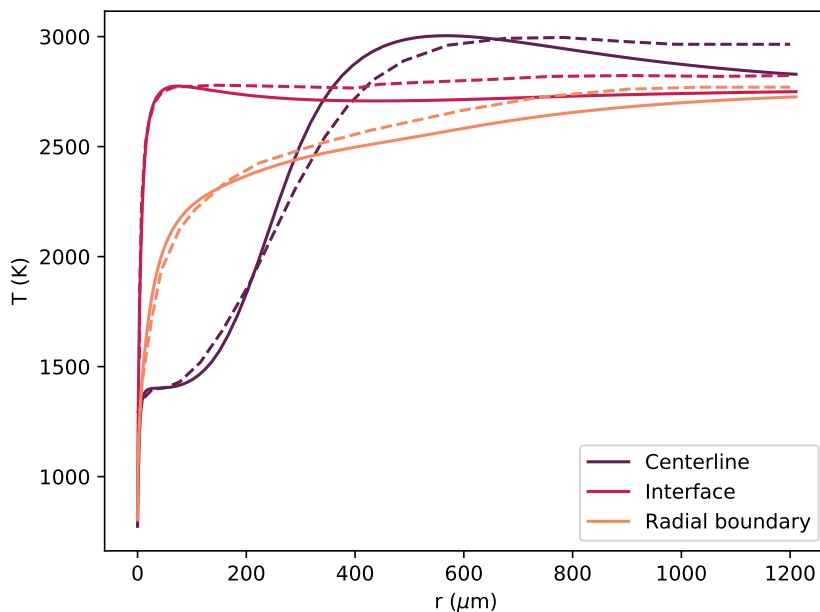
Les profils de température selon l'axe à trois positions radiales (ligne centrale  $r = 0 \mu\text{m}$ , interface PA/PBHT  $r = 200 \mu\text{m}$ , frontière extérieure  $r = 290 \mu\text{m}$ ) sont tracés en Figure II.2.15. Un bon accord est obtenu entre les deux résultats en proche surface. Cependant, à mesure que l'on s'en éloigne, on observe que les profils obtenus avec  $\mu$ SCOP tendent à converger vers une même température à mesure que les différents gaz se mélangent et que la flamme devient homogène. Ce mélange n'est pas observé d'après les profils de Gross [12].

Les non conformités des profils plus en aval peuvent être attribuées à différents facteurs parmi lesquels, on peut proposer les conditions aux limites de sortie, la méthode de discrétisation spatiale, l'ordre de l'approximation spatiale, la résolution liée au maillage et même à des erreurs probables dans le codage des modèles. Il n'est par ailleurs pas détaillé





**FIGURE II.2.14** Flux de chaleur à la surface du propergol selon la position radiale. Diamètre de la particule de PA 400  $\mu\text{m}$ , pression 20 atm. Ligne : code  $\mu$ SCOP. Symboles : résultat de Gross [12].



**FIGURE II.2.15** Profils de température à trois positions radiales. Diamètre de la particule de PA 400  $\mu\text{m}$ , pression 20 atm. Lignes pleines : code  $\mu$ SCOP. Tirets : résultats de Gross [12].

dans [12] si les termes sources introduits par l'application d'une méthode de volumes finis sur un maillage axisymétrique sont pris en compte.

Le bon accord observé en proche paroi permet cependant d'assurer la capacité du code  $\mu$ SCOP à reproduire les caractéristiques les plus importantes de la combustion d'un

propergol, la flamme étant pilotée par le flux de chaleur transmis à la phase condensée.

### Conclusion

Le code  $\mu$ SCOP emploie une méthode de volumes finis sur une grille hybride colocalisée pour la discrétisation spatiale des équations de conservation. Ces dernières sont discrétisées en temps par une méthode Euler implicite afin d'assurer une convergence inconditionnelle, même en utilisant des grands pas de temps. Afin de s'affranchir de la raideur induite par le couplage pression/vitesse, le champ de vitesse est calculé via la méthode de projection. Le système couplé est résolu par une approche ségréguée. Les sources chimiques et les propriétés thermophysiques du gaz sont calculés via la bibliothèque CHEMKIN. Les coefficients de transport sont modélisés via la bibliothèque EGLib. Les systèmes d'équations non linéaires sont résolus par une méthode de Newton-Krylov implémentée dans la bibliothèque PETSc. Le code  $\mu$ SCOP est validé sur trois cas tests : l'écoulement tourbillonnaire dans une cavité, la flamme  $H_2/H_2/N_2$  avec injection non-homogène, et la flamme PA/PBHT de Gross [5].



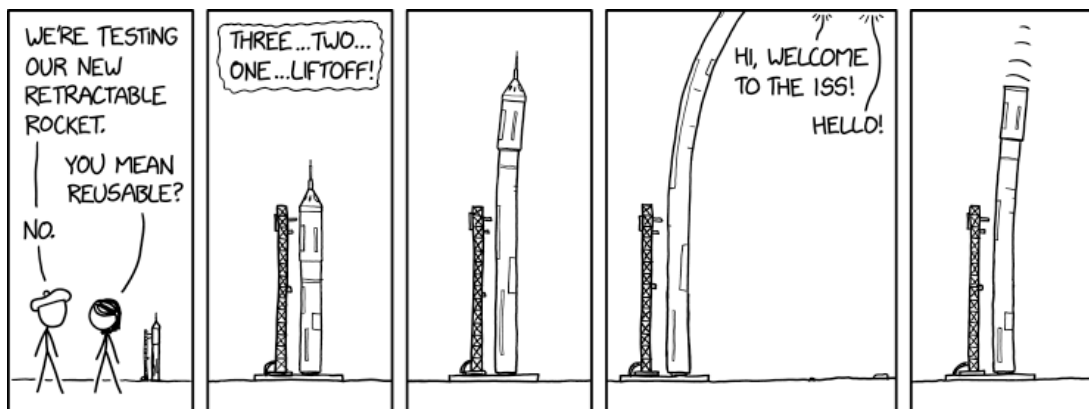
## Troisième partie

# Étude de la combustion hétérogènes des propergols composites

---

Dans la Partie III, les éléments mis au point dans les parties précédentes sont finalement appliqués conjointement. Le mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX assemblé en Partie I est utilisé avec le code  $\mu$ SCOP développé en Partie II afin de simuler la combustion hétérogène de diverses formulations de propergols composites. La composition conventionnelle PA/PBHT est d'abord étudiée. Les résultats obtenus sont comparés à ceux rapportés par Gross & Beckstead [5, 12] afin de mettre en évidence l'effet des nouveaux modèles de combustion PA pur et PA/PBHT homogénéisé. La combustion d'un propergol PA/PBHT/RDX, incluant des nitramines dans sa composition, est finalement étudiée. La flamme se formant dans ces propergols est pour la première fois obtenue numériquement et caractérisée.

---



xkcd.com : *Retractable Rocket*



---

---

# CHAPITRE III.1

---

## SIMULATION DE LA COMBUSTION HÉTÉROGÈNE PA/PBHT

### Résumé

Le code  $\mu$ SCOP présenté au Chapitre II.2 est associé au modèle de combustion développé au Chapitre I.4 afin de simuler la combustion hétérogène d'un propergol conventionnel PA/PBHT. Une particule cylindrique de PA est entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT. Des calculs sont effectués pour différentes tailles de particule de PA et pressions ambiantes, mettant en évidence l'effet de ces paramètres sur la flamme et la régression du propergol. Les processus physiques au sein de la flamme sont ensuite étudiés dans les différents régimes de combustion observés. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par Gross *et al.* [5, 12] dans leur précédente étude de la combustion hétérogène PA/PBHT, afin d'évaluer l'effet du nouveau modèle de combustion développé dans cette étude.

### Contenu

---

<b>III.1.1 Effet du diamètre de la particule PA</b> . . . . .	<b>172</b>
III.1.1.1 Structure de la flamme . . . . .	172
III.1.1.2 Régression du propergol . . . . .	175
<b>III.1.2 Effet de la pression</b> . . . . .	<b>179</b>
III.1.2.1 Structure de la flamme . . . . .	179
III.1.2.2 Régression du propergol . . . . .	180
<b>III.1.3 Chimie de la flamme</b> . . . . .	<b>183</b>
III.1.3.1 Champ de température . . . . .	183
III.1.3.2 Chimie C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	184
III.1.3.3 Chimie NO <sub>x</sub> . . . . .	187

---

### III.1.1 Effet du diamètre de la particule PA

Des simulations sont réalisées à une pression ambiante constante de 20 atm et pour plusieurs diamètres de grains de PA,  $D_{PA} = 5$  à  $400 \mu\text{m}$ . La particule cylindrique de PA est entourée d'une couche de liant PA/PBHT homogénéisé contenant une fraction massique du PA  $\gamma = 77,5\%$ . L'épaisseur  $t$  de la couche de liant est variée avec le diamètre de la particule de PA afin d'assurer une fraction massique de PA totale du  $\bar{\gamma} = 86\%$  dans le domaine, similairement au cas étudié par Gross *et al.* [5, 12].

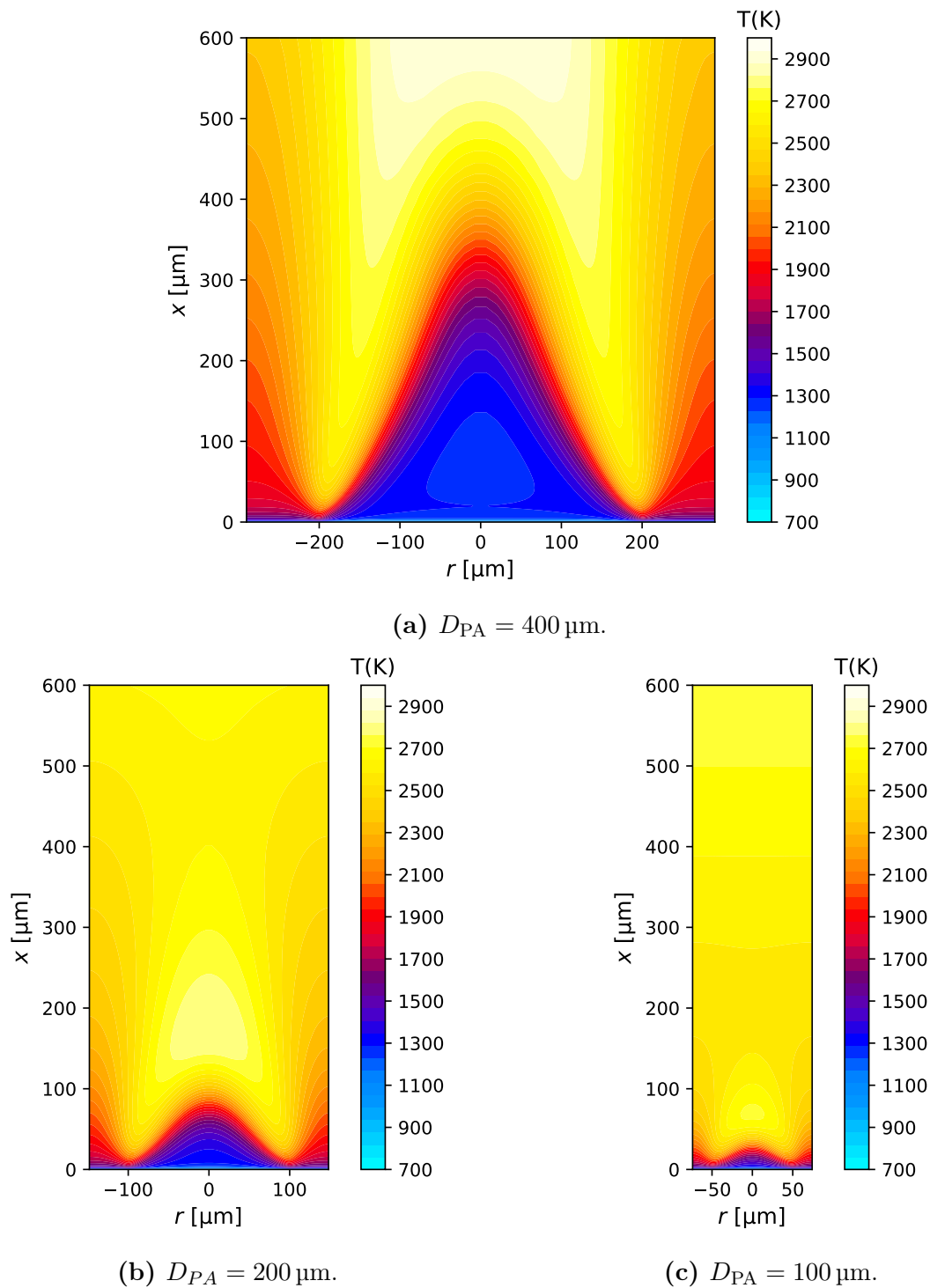
#### III.1.1.1 Structure de la flamme

Les champs de température obtenus sont présentés en Figure III.1.1 pour des granulométries en PA grossières ( $D_{PA} = 400, 200, 100 \mu\text{m}$ ) et en Figure III.1.2 pour des granulométries fines ( $D_{PA} = 50, 25, 10 \mu\text{m}$ ).

La taille de la particule de PA apparaît avoir une importance de premier ordre sur la flamme au dessus du propergol. Dans le cas de particules grossières ( $D_{PA} \geq 100 \mu\text{m}$ ), les résultats obtenus sont conformes au modèle bien connu de flamme hétérogène Beckstead-Derr-Price (BDP) [6]. Dans le modèle BDP, une flamme de pré-mélange, avec une température de flamme autour de 1400 K, est formée au-dessus de la particule de PA, résultant de sa combustion dans un régime monopropérol. A l'interface PA/liant, une flamme de diffusion primaire apparaît lorsque les produits issus de la combustion du PA rencontrent les gaz produits au niveau du liant PA/PBHT homogénéisé. À la frontière radiale extérieure, loin de la particule de PA, le liant homogénéisé produit une flamme de pré-mélange. Une flamme de diffusion finale est située loin de la surface du propergol, avec une température de flamme autour de 2500 K.

En diminuant la taille du grain de PA, le front de flamme tend à se rapprocher de la surface du propergol et les hétérogénéités de la structure de flamme disparaissent. En effet, le mélange des espèces gazeuses produites par la combustion du PA et du liant est contrôlé par le rapport entre le transport axial par convection et le transport radial par diffusion : pour des grains grossiers, un mélange uniforme n'est obtenu qu'après que les espèces aient été transportées par convection sur une distance  $x$  significative, produisant des hétérogénéités. En diminuant le diamètre du grain de PA, la vitesse de convection axiale reste similaire mais la distance sur laquelle les espèces doivent diffuser radialement est réduite ; ainsi un mélange homogène est atteint plus proche de la surface.

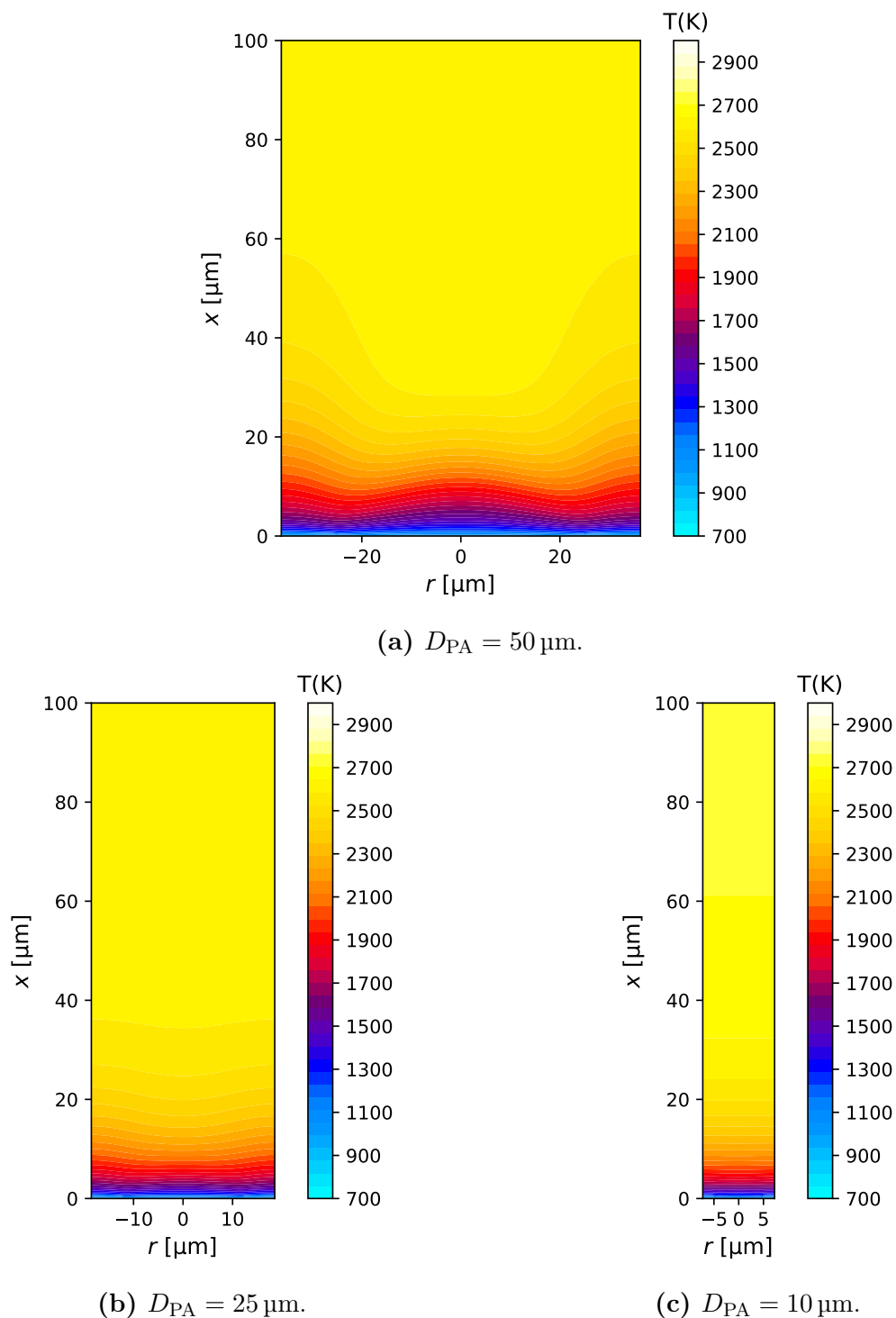
Il est intéressant de noter que pour les plus gros grains de PA,  $D_{PA} = 400 \mu\text{m}$  et  $D_{PA} = 200 \mu\text{m}$ , une zone de haute température, autour de 2800 K est localisée au centre du domaine de calcul à une distance axiale respective  $x = 600$  et  $200 \mu\text{m}$ . Ce pic de température est causé par le transport via diffusion de combustible non oxydé, provenant de la flamme de pré-mélange au-dessus du liant, vers le centre du domaine. Les produits de combustion du PA, présents au-dessus de la particule de PA et riches en oxygène, permettent alors l'oxydation de ces espèces. A une certaine distance axiale, la formation d'un mélange stœchiométrique conduit à l'obtention d'un maximum de température, le rapport global PA/PBHT correspondant à un mélange riche en combustible. En diminuant la taille du grain de PA, la diffusion réciproque des gaz à travers la flamme entre en concurrence avec le dégagement de chaleur : la génération des produits finaux tend à être complète plus proche de la surface et cette zone de haute température disparaît.



**FIGURE III.1.1** Champs de température obtenus pour des granulométries grossières. Pression 20 atm.

Afin de pouvoir étudier la structure de flamme plus finement, les profils de températures dans la flamme sont tracés pour 3 positions radiales et pour deux tailles de grain de PA, Figure III.1.3. Les trois positions radiales correspondent à l'axe central du domaine de calcul ( $r = 0$ ), l'interface entre la particule de PA et le liant ( $r = R_{PA}$ ) et la frontière

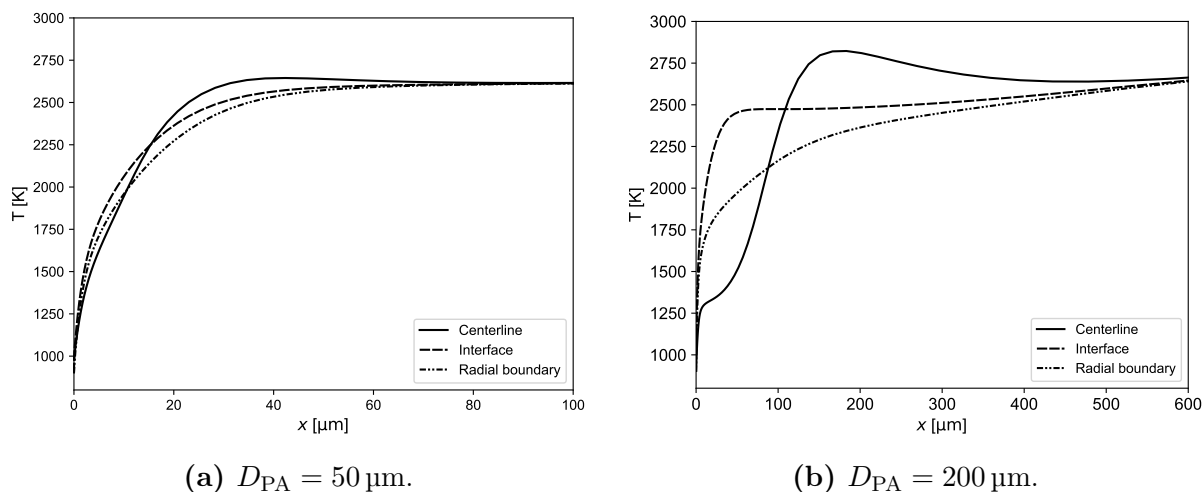




**FIGURE III.1.2** Champs de température obtenus pour des granulométries fines. Pression 20 atm.

extérieure du domaine ( $r = R_{PA} + t$ ), au-dessus du liant. Les deux diamètres PA considérés correspondent à une flamme quasi-homogène ( $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ ) et à une flamme fortement hétérogène ( $D_{PA} = 200 \mu\text{m}$ ).

Pour le cas  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ , les trois profils obtenus sont effectivement très semblables



**FIGURE III.1.3** Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales. Pression 20 atm.

et la température de flamme finale est rapidement atteinte, à 80  $\mu\text{m}$  de la surface. Cette température correspond à la température de flamme adiabatique qui serait obtenue pour un propergol PA/PBHT homogénéisé contenant 86% de PA en masse

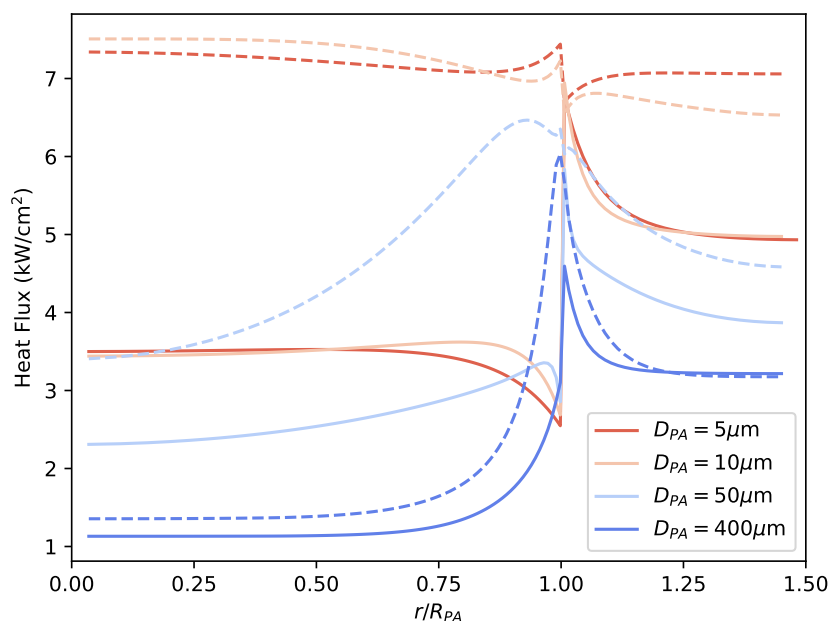
Pour  $D_{\text{PA}} = 200 \mu\text{m}$ , les principales structures du modèle BDP sont bien visibles. Au niveau de l'axe centrale, une première montée en température jusqu'à 1400 K correspond à la flamme produite par la combustion du PA pur. La température augmente ensuite graduellement jusqu'à une valeur maximale de 2800 K lors de l'oxydation des produits de combustion du liant, transportés par diffusion. La température diminue ensuite jusqu'à 2500 K en aval, après homogénéisation des différents gaz dans la flamme. Au-dessus du liant, le profil de température correspond à une flamme de pré-mélange PA/PBHT, telle qui pourrait être obtenue en effectuant un calcul 1D avec le modèle PA/PBHT décrit au Chapitre I.4 pour un chargement en PA de 77,5%. Cette flamme est entièrement développée à  $x = 100 \mu\text{m}$ ; le mélange avec la flamme située au centre du domaine, plus chaude, est responsable de l'augmentation de la température observée après ce point. À l'interface PA/PBHT, le profil de température présente une structure similaire à celle observée au niveau du liant. Les produits de décomposition du liant sont mélangés avec ceux du PA au niveau de la surface, formant une flamme de pré-mélange. La première montée en température est plus rapide en ce point que dans la flamme de pré-mélange du liant, en raison de la quantité plus élevée d'espèces oxydantes issues du PA.

### III.1.1.2 Régression du propergol

Ces simulations permettent d'évaluer l'effet du diamètre de la particule de PA sur les grandeurs en surface du propergol, telle que la vitesse de régression, et donc les performances de la formulation.

L'évolution du flux de chaleur à la surface du propergol est tracée selon la direction radiale en Figure III.1.4 pour différentes tailles de la particule PA. La vitesse de régression du propergol ainsi que la température de surface sont directement liées à ce flux de chaleur via les corrélations, présentées en Annexe D, et sont tracées en Figure III.1.5 et III.1.6. Les

résultats obtenus avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12] sont aussi présentés, afin d'évaluer l'effet du nouveau modèle de combustion développé dans cette étude.

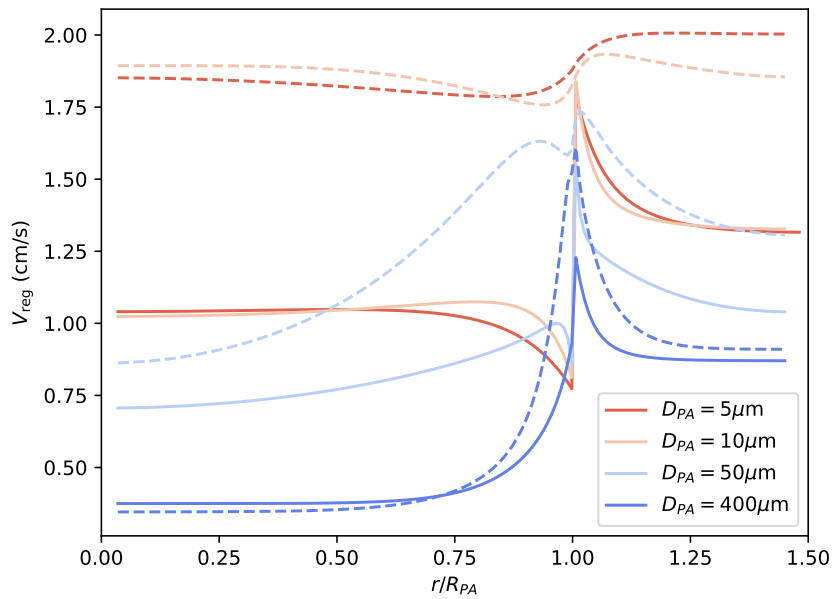


**FIGURE III.1.4** Effet du diamètre de la particule de PA sur le flux de chaleur en surface du propergol. Pression 20 atm. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross *et al.* [5, 12].

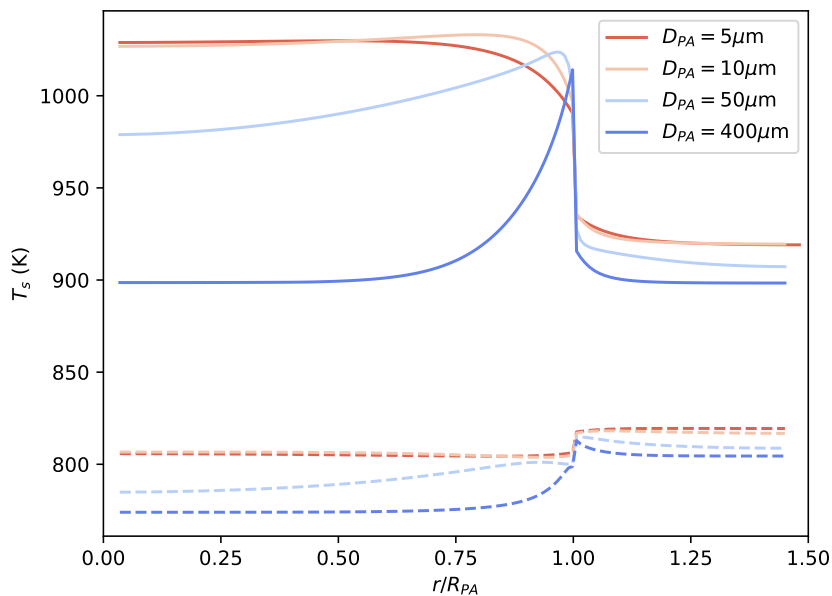
Pour le diamètre de particule de PA le plus grand ( $D_{PA} = 400 \mu m$ ), le flux de chaleur transmis à la surface de régression est uniforme au-dessus de la particule oxydante et du liant. Il est équivalent à environ  $1 \text{ kW/m}^2$  au-dessus du PA, et  $3 \text{ kW/m}^2$  au-dessus du liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT. Ce flux correspond à celui qui serait obtenu en calculant la flamme de monopropergol produite par la combustion des ingrédients à la pression considérée de 20 atm. Le régime de combustion est alors fortement hétérogène et les performances du propergol sont limitées par la diffusion : les effets diffusifs ne sont pas assez rapides pour mélanger les gaz produits avant qu'ils ne soient convectés loin de la surface. Les produits de décomposition ne sont bien mélangés que dans une zone étroite près de l'interface PA/liant, produisant localement un flux de chaleur important. Le modèle de Gross *et al.* [5, 12] exhibe un comportement similaire pour cette taille de particule.

En diminuant la taille de la particule de PA, le flux de chaleur à la surface du propergol augmente au-dessus des deux ingrédients jusqu'à atteindre une valeur maximale de  $3,5 \text{ kW/m}^2$  au-dessus du PA, et de  $5 \text{ kW/m}^2$  au-dessus du liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT. En effet, comme montré dans la section précédente, la combustion est accomplie à une distance plus faible de la surface à mesure que le régime de combustion se rapproche d'une flamme de pré-mélange. Le flux de chaleur transmis par conduction est alors maximal. Pour ce régime de combustion, le modèle proposé dans cette étude exhibe cependant un comportement différent de celui de Gross *et al.* [5, 12]. Ce dernier produit en effet un flux de chaleur plus important et homogène tout le long de la surface du propergol.

Ce phénomène peut être expliqué en comparant les températures de surface prédites par les deux modèles, Figure III.1.6. Dans le modèle Gross *et al.* [5, 12], la température de



**FIGURE III.1.5** Effet du diamètre de la particule de PA sur la vitesse de régression du propergol. Pression 20 atm. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross *et al.* [5, 12].

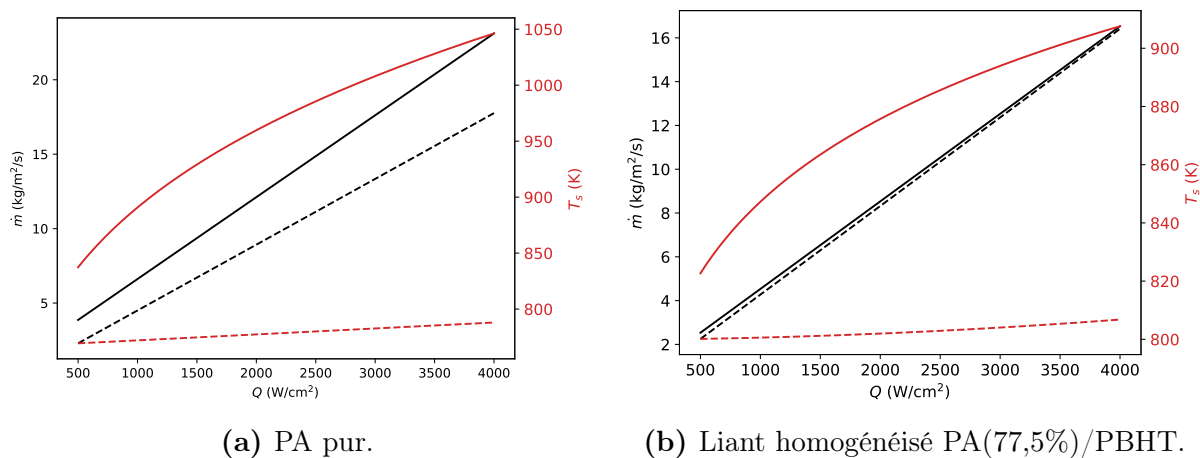


**FIGURE III.1.6** Effet du diamètre de la particule de PA sur la température de surface du propergol. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross *et al.* [5, 12].

surface varie faiblement en fonction du flux de chaleur et donc avec la taille des particules, tandis qu'avec le modèle proposé, celle-ci évolue fortement. L'amplitude des valeurs prises par la température de surface du PA est particulièrement importante, celle-ci variant de 900 K pour les plus grosses particules jusqu'à 1030 K pour les plus fines. Si le niveau de la température de surface est plus faible pour le liant homogénéisé, celle-ci reste significativement plus importante que dans le modèle de Gross *et al.* [5, 12], avec  $T_s \geq 900$  K contre  $T_s \approx 800$  K.

Par conséquent, lorsque la taille des particules de PA est réduite, la température de la flamme augmente en proche surface, grâce à un meilleur mélange par diffusion des gaz produits par la décomposition des ingrédients et à une combustion plus intense. Cependant, en même temps, la température de surface du PA augmente également de façon significative, et limitant ainsi l'échange thermique entre la phase gaz et la phase condensée. Le flux de chaleur transmis à la particule de PA est donc limité par un phénomène que l'on pourrait qualifier de blocage thermique : malgré une augmentation de la température du gaz, la régression est limitée par l'augmentation de la température de surface des particules de PA. Cet effet explique que le modèle proposé produit un flux de chaleur en surface plus faible que le modèle de Gross *et al.* [5, 12], ce dernier prédisant des températures de surface plus faibles pour les ingrédients. La différence significative entre les températures de surface du PA et du liant est elle responsable de l'hétérogénéité du flux de chaleur observée pour les plus petites particules.

Les grandeurs en surface sont obtenues à partir des corrélations sur le flux de chaleur, qui sont tracées pour les deux modèles en Figure III.1.7. Les différences observées dans les prédictions de la température de surface sont causées par une faible dépendance entre la température de surface et le flux de chaleur pour le PA et liant homogénéisé dans le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Dans le modèle proposé, la température de surface du PA devient particulièrement élevée lorsqu'elle est soumise à un flux de chaleur important.



**FIGURE III.1.7** Température de surface et flux massique en fonction du flux de chaleur externe pour deux ingrédients. Lignes pleines : modèle proposé. Tirets : Gross *et al.* [5, 12].

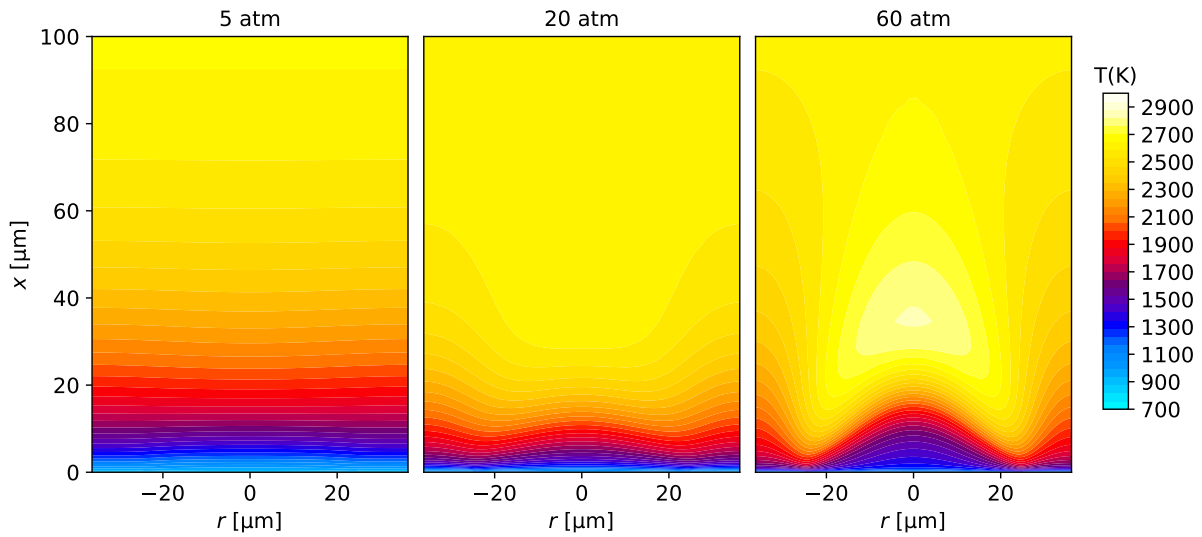
Ce comportement particulier du modèle proposé indique qu'une prédiction correcte de la température de surface du PA est une condition préalable importante pour la modélisation de la combustion hétérogène du PA/PBHT. Comme discuté au Chapitre I.3, une grande dispersion des données est constatée dans les expériences pour la température de surface du PA pur, en particulier pour les vitesses de régression élevées. La communauté propergols solides pourrait grandement bénéficier de travaux expérimentaux sur ce sujet, par exemple en mesurant avec précision la température de surface du PA pur soumis à un flux de chaleur extérieur important.

## III.1.2 Effet de la pression

La pression ambiante est à présent variée de 5 atm à 60 atm pour une taille de particule fixée à  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Le liant PA/PBHT homogénéisé contenant une fraction massique  $\gamma = 77,5\%$  de PA, et le domaine contient une fraction massique totale en PA  $\bar{\gamma} = 86\%$ , similairement au cas étudié par Gross *et al.* [5, 12].

### III.1.2.1 Structure de la flamme

Les champs de températures obtenus sont présentés en Figure III.1.8.

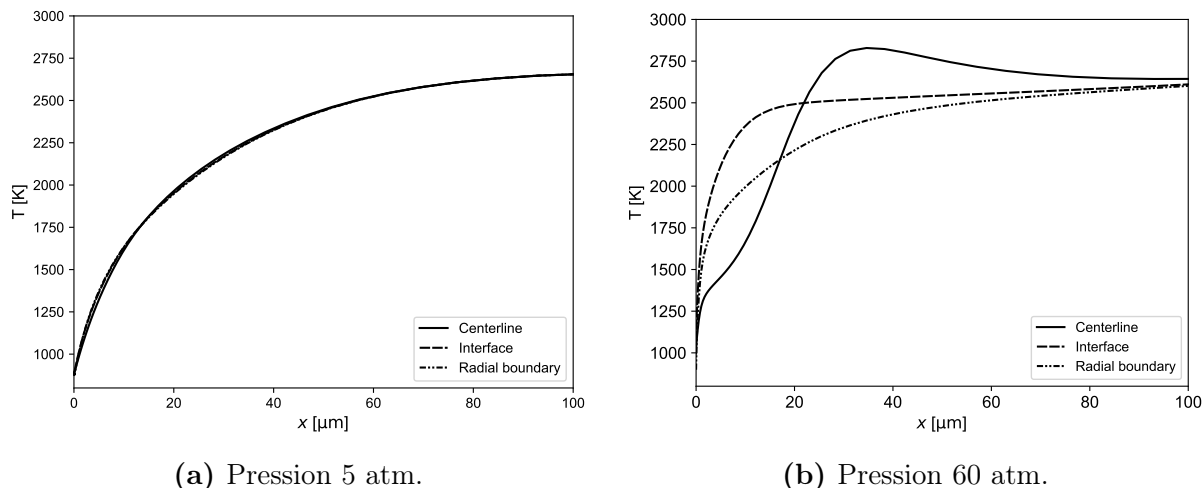


**FIGURE III.1.8** Champs de température obtenus pour une particule de taille  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$  à différentes pressions.

Une augmentation de la pression apparaît avoir un effet similaire à l'augmentation du diamètre de la particule de PA. Pour une pression de 5 atm, un régime de flamme de pré-mélange est obtenu avec une structure homogène. En augmentant la pression à 20 atm, des hétérogénéités apparaissent à l'interface PA/liant. À 60 atm, la structure de la flamme est fortement hétérogène et conforme au modèle Beckstead-Derr-Price [6].

Cette constatation visuelle est confirmée par les profils de température dans la flamme, tracés en Figure III.1.9 à trois positions radiales (centre du domaine, interface PA/PBHT, frontière extérieure), pour des pressions de 5 et 60 atm.

À 5 atm, les trois profils sont conformes, indiquant une structure de flamme homogène. À 60 atm, les profils sont similaires à ceux présentés en Figure III.1.3 pour une particule de PA de taille  $D_{PA} = 400 \mu\text{m}$  à 20 atm. Au centre du domaine, la flamme issue de la combustion du PA pur se développe jusqu'à  $x = 10 \mu\text{m}$ , avant d'atteindre une valeur maximale de 2750 K à  $x = 35 \mu\text{m}$ . Une flamme de pré-mélange issue de la combustion du liant homogénéisée est formée au niveau de la la frontière radiale. Les différents profils atteignent une même valeur de 2500 K en aval du domaine, lors du mélange des différents gaz produits. Il est intéressant de noter que la flamme située à l'interface atteint cette valeur finale dès  $x = 20 \mu\text{m}$ ; en effet il s'agit de la zone où le mélange homogène des produits de combustion est le plus rapidement formé.

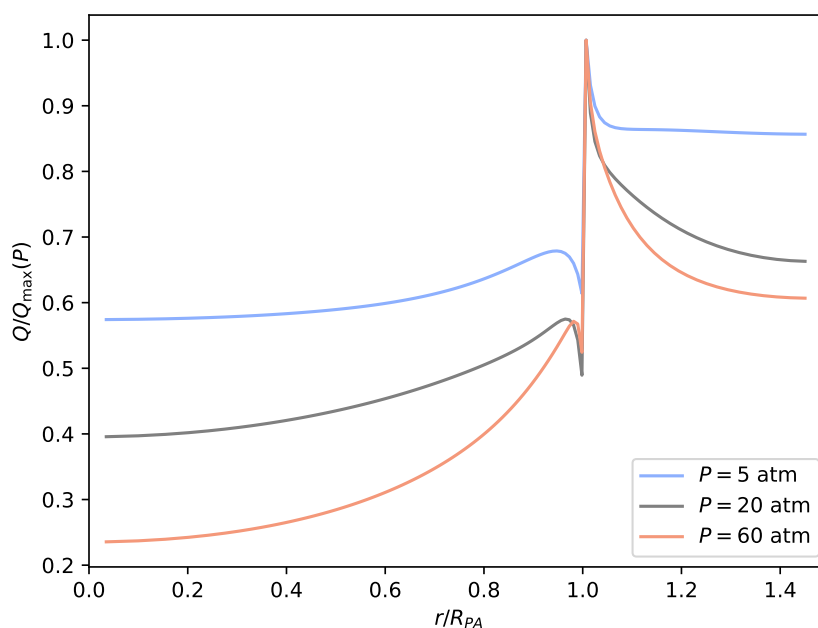


**FIGURE III.1.9** Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales à deux niveaux de pression. Taille de la particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ .

### III.1.2.2 Régression du propergol

#### Grandeurs en surface

L'effet de la pression sur la régression du propergol est à présent étudié pour un diamètre fixé de la particule de PA,  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Le flux de chaleur à la surface du propergol est tracé en Figure III.1.10 pour des pressions de 5, 20 et 60 atm. Afin de pouvoir comparer le comportement du flux produit le long de la surface à ces différentes pressions, les courbes sont normalisées par le flux de chaleur maximal obtenu à la pression considérée.



**FIGURE III.1.10** Effet de la pression sur le flux de chaleur normalisé en surface du propergol. Diamètre de la particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ .

L'augmentation des hétérogénéités avec la pression est bien mis en évidence. Avec le modèle proposé, pour la pression la plus faible de 5 atm, le flux de chaleur est uniforme au dessus des ingrédients et équivaut à 58% de sa valeur maximale au-dessus du PA contre 85% au niveau du liant. En augmentant la pression, le niveau absolu du flux de chaleur perçu par les ingrédients s'accroît, mais plus encore le flux à l'interface, indiquant une structure de flamme hétérogène en proche surface. Ainsi à 60 atm, le flux relatif diminue jusqu'à 23% pour le PA et 60% pour le liant. Il est intéressant de noter que la position de cette valeur maximale du flux de chaleur est localisée à l'interface PA/liant, résultant en un pic extrêmement aigu : dans un propergol réel, une telle discontinuité ne serait pas obtenue. Il s'agit ici d'un artefact causé par l'absence d'échanges thermiques dans la phase condensée au travers de l'interface.

L'effet conjoint du diamètre de la particule de PA et de la pression est à présent étudié. En effet, le régime de combustion du propergol (combustion homogène ou contrôlée par des hétérogénéités) dépend fortement des valeurs de ces deux paramètres. En définissant une distance caractéristique de transport axial par convection  $\delta_c$ , et une distance caractéristique de transport radial par diffusion  $\delta_d$ , la structure de flamme est homogène si un mélange est rapidement obtenu en proche surface, soit :

$$\begin{cases} \delta_c \ll R_{PA} \\ \delta_d \gg R_{PA} \end{cases} \quad (\text{III.1.1})$$

Une augmentation de la pression conduit à un accroissement de la vitesse de régression, ce qui limitera la diminution de la vitesse du gaz, suite à l'augmentation de sa masse volumique, et par conséquent le transport par convection. En revanche, une augmentation de la pression réduit la capacité de espèces chimiques à se diffuser dans la flamme. Ces distances caractéristiques varient alors avec la pression selon :

$$\delta_c \propto u \propto P^{n-1} \quad (\text{III.1.2})$$

$$\delta_d \propto D \propto P^{-1} \quad (\text{III.1.3})$$

avec  $u$ , la vitesse convective dans la phase gaz,  $D$ , un coefficient de diffusion moyen pour le mélange, et  $n$ , l'exposant de pression dans la loi de Vieille. Une augmentation de la pression a un effet similaire à une augmentation de la taille de particule sur la structure de la flamme.

### Vitesse de régression moyenne

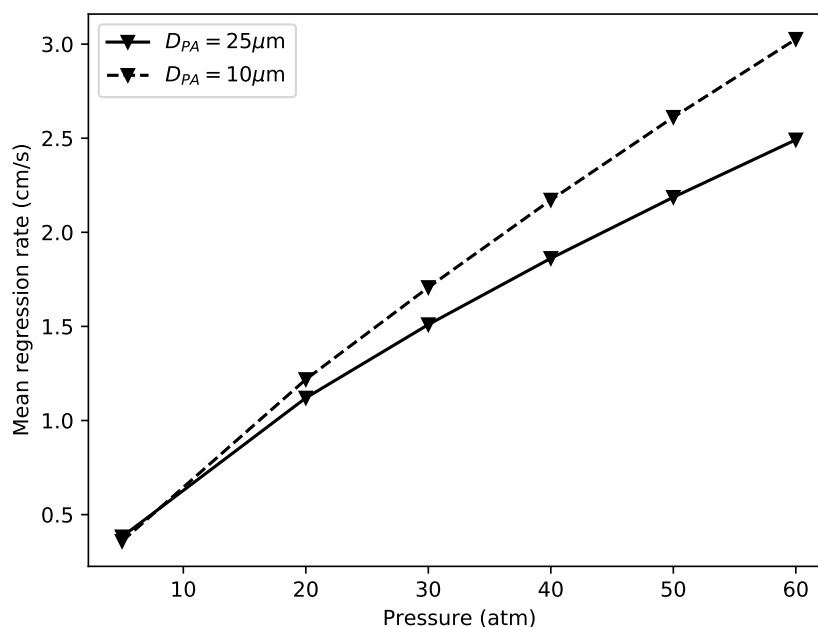
Ainsi, en appliquant le critère d'homogénéité (III.1.1), il existe pour chaque pression un diamètre minimal des particules de PA en dessous duquel le régime de combustion est homogène, équivalant à une flamme de pré-mélange. Au delà de cette valeur critique, la régression moyenne du propergol dans son ensemble devient limitée par ses hétérogénéités de structure. Cette vitesse moyenne est définie selon :

$$\bar{V}_{\text{reg}} = \frac{2}{R^2} \int_0^R V_{\text{reg}} r dr \quad (\text{III.1.4})$$

avec  $R = R_{PA} + t$  le rayon du domaine de calcul.



Des simulations sont réalisées sur une large gamme de pression pour des tailles de particule  $D_{PA} = 25$  et  $50 \mu\text{m}$ . La vitesse de régression moyenne est calculée pour chaque simulation, et son évolution en fonction de la pression est tracée en Figure III.1.11 pour les deux  $D_{PA}$  considérés.

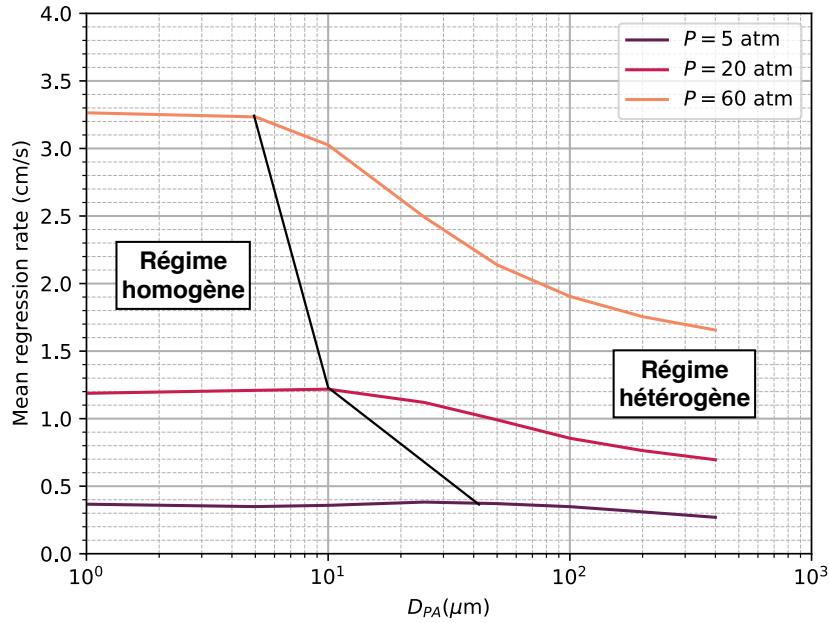


**FIGURE III.1.11** Évolution de la vitesse de régression moyenne en fonction de la pression, pour deux tailles de la particule de PA.

Pour des faibles pressions ( $< 20$  atm), la vitesse de régression évolue de façon proche pour les deux diamètres. À mesure que la pression augmente, la pente des deux courbes diminue. Cette diminution est plus rapide pour la plus grande particule  $D_{PA} = 25 \mu\text{m}$ . Cette différence est causée par la modélisation des hétérogénéités de combustion, induisant une distribution non-uniforme du flux de chaleur sur la surface du propergol. L'apparition de ces hétérogénéités de combustion est favorisée par l'augmentation de la pression et de la taille de la particule. Ainsi, la courbe obtenue pour  $D_{PA} = 25 \mu\text{m}$  est impactée à des pressions plus faibles que celle pour  $D_{PA} = 10 \mu\text{m}$ .

L'évolution de la vitesse de régression moyenne est à présent tracée en fonction du diamètre de particule pour différentes pressions, Figure III.1.12.

Pour un grand diamètre ( $400 \mu\text{m}$ ), la vitesse de régression de chaque ingrédient est équivalente à celle que l'on obtiendrait en brûlant séparément le PA et le liant homogénéisé. De ce côté de la courbe, la combustion se produit dans un régime monopropérol en s'éloignant de l'interface, et la structure globale de la flamme correspond au modèle BDP. En diminuant le diamètre de la particule de PA, la vitesse de régression moyenne augmente régulièrement, le mélange des produits de décomposition en surface du propergol étant favorisé; l'effet des hétérogénéités sur la combustion diminue. Enfin, la vitesse de régression atteint un plateau lorsque le diamètre de particule est inférieur à une taille critique dépendant de la pression, indiquant un régime de combustion homogène. Cette taille est estimée égale à  $40 \mu\text{m}$  pour une pression de 5 atm,  $10 \mu\text{m}$  à 20 atm, et  $5 \mu\text{m}$  à 60 atm.



**FIGURE III.1.12** Effet conjoint de la pression et du diamètre de la particule de PA sur la vitesse moyenne de régression.

L'évaluation de ce diamètre critique présente un intérêt pratique : lors du calcul de la combustion d'un pack entier, représentatif d'un propergol réaliste, les particules de PA d'une taille inférieure à la valeur critique peuvent être homogénéisées avec le liant PBHT. Le propergol peut alors être étudié soit en utilisant des approches 1D, s'il ne contient que des particules de PA suffisamment petites, soit en utilisant des méthodes 2D ou 3D en ne représentant que les particules de tailles supérieures.

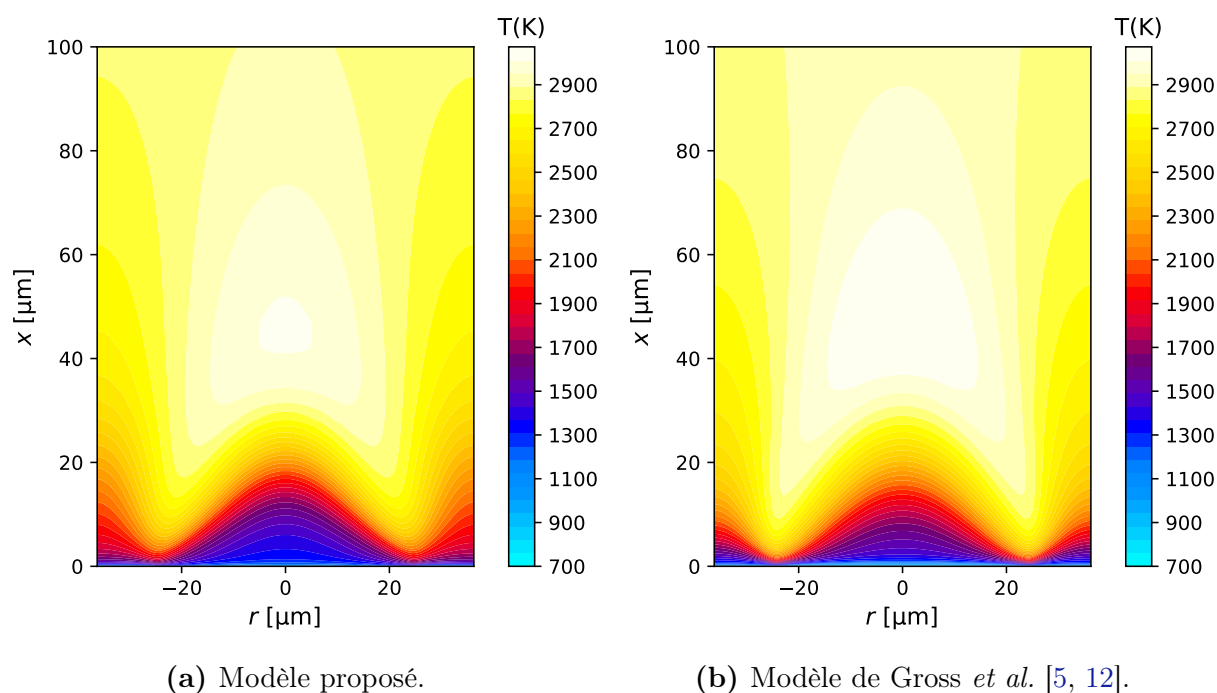
### III.1.3 Chimie de la flamme

Les processus chimiques dans la flamme calculée avec le modèle PA/PBHT développé dans cette étude sont maintenant mis en évidence et comparés aux résultats obtenus avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Le cas étudié correspond à une taille de particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$  et à une pression de 80 atm, similaire à la pression rencontrée dans un moteur fusée réaliste. Dans ces conditions, en faisant référence à la Figure III.1.12, la combustion est dans un régime de flamme de diffusion, permettant d'étudier les interactions entre les différents gaz produits par la décomposition des ingrédients.

#### III.1.3.1 Champ de température

Les champs de température obtenus sont présentés en Figure III.1.13. La structure générale de la flamme est similaire pour les deux modèles. Deux flammes de monopropérol se forment au-dessus de la particule PA et du liant, une flamme de diffusion primaire apparaît à l'interface PA/PBHT et une flamme de diffusion finale résulte du mélange des produits de combustion. Cependant, l'inclusion dans le mécanisme cinétique PA/PBHT d'un sous-mécanisme détaillé pour la combustion de  $\text{C}_4\text{H}_6$  a un effet visible sur le champ

de température. En effet, le modèle de Gross *et al.* [5, 12] produit plus rapidement de la chaleur ; la température augmente fortement dans la flamme de diffusion primaire à l'interface PA/liant. Cette augmentation est causée par une oxydation plus rapide de  $C_4H_6$ . Dans le modèle proposé, l'inclusion d'espèces isomères ralentit ce phénomène. La température augmente aussi plus rapidement dans la flamme PA, via le transport selon la direction radiale à partir des flammes de diffusion, plus intenses qu'avec le modèle proposé.

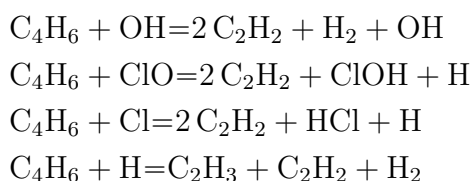


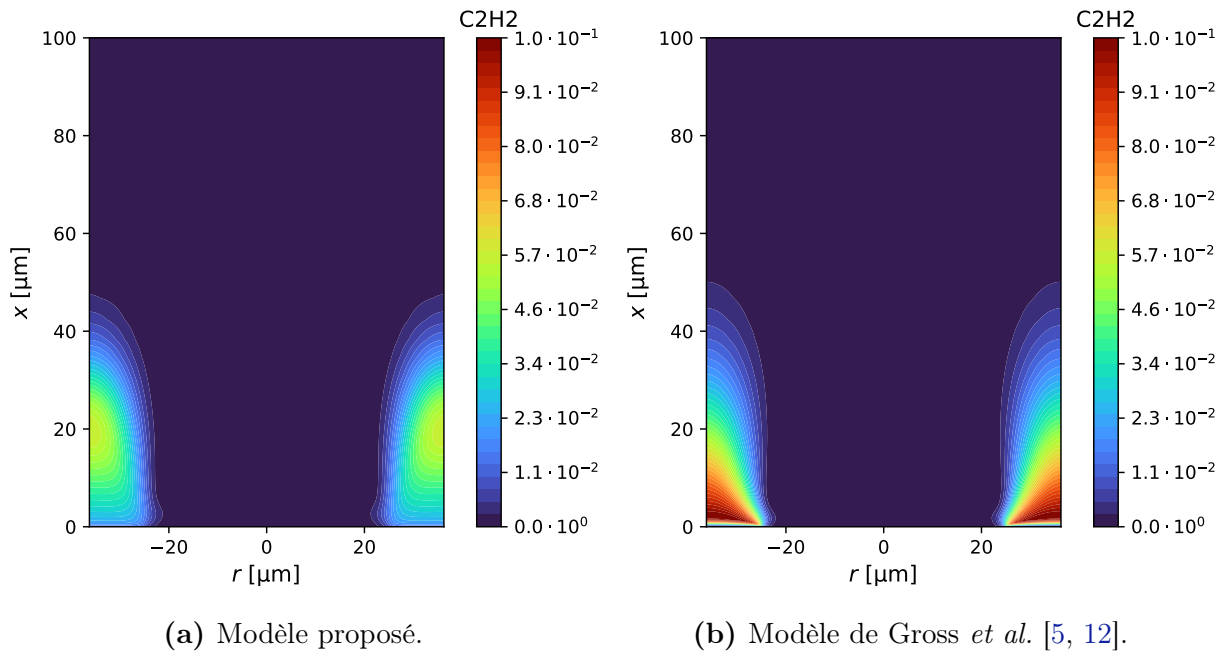
**FIGURE III.1.13** Champs de température obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Taille de la particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

### III.1.3.2 Chimie $C_4H_6$

Afin de plus clairement mettre en évidence l'effet de l'inclusion d'un sous-mécanisme détaillé pour l'oxydation  $C_4H_6$ , les champs de fraction massique pour l'espèce  $C_2H_2$  sont présentés en Figure III.1.14. Cette espèce est normalement obtenue à la fin du processus de dégradation de  $C_4H_6$ . Il est observé que  $C_2H_2$  est formé en quantité importante au dessus du liant homogénéisé avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12], tandis qu'avec le modèle proposé cette espèce est formée plus en aval et en plus faible quantité.

Ce phénomène est expliqué en analysant le processus de décomposition du butadiène. Pour les deux modèles,  $C_4H_6$  est consommé en quelques microns au dessus du liant homogénéisé. Dans le modèle de Gross *et al.* [5, 12], il est très rapidement converti en  $C_2H_2$  via les réactions :



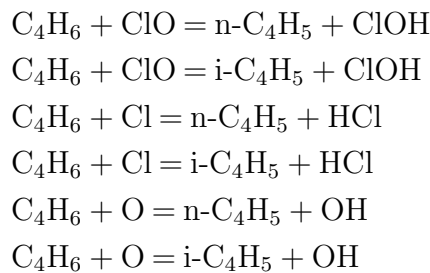


**FIGURE III.1.14** Champs de fraction massique pour  $C_2H_2$  obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Taille de la particule  $D_{PA} = 50 \mu m$ . Pression 80 atm.

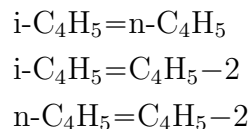
résultant en une production importante de  $C_2H_2$  proche de la surface.

Le mécanisme mis au point durant cette étude est lui basé sur une réduction du modèle de Laskin *et al.* [7] dédié à la représentation de l'oxydation de  $C_4H_6$  à haute température. Il contient alors une espèce isomère supplémentaire du butadiène,  $C_4H_6-2$ , ainsi que trois isomères pour l'espèce  $C_4H_5$  :  $i-C_4H_5$ ,  $n-C_4H_5$  et  $C_4H_5-2$ . Les champs de fraction massique de ces espèces sont tracés en Figure III.1.15.

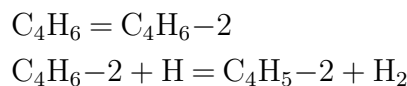
Ainsi,  $C_4H_6$  est d'abord dégradé en  $i-C_4H_5$  et  $n-C_4H_5$  en réagissant avec des espèces chlorées ou radicalaires :

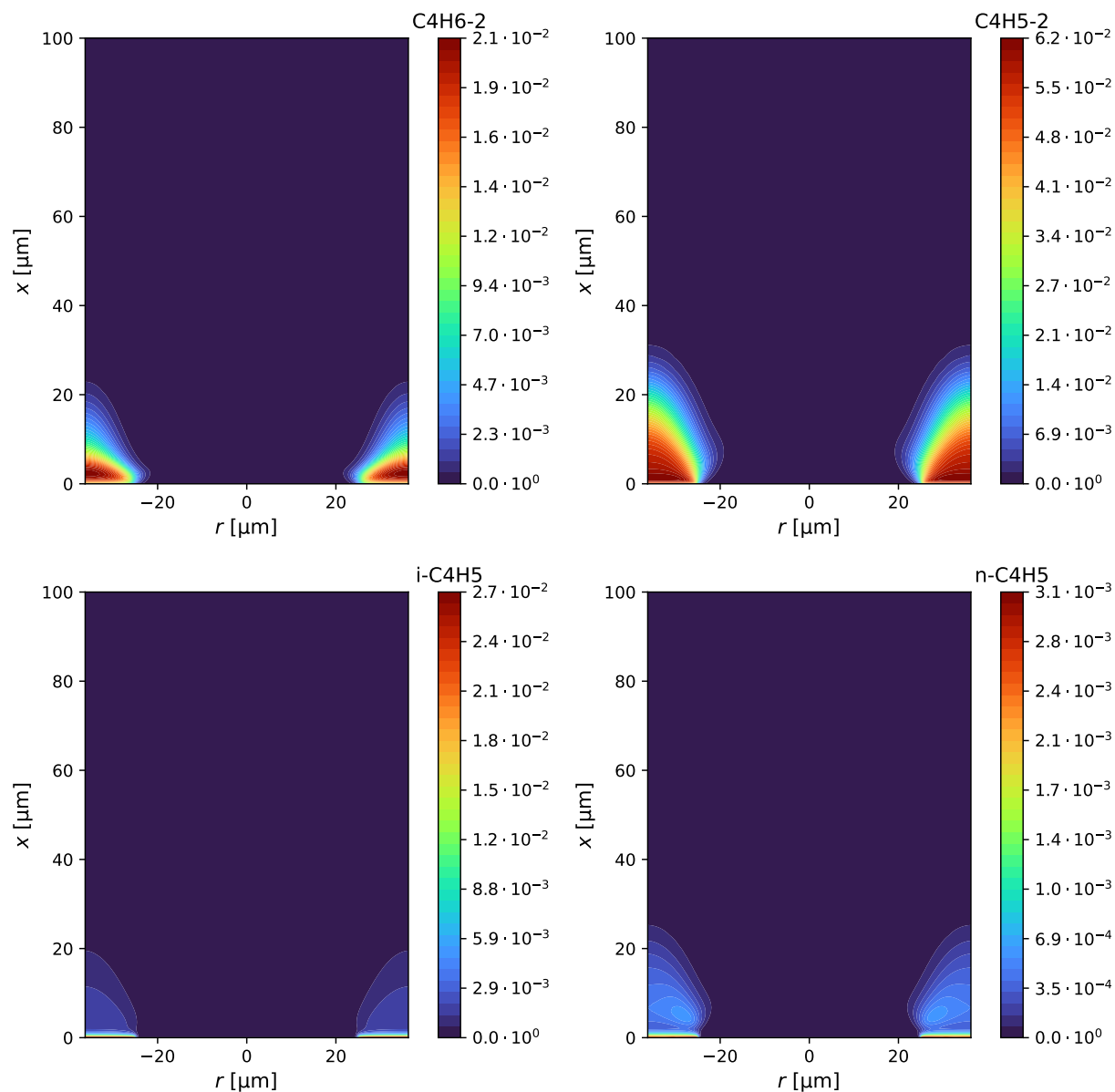


Les espèces  $i-C_4H_5$  et  $n-C_4H_5$  peuvent ensuite subir des réactions d'isomérisation :



avant de finalement se dégrader pour former  $C_2H_2$  et  $C_2H_3$  comme produits principaux. En parallèle,  $C_4H_5-2$  peut être formé à partir de  $C_4H_6-2$  :



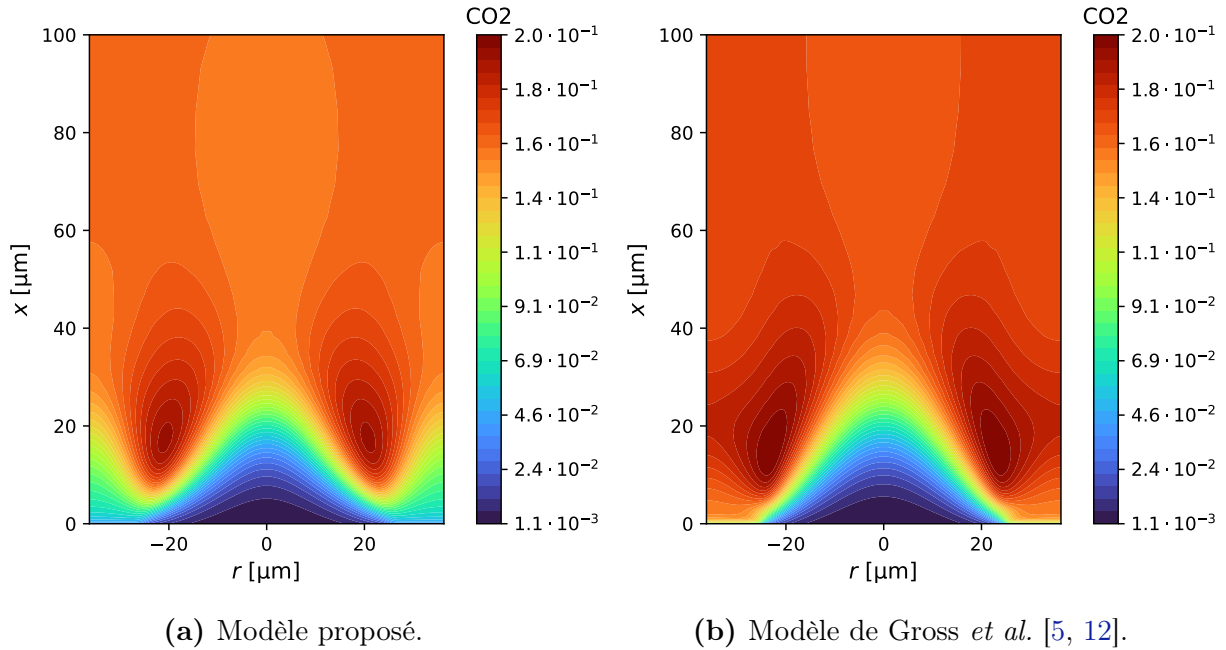


**FIGURE III.1.15** Champs de fraction massique pour différentes espèces impliqués dans la dégradation de  $\text{C}_4\text{H}_6$ , obtenus avec le modèle proposé . Taille de la particule  $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

En considérant l'ensemble de ces réactions, la consommation de  $\text{C}_4\text{H}_6$  est fortement ralentie comparé au modèle de Gross *et al.* [5, 12], et donc la production de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

A son tour,  $\text{C}_2\text{H}_2$  réagit pour former  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  en tant que produits finaux. Les champs de fraction massique pour  $\text{CO}_2$  obtenus avec les deux modèles sont présentés en Figure III.1.16. Cette espèce se forme aussi rapidement au-dessus de la surface du liant avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Avec le modèle actuel, la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est ralentie par les réactions des divers isomères introduits : il se trouve donc en plus petites quantités et plus loin dans la flamme. L'espèce  $\text{CO}_2$  se forme principalement dans la flamme de diffusion primaire, où la température élevée et la quantité suffisante de produits de combustion du PA permettent l'oxydation rapide des différentes espèces intermédiaires :

aucune production de  $\text{CO}_2$  n'est observée en surface du liant homogénéisé.



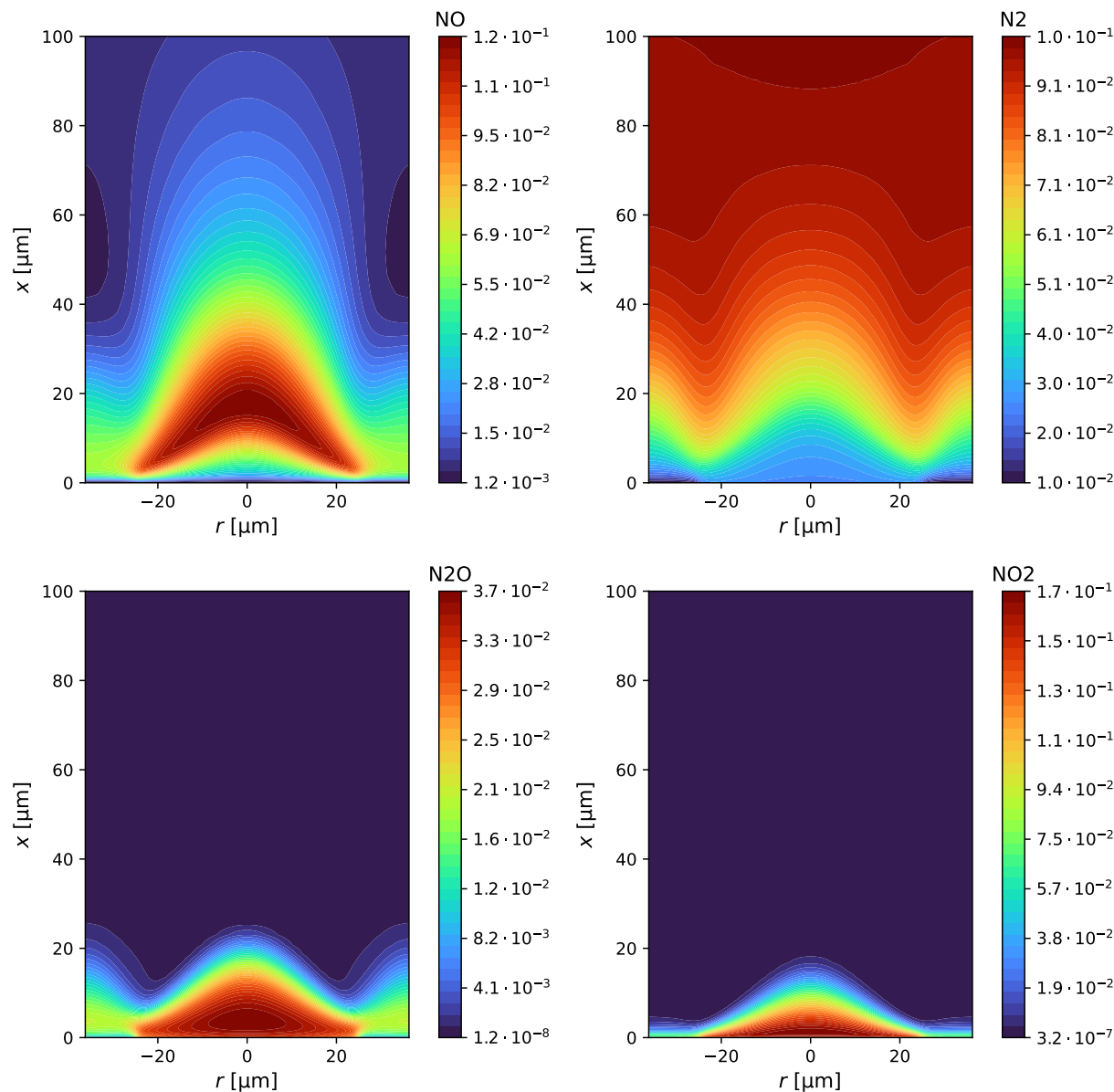
**FIGURE III.1.16** Champs de fraction massique pour  $\text{CO}_2$  obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Taille de la particule  $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

### III.1.3.3 Chimie $\text{NO}_x$

Une autre spécificité du modèle développé est que sa capacité à représenter la chimie de conversion  $\text{NO}_x$  a été validée sur diverses expériences portant sur des systèmes réactifs simples, comme présenté au Chapitre I.3. Il a par ailleurs été montré que le modèle de Gross *et al.* [5, 12] exhibait des difficultés à représenter cette chimie particulière. Les champs de fraction massique pour  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  sont présentés en Figure III.1.17 et III.1.18 pour les deux modèles étudiés.

Des différences notables sont également observées entre les modèles. Avec le mécanisme proposé,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  sont des espèces intermédiaires importantes : elles sont produites en grande quantité dans la flamme PA, et au-dessus du liant en plus petites quantités suite à la combustion des particules de PA homogénéisées, résultant en une balance entre les deux espèces dans les premiers microns de l'écoulement.  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  sont ensuite convertis en  $\text{NO}$  dans les parties suffisamment chaudes de la flamme, vers 1900 K. Plus en aval,  $\text{NO}$  est consommé avec l'augmentation de la température, formant principalement le produit final  $\text{N}_2$ .

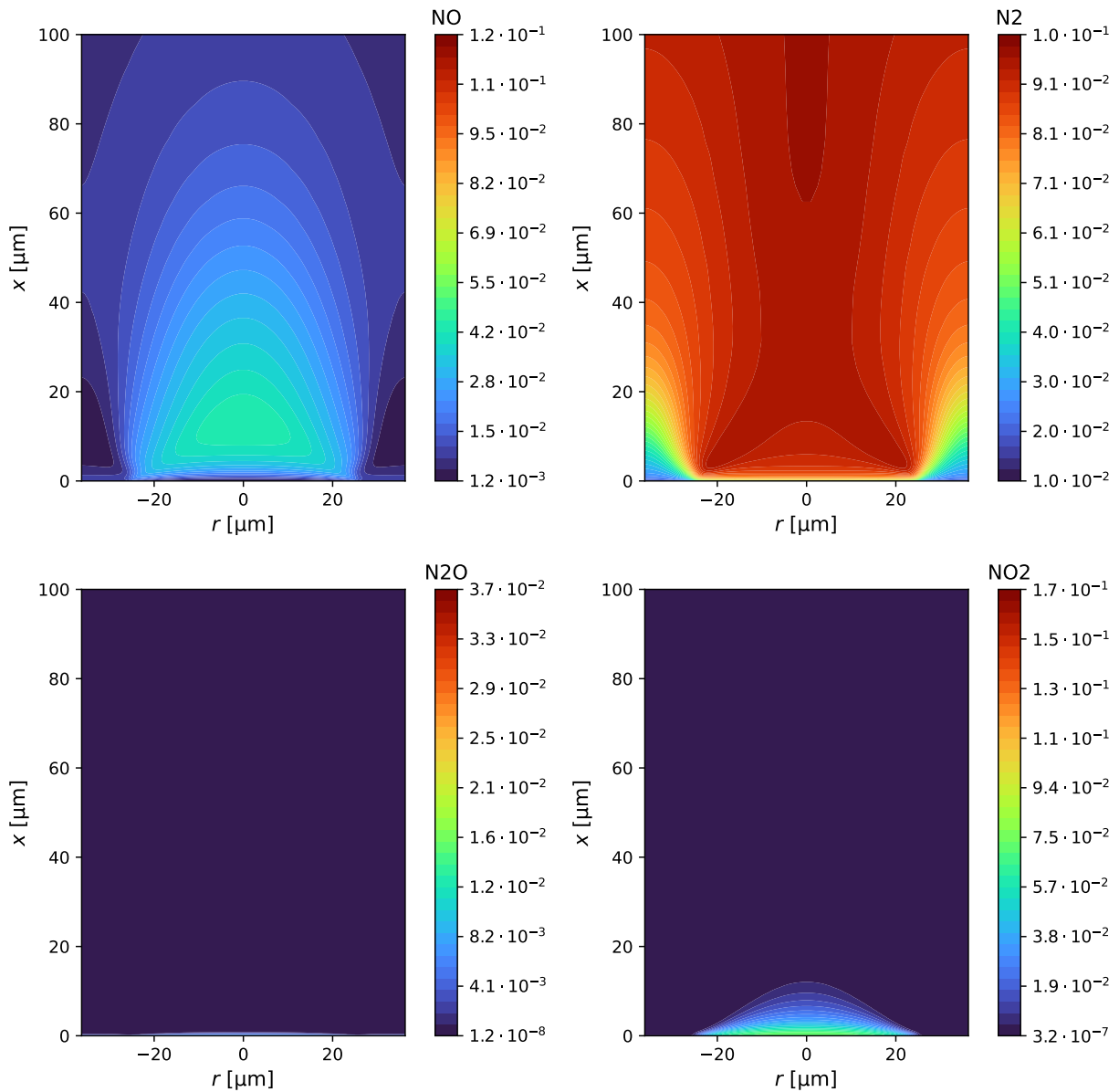
Dans le cas du modèle de Gross *et al.* [5, 12] aucune formation significative de  $\text{N}_2\text{O}$  n'est observée, si ce n'est juste au-dessus de la surface des ingrédients.  $\text{NO}_2$  n'est observé que sur quelques microns au dessus de la particule de PA. L'absence de  $\text{N}_2\text{O}$  est dû à sa très rapide conversion en  $\text{N}_2$ , résultant en la production d'une quantité importante de  $\text{N}_2$  au-dessus de la surface du PA, sans passer par l'intermédiaire  $\text{NO}$ . Autre raison pour l'absence de  $\text{N}_2\text{O}$ , comme montré en Section I.3.2.2, le modèle de Gross *et al.* [5, 12] présente des



**FIGURE III.1.17** Champs de fraction massique pour les espèces du système NO<sub>x</sub>, obtenus avec le modèle proposé. Taille de la particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

lacunes dans son sous-mécanisme NO<sub>x</sub>, la balance N<sub>2</sub>O/NO<sub>2</sub> étant déséquilibrée en faveur de la production de NO<sub>2</sub>.

Notons aussi que NO est formé en quantités significativement plus faibles qu'avec le modèle proposé ; la transformation de NO en N<sub>2</sub> s'effectue plus rapidement. Il s'agit d'une conséquence d'une interrogation de longue date sur la structure de la flamme du PA pur : les modèles historiques (ex : Ermolin *et al.* [2]) conduisent à une production importante de NO dans la flamme, espèce qui restait présente même loin de la surface du PA. Aucun accord n'a été trouvé à l'époque quant à la réalité physique de ce phénomène, certains auteurs [12, 52] considérant que NO, une espèce radicalaire, ne devrait pas être présente en aval de la flamme, en accord avec sa fraction à l'équilibre thermochimique. Cependant, une seconde hypothèse serait de considérer qu'il est possible que cet équilibre soit atteint

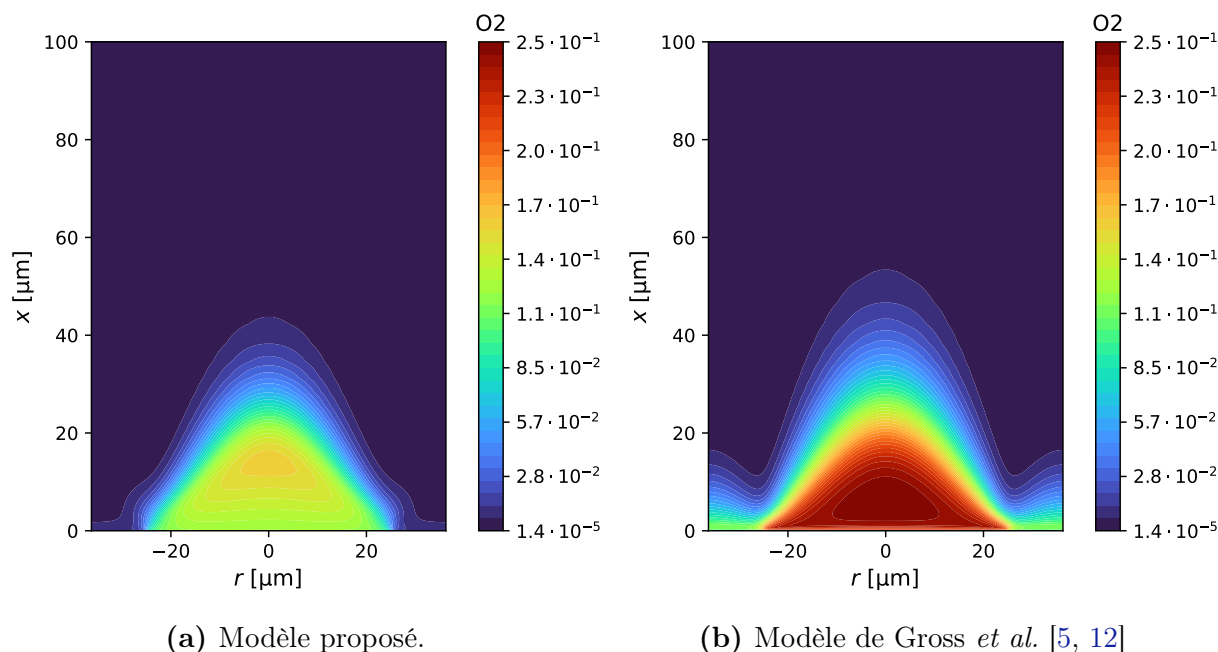


**FIGURE III.1.18** Champs de fraction massique pour les espèces du système NO<sub>x</sub>, obtenus avec le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Taille de la particule  $D_{\text{PA}} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

après un temps important, et que NO persiste donc longtemps dans la flamme. En croyant à la première hypothèse, le modèle de Gross *et al.* [5, 12] est construit pour produire de faibles quantités de NO. Dans le modèle PA sur lequel le présent mécanisme PA/PBHT est construit, une attention particulière a été apportée à la validation du sous-mécanisme NO<sub>x</sub>. Il en résulte une formation significative de NO, générant des preuves à l'appui de la seconde hypothèse.

Le déséquilibre dans le système NO<sub>x</sub> et la surproduction de N<sub>2</sub> par le modèle de Gross *et al.* [5, 12] induisent par ailleurs la formation d'une quantité importante de O<sub>2</sub>. Les champs de fraction massique de O<sub>2</sub> obtenus avec les deux modèles sont présentés en Figure III.1.19. Cette surproduction est aisément observée.





**FIGURE III.1.19** Champs de fraction massique pour  $O_2$  obtenus avec le modèle proposé et le modèle de Gross *et al.* [5, 12]. Taille de la particule  $D_{PA} = 50 \mu\text{m}$ . Pression 80 atm.

### Conclusion

Le code  $\mu\text{SCOP}$  présenté au Chapitre II.2 a été employé conjointement avec le modèle de combustion développé au Chapitre I.4 afin de simuler la combustion hétérogène d'un propergol PA/PBHT. L'étude s'est en premier lieu portée sur l'effet du diamètre de la particule de PA et de la pression ambiante sur la combustion. Il a été montré que ces deux paramètres influent de façon similaire sur la structure de flamme. Pour des petits diamètres, diminuant en fonction de la pression, la flamme est homogène et la vitesse de régression du propergol est maximale. En augmentant la taille du grain de PA ou la pression, la structure de flamme se rapproche du modèle Beckstead-Derr-Price [6] et l'apparition d'hétérogénéités réduit le flux de chaleur intégral transmis au propergol. Le modèle PA/PBHT proposé se distingue du modèle de Gross *et al.* [5, 12] par le flux de chaleur obtenu à la surface en régime homogène : ce dernier est limité au dessus du PA à cause de son importante température de surface, causant un phénomène de blocage thermique. La structure de flamme hétérogène est elle aussi significativement différente. L'ajout d'espèces intermédiaires dans l'oxydation de  $C_4H_6$  ralentit la formation de produits finaux carbonés ( $CO_2$ ) et diminue la production de chaleur dans la flamme de diffusion. L'ajout d'une modélisation détaillée du système  $NO_x$  ralentit la formation des produits finaux azotés ( $N_2$ ) à partir des espèces  $NO_2$ ,  $N_2O$  et  $NO$  formées dans les premières étapes de la combustion.

fr

---

---

## CHAPITRE III.2

---

# SIMULATION DE LA COMBUSTION HÉTÉROGÈNE PA/PBHT/RDX

### Résumé

Les propergols nouvelle génération pourraient inclure dans leur formulation des nitramines comme substitut partiel au PA. Peu de données expérimentales sont disponibles pour ces propergols PA/PBHT/RDX [10, 11], et leurs processus de combustion restent mal connus. Pour la première fois, une étude numérique de cette flamme est conduite. Le code  $\mu$ SCOP présenté au Chapitre II.2 est associé au modèle de combustion PA/PBHT/RDX développé au Chapitre I.5 afin de simuler la flamme formée par une particule de RDX entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT. La modification de la structure de flamme résultant du remplacement de la particule de PA au centre du domaine par une particule de RDX est d'abord mise en évidence. L'influence du diamètre de la particule de RDX et de la pression ambiante est ensuite étudiée, conduisant à la distinction de deux régimes de combustion pour le propergol. Ces régimes et les processus de combustion associés sont ensuite caractérisés.

### Contenu

---

<b>III.2.1 Comparaison avec la flamme PA/PBHT</b> . . . . .	<b>192</b>
<b>III.2.2 Effet du diamètre de la particule RDX</b> . . . . .	<b>194</b>
III.2.2.1 Structure de la flamme . . . . .	194
III.2.2.2 Régression . . . . .	197
III.2.2.3 Conclusion partielle . . . . .	201
<b>III.2.3 Effet de la pression</b> . . . . .	<b>201</b>
III.2.3.1 Structure de la flamme . . . . .	201
III.2.3.2 Régression . . . . .	203
III.2.3.3 Conclusion partielle . . . . .	209
<b>III.2.4 Chimie de la flamme</b> . . . . .	<b>209</b>

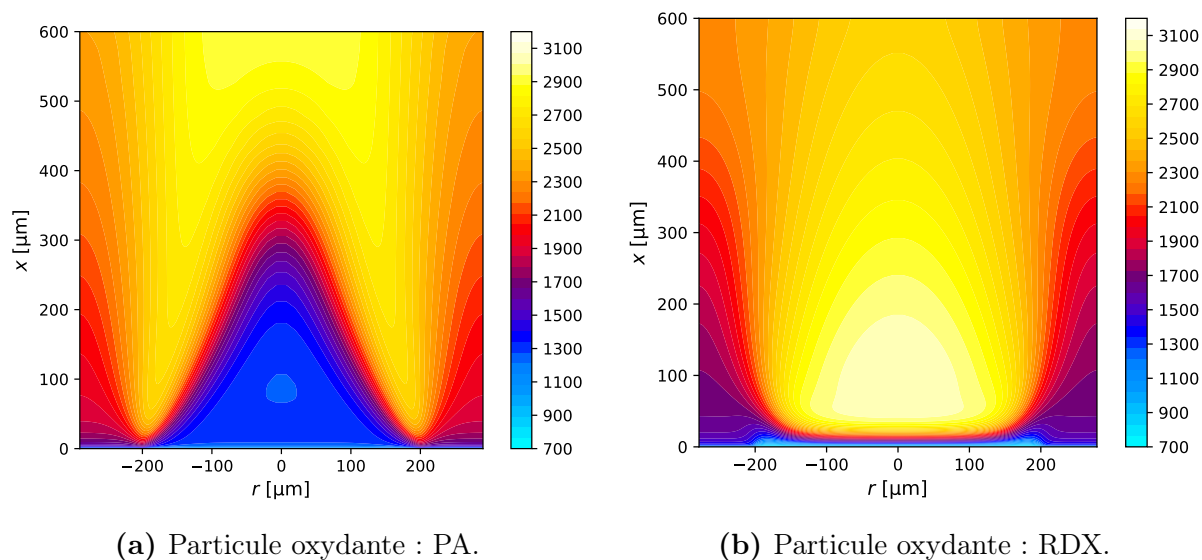
III.2.4.1 Produits majoritaires . . . . .	210
III.2.4.2 Zone sombre . . . . .	212
III.2.4.3 Interactions RDX/liant . . . . .	213
III.2.4.4 Flamme haute-température . . . . .	215
<b>III.2.5 Description phénoménologique . . . . .</b>	<b>216</b>

### III.2.1 Comparaison avec la flamme PA/PBHT

Des calculs sont réalisés avec le code  $\mu$ SCOP pour deux formulations, contenant une particule oxydante de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre et à une même pression de 20 atm :

- La première composition étudiée correspond à un propergol PA/PBHT conventionnel. Une particule de PA est entourée d'une couche de liant PA(77,5%)/PBHT homogénéisé. L'épaisseur de la couche de liant est définie afin d'assurer une fraction massique totale en PA de 86% à la surface de régression. Il s'agit de la formulation utilisée dans le Chapitre III.1, et précédemment étudiée par Gross *et al.* [5, 12].
- La seconde formulation emploie une particule de RDX comme oxydant au centre du domaine de calcul, entourée d'une couche de liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT. L'épaisseur de la couche de liant est adaptée afin d'assurer une fraction massique totale en RDX et PA identique et égale à 43 %, correspondant à une formulation réaliste étudiée expérimentalement par Kuwahara *et al.* [10].

Les champs de température obtenus pour ces deux cas sont présentés en Figure III.2.1.



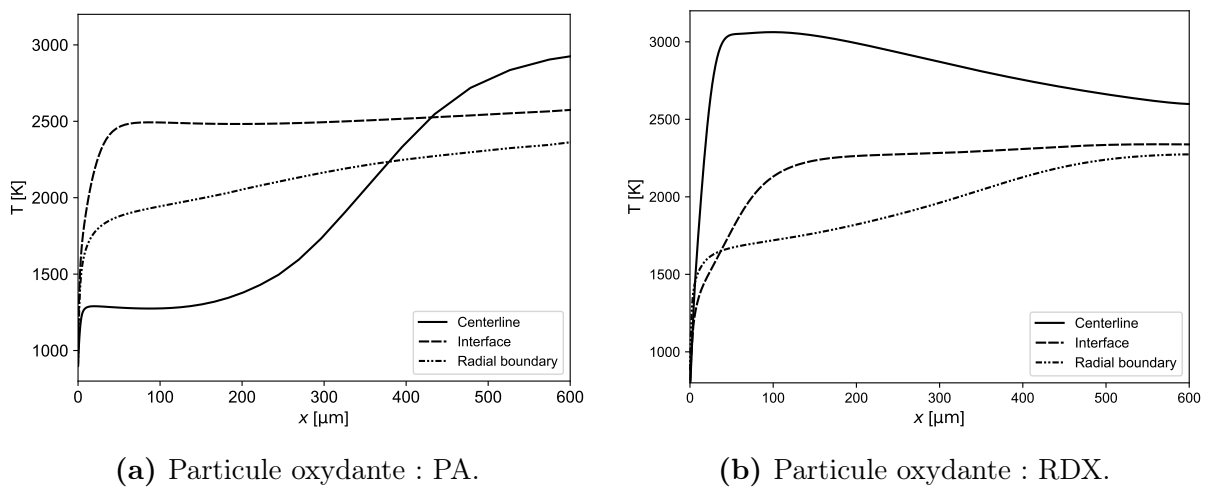
**FIGURE III.2.1** Champ de température dans la flamme au dessus d'une particule oxydante entourée d'une couche de liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT. Taille de la particule 400  $\mu\text{m}$ . Pression 20 atm.

La nature de la particule oxydante apparaît influencer significativement la structure de la flamme. Dans le cas de référence avec une particule de PA, Figure III.2.1, cette structure correspond au modèle Beckstead-Derr-Price [6], comme montré au Chapitre III.1. Une

flamme de pré-mélange est formée au niveau du liant, une flamme monopropérol se situe au-dessus de la particule de PA, et des fronts de diffusion résultent de la rencontre des gaz produits à partir des deux ingrédients.

Dans le cas avec une particule de RDX, Figure III.2.1b, le modèle Beckstead-Derr-Price [6] n'apparaît plus être applicable. Une flamme haute température est localisée proche de la surface de la particule. Elle correspond à la combustion du RDX dans un régime monopropérol, avec une température de flamme caractéristique de 3000 K. À une distance radiale  $r > 200 \mu\text{m}$ , comme pour le cas précédant, la combustion du liant produit une flamme de pré-mélange. Une zone de mélange par diffusion est formée entre ces deux flammes, avant qu'elles ne se fondent en une unique zone de réaction homogène plus en aval de l'écoulement.

Afin d'étudier plus finement les structures de flamme obtenues, les profils de température sont tracés pour trois positions radiales en Figure III.2.2. Ces trois positions correspondent à l'axe au centre de la particule oxydante, à l'interface particule/liant, et à la frontière latérale au-dessus du liant. Pour la flamme PA/PBHT/RDX, le profil à  $r = 0 \mu\text{m}$  exhibe une forte pente en proche surface jusqu'à atteindre une température de 3000 K, correspondant à la flamme du RDX pur. La température diminue ensuite plus en aval lors du mélange avec les gaz plus froids produits par la combustion du lien. Dans le cas du propergol conventionnel PA/PBHT, la zone de flamme PA pur est nettement distinguée, avec un plateau à 1300 K. À l'interface RDX/liant, le profil de température présente une montée rapide dans les premiers microns avant de ralentir, en raison du ralentissement des réactions spécifiques au RDX, causé par la dilution avec les gaz provenant du liant. La température de flamme finale, d'environ 2200 K, est alors rapidement atteinte vers  $x = 200 \mu\text{m}$ . Dans le cas de l'interface PA/liant la température finale est plus élevée (2500 K) et est atteinte plus rapidement, dès  $x = 100 \mu\text{m}$ . Dernièrement, la flamme au-dessus du liant exhibe un profil similaire pour les deux formulations : il s'agit en effet de la flamme de pré-mélange du liant au voisinage de la surface. A plus grande distance, l'évolution de la température est contrôlée par les échanges entre les différentes zones.



**FIGURE III.2.2** Profils de température dans la flamme au dessus d'une particule oxydante entourée d'une couche de liant homogénéisé PA(77,5%)/PBHT, pour différentes positions radiales. Taille de la particule 400  $\mu\text{m}$ . Pression 20 atm.

La principale différence par rapport au cas conventionnel du propergol PA/PBHT semble être l'absence de toute flamme de diffusion significative causée par le mélange des produits de combustion des deux ingrédients (RDX et liant). Les interactions sont limitées à une couche de diffusion près de l'interface RDX/liant, où les réactions spécifiques au RDX sont ralenties en raison de la dilution.

## III.2.2 Effet du diamètre de la particule RDX

Comme pour l'étude de la formulation conventionnelle PA/PBHT, Chapitre III.1, l'effet de la taille de la particule oxydante est mis en évidence. Des calculs sont réalisés pour différentes tailles du grain de RDX et pour une pression ambiante fixée à 60 atm.

### III.2.2.1 Structure de la flamme

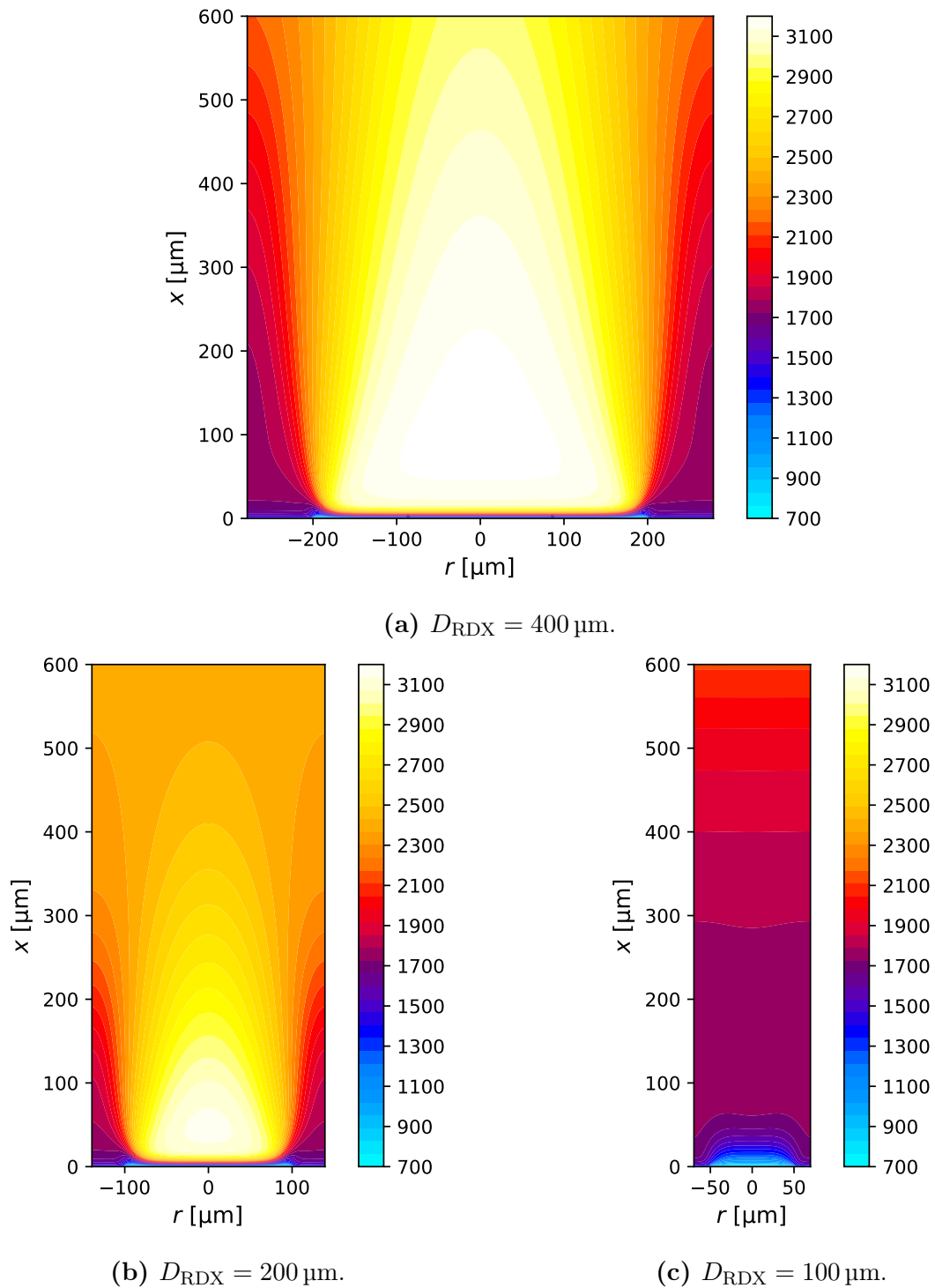
L'effet de la taille du grain de RDX est étudié sur une large gamme de diamètre variant de 10 à 400  $\mu\text{m}$ . Les champs de température obtenus sont présentés en Figure III.2.3 pour les grains les plus grossiers et en Figure III.2.4 pour les plus fins.

La variation du diamètre de la particule apparaît fortement influencer la combustion du propergol. Pour  $D_{\text{RDX}} = 200$  et 400  $\mu\text{m}$ , la structure de la flamme est identique à celle présentée dans la section précédente. Une flamme haute-température est formée au-dessus du grain de RDX, résultant de sa combustion en régime monopropérol, une flamme de pré-mélange se situe au-dessus du liant, et une zone de mélange par diffusion est localisée entre ces flammes.

Cependant, le champ de température obtenu pour  $D_{\text{RDX}} = 100$   $\mu\text{m}$  semble être nettement différent. La flamme haute-température au dessus de la particule de RDX n'est plus observée, étant remplacée par une zone de réaction lente, comme la zone sombre considérée dans l'étude de la combustion assistée par laser du RDX, Section I.5.4.2. La flamme de pré-mélange au dessus du liant est elle toujours présente pour cette taille de particule. Le champ de température s'homogénéise au niveau proche de 1700 K à une distance de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  pour former une flamme homogène, avec une croissance progressive de la température jusqu'au niveau final. En diminuant encore la taille de la particule de RDX, cette homogénéisation s'effectue de plus en plus proche de la surface, avec une baisse de la température de surface et de son gradient. La flamme de pré-mélange produite par le liant homogénéisé PA/PBHT disparaît alors, et une unique flamme homogène est finalement formée.

Les profils de température dans la flamme sont tracés en Figure III.2.5 pour trois positions radiales, correspondant à l'axe au centre de la particule de RDX, l'interface RDX/liant, et à la frontière latérale. Les profils sont présentés pour deux tailles de particule exhibant les comportements décrits ci-dessus.

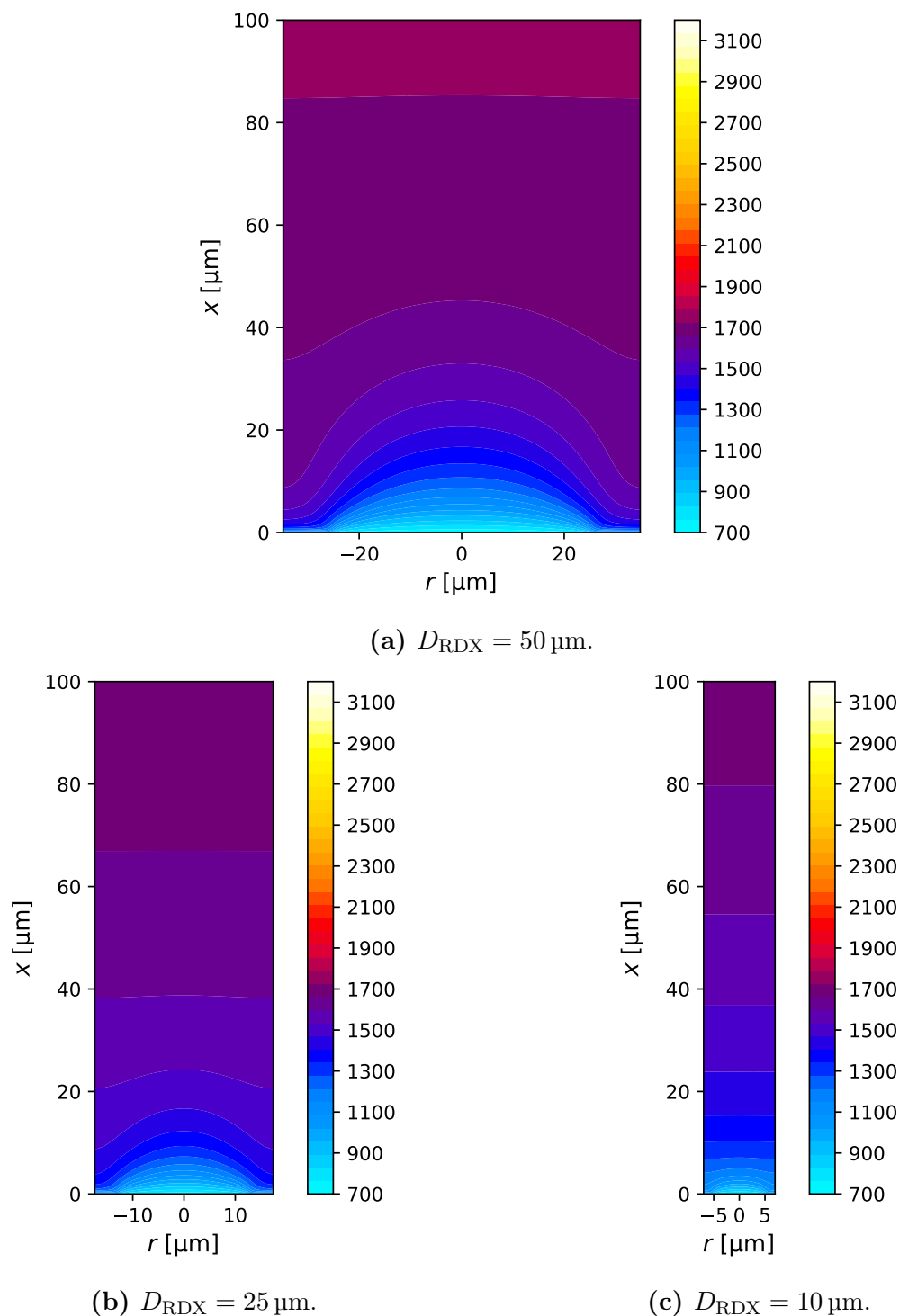
Pour  $D_{\text{RDX}} = 200$   $\mu\text{m}$ , correspondant à un cas avec une flamme haute-température de RDX, les profils obtenus correspondent bien à la structure de flamme décrite précédemment. Les profils sur l'axe et la frontière latérale montrent une croissance rapide jusqu'aux niveaux typiques pour une combustion indépendante de chaque ingrédient, puis une évolution progressive vers le niveau final dans une flamme homogène. Le profil à l'interface, indique que la croissance de la température est significativement ralentie par les effets mutuels des gaz intervenant des deux côtés, cependant le niveau stable est atteint plus



**FIGURE III.2.3** Champs de température obtenus pour des particules de RDX grossières. Pression 60 atm.

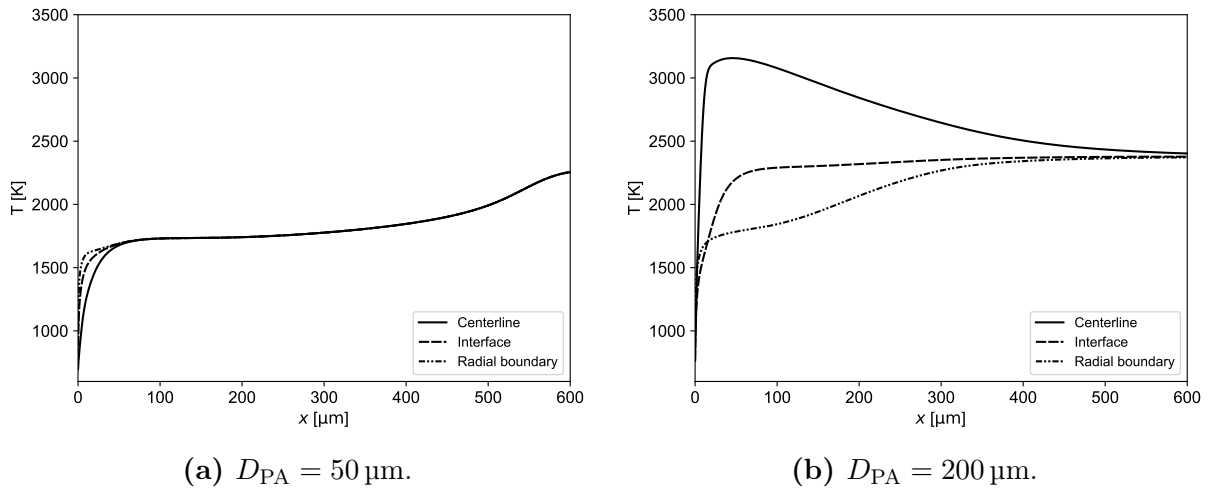
tôt à une température de 2300 K, correspondant à la température finale dans la flamme. Une flamme homogène est obtenue après une distance de 600  $\mu\text{m}$ .

Pour  $D_{\text{RDX}} = 50 \mu\text{m}$ , les trois profils sont semblables mais indiquent une variation du gradient à la surface selon la position radiale. En particulier, le gradient au dessus de la



**FIGURE III.2.4** Champs de température obtenus pour des particules de RDX fines. Pression 60 atm.

particule de RDX est bien plus faible que dans le cas pour  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$ , ce qui est dû à l'absence de la flamme haute-température. La structure de flamme devient rapidement homogène vers  $x = 100 \mu\text{m}$ , exhibant un plateau de température à 1700 K. Une seconde montée en température est ensuite observée jusqu'à  $x = 600 \mu\text{m}$ , la flamme atteignant alors



**FIGURE III.2.5** Profils de température dans la flamme pour différentes positions radiales et deux tailles de la particule de RDX. Pression 60 atm.

sa température finale de 2300 K, la même que pour  $D_{RDX} = 200 \mu\text{m}$ .

La formation de ce plateau, appelé zone sombre, est caractéristique de la combustion des nitramines. Ce phénomène est dû à la forte sensibilité à la température et à la dilution des réactions impliquées dans la conversion des espèces azotées intermédiaires ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}$ ) en produits finaux ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ), et responsables de la majorité du dégagement de chaleur dans la flamme RDX. La diminution du  $D_{RDX}$  promeut le mélange par diffusion, et donc augmente le niveau de dilution au dessus de la particule de RDX. Cette dernière est ainsi "noyée" par les gaz produits au niveau du liant.

L'étude de l'effet du diamètre de la particule de RDX permet donc de mettre en évidence l'existence de deux régimes de combustion pour le propergol PA/PBHT/RDX. La classification suivante est proposée :

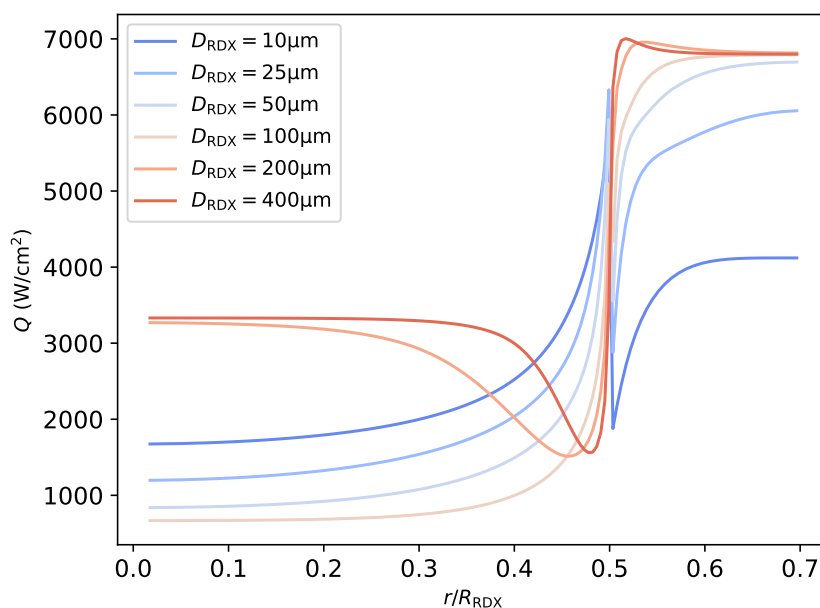
- **Mode I : combustion chaude.** Caractérisée par la présence d'une flamme haute-température au dessus de la particule de RDX. Une flamme de pré-mélange est formée au dessus du liant. Les deux flammes fusionnent pour former une flamme homogène plus en aval.
- **Mode II : combustion modérée.** Caractérisée par la disparition de la flamme haute-température de RDX. Après une première phase de réaction en proche surface, une zone sombre homogène est formée exhibant un plateau de température, caractéristique de la combustion des nitramines. La température finale de flamme est atteinte loin en aval de l'écoulement.

### III.2.2.2 Régression

La variation de la taille de la particule de RDX apparaît donc influencer le mode de combustion du propergol. Son effet sur la régression est à présent étudié. Toujours pour une pression fixée à 60 atm et pour les différents diamètres considérés précédemment, l'évolution du flux de chaleur à la surface du propergol avec la distance radiale est tracée en Figure III.2.6. Les mêmes courbes sont tracées pour la vitesse de régression du propergol,



Figure III.2.7, qui est obtenue directement à partir du flux de chaleur via les corrélations présentées en Annexe D. De ce fait, les profils respectifs sont conformes.



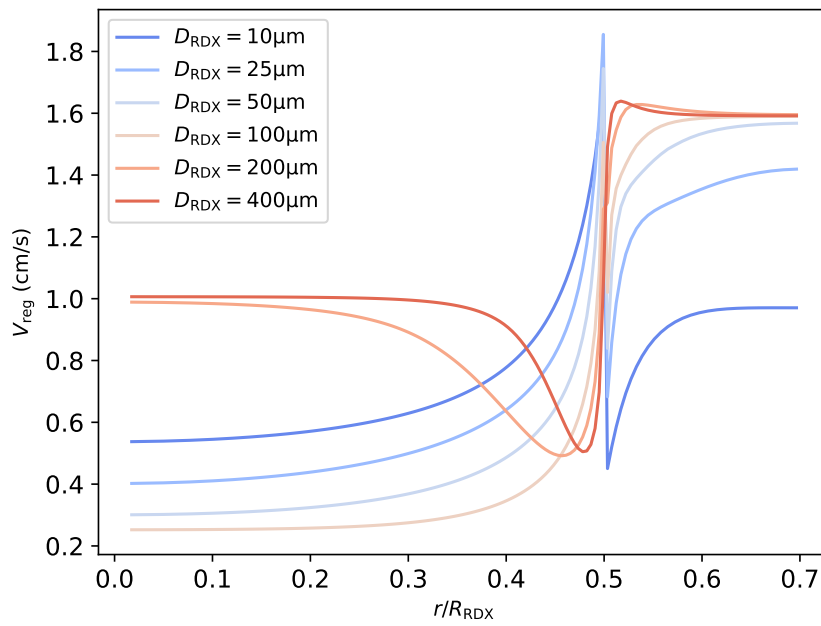
**FIGURE III.2.6** Flux de chaleur en surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm.

Au dessus du liant homogénéisé ( $r/R_{\text{RDX}} > 1$ ), la vitesse de régression est maximale pour  $D_{\text{RDX}} = 400 \mu\text{m}$ . Avec la diminution de la taille de la particule de RDX, elle baisse au voisinage de l'interface, mais sa valeur maximale reste constante à  $1,6 \text{ cm s}^{-1}$  avant de rapidement diminuer pour les grains de diamètre  $D_{\text{RDX}} < 50 \mu\text{m}$ . Au-dessus de la particule de RDX ( $r/R_{\text{RDX}} < 1$ ), la vitesse de régression est aussi maximale pour les plus gros grains ( $D_{\text{RDX}} = 400$  et  $200 \mu\text{m}$ ). Une chute brutale du flux de chaleur transmis au grain est ensuite obtenue pour  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ , puis celui-ci remonte quand la taille de la particule diminue encore. Ce comportement non-monotone est singulier, et n'a pas été observé pour des propergols conventionnels PA/PBHT.

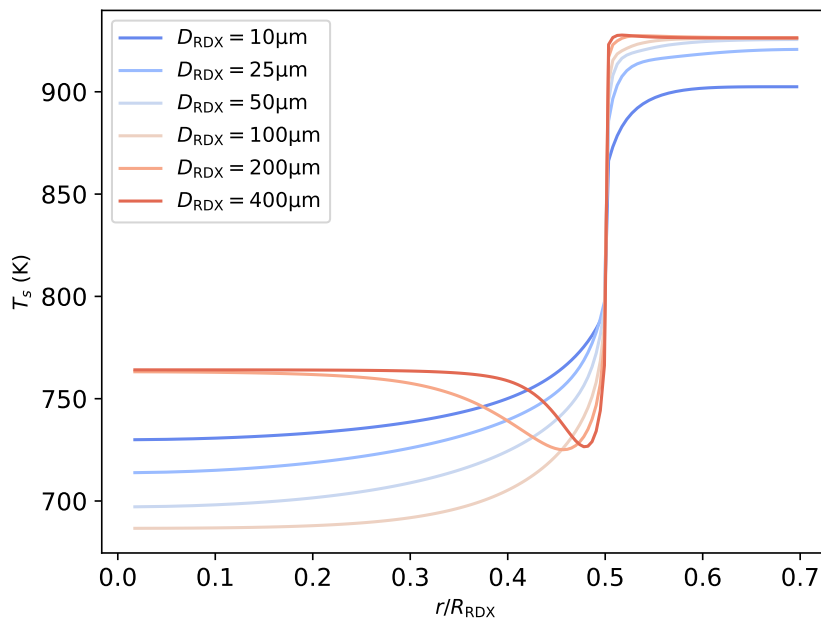
Ces phénomènes sont expliqués en se référant aux champs de température pour les cas étudiés, Figure III.2.3 et Figure III.2.4. En effet, il est observé que le passage de  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$  à  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  résulte en l'extinction de la flamme haute-température et en la transition du mode de combustion I (combustion chaude) vers le mode II (combustion modérée). En l'absence d'une flamme intense en proche surface, le gradient de température selon la normale et donc le flux de chaleur transmis au propergol chutent, ainsi que la vitesse de régression. Au contraire, la flamme de pré-mélange au dessus du liant n'est pas aussi fortement affectée, et la vitesse de régression y est pratiquement inchangée.

L'effet diffusif sur le changement du régime de combustion est bien mis en évidence par la transition entre les cas  $D_{\text{RDX}} = 400 \mu\text{m}$  et  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$ . Bien que le propergol brûle encore en mode I pour  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$ , le flux de chaleur subit une légère diminution dans une zone proche de l'interface RDX/liant, causée par l'augmentation locale du degré de dilution dans le mélange gazeux issu de la décomposition du RDX.

Pour les propergols brûlant déjà selon le mode II ( $D_{\text{RDX}} \leq 100 \mu\text{m}$ ), le transport d'espèces par diffusion et le transfert de chaleur par conduction à travers la flamme de-



**FIGURE III.2.7** Vitesse de régression du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm.



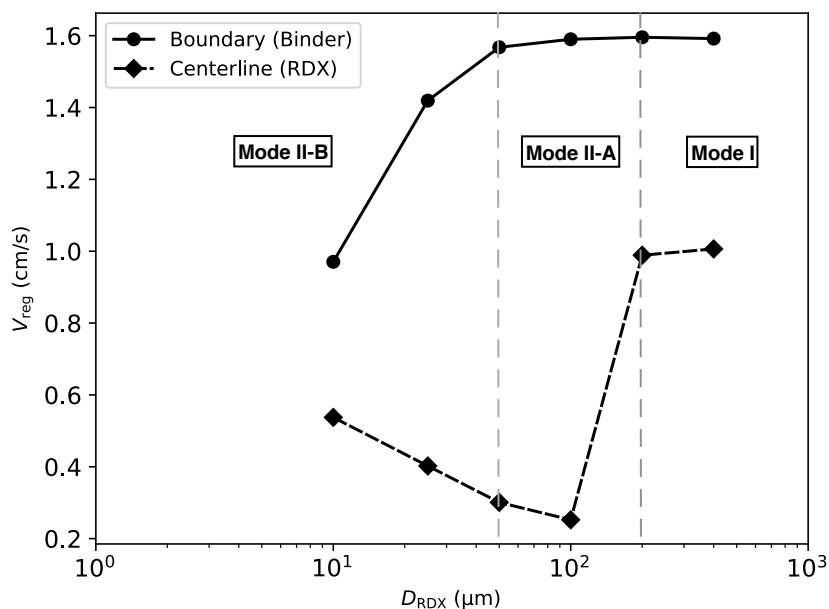
**FIGURE III.2.8** Température de surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes tailles du grain de RDX. Pression 60 atm.

viennent de plus en plus importants à mesure que la taille de la particule de RDX est encore diminuée. La flamme de pré-mélange au-dessus du liant devient perturbée par les gaz froids et faiblement réactifs produits au niveau du RDX. Parallèlement, le transport depuis le liant vers le grain de RDX de la chaleur produite par la flamme de pré-mélange et d'espèces actives promeut l'accélération des réactions spécifiques au RDX, augmentant

ainsi sa vitesse de régression.

Il est par ailleurs intéressant d'observer en Figure III.2.8 l'évolution de la température de surface du propergol avec le diamètre de la particule de RDX. Lorsque le propergol brûle selon le mode II, la température du grain de RDX est de l'ordre de 700 K. Cette température correspond à celle des gaz localisés à sa surface et indique une faible réactivité de ce mélange, la chaleur y étant faiblement produite.

Afin de fournir une seconde vision du comportement mis en évidence, la vitesse de régression à deux positions radiales fixées est tracé en fonction du diamètre de la particule de RDX, Figure III.2.9. Les deux positions radiales considérées sont  $r = 0 \mu\text{m}$ , correspondant à l'axe au centre du grain de RDX, et  $r = R_{\text{RDX}} + t$ ,  $t$  dénotant l'épaisseur de la couche de liant, correspondant à la frontière latérale au-dessus du liant homogénéisé. Elles permettent d'évaluer séparément l'effet de la taille de la particule sur la régression de chaque ingrédient.



**FIGURE III.2.9** Vitesse de régression en fonction de la taille du grain de RDX, pour deux positions radiales. Pression 60 atm.

Comme noté précédemment, la vitesse de régression de chaque ingrédient est maximale pour les plus gros grains de RDX. En diminuant la taille de la particule, la vitesse de régression du RDX chute, tandis que celle du liant reste stable. S'ensuit une courte fenêtre de diamètre dans laquelle la vitesse régression du RDX augmente, tandis que celle du liant est presque inchangée. Finalement, dans une troisième phase, la régression du liant chute rapidement à son tour.

Ces constatations poussent à raffiner la caractérisation des modes de combustion proposés précédemment :

- **Mode I : combustion chaude.** Caractérisée par la présence d'une flamme haute-température au dessus de la particule de RDX.
- **Mode II : combustion modérée.** Caractérisée par l'extinction de la flamme haute-température de RDX. La flamme de pré-mélange au-dessus du liant participe

à chauffer la particule de RDX. Ce mode de combustion est par ailleurs subdivisé en deux ramifications :

- **Mode II-A.** La flamme de pré-mélange au dessus du liant est peu affectée par la combustion de la particule de RDX.
- **Mode II-B.** La flamme de pré-mélange au dessus du liant est fortement affectée par la combustion de la particule de RDX, et sa vitesse de régression chute quand  $D_{\text{RDX}}$  diminue.

La transition entre ces différents modes de combustion est représentée en Figure III.2.9.

### III.2.2.3 Conclusion partielle

L'étude à pression constante et à diamètre de grain de RDX variable a permis de mettre en évidence un comportement singulier de la formulation PA/PBHT/RDX, différent largement de ce qui est observé pour des propergols conventionnels PA/PBHT. Les points d'intérêt jusqu'à présent soulevés sont résumés ci-dessous :

- Pour une pression donnée  $P$ , il existe un diamètre critique de la particule de RDX, noté  $D^\diamond(P)$  caractérisant le régime de combustion du propergol.
- Pour  $D_{\text{RDX}} \geq D^\diamond(P)$ , une flamme haute température est attachée à la surface de la particule de RDX et le propergol brûle selon un régime qualifié de "combustion chaude", noté mode I.
- Pour  $D_{\text{RDX}} \leq D^\diamond(P)$ , la flamme haute-température est éteinte en raison d'un niveau de dilution trop élevé et de pertes thermiques importantes. La vitesse de régression de la particule de RDX s'en retrouve fortement diminuée. Elle est principalement chauffée par la flamme du liant. Le propergol brûle alors selon un régime qualifié de "combustion modérée", noté mode II. Deux sous-régimes sont distingués dans ce mode. Dans le premier, noté mode II-A, la combustion de la particule de RDX est contrôlée par un mécanisme de zone sombre, mais sans effet significatif sur la flamme de pré-mélange et la régression du liant homogénéisé. Un second régime, noté mode II-B est obtenu pour des tailles de particule suffisamment petites. Les processus de combustion des deux ingrédients sont alors mutuellement affectés, résultant en une flamme presque homogène, et une diminution significative de la vitesse de régression du liant.

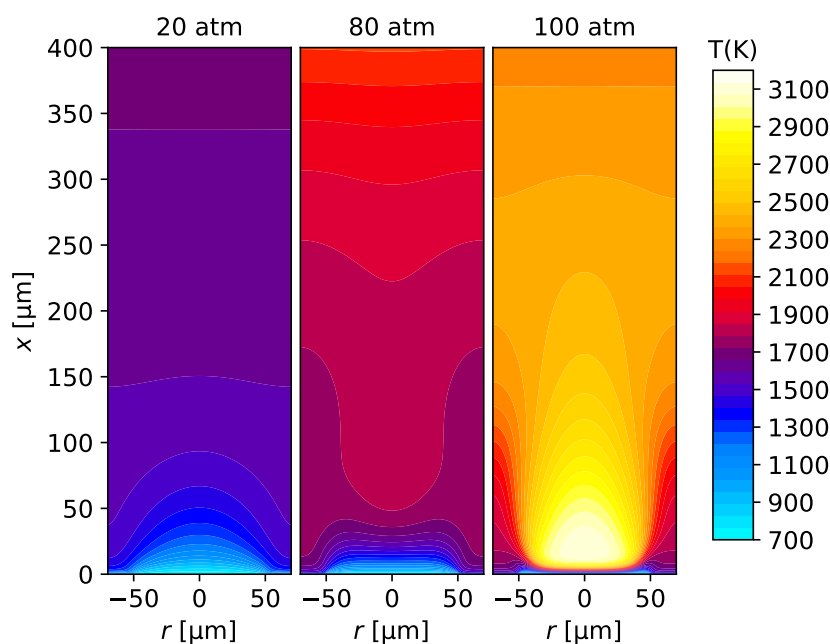
## III.2.3 Effet de la pression

La pression est connue pour significativement impacter la combustion des propergols composites, celle-ci influençant les processus de diffusion et convection dans la flamme, similairement à la taille de la particule oxydante. Des calculs sont à présents réalisés sur une large gamme de pression pour deux tailles de particules fixées,  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  et  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$ .

### III.2.3.1 Structure de la flamme

Les champs de températures obtenus pour  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  à trois niveaux de pression sont présentés en Figure III.2.10. D'après ces résultats, la variation de la pression appa-

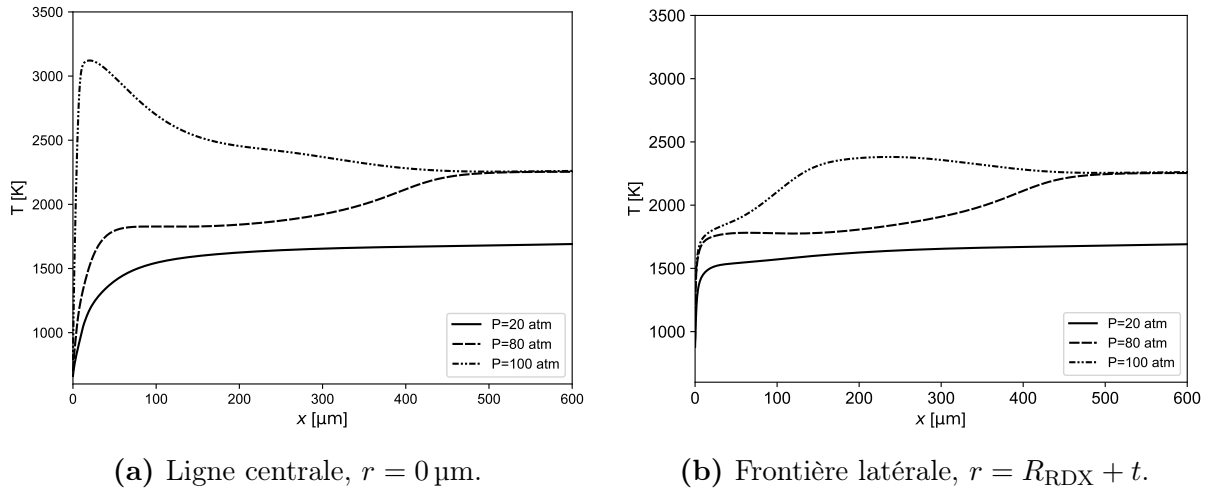
raît elle aussi produire un changement dans le régime de combustion du propergol. À la pression la plus élevée de 100 atm, une flamme haute-température est présente au dessus de la particule de RDX. En diminuant la pression à 80 atm, l'extinction de cette flamme est observée, remplacée par une zone sombre, mais sans effet important sur la combustion du liant homogénéisé. Pour la plus faible pression de 20 atm, cet effet s'étend sur toute la surface du propergol.



**FIGURE III.2.10** Champs de température obtenus pour la particule de RDX de taille  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  à différentes pressions.

Constatons que les trois pressions étudiées ici sont chacune représentative d'un des modes de combustion décrits précédemment. Afin de s'en convaincre, les profils de température de la flamme sont tracés en Figure III.2.11 pour ces trois pressions et à deux positions radiales : l'axe au centre de la particule de RDX, et à la frontière latérale, au-dessus du liant homogénéisé.

La transition du mode I vers le mode II est nettement observé d'après le profil au-dessus de la particule de RDX. Lors du passage de 100 à 80 atm, le pic de température en proche surface est remplacé par un plateau correspondant à la zone sombre. Par ailleurs, d'après le profil de la frontière latérale, la flamme de pré-mélange au dessus du liant apparaît être peu affectée en proche surface. Il s'agit donc plus précisément du mode II-A qui est atteint à 80 atm. En diminuant encore la pression à 20 atm, cette dernière est fortement perturbée, correspondant à un mode de combustion II-B. Il est par ailleurs intéressant de noter que la longueur de la zone sombre varie avec la pression : à 80 atm, la seconde montée en température marquant la fin de la zone sombre a lieu entre  $x = 300$  et  $500 \mu\text{m}$ . À 20 atm, le plateau s'étend au delà du domaine de calcul, de longueur  $600 \mu\text{m}$ . Cela n'est pas étonnant : l'apparition de la zone sombre étant causée par la cinétique de réactions lentes, une réduction de la pression ralentit ces dernières et étend la longueur de la zone sombre.

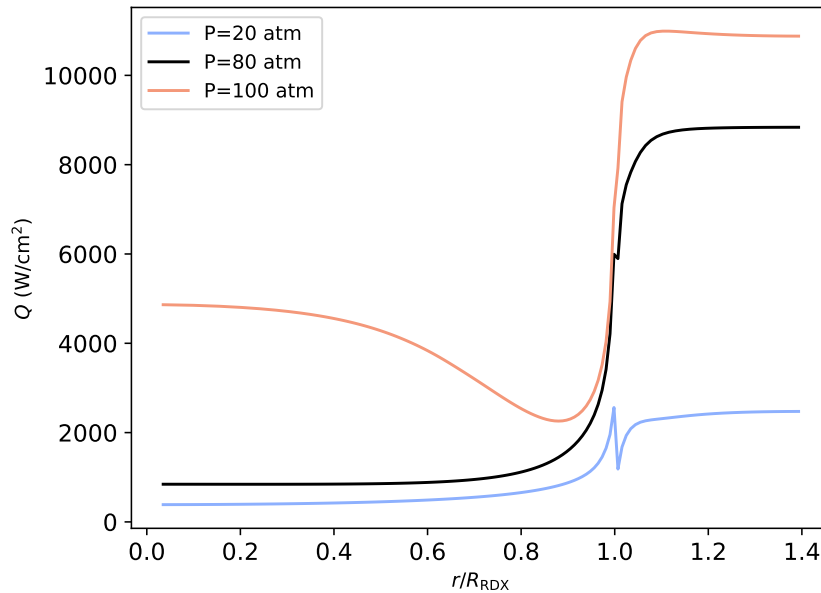


**FIGURE III.2.11** Profils de température dans la flamme pour trois pressions, à deux position radiales. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

### III.2.3.2 Régression

#### Grandeurs en surface

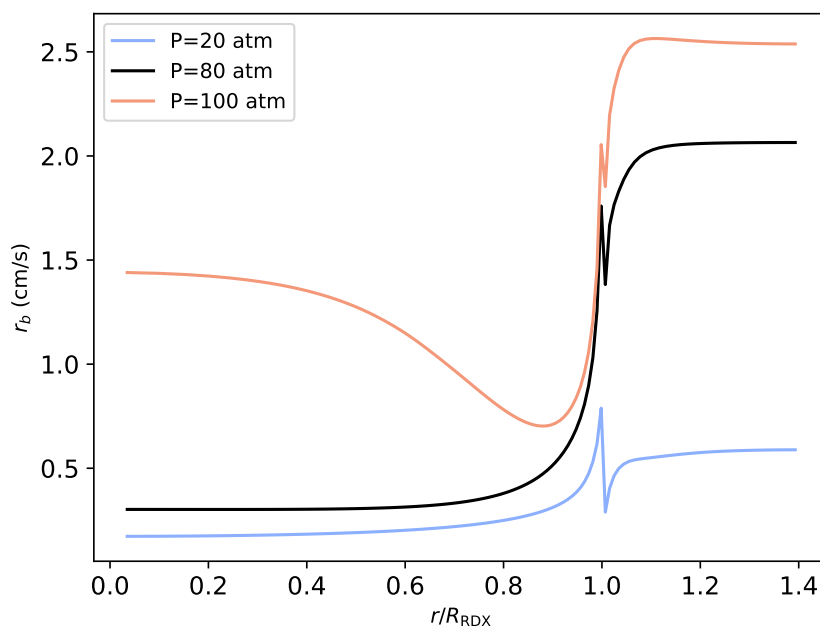
Le flux de chaleur à la surface du propergol est tracé selon la direction radiale en Figure III.2.12 pour les trois cas décrits dans la section précédente, avec  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  et des pressions de 20, 80 et 100 atm. L'évolution de la vitesse de régression est elle tracée en Figure III.2.13.



**FIGURE III.2.12** Flux de chaleur en surface du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes pressions. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

Comme pour l'étude de l'effet du  $D_{\text{RDX}}$  sur la régression, une nette chute du flux de chaleur est observée lors du passage du mode de combustion chaude (100 atm) vers le

mode de combustion modérée (80 et 20 atm). Naturellement, le flux de chaleur transmis au propergol croît en valeur absolue avec l'augmentation de la pression, celle-ci rapprochant la flamme de la surface. Il est cependant intéressant de noter qu'au-dessus de la particule de RDX, cette augmentation n'est que marginale lors du passage de 20 atm à 80 atm. Bien que la pression ait été multipliée par 4, le flux de chaleur n'augmente que de 400 à 850 W/cm<sup>2</sup>. Cette disproportion dans la croissance du flux de chaleur en fonction de la pression est due à une compensation partielle des taux des réactions chimiques en proche surface par l'augmentation du taux de régression. L'établissement du mode de combustion I apparaît donc être primordial afin d'assurer la bonne performance du propergol.



**FIGURE III.2.13** Vitesse de régression du propergol en fonction de la distance radiale normalisée, pour différentes pressions. Taille de la particule  $D_{RDX} = 100 \mu\text{m}$ .

À 80 atm, tandis que la vitesse de régression du grain de RDX reste limitée à  $0,25 \text{ cm s}^{-1}$ , celle du liant homogénéisé est de  $2 \text{ cm s}^{-1}$ . Le liant régresse ainsi 8 fois plus vite que la particule de RDX, brûlant suivant le mode de combustion modérée. Si la régression de la surface du propergol était modélisée, la particule de RDX serait rapidement exposée, le liant l'entourant ayant régressé. Il est supposé que ce phénomène permettrait l'allumage des grains les plus fins de la formulation, même à des pressions insuffisantes selon cette étude, la chimie spécifique à la flamme RDX étant alors moins perturbée par la présence des produits de combustion du liant. Une limite de l'approche de modélisation employée est ici atteinte, qui suppose l'interface flamme/solide comme étant parfaitement plane.

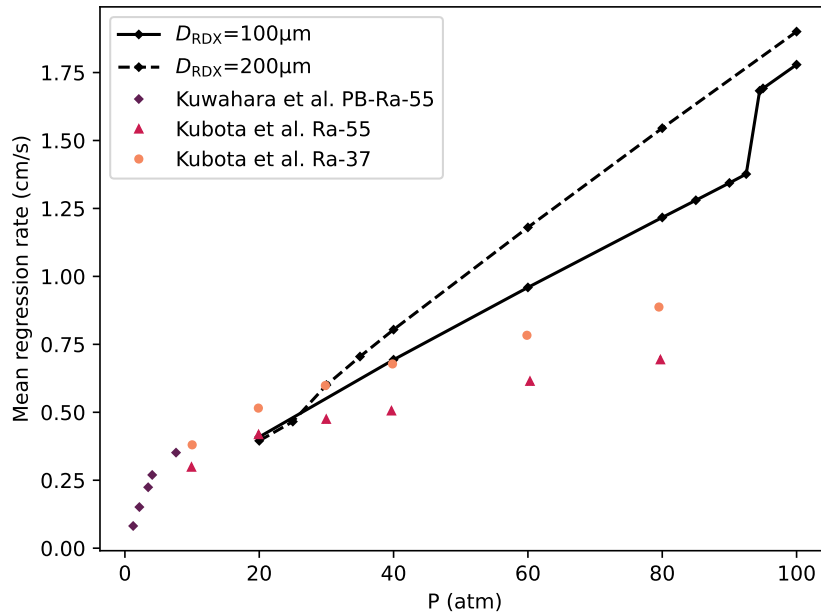
### Vitesse de régression moyenne

Comme pour l'étude du couple PA/PBHT, Chapitre III.1, la vitesse de régression moyenne du propergol  $\bar{V}_{\text{reg}}$  est définie selon :

$$\bar{V}_{\text{reg}} = \frac{2}{R^2} \int_0^R V_{\text{reg}} r dr \quad (\text{III.2.1})$$

avec  $R = R_{\text{RDX}} + t$  le rayon du domaine de calcul.

L'évolution de la vitesse de régression moyenne avec la pression est tracée en Figure III.2.14 pour deux tailles de particule,  $D_{\text{RDX}} = 100$  et  $200 \mu\text{m}$ . Y sont aussi reportées les vitesses de régression mesurées par Kubota *et al.* [83] et Kuwahara *et al.* [10] lors de leurs études expérimentales portant sur des propergols composites incluant des nitramines. Les formulations étudiées par ces auteurs sont détaillées en Table III.2.1. Les proportions sont données en fraction massique.



**FIGURE III.2.14** Vitesse de régression moyenne en fonction de la pression pour deux tailles de particule de RDX. Symboles sur les courbes : points de calcul. Symboles seuls : expériences de Kuwahara *et al.* [10] et Kubota *et al.* [11].

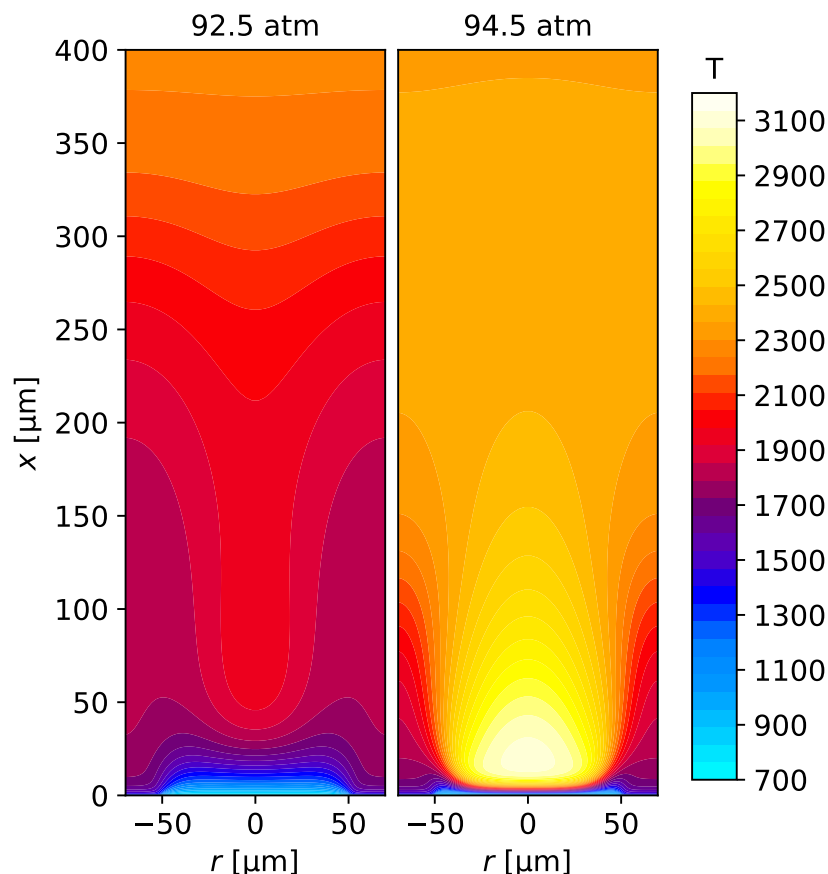
**TABLE III.2.1** Formulations étudiées par Kubota *et al.* [83] et Kuwahara *et al.* [10].

Formulation	PA	RDX	PBHT	$D_{\text{PA}}$	$D_{\text{RDX}}$
PB-Ra-55 [10]	43%	43%	14%	$20 \mu\text{m}$	$120 \mu\text{m}$
Ra-55 [11]	40%	40%	20%	$20 \mu\text{m}$	$140 \mu\text{m}$
Ra-37 [11]	56%	24%	20%	$20 \mu\text{m}$	$140 \mu\text{m}$

L'évolution des courbes issues des simulations est maintenant étudiée. Pour les deux tailles de particule considérées, la vitesse de régression moyenne est similaire à  $P < 25$  atm. Au-dessus de cette pression, la pente de la courbe  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$  augmente, alors qu'elle reste constante pour  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . A une pression plus élevée de 94 atm, la courbe  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  présente, à son tour, une discontinuité et une augmentation soudaine de sa pente, devenant alors égale à celle de l'autre courbe. Les changements de pente observés pour les deux courbes sont dus à la transition du mode de combustion modérée (II) vers le mode de combustion chaude (I). Une caractéristique importante observée ici est que le changement du régime de combustion se produit à une pression plus élevée pour le propergol contenant des particules de RDX plus petites.



La transition du mode de combustion est illustrée en Figure III.2.15 pour la particule de taille  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . Le champ de température est tracé pour des pressions de 92,5 et 94,5 atm, correspondant aux points juste avant et après l'augmentation soudaine de la vitesse de régression moyenne.

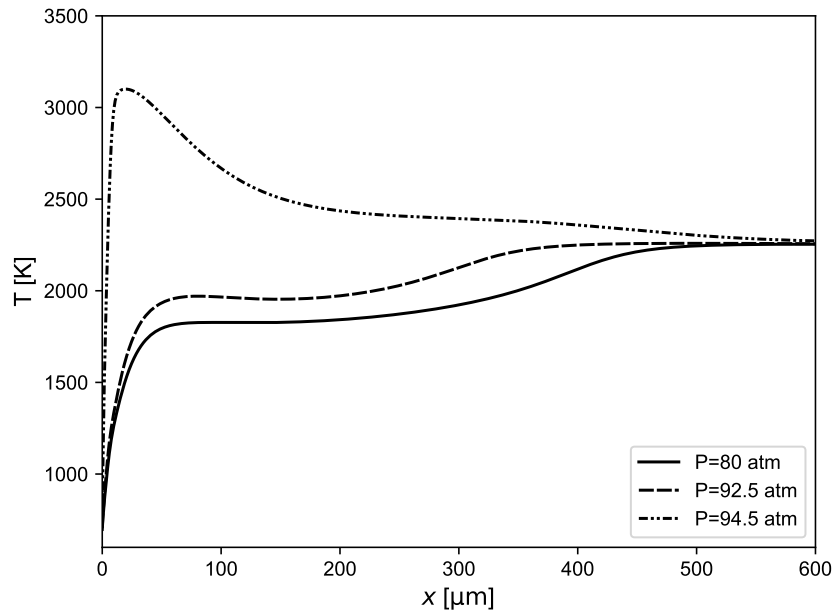


**FIGURE III.2.15** Transition du mode de combustion II au mode I causée par une augmentation de la pression de 92,5 à 94,5 atm. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

Pour  $P = 94,5 \text{ atm}$ , le mode de combustion chaude est obtenu. Les structures caractéristiques de ce régime sont bien présentes. Une flamme à haute température est attachée à la particule de RDX. Le liant produit une flamme prémélangée, les deux flammes étant séparées par une couche de diffusion. Une zone finale homogène se forme plus en aval, à  $x > 250 \mu\text{m}$ . Le mode de combustion modérée est obtenu pour la pression très légèrement inférieure de  $P = 92,5 \text{ atm}$ , la flamme RDX devenant moins intense.

Le phénomène à l'origine de la transition de mode est bien visible à la pression de 92,5 atm. Afin d'aider à l'analyse, le profil de température au dessus de la particule de RDX est tracé pour les deux pressions considérées ainsi que pour une pression de 80 atm, correspondant au champ de température déjà présenté en Figure III.2.10. Il est observé que la longueur de la zone sombre à  $r = 0$  diminue avec l'augmentation de la pression. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la température du plateau. Pour une pression assez élevée, la température de la zone sombre devient suffisante pour accélérer significativement les réactions spécifiques au RDX. Celles-ci produisent alors une quantité de chaleur suffisante pour former et maintenir la flamme haute-température

observée à 94,5 atm. Cette transition est un phénomène soudain : une fois passé le seuil de température dans la zone sombre, la flamme haute-température est rapidement formée.



**FIGURE III.2.16** Effet de la pression sur la zone sombre située à la position radiale . Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

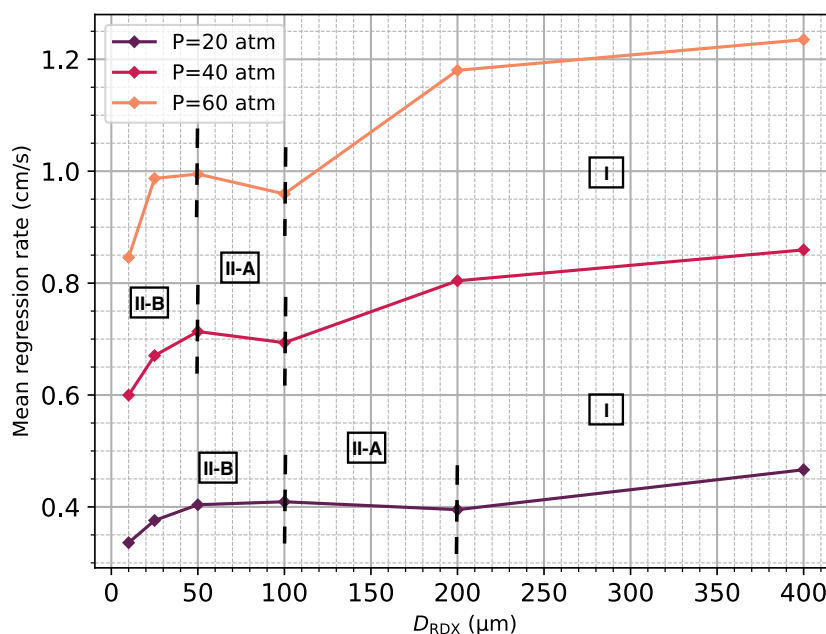
Les résultats des calculs sont à présent comparés aux données expérimentales de Kubota *et al.* [83] et Kuwahara *et al.* [10], obtenues pour les compositions listées en Table III.2.1. Ces propergols expérimentaux contiennent des particules de PA fines et des particules de RDX grossières. Cette granulométrie est adaptée à la comparaison avec les résultats des calculs, le PA étant assez fin pour être considéré comme faisant partie du liant homogénéisé avec le PBHT, par analogie avec les cas de simulation. Il est aussi rappelée que pour chaque taille de la particule de RDX, l'épaisseur du liant homogénéisé est variée afin d'assurer une fraction massique totale dans le domaine correspondant au propergol PB-Ra-55 de Kuwahara *et al.* [10]. Une limitation à la comparaison est cependant la fraction massique en PA contenue dans le liant homogénéisé pour chaque propergol expérimental. Celles-ci font 68,2% (PB-Ra-55), 66,7% (Ra-55) et 73,7% (Ra-37), tandis que les simulations emploient un liant homogénéisé contenant 77,5% de PA.

La vitesse de régression expérimentale est plus importante avec le propergol Ra-37 qu'avec le Ra-55. Ce dernier comportant une fraction massique moindre en PA, l'addition de RDX apparaît réduire la vitesse de régression du propergol. Ce phénomène peut être expliqué par la balance en oxydant déficitaire de la molécule de RDX, ainsi que par l'absence d'effet favorisant la régression aux interfaces RDX/liant, comme montré dans cette étude.

Les courbes obtenues semblent être en bon accord avec les données expérimentales pour la plage 20-40 atm, fournissant des vitesses de régression du même ordre de grandeur que les propergols Ra-55 et Ra-37. Cependant, à mesure que la pression augmente, l'accord devient moins bon : la pente de la courbe  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ , brûlant selon le mode II, et celle de la courbe  $D_{\text{RDX}} = 200 \mu\text{m}$ , brûlant selon le mode I, sont plus élevées que celles des propergols Ra-55 et Ra-37. Cet effet peut être causé par la quantité supérieure de PA

dans le liant homogénéisé. La comparaison avec le propergol PB-Ra-55 est plus délicate, les expérimentations ayant été réalisées à des pressions très faibles et non simulées.

L'effet conjoint de la pression et de la taille de particule est finalement analysé. La vitesse de régression moyenne du propergol est tracée en fonction du diamètre de la particule de RDX et pour différentes pressions, Figure III.2.17



**FIGURE III.2.17** Effet conjoint de la pression et du diamètre de la particule de RDX sur la vitesse moyenne de régression. Symboles : points de calcul.

Pour les pressions de 40 et 60 atm, le mode I est obtenu pour les plus gros grains de RDX, résultant en une vitesse de régression maximale. Cette dernière diminue lentement entre 400 et 200 μm, la flamme RDX étant de plus en plus diluée au niveau de l'interface RDX/liant. Une décroissance plus rapide est ensuite obtenue lors du passage de 200 à 100 μm, causée par l'extinction de la flamme haute-température de RDX entre ces points et la transition au mode II-A. La vitesse de régression augmente alors légèrement avec la réduction de la taille de particule : la flamme du liant est peu affectée dans ce mode, tandis que le transfert transverse de chaleur est favorisé et participe à chauffer le grain de RDX. Finalement arrive un autre point de rupture au-dessous de 50 μm, la pente déclinant à nouveau. Il s'agit du passage au mode II-B : la régression du liant est fortement perturbée par la présence de la particule de RDX.

Pour la pression de 20 atm, le propergol subit les mêmes transitions de mode à mesure que la pression diminue. Cependant, celles-ci s'effectuent à des tailles plus grossières : le mode II-A est atteint dès  $D_{RDX} = 200$  μm, tandis que le mode II-B est obtenu pour  $D_{RDX} = 100$  μm. Dans l'objectif de maximiser la régression du propergol, il est donc intéressant de favoriser des fortes pressions et des grains de RDX grossiers afin d'assurer une combustion chaude selon le mode I.

Il est à noter que la valeur précise de  $D^\diamond(P)$ , le diamètre de transition du mode I vers le mode II-A à une pression fixée, est délicate à évaluer. Elle requiert en effet la réalisation d'un nombre important de simulations, et les expérimentations numériques ont montré

que cette valeur est très sensible au mécanisme cinétique employé pour la chimie de la zone sombre. L'objectif est ici de démontrer la dépendance du diamètre de transition avec la pression plutôt que d'en fournir une valeur absolue.

### III.2.3.3 Conclusion partielle

L'étude de l'effet de la pression sur la flamme PA/PBHT/RDX a permis d'approfondir la compréhension des processus de combustion de ce propergol. Les points suivants synthétisent les observations d'intérêt :

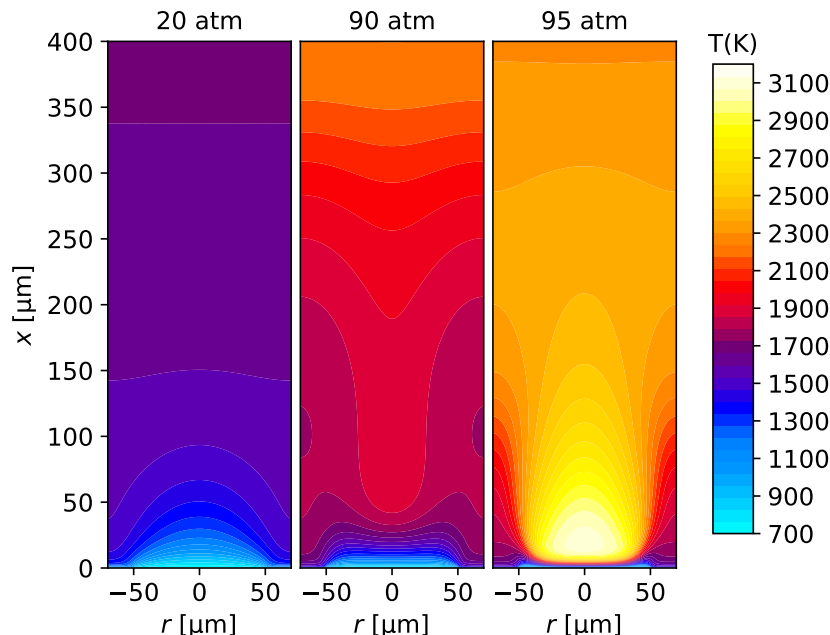
- Pour un diamètre donné  $D_{\text{RDX}}$ , il existe une pression ambiante critique notée  $P^\diamond(D_{\text{RDX}})$  caractérisant le régime de combustion du propergol.
- Pour  $P \geq P^\diamond(D_{\text{RDX}})$ , le propergol brûle suivant le mode de combustion chaude (I). Pour  $P \leq P^\diamond(D_{\text{RDX}})$ , il brûle suivant le mode de combustion modérée : II-A, puis II-B pour une pression assez faible.
- La valeur de  $P^\diamond(D_{\text{RDX}})$  augmente à mesure que  $D_{\text{RDX}}$  diminue.
- Il est crucial d'assurer l'établissement du mode I afin d'obtenir une vitesse de régression maximale du propergol. A cette fin, l'utilisation dans la formulation de grains de RDX grossiers devrait être privilégiée.
- Si le propergol brûle selon le mode II, le liant peut régresser significativement plus rapidement que les grains de RDX. Il est possible que ce phénomène conduise au passage en mode I, même pour  $P \leq P^\diamond(D_{\text{RDX}})$ , car les grains de RDX auront une surface débitante plus importante que dans la simulation.
- La transition du mode II vers le mode I est causée par une augmentation de la température de la zone sombre observée au dessus de la particule de RDX. Passé une certaine température seuil, les réactions spécifiques au RDX sont activées et produisent assez de chaleur pour former et maintenir la flamme RDX haute-température. Cette augmentation de la température de la zone sombre peut être causée par un accroissement de la pression ambiante ou du diamètre de la particule de RDX (*i.e* réduction de la dilution en proche surface). Ces deux facteurs accélèrent la cinétique de la zone sombre, réduisant sa longueur. Elle est alors chauffée plus efficacement via conduction par la flamme finale située après elle, augmentant sa température.

## III.2.4 Chimie de la flamme

Afin de comprendre plus finement les processus dans la flamme et proposer une description formelle de sa structure, il est nécessaire d'étudier la production et la consommation d'espèces chimiques en son sein.

Trois cas de calcul sont étudiés, avec une particule de taille  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ . La pression est variée, afin d'atteindre différents régimes de combustion différent. Dans un premier cas, la pression est égale à 95 atm, résultant en un régime de combustion chaude (I). Dans un second cas elle est fixée à 90 atm, produisant une combustion modérée sans impact sur le liant (II-A). Finalement, le troisième cas correspond à une pression de 20 atm, résultant en une combustion modérée avec perturbation de la flamme du liant (II-B).

Les champs de fraction massique d'espèces d'intérêt sont comparés pour les trois pressions considérées, chacune correspondant à un mode de combustion. Les champs de température associés sont représentés en Figure III.2.18

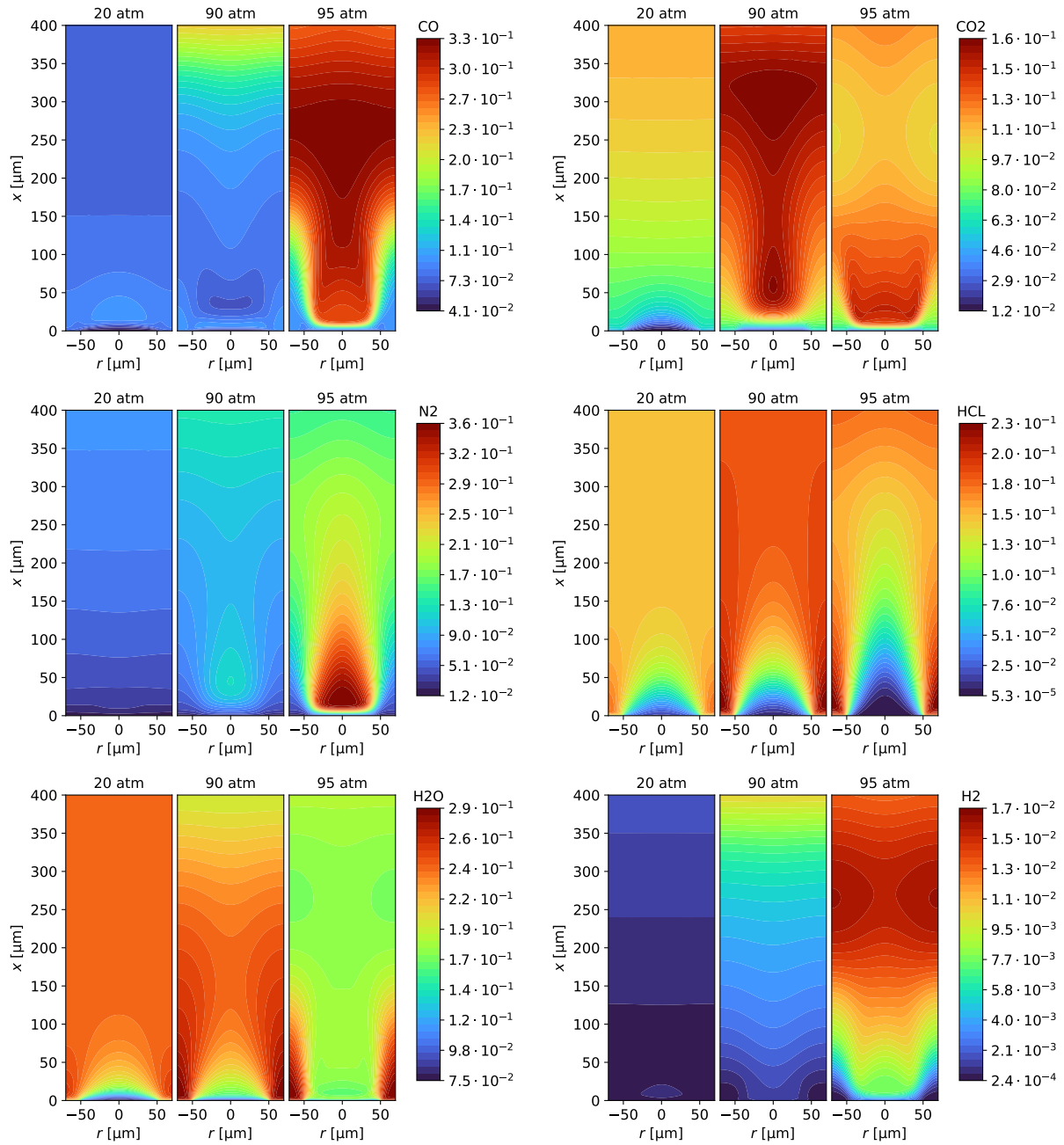


**FIGURE III.2.18** Champs de températures pour l'étude de la chimie dans la flamme PA/PBHT/RDX. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

### III.2.4.1 Produits majoritaires

Les champs de fraction massique pour les produits majoritaires sont présentés en Figure III.2.19 pour les trois pressions considérées.

CO est un des principaux produits de combustion. À 95 atm (mode de combustion chaude), CO est produit rapidement dès les premières étapes de réaction de la molécule RDX, et est formé plus loin dans la flamme de pré-mélange issue du liant. En effet, la décomposition du liant homogénéisé forme  $\text{C}_4\text{H}_6$ , qui est une espèce plus longue à oxyder que la molécule RDX, à cause des réactions d'isomérisation modélisées pour le butadiène. La formation de CO est privilégiée à la production de  $\text{CO}_2$  pour cette pression, en raison du manque d'espèces oxydantes dans la flamme. Il s'agit d'une caractéristique importante du RDX, qui est une molécule présentant une balance d'oxygène négative ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ).  $\text{CO}_2$  semble se former principalement près de la surface du RDX, où les espèces oxydantes sont encore présentes en quantité maximale, avant d'être converti en CO plus loin dans la flamme à mesure que la teneur en oxydant diminue suite aux réactions avec les gaz issus du liant, encore plus riches en combustible. Aux pressions plus faibles (mode de combustion modérée), la production de CO est radicalement réduite en proche surface. À l'inverse, c'est  $\text{CO}_2$  qui est fortement présent dans la zone sombre, en raison de sa faible température. CO est principalement produit après la zone sombre, avec l'augmentation de la température et par la dissociation du  $\text{CO}_2$ .



**FIGURE III.2.19** Champs de fraction massique pour les produits majoritaires, à différents pressions. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

Un autre produit de combustion majeur est  $\text{N}_2$ . À 20 atm, le phénomène de zone sombre prévient sa formation.  $\text{N}_2$  n'est produit que loin en aval de la flamme. Avec l'augmentation de la pression, à 90 atm,  $\text{N}_2$  commence à être produit à  $50 \mu\text{m}$  de la surface, avant que sa concentration diminue suite à la dilution par les gaz issus du liant. Le mécanisme de transition du mode II au mode I est ainsi mis en évidence. Avec l'augmentation de la pression, la quantité de  $\text{N}_2$  formée en ce point croît, y produisant de plus en plus de chaleur. Lorsqu'une certaine température critique est atteinte, l'ensemble des réactions spécifiques au RDX sont accélérées et la flamme haute-température est établie. À 95 atm,

dans le mode de combustion chaude,  $N_2$  est formé en grande quantité proche de la surface.

HCl est uniquement produit par la combustion des particules de PA contenues dans le liant homogénéisé. Cette espèce est partiellement formée par la décomposition du liant ainsi que par les réactions en phase gaz proche de la surface du liant, et diffuse vers le centre du domaine. En augmentant la pression de 20 atm à 90 atm, la quantité de HCl produite augmente en raison de l'accélération de la régression du liant, cette dernière étant réduite à 20 atm par la faible température de la zone sombre. Après le passage en mode I à 95 atm, la quantité de HCl présente au dessus de la particule diminue significativement. D'une part, la quantité des gaz générés par la combustion du RDX augmente, en diminuant la proportion des gaz issus du liant. D'autre part, les molécules de HCl ayant diffusés vers le centre du domaine se dissocient dans la flamme haute-température du RDX en libérant des atomes H et Cl.

Similairement à HCl,  $H_2O$  est principalement produit par la combustion du liant et diffuse dans le domaine. La fraction massique de  $H_2O$  est figée dans la zone sombre à 20 et 90 atm, puis diminue en atteignant l'équilibre thermochimique en fin de flamme. Après transition vers le mode de combustion chaude à 95 atm, il est observé que peu de  $H_2O$  subsiste au dessus de la particule de RDX.  $H_2O$  est en effet consommée comme un oxydant dans la zone de mélange entre la flamme de pré-mélange du liant et la flamme haute-température du RDX. En particulier, ce phénomène résulte en la formation de  $H_2$  à une distance  $x = 100 \mu m$  au-dessus de l'interface RDX/liant.

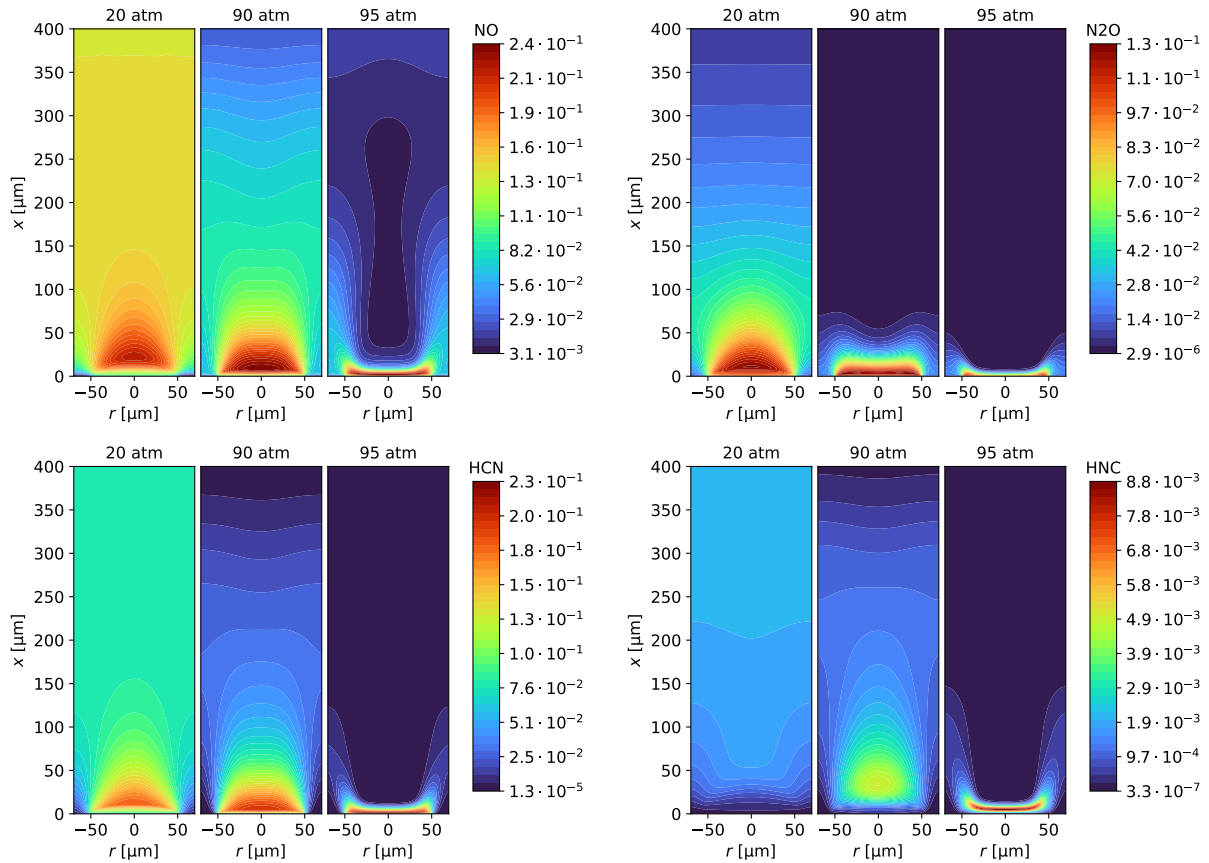
### III.2.4.2 Zone sombre

Les champs de fraction massique d'espèces illustrant le comportement du système chimique dans la zone sombre sont tracés en Figure III.2.20.

NO, HCN et  $N_2O$  sont des espèces caractéristiques de la zone sombre. Il s'agit en effet d'espèces intermédiaires à la formation du produit final  $N_2$ . Lorsque la zone sombre est présente (20 et 90 atm), une fraction massique importante de ces espèces stagne au dessus de la particule de RDX. À 20 atm, NO et HCN se diffusent dans tout le domaine de façon homogène. À mesure que la température dans la zone sombre augmente avec la pression, une nette baisse de leurs fractions est observée en raison d'une dilution par les gaz issus du liant, mais aussi de l'accélération des réactions de conversion en  $N_2$ . Finalement, après le passage en mode I, elles sont réduites à exister sur une fine couche au dessus de la particule avant d'être rapidement consommées pour former  $N_2$ .

À 95 atm, la fraction massique de NO reste significative au niveau de l'interface RDX/liant, les réactions y étant ralenties par la réduction de la température suite au mélange de la flamme RDX avec la flamme de pré-mélange issue du liant, plus froide. Il convient de noter que pour ce propergol PA/PBHT/RDX, NO est également produit par la combustion du PA contenu dans le liant et agit comme un oxydant dans la couche de mélange entre les flammes RDX et liant.

Il est aussi intéressant de remarquer que HNC exhibe un comportement significativement différent de son isomère HCN dans le régime de combustion modérée. HNC est en effet peu formé à 20 atm alors que la zone sombre est bien établie et qu'une quantité importante de HCN est produite en surface du RDX. Quand la pression est augmentée à 90 atm, alors que la fraction massique HCN varie peu en proche surface, HNC apparaît à une distance  $x = 50 \mu m$ . Comme montré en Figure III.2.19, il s'agit du point où  $N_2$  com-



**FIGURE III.2.20** Champs de fraction massique pour les espèces caractéristiques de la zone sombre, à différents pressions. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

mence à être formé avant la transition de mode de combustion : dans le modèle proposé, HNC apparaît alors être un précurseur important à l’allumage de la particule de RDX. La formation de cette espèce apparaît par ailleurs être peu liée au comportement de son isomère HCN.

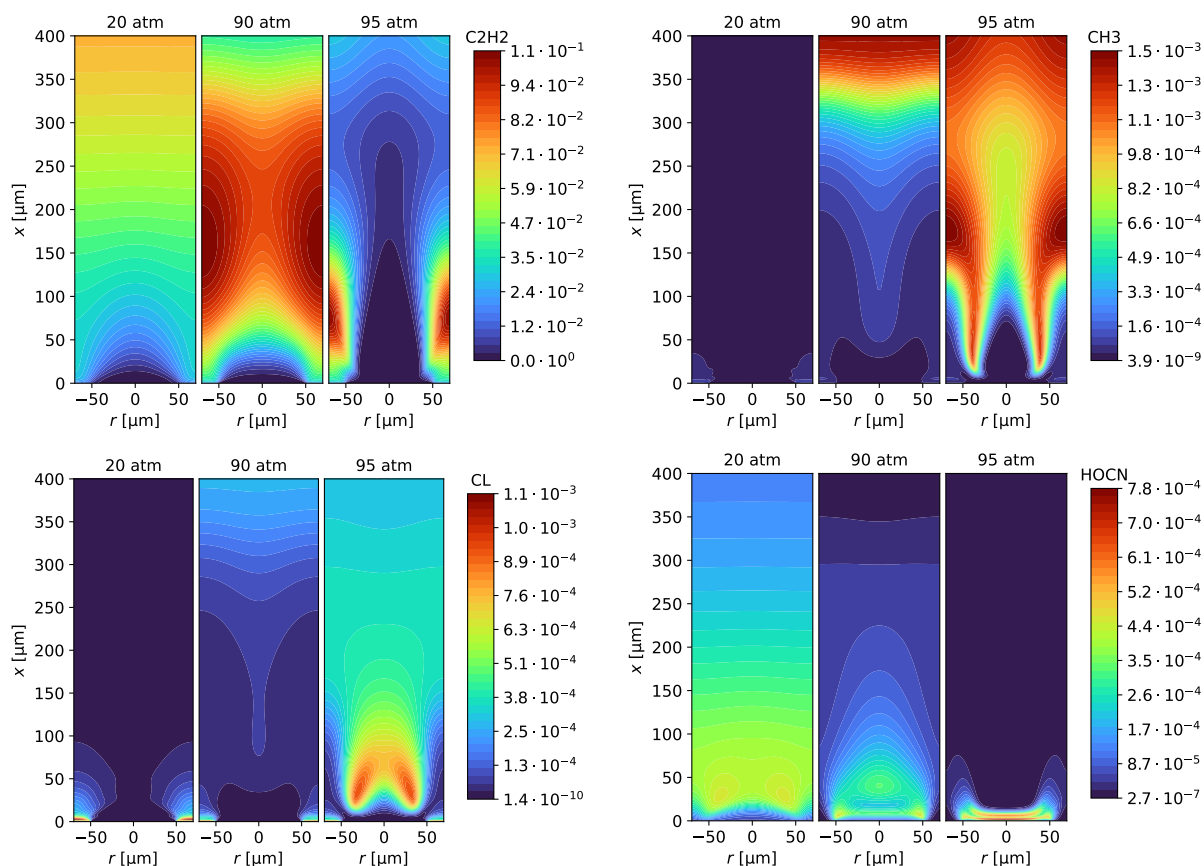
### III.2.4.3 Interactions RDX/liant

Les champs de fraction massique pour certaines espèces exhibant une interaction entre les gaz issus de la particule de RDX et du liant sont présentés en Figure III.2.21.

$\text{C}_2\text{H}_2$  est un produit de la combustion du liant, résultant de la dégradation des molécules de  $\text{C}_4\text{H}_6$  issues de sa décomposition. À 20 atm, la faible température de la zone sombre établie sur l’ensemble du propergol ralentit considérablement la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La combustion du liant est alors fortement affectée, justifiant la catégorisation dans le mode de combustion II-B. À 90 atm, la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  s’effectue plus proche de la surface, à  $x = 50 \mu\text{m}$ , une distance similaire à celle observée à 95 atm dans le mode de combustion chaude. Ainsi, pour la pression de 90 atm, la flamme de pré-mélange du liant et le flux de chaleur qui lui est transmis apparaissent être relativement peu affectés par la présence de la particule de RDX, justifiant la catégorisation dans le mode de combustion II-A.

Dans le mode de combustion chaude à 95 atm, la couche de mélange par diffusion





**FIGURE III.2.21** Champs de fraction massique des espèces exhibant une interaction RDX/liant, à différents pressions. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

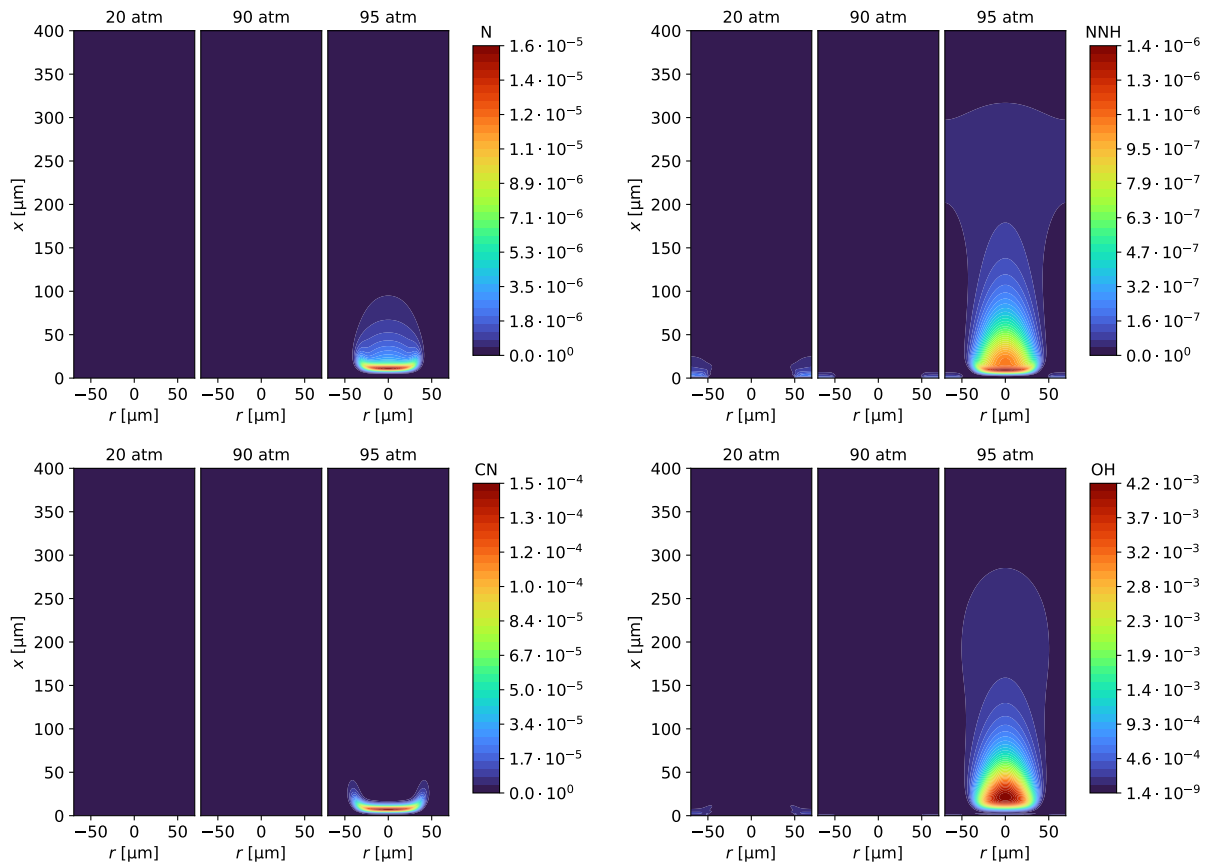
entre la flamme du liant et la flamme de la particule de RDX peut être caractérisée par la formation d'espèces spécifiques. En particulier, la diffusion d'espèces carbonées issues du liant vers le centre du domaine résulte en la production de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  à l'interface RDX/liant en raison de la haute température de cette zone, accélérant la dégradation d'espèces comme  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

À 95 atm, la diffusion vers l'axe central du  $\text{HCl}$ , produit par la combustion du PA dans le liant, résulte par ailleurs en la formation d'atomes  $\text{Cl}$  dans la flamme RDX, la haute température de cette région permettant la dissociation de  $\text{HCl}$ . Pour les pressions plus faibles, cette espèce est quasiment inexistante. Sa présence est donc un marqueur de l'établissement du mode de combustion I.

Finalement,  $\text{HOCN}$  semble exhiber un comportement particulier. Pour une pression de 20 atm, cette espèce est formée à l'interface RDX/liant, résultant de la réaction entre  $\text{HCN}$ , des gaz de RDX, et  $\text{OH}$ , des gaz de liant. Avec l'augmentation de la pression, à 95 atm, une production en deux étapes est observée pour cette espèce : elle reste produite à l'interface RDX/liant, est ensuite rapidement consommée une première fois, puis est reformée dans la zone de formation de  $\text{N}_2$  à  $x = 50 \mu\text{m}$  puis consommé à nouveau. Dans le régime de combustion chaude à 95 atm, ces deux étapes de formation/consommation restent visible en proche surface.

## III.2.4.4 Flamme haute-température

Dans le mode de combustion chaude, obtenu ici à une pression de 95 atm pour la taille de particule considérée, la haute température de la flamme RDX permet la dissociation d'espèces stables, produisant des radicaux spécifiques à cette zone de flamme. Les champs de fraction massique de ces radicaux sont présentés en Figure III.2.22



**FIGURE III.2.22** Champs de fraction massique des espèces radicalaires formées dans la flamme haute-température, à différentes pressions. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

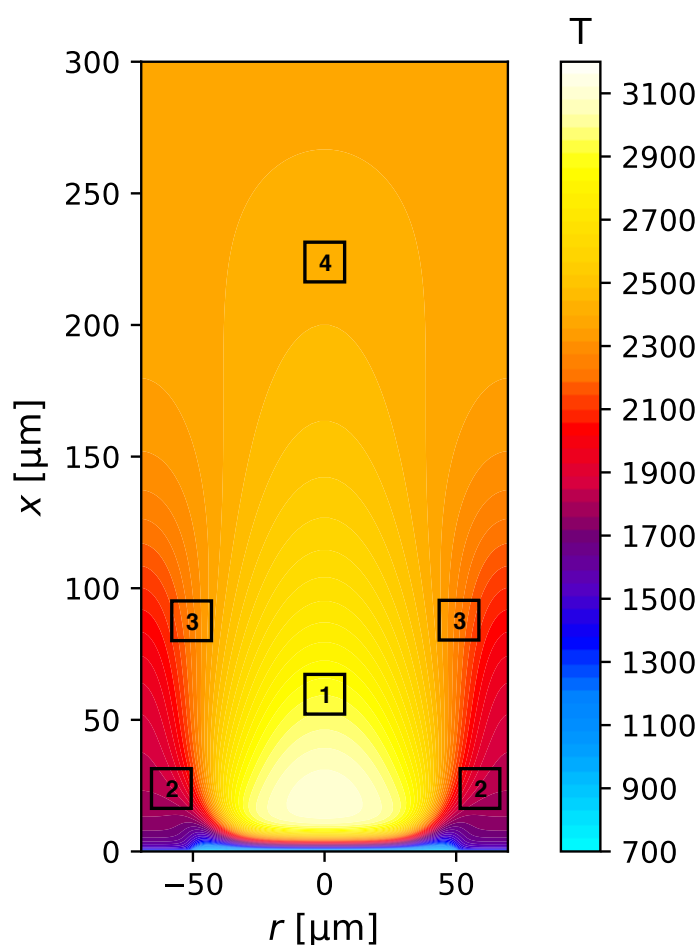
L'atome N est principalement formé comme intermédiaire dans les premières étapes de réaction de la flamme de RDX, avant de rapidement réagir avec d'autres molécules, comme  $\text{N}_2\text{O}$  ou  $\text{NO}_2$ , pour former  $\text{N}_2$ . Cet atome subsiste en faible quantité dans la zone la plus chaude de la flamme, où des réactions de dissociation peuvent le former. Similairement, NNH est formé proche de la surface du RDX et réagit pour produire  $\text{N}_2$ , mais apparaît être consommé moins rapidement. La formation de CN ou OH est aussi un marqueur de l'établissement du mode de combustion I : cette constatation est particulièrement intéressante, ces espèces pouvant être imagées expérimentalement via des techniques de PLIF-CN ou PLIF-OH (Planar Laser-Induced Fluorescence). L'utilisation de ces techniques de mesure pourrait fournir des résultats à même de compléter cette étude numérique.

### III.2.5 Description phénoménologique

Il s'agit de la première simulation numérique de la flamme se formant à la surface d'un propergol PA/PBHT/RDX. Une description formelle de la structure de la flamme est proposée pour les modes de combustion chaude et modérée. Les champs de température obtenus pour une taille de particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$  dans ces deux régimes sont annotés, chaque zone de flamme étant identifiée et caractérisée.

#### Mode I : combustion chaude

Le champ de température annoté est présenté en Figure III.2.23. Les zones de flammes identifiées sont les suivantes :



**FIGURE III.2.23** Identification des zones de flamme dans le mode de combustion chaude. Pression 95 atm. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

- 1. Flamme RDX haute-température.** Localisée au dessus de la particule de RDX, elle résulte principalement de réactions spécifiques à la combustion monopropergol du RDX. Des espèces produites par la combustion du liant homogénéisé peuvent cependant y diffuser, comme HCl formant Cl et H dans cette zone. Elle est caractérisée

par des températures importantes, de l'ordre de 3000 K, ainsi que par la formation de radicaux spécifiques, comme N ou CN.

2. **Flamme de pré-mélange de liant.** Cette flamme est produite au dessus du liant homogénéisé PA/PBHT, résultant de sa combustion dans un régime monopropergol. La température de cette zone est autour de 1800 K. Elle est caractérisée par la plus forte concentration en  $H_2O$  et la présence d'espèces carbonées formées à différentes étapes de la dégradation du  $C_4H_6$ .
3. **Couche de mélange.** Localisée entre les flammes de RDX et de liant, elle est principalement distinguée par une variation graduelle de l'état du gaz à travers l'écoulement. Elle est déplacée vers la frontière extérieure du domaine en raison de l'expansion des gaz chauds dans la flamme haute-température du RDX. Des processus spécifiques s'y déroulent, les espèces azotées provenant du bord de la flamme RDX se mélangeant aux produits du liant, principalement NO. En s'éloignant de la surface, les plus grosses espèces carbonées sont converties en  $C_2H_2$  et partiellement oxydées, consommant  $H_2O$  et NO, tandis que la température augmente jusqu'à 2300 K, correspondant à la température de la flamme homogène.
4. **Flamme homogène.** Localisée loin en aval de l'écoulement, lorsque les différents produits de combustion sont mélangés uniformément par la diffusion, et que le gaz tend vers l'état d'équilibre. CO et  $H_2$  sont principalement produits dans cette zone à partir de  $C_2H_2$  en impliquant  $H_2O$  comme oxydant. La température tend vers 2300 K pour la formulation étudiée.

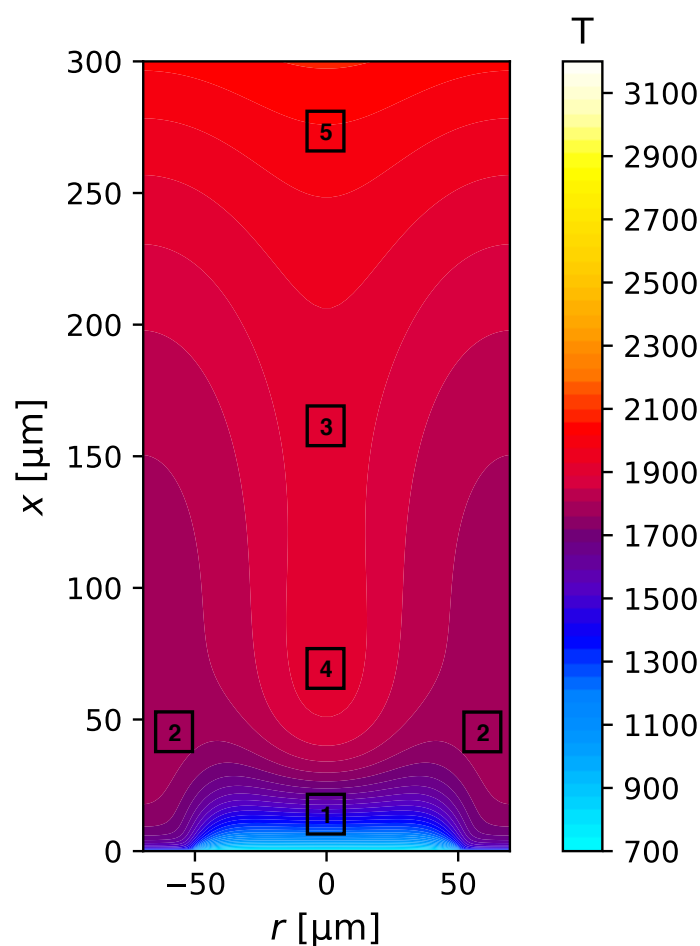
### Mode II : combustion modérée

Le champ de température annoté est présenté en Figure III.2.24. Les zones de flamme identifiées sont les suivantes :

1. **Front de flamme de RDX primaire.** Ce front est défini par une première montée en température au voisinage de la surface du RDX. La vapeur de RDX injectée est rapidement convertie en NO,  $N_2O$  et HCN sans forte production de chaleur. Ces gaz résident dans cette zone, leur conversion vers les produits finaux étant fortement ralentie par la faible température du mélange. À une certaine distance de la surface (50  $\mu m$  ici), une fraction de ces espèces est convertie en  $N_2$ , augmentant la température du gaz et marquant le début de la zone sombre.
2. **Flamme de pré-mélange de liant.** Comme pour le régime de combustion chaude, une flamme de pré-mélange est formée au dessus du liant homogénéisé. Pour des combinaisons de pressions assez faibles et de grains de RDX assez petits, sa combustion peut être perturbée par le transfert de chaleur et d'espèces à travers la flamme, ralentissant la dégradation du  $C_4H_6$ .
3. **Zone sombre.** Située après le front primaire, le long de l'axe de la particule, elle est caractérisée par un plateau de température. Ce plateau est causé par le long temps d'induction des réactions formant  $N_2$ , notamment à partir de NO et HCN. Ces réactions sont ralenties par le mélange avec les gaz issus de la combustion du liant.
4. **Point d'allumage.** Situé au début de la zone sombre, c'est en ce point que  $N_2$  est formé en premier lors de l'allumage du grain. En effet, l'augmentation de la pression

ou de la taille du grain de RDX réduit particulièrement en ce point le niveau de dilution occasionné par le transport par diffusion. Ce phénomène, combiné à l'augmentation de la température de la zone sombre suite à l'accroissement de la pression, permet l'accélération des réactions formant  $N_2$ . Ces dernières produisent assez de chaleur pour former et maintenir la flamme haute température. Ce point d'allumage est particulièrement caractérisé par la formation de HNC.

- 5. Flamme homogène.** Située en aval de la zone sombre, où la température finale de la flamme est atteinte après une seconde montée en température. Comme pour le cas de la combustion chaude, le gaz est homogénéisé par la diffusion et se rapproche de l'état d'équilibre thermochimique.



**FIGURE III.2.24** Identification des zones de flamme dans le mode de combustion modérée. Pression 90 atm. Taille de la particule  $D_{\text{RDX}} = 100 \mu\text{m}$ .

## Conclusion

La combustion de propergols PA/PBHT/RDX a été étudiée via une approche numérique. Deux modes de combustion ont été identifiés. Un mode de combustion chaude, formant une flamme haute-température au dessus du RDX et produisant une vitesse de régression maximale, et un mode de combustion modérée, contrôlée par un mécanisme de zone sombre, et résultant en une chute soudaine de la vitesse de régression. La formation de cette zone sombre est due aux échanges entre la flamme de RDX et les gaz formés du côté du liant, entraînant une dilution et des pertes de chaleur. Le régime de combustion est ainsi fortement influencé par la pression ambiante et la taille des particules de RDX. Le mode de combustion chaude est obtenu pour une combinaison de pression suffisamment élevée et de particules de RDX assez grossières : l'augmentation de la taille des particules de RDX augmente la distance que les gaz produits par chaque ingrédient doivent parcourir avant d'être mélangés. D'autre part, l'augmentation de la pression diminue le libre parcours moyen pour la diffusion moléculaire. Par conséquent, l'utilisation de pressions élevées et de particules grossières limite les interactions entre le RDX et la flamme du liant, assurant une régression rapide et stable du propergol. Ce comportement est l'inverse de ce qui est généralement observé pour les propergols PA/PBHT conventionnels. Pour ces formulations, une réduction de la taille des particules de PA entraîne une augmentation de la vitesse régression. En revanche, pour les propergols PA/PBHT/RDX, l'utilisation de gros grains de RDX doit être privilégiée afin d'assurer l'obtention d'un mode de combustion chaude.



---

# CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

## Conclusions

Au cours de cette thèse, des travaux ont été conduits afin d'améliorer ou développer des modèles de combustion pour différents matériaux énergétiques. Associés à un code de calcul dédié, ces modèles ont ensuite permis d'étudier la combustion hétérogène de deux compositions de propergol : la formulation PA/PBHT conventionnelle, et la formulation PA/PBHT/RDX, nouvelle génération. Les résultats obtenus sont résumés par les conclusions suivantes :

### Développement d'un modèle de combustion PA

Un nouveau modèle de combustion pour le PA pur a été mis au point. Il est composé d'un mécanisme de cinétique chimique en phase gaz, et d'un modèle de décomposition en phase condensée. Ce mécanisme a été testé sur des expérimentations portant sur des systèmes réactifs simples et d'intérêt pour la combustion du PA, une approche rarement employée au sein de la communauté propergol solide. Ces tests mettent par ailleurs en évidence des déficiences fondamentales dans des mécanismes de référence pour le PA. Le modèle de combustion complet a ensuite été employé afin de réaliser des simulations 1D en approche couplée flamme/solide. Ces simulations ont démontré la capacité du modèle à reproduire les caractéristiques de la combustion du PA pur.

### Développement d'un modèle de combustion PA/PBHT

Un nouveau modèle de combustion pour le propergol PA/PBHT homogénéisé a été mis au point. Son mécanisme de cinétique chimique en phase gaz a été obtenu à partir du mécanisme PA pur, en y incluant des réactions pour le système PA/PBHT et pour l'oxydation de  $C_4H_6$ , principal produit de pyrolyse du PBHT. En particulier, y sont incluses des réactions d'isomérisation pour  $C_4H_6$  et  $C_4H_5$ . Ces dernières se sont révélées être primordiales afin d'obtenir des résultats satisfaisants sur les différents cas tests. Le mécanisme obtenu a encore une fois été testé sur des expérimentations portant sur des systèmes réactifs simples. Un modèle de décomposition en phase condensée a par ailleurs été formulé, capable de représenter la décomposition du propergol PA/PBHT sur une



large gamme de chargement en PA. Finalement, le modèle de combustion complet a été validé via des simulations 1D en approche couplée flamme/solide.

### Développement d'un modèle de combustion PA/PBHT/RDX

Un mécanisme de cinétique chimique PA/PBHT/RDX a été mis au point en incluant dans le mécanisme PA/PBHT les réactions spécifiques à la combustion du RDX. Ce mécanisme a été couplé à un modèle de décomposition pour le RDX pur, afin de réaliser des simulations 1D en approche couplée flamme/solide. L'ensemble s'est révélé être capable de reproduire les caractéristiques de la combustion auto-entretenu du RDX à différentes pressions, ainsi que le phénomène de zone sombre observé dans les cas de combustion assistée par laser.

### Développement du code $\mu$ SCOP

Un code de calcul dédié à la simulation de la combustion hétérogène des propergols composites a été développé. Ce code, baptisé  $\mu$ SCOP (MICROscale Simulation of COMposite Propellants), est capable de simuler la combustion en configuration axisymétrique d'une particule d'oxydant entourée d'une couche de liant homogénéisé. Afin de limiter le coût de calcul, la phase condensée des ingrédients n'est pas modélisée ; seul la flamme en phase gaz est simulée. Le comportement de la phase condensée est modélisé via une condition aux limites spécifique : l'état du gaz injecté à la surface d'un ingrédient est obtenu à partir de corrélations dépendant du flux de chaleur transmis localement par la flamme. Ces corrélations sont obtenues à partir des modèles de combustion 1D développés pour les différents ingrédients. Les équations décrivant l'écoulement réactif en phase gaz sont formulées sous l'hypothèse de faible nombre de Mach. Elles sont discrétisées en espace via une méthode de volumes finis sur un maillage 2D dans les coordonnées cylindriques. Le code inclut une représentation détaillée des phénomènes de transport moléculaire et des réactions chimiques via les bibliothèques CHEMKIN et EGLib. Il est par ailleurs entièrement parallélisé via la bibliothèque PETSc.

### Étude de la combustion hétérogène PA/PBHT

La combustion d'un propergol conventionnel PA/PBHT a été étudiée. Le code  $\mu$ SCOP a été utilisé afin de simuler la combustion d'une particule de PA entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT. La cinétique chimique dans la flamme a été modélisée via le mécanisme PA/PBHT précédemment développé. Les différents régimes de combustion usuellement rencontrés pour ce type de propergol ont été obtenus : régime de flamme homogène et régime de flamme de diffusion. Le régime de flamme homogène, obtenu pour des grains de PA assez fins, produit une vitesse de régression maximale pour le propergol à chaque pression considérée. Il a été montré que le flux de chaleur reçu par le grain de PA peut être limité par sa température de surface : il est possible que celle-ci atteigne des valeurs élevées, réduisant le transfert de chaleur par conduction depuis la flamme. Finalement, l'effet du nouveau mécanisme de cinétique chimique sur la production d'espèces dans la flamme a été mis en évidence. La validation des sous-mécanismes le composant et l'introduction de réactions d'isomérisation pour  $C_4H_6$ ,  $C_4H_5$ , produisent des

champs d'espèces significativement différents de ceux rapportés par Gross *et al.* [5, 12] pour cette flamme.

### Étude de la combustion hétérogène PA/PBHT/RDX

Finalement, la combustion d'un propergol nouvelle génération PA/PBHT/RDX a été étudiée. Le code  $\mu$ SCOP a été utilisé afin de simuler la combustion d'une particule de RDX entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT. La cinétique chimique dans la flamme a été modélisée via le mécanisme PA/PBHT/RDX précédemment développé. Il a été montré que le propergol peut brûler selon deux modes : un mode de combustion chaude (noté I) et un mode de combustion modérée (noté II). Dans le mode I, une flamme haute-température est localisée au-dessus du grain de RDX ; la régression du propergol est alors maximale. Dans le mode II, une extinction de la flamme haute-température est observée ; la vitesse de régression chute alors. Dans ce mode, la combustion du grain de RDX est contrôlée par un phénomène de zone sombre, caractéristique de la combustion des nitramines. La transition du mode I vers le mode II est causée par une réduction de la taille du grain de RDX ou de la pression ambiante : ces deux variations favorisent le mélange par diffusion des produits de décomposition des ingrédients, diluant ainsi fortement le mélange réactif généré par les premières étapes de combustion du RDX. Ce phénomène entraîne un ralentissement des réactions spécifiques au RDX, empêchant la formation d'une flamme haute-température à sa surface. Ainsi, dans cette formulation nouvelle génération, et contrairement aux propergols conventionnels PA/PBHT, une vitesse de régression maximale est obtenue en employant des grains de RDX grossiers. La taille de ces particules est donc un nouveau paramètre de réglage pour la vitesse de combustion du propergol.

## Perspectives

Trois axes d'études sont proposés pour faire suite à cette thèse :

### Étude de l'interaction PA/RDX

Le mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX a été formé en introduisant un sous-mécanisme décrivant la combustion du RDX pur dans le mécanisme PA/PBHT revisité. Ainsi, celui-ci contient diverses réactions de pont permettant de modéliser les interactions entre le PA et le PBHT, par exemple des réactions Cl-C<sub>1</sub> ou Cl-C<sub>4</sub>. Cependant, dans les calculs 2D pour la formulation PA/PBHT/RDX, il n'est pas certain que ces réactions soient suffisantes pour représenter les interactions entre les gaz produits par le PA, contenu dans le liant homogénéisé, et ceux de RDX. Ainsi, il est possible d'imaginer que la décomposition de la molécule RDX puisse être initiée par une réaction avec une molécule chlorée, par exemple Cl ou ClO. Si cela était le cas, le mode de combustion chaude pourrait être obtenu pour des pressions et diamètres plus faibles qu'observé dans les simulations. En effet, l'établissement du mode de combustion modérée résulte partiellement d'un manque de réactivité des produits de combustion du grain RDX avec ceux du liant. Ainsi, il serait intéressant de caractériser les interactions entre le PA et le RDX. Une idée pourrait être d'étudier la combustion d'un sandwich PA/RDX : si une étude numérique de ce cas peut

être réalisée avec le code  $\mu$ SCOP, une autre étude expérimentales apparaît être nécessaire afin d'évaluer la fidélité de la simulation. Idéalement, ces expérimentations permettrait d'accéder aux espèces radicalaires formées à l'interface PA/RDX du sandwich.

### Étude de la combustion hétérogène PA/PBHT/HMX :

Un autre ingrédient d'intérêt est la nitramine HMX. Cette molécule a en comportement en combustion très similaire au RDX : elle est principalement gazéifiée par évaporation, et possède elle aussi une structure cyclique. Il est ainsi assez aisé de remplacer le sous-mécanisme RDX par un sous-mécanisme HMX dans le mécanisme AP/HTPB/RDX développé dans cette thèse. Des simulations de la combustion d'une particule isolée de HMX entourée d'une couche de liant homogénéisé PA/PBHT pourraient alors être réalisées avec le code  $\mu$ SCOP, afin d'obtenir et caractériser la structure de la flamme pour ces propergols.

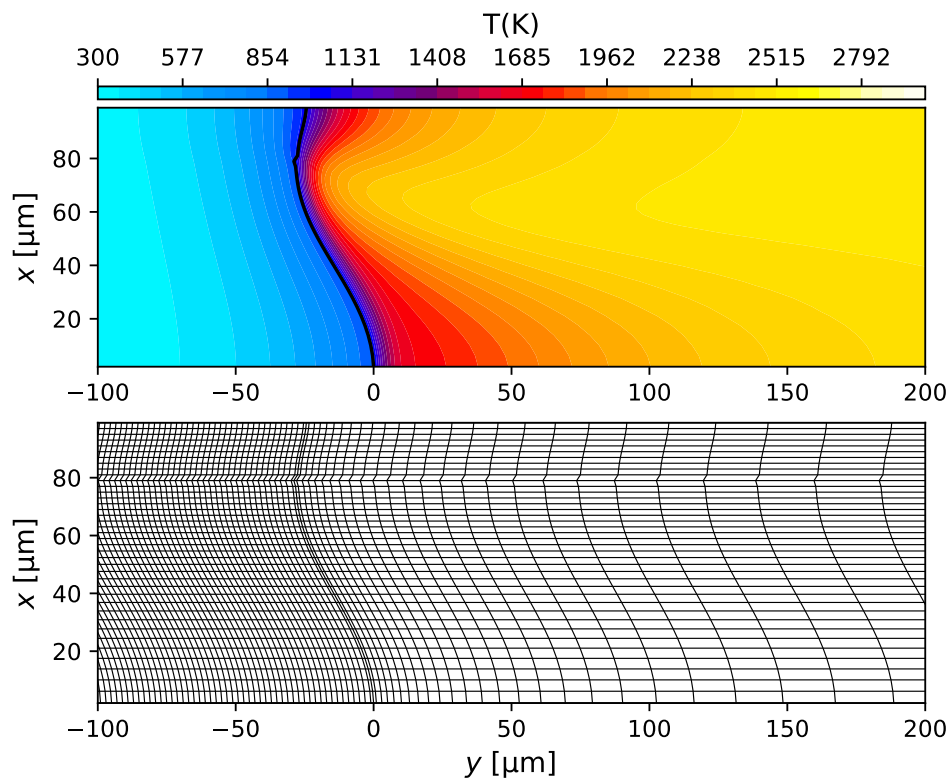
### Étude de la combustion hétérogène avec régression de la surface :

Afin de réduire le coût de calcul des simulations 2D réalisées avec le code  $\mu$ SCOP, seule la phase gaz a été modélisée. Le comportement de la phase condensée a été représenté via des corrélations obtenues à partir de simulations 1D en approche couplée flamme/solide. La limite de cette méthode est qu'il est alors impossible d'introduire la déformation de la surface du propergol dans le calcul. Cependant, il est supposé que la combustion de la particule de RDX dans un propergol PA/PBHT/RDX puisse être fortement influencée par la régression de la surface du propergol : si la particule brûle dans un mode de combustion modérée, le liant régresse alors significativement plus rapidement. Une surface plus importante de la particule se retrouverait alors exposée et l'augmentation du flux de chaleur perçu par celle-ci pourrait conduire à l'établissement d'une flamme haute-température, tout comme la réduction du niveau de dilution proche de sa surface.

Afin de pouvoir étudier ce phénomène, il est nécessaire d'employer une approche couplée flamme/solide. Une telle version du code  $\mu$ SCOP a été développée. La phase gaz est couplée via des relations appropriées avec une phase solide, dans laquelle est résolue l'équation de la chaleur. Afin de suivre l'interface, deux méthodes sont usuellement employées : une approche dite level-set, et une approche s'appuyant sur l'utilisation d'un repère curvilinéaire suivant l'interface à mesure qu'elle se déforme. Ici, la seconde méthode a été choisie. Dans la littérature, la discrétisation des équations est réalisée via une méthode de différences finies lorsque l'approche de déformation du maillage est choisie. En s'appuyant sur les développements du Chapitre II.1, la discrétisation est ici effectuée via une méthode de volumes finis, afin de profiter de sa propriété de conservativité.

La simulation de la combustion d'un sandwich PA/PBHT avec cette version couplée est présentée en Figure III.2.25. Le maillage déformé est aussi représenté.

Le calcul est ici réalisé en employant le mécanisme cinétique global de Massa *et al.* [31]. Le résultat est conforme à celui obtenu avec le code COMPAS [32] développé à l'ONERA, validant ainsi la mise en place de la méthode numérique. Les prochaines simulations pourraient employer les mécanismes cinétiques détaillés développés durant cette thèse.



**FIGURE III.2.25** Simulation de la combustion d'un sandwich PA/PBHT avec la version couplée de  $\mu$ SCOP : champ de température et maillage déformé selon la forme de la surface de régression.



# Annexes



## A Mécanisme cinétique PA

Mécanisme cinétique PA<sup>a</sup>

	Réaction	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E<sub>a</sub></i>
1	H <sub>2</sub> ( + M) = H + H( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,570 · 10 <sup>19</sup>	-1,40	1,040 · 10 <sup>5</sup>
2	O + H <sub>2</sub> O = OH + OH	2,950 · 10 <sup>6</sup>	2,02	1,340 · 10 <sup>4</sup>
3	O + H <sub>2</sub> = H + OH	5,080 · 10 <sup>4</sup>	2,67	6,290 · 10 <sup>3</sup>
4	O + O( + M) = O <sub>2</sub> ( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	6,170 · 10 <sup>15</sup>	-0,50	0
5	H + O <sub>2</sub> = O + OH	3,520 · 10 <sup>16</sup>	-0,70	1,707 · 10 <sup>4</sup>
6	H + O <sub>2</sub> ( + M) = HO <sub>2</sub> ( + M) Low-pressure limit : 3,50 · 10 <sup>19</sup> / -1,30 / 0 TROE : 0,7 / 1,0 · 10 <sup>-30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 0,00 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 12,00 / O <sub>2</sub> 0,00 /	5,590 · 10 <sup>13</sup>	0,20	0
7	H + O( + M) = OH( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,720 · 10 <sup>18</sup>	-1,00	0
8	OH + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + H	2,160 · 10 <sup>8</sup>	1,51	3,430 · 10 <sup>3</sup>
9	OH + H( + M) = H <sub>2</sub> O( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	2,210 · 10 <sup>22</sup>	-2,00	0
10	HO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + OH	1,750 · 10 <sup>13</sup>	0	-3,970 · 10 <sup>2</sup>
11	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6,620 · 10 <sup>13</sup>	0	2,130 · 10 <sup>3</sup>
12	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	1,690 · 10 <sup>14</sup>	0	8,740 · 10 <sup>2</sup>
13	HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1,900 · 10 <sup>16</sup>	-1,00	0
14	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4,200 · 10 <sup>14</sup>	0	1,198 · 10 <sup>4</sup>
15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( + M) = OH + OH( + M) Low-pressure limit : 1,20 · 10 <sup>17</sup> / 0 / 4,55 · 10 <sup>4</sup> TROE : 0,5 / 1,0 · 10 <sup>-90</sup> / 1,0 · 10 <sup>90</sup>	3,000 · 10 <sup>14</sup>	0	4,846 · 10 <sup>4</sup>
16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O = OH + HO <sub>2</sub>	9,640 · 10 <sup>6</sup>	2,00	3,970 · 10 <sup>3</sup>
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> O + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	3,590 · 10 <sup>3</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	4,820 · 10 <sup>13</sup>	0	7,950 · 10 <sup>3</sup>
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	5,802 · 10 <sup>14</sup>	0	9,557 · 10 <sup>3</sup>
20	H + 2 O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>20</sup>	-1,72	0
21	H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	9,380 · 10 <sup>18</sup>	-0,76	0
22	2 H + H <sub>2</sub> = 2 H <sub>2</sub>	9,000 · 10 <sup>16</sup>	-0,60	0
23	2 H + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6,000 · 10 <sup>19</sup>	-1,25	0
24	H + HO <sub>2</sub> = O + H <sub>2</sub> O	3,970 · 10 <sup>12</sup>	0	6,710 · 10 <sup>2</sup>
25	N + H <sub>2</sub> = H + NH	1,600 · 10 <sup>14</sup>	0	2,514 · 10 <sup>4</sup>
26	N + O <sub>2</sub> = NO + O	6,400 · 10 <sup>9</sup>	1,00	6,280 · 10 <sup>3</sup>

Table continuée sur la prochaine page



## Mécanisme cinétique PA (cont.)

	Réaction	A	b	$E_a$
27	$N + OH = NO + H$	$3,800 \cdot 10^{13}$	0	0
28	$N + HO_2 = NH + O_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
29	$N + HO_2 = NO + OH$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
30	$N + NO = N_2 + O$	$3,270 \cdot 10^{12}$	0,30	0
31	$N + NO_2 = NO + NO$	$4,000 \cdot 10^{12}$	0	0
32	$N + NO_2 = N_2O + O$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
33	$N + NO_2 = N_2 + O_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
34	$N + HNO = NH + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
35	$N + HNO = N_2O + H$	$5,000 \cdot 10^{10}$	0,50	$3,000 \cdot 10^3$
36	$N + N_2O = N_2 + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^4$
37	$NO(+M) = N + O(+M)$	$9,640 \cdot 10^{14}$	0	$1,484 \cdot 10^5$
	Enhanced by :			
	$N_2$ 1,50 / $H_2O$ 10,00 /			
38	$NO + H_2 = HNO + H$	$1,390 \cdot 10^{13}$	0	$5,653 \cdot 10^4$
39	$NO + O(+M) = NO_2(+M)$	$1,300 \cdot 10^{15}$	-0,75	0
	Low-pressure limit : $4,72 \cdot 10^{24} / -2,87 / 1,55 \cdot 10^3$			
	TROE : $1,0 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 8,3 \cdot 10^3$			
40	$NO + H(+M) = HNO(+M)$	$1,520 \cdot 10^{15}$	-0,41	0
	Low-pressure limit : $8,96 \cdot 10^{19} / -1,32 / 7,35 \cdot 10^2$			
41	$NO + OH(+M) = HONO(+M)$	$1,990 \cdot 10^{12}$	-0,05	$-7,210 \cdot 10^2$
	Low-pressure limit : $5,08 \cdot 10^{23} / -2,51 / -6,76 \cdot 10^1$			
	TROE : $0,6 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 1,0 \cdot 10^{90}$			
	Enhanced by :			
	$H_2O$ 5,00 /			
42	$NO + OH = HONO$	$2,640 \cdot 10^{12}$	-0,09	$-6,470 \cdot 10^2$
43	$NO_2 + O(+M) = NO_3(+M)$	$1,330 \cdot 10^{13}$	0	0
	Low-pressure limit : $1,49 \cdot 10^{28} / -4,08 / 2,47 \cdot 10^3$			
	TROE : $0,8 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 3,2 \cdot 10^3$			
44	$NO_2 + H = NO + OH$	$1,320 \cdot 10^{14}$	0	$3,616 \cdot 10^2$
45	$NO_2 + OH(+M) = HNO_3(+M)$	$2,410 \cdot 10^{13}$	0	0
	Low-pressure limit : $6,42 \cdot 10^{32} / -5,49 / 2,35 \cdot 10^3$			
	TROE : $0,8 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 1,7 \cdot 10^3$			
46	$HO_2 + NO = NO_2 + OH$	$2,110 \cdot 10^{12}$	0	$-4,790 \cdot 10^2$
47	$NO_2 + NO_2 = NO_3 + NO$	$9,640 \cdot 10^9$	0,73	$2,092 \cdot 10^4$
48	$NO_2 + NO_2 = NO + NO + O_2$	$1,630 \cdot 10^{12}$	0	$2,612 \cdot 10^4$
49	$NO_2 + O = O_2 + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^2$
50	$NO_3 + H = NO_2 + OH$	$6,000 \cdot 10^{13}$	0	0
51	$NO_3 + O = NO_2 + O_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
52	$NO_3 + OH = NO_2 + HO_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
53	$NO_3 + HO_2 = NO_2 + O_2 + OH$	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
54	$NO_3 + NO_2 = NO + NO_2 + O_2$	$4,900 \cdot 10^{10}$	0	$2,940 \cdot 10^3$
55	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	$7,910 \cdot 10^{10}$	0	$5,604 \cdot 10^4$
	Low-pressure limit : $8,79 \cdot 10^{14} / 0 / 5,75 \cdot 10^4$			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> O 7,50 / NO 2,00 /			
56 N <sub>2</sub> O + O = O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	2,800 · 10 <sup>4</sup>
57 N <sub>2</sub> O + O = NO + NO	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	2,800 · 10 <sup>4</sup>
58 N <sub>2</sub> O + H = N <sub>2</sub> + OH	2,230 · 10 <sup>14</sup>	0	1,675 · 10 <sup>4</sup>
59 N <sub>2</sub> O + OH = HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2,000 · 10 <sup>12</sup>	0	4,000 · 10 <sup>4</sup>
60 NH( + M) = N + H( + M)	2,650 · 10 <sup>14</sup>	0	7,551 · 10 <sup>4</sup>
61 NH + O <sub>2</sub> = HNO + O	4,600 · 10 <sup>5</sup>	2,00	6,500 · 10 <sup>3</sup>
62 NH + O <sub>2</sub> = NO + OH	7,600 · 10 <sup>10</sup>	0	1,530 · 10 <sup>3</sup>
63 NH + O = NO + H	5,500 · 10 <sup>13</sup>	0	0
64 NH + O = N + OH	3,720 · 10 <sup>13</sup>	0	0
65 NH + OH = HNO + H	2,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
66 NH + OH = N + H <sub>2</sub> O	5,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	2,000 · 10 <sup>3</sup>
67 NH + N = N <sub>2</sub> + H	3,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
68 NH + NO = N <sub>2</sub> O + H	2,940 · 10 <sup>14</sup>	-0,40	0
69 NH + NO = N <sub>2</sub> + OH	2,160 · 10 <sup>13</sup>	-0,23	0
70 NH + NO <sub>2</sub> = NO + HNO	1,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	4,000 · 10 <sup>3</sup>
71 NH + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
72 NH + NH = N <sub>2</sub> + H + H	5,100 · 10 <sup>13</sup>	0	0
73 NH + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H	3,160 · 10 <sup>13</sup>	0	9,940 · 10 <sup>2</sup>
74 NH + NH = NNH + H	7,940 · 10 <sup>11</sup>	0,50	9,940 · 10 <sup>2</sup>
75 NH + NH = NH <sub>2</sub> + N	2,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	1,987 · 10 <sup>3</sup>
76 NH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HNO + OH	6,200 · 10 <sup>7</sup>	1,20	3,510 · 10 <sup>4</sup>
77 NH <sub>2</sub> + O = HNO + H	6,630 · 10 <sup>14</sup>	-0,50	0
78 NH <sub>2</sub> + O = NH + OH	6,750 · 10 <sup>12</sup>	0	0
79 NH <sub>2</sub> + H = NH + H <sub>2</sub>	6,920 · 10 <sup>13</sup>	0	3,650 · 10 <sup>3</sup>
80 NH <sub>2</sub> + OH = NH + H <sub>2</sub> O	4,000 · 10 <sup>6</sup>	2,00	1,000 · 10 <sup>3</sup>
81 NH <sub>2</sub> + N = N <sub>2</sub> + H + H	7,200 · 10 <sup>13</sup>	0	0
82 NH <sub>2</sub> + NO = NNH + OH	2,800 · 10 <sup>13</sup>	-0,55	0
83 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	8,820 · 10 <sup>15</sup>	-1,25	0
84 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,464 · 10 <sup>4</sup>
85 NH <sub>2</sub> + NO = HNO + NH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	4,000 · 10 <sup>4</sup>
86 NH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	3,280 · 10 <sup>18</sup>	-2,20	0
87 NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = NH <sub>3</sub> + NH	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>4</sup>
88 NH <sub>2</sub> ( + M) = NH + H( + M)	3,160 · 10 <sup>23</sup>	-2,00	9,140 · 10 <sup>4</sup>
89 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H + OH	6,300 · 10 <sup>19</sup>	-2,50	1,900 · 10 <sup>3</sup>
90 NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	3,980 · 10 <sup>13</sup>	0	1,192 · 10 <sup>4</sup>
91 NH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> NO + NO	1,050 · 10 <sup>13</sup>	0	0
92 NH <sub>3</sub> ( + M) = NH <sub>2</sub> + H( + M)	9,000 · 10 <sup>16</sup>	-0,39	1,103 · 10 <sup>5</sup>
Low-pressure limit : 2,00 · 10 <sup>16</sup> / 0 / 9,31 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 0,4 / 4,6 · 10 <sup>3</sup> / 1,0 · 10 <sup>2</sup> / 1,0 · 10 <sup>14</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 1,00 / H <sub>2</sub> O 6,40 / O <sub>2</sub> 0,45 / N <sub>2</sub> 0,40 /			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA (cont.)

	Réaction	A	b	$E_a$
93	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$9,400 \cdot 10^6$	1,94	$6,460 \cdot 10^3$
94	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$6,400 \cdot 10^5$	2,39	$1,017 \cdot 10^4$
95	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,040 \cdot 10^6$	2,04	$5,660 \cdot 10^2$
96	$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,200 \cdot 10^4$
97	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$9,200 \cdot 10^5$	1,94	$-1,152 \cdot 10^3$
98	$\text{NH}_3(+\text{M}) = \text{NH} + \text{H}_2(+\text{M})$	$6,300 \cdot 10^{14}$	0	$9,339 \cdot 10^4$
99	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$2,160 \cdot 10^4$
100	$\text{NNH}(+\text{M}) = \text{N}_2 + \text{H}(+\text{M})$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
101	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
102	$\text{NNH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
103	$\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
104	$\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
105	$\text{NNH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
106	$\text{NNH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
107	$\text{HNO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	$1,810 \cdot 10^{13}$	0	0
108	$\text{N}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{NNH} + \text{H}(+\text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,968 \cdot 10^4$
109	$\text{N}_2\text{H}_2(+\text{M}) = \text{NH} + \text{NH}(+\text{M})$	$3,160 \cdot 10^{16}$	0	$9,935 \cdot 10^4$
110	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
111	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
112	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
113	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
114	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,974 \cdot 10^3$
115	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
116	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$3,378 \cdot 10^4$
117	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
118	$\text{N}_2\text{H}_3(+\text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH}(+\text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,173 \cdot 10^4$
119	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
120	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$1,580 \cdot 10^{12}$	0	0
121	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
122	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
123	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
124	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
125	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
126	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
127	$\text{N}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH}_2(+\text{M})$	$4,000 \cdot 10^{15}$	0	$4,093 \cdot 10^4$
128	$\text{N}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}(+\text{M})$	$1,000 \cdot 10^{15}$	0	$6,358 \cdot 10^4$
129	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,290 \cdot 10^{13}$	0	$2,503 \cdot 10^3$
130	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_3$	$4,460 \cdot 10^9$	0	$3,099 \cdot 10^3$
131	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,310 \cdot 10^{13}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
132	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$2,510 \cdot 10^{12}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
133	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3,980 \cdot 10^{13}$	0	0
134	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
135	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$3,980 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,987 \cdot 10^3$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
136 $N_2H_4 + N_2H_2 = N_2H_3 + N_2H_3$	$2,500 \cdot 10^{10}$	0,50	$2,981 \cdot 10^4$
137 $HNO + OH = H_2O + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^2$
138 $HNO + NO = N_2O + OH$	$2,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,600 \cdot 10^4$
139 $HNO + NO_2 = HONO + NO$	$6,020 \cdot 10^{11}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
140 $HNO + HNO = H_2O + N_2O$	$8,510 \cdot 10^8$	0	$3,080 \cdot 10^3$
141 $HNO + O_2 = NO + HO_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,500 \cdot 10^4$
142 $HNO + NH_2 = NO + NH_3$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,000 \cdot 10^3$
143 $O_2 + HNO = NO_2 + OH$	$1,500 \cdot 10^{13}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
144 $H_2NO + H = HNO + H_2$	$3,000 \cdot 10^7$	2,00	$2,000 \cdot 10^3$
145 $H_2NO + H = NH_2 + OH$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
146 $H_2NO + O = HNO + OH$	$3,000 \cdot 10^7$	2,00	$2,000 \cdot 10^3$
147 $H_2NO + OH = HNO + H_2O$	$2,000 \cdot 10^7$	2,00	$1,000 \cdot 10^3$
148 $H_2NO + NO_2 = HNO + HONO$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
149 $H_2NO + NH_2 = HNO + NH_3$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,000 \cdot 10^3$
150 $HONO + O = OH + NO_2$	$1,200 \cdot 10^{13}$	0	$5,961 \cdot 10^3$
151 $HONO + H = H_2 + NO_2$	$1,200 \cdot 10^{13}$	0	$7,352 \cdot 10^3$
152 $HONO + OH = H_2O + NO_2$	$1,260 \cdot 10^{10}$	1,00	$1,351 \cdot 10^2$
153 $Cl + HO_2 = HCl + O_2$	$1,800 \cdot 10^{13}$	0	0
154 $Cl + NH_2 = HCl + NH$	$5,010 \cdot 10^{10}$	0,50	0
155 $Cl + O_2 (+ M) = ClOO (+ M)$	$9,700 \cdot 10^{11}$	0	0
156 $Cl + O_2 (+ M) = ClO_2 (+ M)$	$8,000 \cdot 10^6$	0	$5,200 \cdot 10^3$
157 $Cl + N_2O = ClO + N_2$	$1,200 \cdot 10^{14}$	0	$3,350 \cdot 10^4$
158 $NH_3 + Cl = HCl + NH_2$	$4,470 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,000 \cdot 10^2$
159 $Cl + Cl (+ M) = Cl_2 (+ M)$	$2,300 \cdot 10^{19}$	-1,50	0
Enhanced by :			
$H_2$ 2,00 / $Cl_2$ 6,90 / $N_2$ 2,00 /			
160 $ClOO + Cl = ClO + ClO$	$4,800 \cdot 10^{12}$	0	0
161 $Cl_2 + NO = NOCl + Cl$	$2,700 \cdot 10^{12}$	0	$1,990 \cdot 10^4$
162 $Cl_2 + H = HCl + Cl$	$8,600 \cdot 10^{13}$	0	$1,172 \cdot 10^3$
163 $Cl + H_2 = HCl + H$	$9,500 \cdot 10^7$	1,72	$3,060 \cdot 10^3$
164 $H + Cl (+ M) = HCl (+ M)$	$2,000 \cdot 10^{23}$	-2,45	0
Enhanced by :			
$H_2$ 2,00 / $Cl_2$ 2,00 / $N_2$ 2,00 /			
165 $Cl + H_2O_2 = HCl + HO_2$	$6,600 \cdot 10^{12}$	0	$1,950 \cdot 10^3$
166 $Cl + HO_2 = ClO + OH$	$3,800 \cdot 10^{13}$	0	$1,200 \cdot 10^3$
167 $Cl_2 + O = Cl + ClO$	$4,500 \cdot 10^{12}$	0	$3,279 \cdot 10^3$
168 $Cl_2 + OH = HOCl + Cl$	$2,200 \cdot 10^8$	1,35	$1,480 \cdot 10^3$
169 $ClO + NO = Cl + NO_2$	$6,780 \cdot 10^{12}$	0	$3,110 \cdot 10^2$
170 $ClO + HNO = HCl + NO_2$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
171 $ClO + NH_2 = HNO + HCl$	$2,500 \cdot 10^{12}$	0	0
172 $ClO + ClO = Cl_2 + O_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
173 $ClO + O = Cl + O_2$	$6,600 \cdot 10^{13}$	0	$4,400 \cdot 10^2$
174 $ClO + H_2 = ClOH + H$	$6,030 \cdot 10^{11}$	0	$1,410 \cdot 10^4$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA (cont.)

	Réaction	A	b	$E_a$
175	$\text{ClO} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{ClOH}$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$6,400 \cdot 10^3$
176	$\text{ClO} + \text{H} = \text{Cl} + \text{OH}$	$3,800 \cdot 10^{13}$	0	0
177	$\text{ClO} + \text{H} = \text{HCl} + \text{O}$	$8,400 \cdot 10^{12}$	0	0
178	$\text{ClO} + \text{OH} = \text{HCl} + \text{O}_2$	$3,500 \cdot 10^5$	1,67	$-3,827 \cdot 10^3$
179	$\text{ClO} + \text{HO}_2 = \text{HOCl} + \text{O}_2$	$7,800 \cdot 10^3$	2,40	$5,110 \cdot 10^3$
180	$\text{ClO} + \text{HO}_2 = \text{ClOO} + \text{OH}$	$4,600 \cdot 10^5$	1,80	$2,116 \cdot 10^3$
181	$\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2 = \text{ClO} + \text{ClO}_3$	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	$1,800 \cdot 10^4$
182	$\text{ClO}_2 + \text{NO} = \text{ClO} + \text{NO}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
183	$\text{ClO}_2 + \text{NH} = \text{ClO} + \text{HNO}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
184	$\text{ClO}_2 + \text{Cl} = 2 \text{ClO}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
185	$\text{ClO}_3 = \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,700 \cdot 10^{13}$	0,50	0
186	$\text{ClOH} + \text{O} = \text{HCl} + \text{O}_2$	$1,200 \cdot 10^{14}$	0	0
187	$\text{ClOH} + \text{OH} = \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	0
188	$\text{ClOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	$4,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
189	$\text{ClOH} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{HO}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
190	$\text{ClOH} + \text{ClO} = \text{ClOO} + \text{HCl}$	$4,000 \cdot 10^{10}$	0	0
191	$\text{ClOH} + \text{NH} = \text{NOCl} + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
192	$\text{ClOH} + \text{HNO} = \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O}$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
193	$\text{NOCl} (+ \text{M}) = \text{NO} + \text{Cl} (+ \text{M})$	$2,000 \cdot 10^{17}$	0	$3,770 \cdot 10^4$
194	$\text{NOCl} + \text{ClO} = \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
195	$\text{HCl} + \text{HO}_2 = \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
196	$\text{HCl} + \text{O} = \text{Cl} + \text{OH}$	$5,900 \cdot 10^5$	2,11	$4,024 \cdot 10^3$
197	$\text{HCl} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$5,000 \cdot 10^{11}$	0	$7,500 \cdot 10^2$
198	$\text{HClO}_4 = \text{OH} + \text{ClO}_3$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,910 \cdot 10^4$
199	$\text{HClO}_4 + \text{NO} = \text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$5,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
200	$\text{HClO}_4 + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{ClO}_3$	$1,500 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
201	$\text{HClO}_4 + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{ClO}_2$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
202	$\text{HClO}_4 + \text{NH} = \text{ClO}_2 + \text{HNO} + \text{OH}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
203	$\text{HClO}_4 + \text{NH} = \text{ClO}_3 + \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,100 \cdot 10^4$
204	$\text{HClO}_4 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO} + \text{ClO}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
205	$\text{HClO}_4 + \text{NH}_2 = \text{ClOH} + \text{HNO} + \text{HO}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0

<sup>a</sup> Unités : cm, mole, s, et cal.

## B Mécanisme cinétique PA/PBHT

Mécanisme cinétique PA/PBHT<sup>a</sup>

	Réaction	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E<sub>a</sub></i>
1	H <sub>2</sub> ( + M) = H + H( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,570 · 10 <sup>19</sup>	-1,40	1,040 · 10 <sup>5</sup>
2	O + H <sub>2</sub> O = OH + OH	2,950 · 10 <sup>6</sup>	2,02	1,340 · 10 <sup>4</sup>
3	O + H <sub>2</sub> = H + OH	5,080 · 10 <sup>4</sup>	2,67	6,290 · 10 <sup>3</sup>
4	O + O( + M) = O <sub>2</sub> ( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	6,170 · 10 <sup>15</sup>	-0,50	0
5	H + O <sub>2</sub> = O + OH	3,520 · 10 <sup>16</sup>	-0,70	1,707 · 10 <sup>4</sup>
6	H + O <sub>2</sub> ( + M) = HO <sub>2</sub> ( + M) Low-pressure limit : 3,50 · 10 <sup>19</sup> / -1,30 / 0 TROE : 0,7 / 1,0 · 10 <sup>-30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 0,00 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 12,00 / O <sub>2</sub> 0,00 /	5,590 · 10 <sup>13</sup>	0,20	0
7	H + O( + M) = OH( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,720 · 10 <sup>18</sup>	-1,00	0
8	OH + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + H	2,160 · 10 <sup>8</sup>	1,51	3,430 · 10 <sup>3</sup>
9	OH + H( + M) = H <sub>2</sub> O( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	2,210 · 10 <sup>22</sup>	-2,00	0
10	HO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + OH	1,750 · 10 <sup>13</sup>	0	-3,970 · 10 <sup>2</sup>
11	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6,620 · 10 <sup>13</sup>	0	2,130 · 10 <sup>3</sup>
12	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	1,690 · 10 <sup>14</sup>	0	8,740 · 10 <sup>2</sup>
13	HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1,900 · 10 <sup>16</sup>	-1,00	0
14	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4,200 · 10 <sup>14</sup>	0	1,198 · 10 <sup>4</sup>
15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( + M) = OH + OH( + M) Low-pressure limit : 1,20 · 10 <sup>17</sup> / 0 / 4,55 · 10 <sup>4</sup> TROE : 0,5 / 1,0 · 10 <sup>-90</sup> / 1,0 · 10 <sup>90</sup>	3,000 · 10 <sup>14</sup>	0	4,846 · 10 <sup>4</sup>
16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O = OH + HO <sub>2</sub>	9,640 · 10 <sup>6</sup>	2,00	3,970 · 10 <sup>3</sup>
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> O + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	3,590 · 10 <sup>3</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	4,820 · 10 <sup>13</sup>	0	7,950 · 10 <sup>3</sup>
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	5,802 · 10 <sup>14</sup>	0	9,557 · 10 <sup>3</sup>
20	H + 2 O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>20</sup>	-1,72	0
21	H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	9,380 · 10 <sup>18</sup>	-0,76	0
22	2H + H <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub>	9,000 · 10 <sup>16</sup>	-0,60	0
23	2H + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6,000 · 10 <sup>19</sup>	-1,25	0
24	H + HO <sub>2</sub> = O + H <sub>2</sub> O	3,970 · 10 <sup>12</sup>	0	6,710 · 10 <sup>2</sup>
25	N + H <sub>2</sub> = H + NH	1,600 · 10 <sup>14</sup>	0	2,514 · 10 <sup>4</sup>
26	N + O <sub>2</sub> = NO + O	6,400 · 10 <sup>9</sup>	1,00	6,280 · 10 <sup>3</sup>

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

	Réaction	A	b	$E_a$
27	$N + OH = NO + H$	$3,800 \cdot 10^{13}$	0	0
28	$N + HO_2 = NH + O_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
29	$N + HO_2 = NO + OH$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
30	$N + NO = N_2 + O$	$3,270 \cdot 10^{12}$	0,30	0
31	$N + NO_2 = NO + NO$	$4,000 \cdot 10^{12}$	0	0
32	$N + NO_2 = N_2O + O$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
33	$N + NO_2 = N_2 + O_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
34	$N + HNO = NH + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
35	$N + HNO = N_2O + H$	$5,000 \cdot 10^{10}$	0,50	$3,000 \cdot 10^3$
36	$N + N_2O = N_2 + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^4$
37	$NO(+M) = N + O(+M)$	$9,640 \cdot 10^{14}$	0	$1,484 \cdot 10^5$
	Enhanced by :			
	$N_2$ 1,50 / $H_2O$ 10,00 / $CO_2$ 2,50 /			
38	$NO + H_2 = HNO + H$	$1,390 \cdot 10^{13}$	0	$5,653 \cdot 10^4$
39	$NO + O(+M) = NO_2(+M)$	$1,300 \cdot 10^{15}$	-0,75	0
	Low-pressure limit : $4,72 \cdot 10^{24} / -2,87 / 1,55 \cdot 10^3$			
	TROE : $1,0 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 8,3 \cdot 10^3$			
40	$NO + H(+M) = HNO(+M)$	$1,520 \cdot 10^{15}$	-0,41	0
	Low-pressure limit : $8,96 \cdot 10^{19} / -1,32 / 7,35 \cdot 10^2$			
41	$NO + OH(+M) = HONO(+M)$	$1,990 \cdot 10^{12}$	-0,05	$-7,210 \cdot 10^2$
	Low-pressure limit : $5,08 \cdot 10^{23} / -2,51 / -6,76 \cdot 10^1$			
	TROE : $0,6 / 1,0 \cdot 10^{-90} / 1,0 \cdot 10^{90}$			
	Enhanced by :			
	$H_2O$ 5,00 /			
42	$NO + OH = HONO$	$2,640 \cdot 10^{12}$	-0,09	$-6,470 \cdot 10^2$
43	$NO_2 + O(+M) = NO_3(+M)$	$1,330 \cdot 10^{13}$	0	0
	Low-pressure limit : $1,49 \cdot 10^{28} / -4,08 / 2,47 \cdot 10^3$			
44	$NO_2 + H = NO + OH$	$1,320 \cdot 10^{14}$	0	$3,616 \cdot 10^2$
45	$NO_2 + OH(+M) = HNO_3(+M)$	$2,410 \cdot 10^{13}$	0	0
	Low-pressure limit : $6,42 \cdot 10^{32} / -5,49 / 2,35 \cdot 10^3$			
46	$HO_2 + NO = NO_2 + OH$	$2,110 \cdot 10^{12}$	0	$-4,790 \cdot 10^2$
47	$NO_2 + NO_2 = NO_3 + NO$	$9,640 \cdot 10^9$	0,73	$2,092 \cdot 10^4$
48	$NO_2 + NO_2 = NO + NO + O_2$	$1,630 \cdot 10^{12}$	0	$2,612 \cdot 10^4$
49	$NO_2 + O = O_2 + NO$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^2$
50	$NO_3 + H = NO_2 + OH$	$6,000 \cdot 10^{13}$	0	0
51	$NO_3 + O = NO_2 + O_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
52	$NO_3 + OH = NO_2 + HO_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
53	$NO_3 + HO_2 = NO_2 + O_2 + OH$	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
54	$NO_3 + NO_2 = NO + NO_2 + O_2$	$4,900 \cdot 10^{10}$	0	$2,940 \cdot 10^3$
55	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	$7,910 \cdot 10^{10}$	0	$5,604 \cdot 10^4$
	Low-pressure limit : $8,79 \cdot 10^{14} / 0 / 5,75 \cdot 10^4$			
	Enhanced by :			
	$H_2O$ 7,50 / $NO$ 2,00 /			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
56 $N_2O + O = O_2 + N_2$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$2,800 \cdot 10^4$
57 $N_2O + O = NO + NO$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$2,800 \cdot 10^4$
58 $N_2O + H = N_2 + OH$	$2,230 \cdot 10^{14}$	0	$1,675 \cdot 10^4$
59 $N_2O + OH = HO_2 + N_2$	$2,000 \cdot 10^{12}$	0	$4,000 \cdot 10^4$
60 $NH(+M) = N + H(+M)$	$2,650 \cdot 10^{14}$	0	$7,551 \cdot 10^4$
61 $NH + O_2 = HNO + O$	$4,600 \cdot 10^5$	2,00	$6,500 \cdot 10^3$
62 $NH + O_2 = NO + OH$	$7,600 \cdot 10^{10}$	0	$1,530 \cdot 10^3$
63 $NH + O = NO + H$	$5,500 \cdot 10^{13}$	0	0
64 $NH + O = N + OH$	$3,720 \cdot 10^{13}$	0	0
65 $NH + OH = HNO + H$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	0
66 $NH + OH = N + H_2O$	$5,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$2,000 \cdot 10^3$
67 $NH + N = N_2 + H$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0	0
68 $NH + NO = N_2O + H$	$2,940 \cdot 10^{14}$	-0,40	0
69 $NH + NO = N_2 + OH$	$2,160 \cdot 10^{13}$	-0,23	0
70 $NH + NO_2 = NO + HNO$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$4,000 \cdot 10^3$
71 $NH + NO_2 = N_2O + OH$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
72 $NH + NH = N_2 + H + H$	$5,100 \cdot 10^{13}$	0	0
73 $NH + NH_2 = N_2H_2 + H$	$3,160 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
74 $NH + NH = NNH + H$	$7,940 \cdot 10^{11}$	0,50	$9,940 \cdot 10^2$
75 $NH + NH = NH_2 + N$	$2,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,987 \cdot 10^3$
76 $NH_2 + O_2 = HNO + OH$	$6,200 \cdot 10^7$	1,20	$3,510 \cdot 10^4$
77 $NH_2 + O = HNO + H$	$6,630 \cdot 10^{14}$	-0,50	0
78 $NH_2 + O = NH + OH$	$6,750 \cdot 10^{12}$	0	0
79 $NH_2 + H = NH + H_2$	$6,920 \cdot 10^{13}$	0	$3,650 \cdot 10^3$
80 $NH_2 + OH = NH + H_2O$	$4,000 \cdot 10^6$	2,00	$1,000 \cdot 10^3$
81 $NH_2 + N = N_2 + H + H$	$7,200 \cdot 10^{13}$	0	0
82 $NH_2 + NO = NNH + OH$	$2,800 \cdot 10^{13}$	-0,55	0
83 $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	$8,820 \cdot 10^{15}$	-1,25	0
84 $NH_2 + NO = N_2O + H_2$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,464 \cdot 10^4$
85 $NH_2 + NO = HNO + NH$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$4,000 \cdot 10^4$
86 $NH_2 + NO_2 = N_2O + H_2O$	$3,280 \cdot 10^{18}$	-2,20	0
87 $NH_2 + NH_2 = NH_3 + NH$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
88 $NH_2(+M) = NH + H(+M)$	$3,160 \cdot 10^{23}$	-2,00	$9,140 \cdot 10^4$
89 $NH_2 + NO = N_2 + H + OH$	$6,300 \cdot 10^{19}$	-2,50	$1,900 \cdot 10^3$
90 $NH_2 + NH_2 = N_2H_2 + H_2$	$3,980 \cdot 10^{13}$	0	$1,192 \cdot 10^4$
91 $NH_2 + NO_2 = H_2NO + NO$	$1,050 \cdot 10^{13}$	0	0
92 $NH_3(+M) = NH_2 + H(+M)$	$9,000 \cdot 10^{16}$	-0,39	$1,103 \cdot 10^5$
Low-pressure limit : $2,00 \cdot 10^{16} / 0 / 9,31 \cdot 10^4$			
TROE : $0,4 / 4,6 \cdot 10^3 / 1,0 \cdot 10^2 / 1,0 \cdot 10^{14}$			
Enhanced by :			
$H_2$ 1,00 / $H_2O$ 6,40 / $O_2$ 0,45 / $N_2$ 0,40 /			
93 $NH_3 + O = NH_2 + OH$	$9,400 \cdot 10^6$	1,94	$6,460 \cdot 10^3$
94 $NH_3 + H = NH_2 + H_2$	$6,400 \cdot 10^5$	2,39	$1,017 \cdot 10^4$

Table continuée sur la prochaine page



## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$	
95	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,040 \cdot 10^6$	2,04	$5,660 \cdot 10^2$
96	$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,200 \cdot 10^4$
97	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$9,200 \cdot 10^5$	1,94	$-1,152 \cdot 10^3$
98	$\text{NH}_3 (+ \text{M}) = \text{NH} + \text{H}_2 (+ \text{M})$	$6,300 \cdot 10^{14}$	0	$9,339 \cdot 10^4$
99	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$2,160 \cdot 10^4$
100	$\text{NNH} (+ \text{M}) = \text{N}_2 + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
101	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
102	$\text{NNH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
103	$\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
104	$\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
105	$\text{NNH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
106	$\text{NNH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
107	$\text{HNO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	$1,810 \cdot 10^{13}$	0	0
108	$\text{N}_2\text{H}_2 (+ \text{M}) = \text{NNH} + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,968 \cdot 10^4$
109	$\text{N}_2\text{H}_2 (+ \text{M}) = \text{NH} + \text{NH} (+ \text{M})$	$3,160 \cdot 10^{16}$	0	$9,935 \cdot 10^4$
110	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
111	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
112	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
113	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
114	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,974 \cdot 10^3$
115	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
116	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$3,378 \cdot 10^4$
117	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
118	$\text{N}_2\text{H}_3 (+ \text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,173 \cdot 10^4$
119	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
120	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$1,580 \cdot 10^{12}$	0	0
121	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
122	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
123	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
124	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
125	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
126	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
127	$\text{N}_2\text{H}_4 (+ \text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH}_2 (+ \text{M})$	$4,000 \cdot 10^{15}$	0	$4,093 \cdot 10^4$
128	$\text{N}_2\text{H}_4 (+ \text{M}) = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{15}$	0	$6,358 \cdot 10^4$
129	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,290 \cdot 10^{13}$	0	$2,503 \cdot 10^3$
130	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_3$	$4,460 \cdot 10^9$	0	$3,099 \cdot 10^3$
131	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,310 \cdot 10^{13}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
132	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$2,510 \cdot 10^{12}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
133	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3,980 \cdot 10^{13}$	0	0
134	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
135	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$3,980 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,987 \cdot 10^3$
136	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3$	$2,500 \cdot 10^{10}$	0,50	$2,981 \cdot 10^4$
137	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^2$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
138 HNO + NO = N <sub>2</sub> O + OH	2,000 · 10 <sup>12</sup>	0	2,600 · 10 <sup>4</sup>
139 HNO + NO <sub>2</sub> = HONO + NO	6,020 · 10 <sup>11</sup>	0	1,987 · 10 <sup>3</sup>
140 HNO + HNO = H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O	8,510 · 10 <sup>8</sup>	0	3,080 · 10 <sup>3</sup>
141 HNO + O <sub>2</sub> = NO + HO <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,500 · 10 <sup>4</sup>
142 HNO + NH <sub>2</sub> = NO + NH <sub>3</sub>	2,000 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>3</sup>
143 O <sub>2</sub> + HNO = NO <sub>2</sub> + OH	1,500 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>4</sup>
144 H <sub>2</sub> NO + H = HNO + H <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	2,000 · 10 <sup>3</sup>
145 H <sub>2</sub> NO + H = NH <sub>2</sub> + OH	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
146 H <sub>2</sub> NO + O = HNO + OH	3,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	2,000 · 10 <sup>3</sup>
147 H <sub>2</sub> NO + OH = HNO + H <sub>2</sub> O	2,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	1,000 · 10 <sup>3</sup>
148 H <sub>2</sub> NO + NO <sub>2</sub> = HNO + HONO	6,000 · 10 <sup>11</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
149 H <sub>2</sub> NO + NH <sub>2</sub> = HNO + NH <sub>3</sub>	3,000 · 10 <sup>12</sup>	0	1,000 · 10 <sup>3</sup>
150 HONO + O = OH + NO <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>13</sup>	0	5,961 · 10 <sup>3</sup>
151 HONO + H = H <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>13</sup>	0	7,352 · 10 <sup>3</sup>
152 HONO + OH = H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	1,260 · 10 <sup>10</sup>	1,00	1,351 · 10 <sup>2</sup>
153 Cl + HO <sub>2</sub> = HCl + O <sub>2</sub>	1,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0
154 Cl + NH <sub>2</sub> = HCl + NH	5,010 · 10 <sup>10</sup>	0,50	0
155 Cl + O <sub>2</sub> ( + M) = ClOO( + M)	9,700 · 10 <sup>11</sup>	0	0
156 Cl + O <sub>2</sub> ( + M) = ClO <sub>2</sub> ( + M)	8,000 · 10 <sup>6</sup>	0	5,200 · 10 <sup>3</sup>
157 Cl + N <sub>2</sub> O = ClO + N <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>14</sup>	0	3,350 · 10 <sup>4</sup>
158 NH <sub>3</sub> + Cl = HCl + NH <sub>2</sub>	4,470 · 10 <sup>11</sup>	0,50	1,000 · 10 <sup>2</sup>
159 Cl + Cl( + M) = Cl <sub>2</sub> ( + M)	2,300 · 10 <sup>19</sup>	-1,50	0
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / Cl <sub>2</sub> 6,90 / N <sub>2</sub> 2,00 /			
160 ClOO + Cl = ClO + ClO	4,800 · 10 <sup>12</sup>	0	0
161 Cl <sub>2</sub> + NO = NOCl + Cl	2,700 · 10 <sup>12</sup>	0	1,990 · 10 <sup>4</sup>
162 Cl <sub>2</sub> + H = HCl + Cl	8,600 · 10 <sup>13</sup>	0	1,172 · 10 <sup>3</sup>
163 Cl + H <sub>2</sub> = HCl + H	9,500 · 10 <sup>7</sup>	1,72	3,060 · 10 <sup>3</sup>
164 H + Cl( + M) = HCl( + M)	2,000 · 10 <sup>23</sup>	-2,45	0
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / Cl <sub>2</sub> 2,00 / N <sub>2</sub> 2,00 /			
165 Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = HCl + HO <sub>2</sub>	6,600 · 10 <sup>12</sup>	0	1,950 · 10 <sup>3</sup>
166 Cl + HO <sub>2</sub> = ClO + OH	3,800 · 10 <sup>13</sup>	0	1,200 · 10 <sup>3</sup>
167 Cl <sub>2</sub> + O = Cl + ClO	4,500 · 10 <sup>12</sup>	0	3,279 · 10 <sup>3</sup>
168 Cl <sub>2</sub> + OH = HOCl + Cl	2,200 · 10 <sup>8</sup>	1,35	1,480 · 10 <sup>3</sup>
169 ClO + NO = Cl + NO <sub>2</sub>	6,780 · 10 <sup>12</sup>	0	3,110 · 10 <sup>2</sup>
170 ClO + HNO = HCl + NO <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
171 ClO + NH <sub>2</sub> = HNO + HCl	2,500 · 10 <sup>12</sup>	0	0
172 ClO + ClO = Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>11</sup>	0	0
173 ClO + O = Cl + O <sub>2</sub>	6,600 · 10 <sup>13</sup>	0	4,400 · 10 <sup>2</sup>
174 ClO + H <sub>2</sub> = ClOH + H	6,030 · 10 <sup>11</sup>	0	1,410 · 10 <sup>4</sup>
175 ClO + NH <sub>3</sub> = NH <sub>2</sub> + ClOH	6,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	6,400 · 10 <sup>3</sup>
176 ClO + H = Cl + OH	3,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
177 ClO + H = HCl + O	$8,400 \cdot 10^{12}$	0	0
178 ClO + OH = HCl + O <sub>2</sub>	$3,500 \cdot 10^5$	1,67	$-3,827 \cdot 10^3$
179 ClO + HO <sub>2</sub> = HOCl + O <sub>2</sub>	$7,800 \cdot 10^3$	2,40	$5,110 \cdot 10^3$
180 ClO + HO <sub>2</sub> = ClOO + OH	$4,600 \cdot 10^5$	1,80	$2,116 \cdot 10^3$
181 ClO <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub> = ClO + ClO <sub>3</sub>	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	$1,800 \cdot 10^4$
182 ClO <sub>2</sub> + NO = ClO + NO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
183 ClO <sub>2</sub> + NH = ClO + HNO	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
184 ClO <sub>2</sub> + Cl = 2 ClO	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
185 ClO <sub>3</sub> = ClO + O <sub>2</sub>	$1,700 \cdot 10^{13}$	0,50	0
186 ClOH + O = HCl + O <sub>2</sub>	$1,200 \cdot 10^{14}$	0	0
187 ClOH + OH = ClO + H <sub>2</sub> O	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	0
188 ClOH + HCl = H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub>	$4,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
189 ClOH + ClO = Cl <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
190 ClOH + ClO = ClOO + HCl	$4,000 \cdot 10^{10}$	0	0
191 ClOH + NH = NOCl + H <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
192 ClOH + HNO = NOCl + H <sub>2</sub> O	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
193 NOCl( + M) = NO + Cl( + M)	$2,000 \cdot 10^{17}$	0	$3,770 \cdot 10^4$
194 NOCl + ClO = NO <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
195 HCl + HO <sub>2</sub> = ClO + H <sub>2</sub> O	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
196 HCl + O = Cl + OH	$5,900 \cdot 10^5$	2,11	$4,024 \cdot 10^3$
197 HCl + OH = H <sub>2</sub> O + Cl	$5,000 \cdot 10^{11}$	0	$7,500 \cdot 10^2$
198 HClO <sub>4</sub> = OH + ClO <sub>3</sub>	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,910 \cdot 10^4$
199 HClO <sub>4</sub> + NO = ClO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$5,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
200 HClO <sub>4</sub> + HNO = H <sub>2</sub> O + NO + ClO <sub>3</sub>	$1,500 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
201 HClO <sub>4</sub> + HNO = H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub>	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
202 HClO <sub>4</sub> + NH = ClO <sub>2</sub> + HNO + OH	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
203 HClO <sub>4</sub> + NH = ClO <sub>3</sub> + N + H <sub>2</sub> O	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,100 \cdot 10^4$
204 HClO <sub>4</sub> + NH <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + HNO + ClO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
205 HClO <sub>4</sub> + NH <sub>2</sub> = ClOH + HNO + HO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
206 CO + O( + M) = CO <sub>2</sub> ( + M)	$6,072 \cdot 10^{14}$	0	$2,968 \cdot 10^3$
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			
O <sub>2</sub> 6,00 / CO <sub>2</sub> 3,50 /			
207 CO + OH = CO <sub>2</sub> + H	$4,748 \cdot 10^7$	1,25	$7,124 \cdot 10^1$
208 CO + H <sub>2</sub> ( + M) = CH <sub>2</sub> O( + M)	$4,468 \cdot 10^7$	1,44	$7,769 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $5,15 \cdot 10^{27}$ / -3,56 / $8,49 \cdot 10^4$			
TROE : 0,9 / $2,0 \cdot 10^2$ / $1,5 \cdot 10^3$ / $1,0 \cdot 10^4$			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			
CO <sub>2</sub> 2,00 /			
209 CO + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + O	$2,463 \cdot 10^{12}$	0	$4,727 \cdot 10^4$
210 CO + HO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + OH	$1,425 \cdot 10^{14}$	0	$2,317 \cdot 10^4$
211 HCO + H( + M) = CH <sub>2</sub> O( + M)	$1,062 \cdot 10^{12}$	0,48	$-2,641 \cdot 10^2$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
Low-pressure limit : $1,32 \cdot 10^{24} / -2,53 / 1,42 \cdot 10^3$ TROE : $0,8 / 2,7 \cdot 10^2 / 2,8 \cdot 10^3 / 6,6 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
212 HCO + H = CO + H <sub>2</sub>	$7,342 \cdot 10^{13}$	0	0
213 HCO + O = CO + OH	$2,950 \cdot 10^{13}$	0	0
214 HCO + O = CO <sub>2</sub> + H	$2,902 \cdot 10^{13}$	0	0
215 HCO + OH = CO + H <sub>2</sub> O	$5,231 \cdot 10^{13}$	0	0
216 HCO(+ M) = CO + H(+ M)	$1,864 \cdot 10^{17}$	-1,01	$1,760 \cdot 10^4$
Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 18,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
217 HCO + O <sub>2</sub> = CO + HO <sub>2</sub>	$7,517 \cdot 10^{12}$	0	$4,041 \cdot 10^2$
218 CH <sub>2</sub> + H(+ M) = CH <sub>3</sub> (+ M)	$2,399 \cdot 10^{16}$	-0,81	0
Low-pressure limit : $3,31 \cdot 10^{27} / -3,19 / 1,17 \cdot 10^3$ TROE : $0,7 / 7,8 \cdot 10^1 / 2,0 \cdot 10^3 / 5,6 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
219 CH <sub>2</sub> + O = HCO + H	$7,989 \cdot 10^{13}$	0	0
220 CH <sub>2</sub> + OH = CH <sub>2</sub> O + H	$2,017 \cdot 10^{13}$	0	0
221 CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> = H + CH <sub>3</sub>	$5,004 \cdot 10^5$	1,99	$7,150 \cdot 10^3$
222 CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HCO + OH	$1,081 \cdot 10^{13}$	0	$1,472 \cdot 10^3$
223 CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + H + H	$2,527 \cdot 10^{12}$	0	$1,496 \cdot 10^3$
224 CH <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + OH	$2,046 \cdot 10^{13}$	0	0
225 CH <sub>2</sub> + CO(+ M) = CH <sub>2</sub> CO(+ M)	$8,451 \cdot 10^{11}$	0,52	$4,646 \cdot 10^3$
Low-pressure limit : $2,79 \cdot 10^{33} / -5,21 / 7,11 \cdot 10^3$ TROE : $0,6 / 2,8 \cdot 10^2 / 1,2 \cdot 10^3 / 5,2 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
226 CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$3,244 \cdot 10^{13}$	0	0
227 CH <sub>2</sub> O + H = HCO + H <sub>2</sub>	$2,297 \cdot 10^{10}$	1,02	$3,364 \cdot 10^3$
228 CH <sub>2</sub> O + O = HCO + OH	$3,827 \cdot 10^{13}$	0	$3,376 \cdot 10^3$
229 CH <sub>2</sub> O + OH = HCO + H <sub>2</sub> O	$3,465 \cdot 10^9$	1,21	$-4,436 \cdot 10^2$
230 CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = HCO + HO <sub>2</sub>	$1,005 \cdot 10^{14}$	0	$4,032 \cdot 10^4$
231 CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> = HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1,042 \cdot 10^{12}$	0	$7,710 \cdot 10^3$
232 CH <sub>3</sub> + H(+ M) = CH <sub>4</sub> (+ M)	$1,275 \cdot 10^{16}$	-0,63	$3,722 \cdot 10^2$
Low-pressure limit : $2,51 \cdot 10^{33} / -4,67 / 2,42 \cdot 10^3$ TROE : $0,8 / 7,4 \cdot 10^1 / 2,9 \cdot 10^3 / 7,0 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
CO <sub>2</sub> 2,00 /			
233 CH <sub>3</sub> + O = CH <sub>2</sub> O + H	8,382 · 10 <sup>13</sup>	0	0
234 CH <sub>3</sub> + OH = CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	5,571 · 10 <sup>7</sup>	1,60	5,358 · 10 <sup>3</sup>
235 CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = OH + CH <sub>2</sub> O	3,578 · 10 <sup>10</sup>	0	8,522 · 10 <sup>3</sup>
236 CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	9,818 · 10 <sup>11</sup>	0	0
237 CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	2,497 · 10 <sup>4</sup>	2,46	5,128 · 10 <sup>3</sup>
238 CH <sub>3</sub> + HCO = CH <sub>4</sub> + CO	8,370 · 10 <sup>12</sup>	0	0
239 CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> O = CH <sub>4</sub> + HCO	3,335 · 10 <sup>3</sup>	2,78	5,797 · 10 <sup>3</sup>
240 CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	3,981 · 10 <sup>13</sup>	0	0
241 CH <sub>3</sub> + HCCO = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO	4,939 · 10 <sup>13</sup>	0	0
242 CH <sub>4</sub> + H = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	6,599 · 10 <sup>8</sup>	1,66	1,066 · 10 <sup>4</sup>
243 CH <sub>4</sub> + O = CH <sub>3</sub> + OH	1,038 · 10 <sup>9</sup>	1,49	8,571 · 10 <sup>3</sup>
244 CH <sub>4</sub> + OH = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	9,689 · 10 <sup>7</sup>	1,59	3,126 · 10 <sup>3</sup>
245 CH <sub>4</sub> + CH <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	2,536 · 10 <sup>6</sup>	2,01	7,901 · 10 <sup>3</sup>
246 HCCO + O = H + CO + CO	9,873 · 10 <sup>13</sup>	0	0
247 HCCO + O <sub>2</sub> = OH + CO + CO	1,653 · 10 <sup>12</sup>	0	8,701 · 10 <sup>2</sup>
248 HCCO + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CO	2,986 · 10 <sup>13</sup>	0	0
249 HCCO + HCCO = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CO + CO	1,027 · 10 <sup>13</sup>	0	0
250 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( + M) = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H( + M)	3,907 · 10 <sup>8</sup>	1,66	3,784 · 10 <sup>4</sup>
Low-pressure limit : 2,56 · 10 <sup>27</sup> / -3,44 / 3,66 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 2,0 / 5,4 · 10 <sup>3</sup> / 4,3 · 10 <sup>0</sup> / -8,0 · 10 <sup>-2</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
251 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = CH <sub>2</sub> + CO	4,061 · 10 <sup>6</sup>	1,95	1,955 · 10 <sup>3</sup>
252 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = HCCO + H	1,639 · 10 <sup>7</sup>	2,07	1,905 · 10 <sup>3</sup>
253 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH = CH <sub>2</sub> CO + H	2,107 · 10 <sup>-4</sup>	4,56	-9,919 · 10 <sup>2</sup>
254 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH = CH <sub>3</sub> + CO	4,869 · 10 <sup>-4</sup>	3,90	-2,074 · 10 <sup>3</sup>
255 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CO	1,036 · 10 <sup>7</sup>	2,07	6,162 · 10 <sup>3</sup>
256 CH <sub>2</sub> CO + H( + M) = CH <sub>2</sub> CHO( + M)	3,306 · 10 <sup>14</sup>	-0,06	8,519 · 10 <sup>3</sup>
Low-pressure limit : 3,79 · 10 <sup>41</sup> / -7,64 / 1,19 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 0,3 / 1,7 · 10 <sup>3</sup> / 3,2 · 10 <sup>3</sup> / 4,1 · 10 <sup>3</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
257 CH <sub>2</sub> CO + H = HCCO + H <sub>2</sub>	4,788 · 10 <sup>13</sup>	0	7,637 · 10 <sup>3</sup>
258 CH <sub>2</sub> CO + H = CH <sub>3</sub> + CO	1,520 · 10 <sup>9</sup>	1,45	2,732 · 10 <sup>3</sup>
259 CH <sub>2</sub> CO + O = HCCO + OH	1,043 · 10 <sup>13</sup>	0	7,799 · 10 <sup>3</sup>
260 CH <sub>2</sub> CO + O = CH <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1,721 · 10 <sup>12</sup>	0	1,383 · 10 <sup>3</sup>
261 CH <sub>2</sub> CO + OH = HCCO + H <sub>2</sub> O	7,500 · 10 <sup>12</sup>	0	2,053 · 10 <sup>3</sup>
262 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H( + M) = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( + M)	6,057 · 10 <sup>12</sup>	0,27	2,814 · 10 <sup>2</sup>
Low-pressure limit : 1,44 · 10 <sup>30</sup> / -3,96 / 3,43 · 10 <sup>3</sup>			
TROE : 0,8 / 2,1 · 10 <sup>2</sup> / 2,7 · 10 <sup>3</sup> / 6,1 · 10 <sup>3</sup>			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$	
Enhanced by :				
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /				
263	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$8,821 \cdot 10^{13}$	0	0
264	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O = CH <sub>2</sub> CO + H	$4,781 \cdot 10^{13}$	0	0
265	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O = CH <sub>3</sub> + CO	$4,964 \cdot 10^{13}$	0	0
266	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + OH = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$2,868 \cdot 10^{13}$	0	0
267	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$1,388 \cdot 10^6$	1,54	$-3,948 \cdot 10^2$
268	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CHO + O	$2,982 \cdot 10^{11}$	0,29	$1,138 \cdot 10^1$
269	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = HCO + CH <sub>2</sub> O	$4,488 \cdot 10^{16}$	-1,36	$9,957 \cdot 10^2$
270	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CHO + OH	$9,600 \cdot 10^{12}$	0	0
271	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	$1,231 \cdot 10^{10}$	0	$-6,060 \cdot 10^2$
272	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO	$9,116 \cdot 10^{13}$	0	0
273	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO	$1,795 \cdot 10^{13}$	0	0
274	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$3,906 \cdot 10^{11}$	0	0
275	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	$9,300 \cdot 10^{38}$	-8,76	$1,200 \cdot 10^4$
276	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	$1,600 \cdot 10^{46}$	-10,98	$1,860 \cdot 10^4$
277	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$1,500 \cdot 10^{42}$	-8,84	$1,248 \cdot 10^4$
278	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + H	$1,200 \cdot 10^{22}$	-2,44	$1,365 \cdot 10^4$
279	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + H	$2,400 \cdot 10^{20}$	-2,04	$1,536 \cdot 10^4$
280	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$9,525 \cdot 10^{11}$	0	0
281	CH <sub>2</sub> CHO = CH <sub>3</sub> + CO	$7,712 \cdot 10^{41}$	-8,88	$4,864 \cdot 10^4$
282	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>3</sub> CO + H	$5,142 \cdot 10^{12}$	0	0
283	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>3</sub> + HCO	$9,033 \cdot 10^{13}$	0	0
284	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	$1,970 \cdot 10^{13}$	0	$3,956 \cdot 10^3$
285	CH <sub>2</sub> CHO + O = CH <sub>2</sub> CO + OH	$2,063 \cdot 10^{13}$	0	$3,948 \cdot 10^3$
286	CH <sub>2</sub> CHO + OH = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	$9,990 \cdot 10^{12}$	0	$1,971 \cdot 10^3$
287	CH <sub>2</sub> CHO + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CO + HO <sub>2</sub>	$1,400 \cdot 10^{11}$	0	0
288	CH <sub>2</sub> CHO + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + CO + OH	$1,885 \cdot 10^{10}$	0	0
289	CH <sub>3</sub> + CO(+ M) = CH <sub>3</sub> CO(+ M)	$4,825 \cdot 10^7$	1,66	$6,147 \cdot 10^3$
Low-pressure limit : $7,76 \cdot 10^{30}$ / -5,30 / $8,54 \cdot 10^3$				
TROE : 0,3 / $6,0 \cdot 10^2$ / $2,1 \cdot 10^4$ / $1,8 \cdot 10^3$				
Enhanced by :				
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /				
290	CH <sub>3</sub> CO + H = CH <sub>3</sub> + HCO	$9,703 \cdot 10^{13}$	0	0
291	CH <sub>3</sub> CO + O = CH <sub>2</sub> CO + OH	$3,783 \cdot 10^{13}$	0	0
292	CH <sub>3</sub> CO + O = CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	$1,486 \cdot 10^{14}$	0	0
293	CH <sub>3</sub> CO + OH = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	$1,187 \cdot 10^{13}$	0	0
294	CH <sub>3</sub> CO + OH = CH <sub>3</sub> + CO + OH	$2,906 \cdot 10^{13}$	0	0
295	CH <sub>3</sub> CO + HO <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + OH	$2,939 \cdot 10^{13}$	0	0
296	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	$5,191 \cdot 10^7$	1,82	$1,305 \cdot 10^4$
297	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + OH	$1,528 \cdot 10^7$	1,98	$3,656 \cdot 10^3$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
298 $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$1,943 \cdot 10^7$	1,80	$2,192 \cdot 10^2$
299 $C_2H_4 + O = CH_2 + CH_2O$	$3,996 \cdot 10^5$	1,83	$2,177 \cdot 10^2$
300 $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$3,600 \cdot 10^6$	2,04	$2,557 \cdot 10^3$
301 $C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$	$2,315 \cdot 10^5$	2,04	$9,217 \cdot 10^3$
302 $C_2H_4 + O_2 = C_2H_3 + HO_2$	$4,317 \cdot 10^{13}$	0	$5,970 \cdot 10^4$
303 $C_2H_3CHO + H = C_2H_4 + HCO$	$1,078 \cdot 10^{11}$	0,47	$5,916 \cdot 10^3$
304 $C_2H_3CHO + O = C_2H_3 + OH + CO$	$3,073 \cdot 10^{13}$	0	$3,514 \cdot 10^3$
305 $C_2H_3CHO + O = CH_2O + CH_2CO$	$1,906 \cdot 10^7$	1,82	$2,211 \cdot 10^2$
306 $C_2H_3CHO + OH = C_2H_3 + H_2O + CO$	$3,330 \cdot 10^9$	1,19	$-4,439 \cdot 10^2$
307 $C_2H_3CHO + C_2H_3 = C_4H_6 + HCO$	$2,800 \cdot 10^{21}$	-2,44	$1,472 \cdot 10^4$
308 $n-C_4H_5 = i-C_4H_5$	$1,500 \cdot 10^{67}$	-16,89	$5,910 \cdot 10^4$
309 $n-C_4H_5 + H = i-C_4H_5 + H$	$3,100 \cdot 10^{26}$	-3,35	$1,742 \cdot 10^4$
310 $n-C_4H_5 + HCO = C_4H_6 + CO$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
311 $n-C_4H_5 + HO_2 = C_2H_3 + CH_2CO + OH$	$6,600 \cdot 10^{12}$	0	0
312 $n-C_4H_5 + H_2O_2 = C_4H_6 + HO_2$	$1,210 \cdot 10^{10}$	0	$-5,960 \cdot 10^2$
313 $n-C_4H_5 + HO_2 = C_4H_6 + O_2$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0	0
314 $n-C_4H_5 + O_2 = HCO + C_2H_3CHO$	$9,200 \cdot 10^{16}$	-1,39	$1,010 \cdot 10^3$
315 $i-C_4H_5 + HCO = C_4H_6 + CO$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
316 $i-C_4H_5 + HO_2 = C_4H_6 + O_2$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0	0
317 $i-C_4H_5 + HO_2 = C_2H_3 + CH_2CO + OH$	$6,600 \cdot 10^{12}$	0	0
318 $i-C_4H_5 + H_2O_2 = C_4H_6 + HO_2$	$1,210 \cdot 10^{10}$	0	$-5,960 \cdot 10^2$
319 $i-C_4H_5 + O_2 = CH_2CO + CH_2CHO$	$2,160 \cdot 10^{10}$	0	$2,500 \cdot 10^3$
320 $C_4H_5-2 = i-C_4H_5$	$1,500 \cdot 10^{67}$	-16,89	$5,910 \cdot 10^4$
321 $C_4H_5-2 + H = i-C_4H_5 + H$	$3,100 \cdot 10^{26}$	-3,35	$1,742 \cdot 10^4$
322 $C_4H_5-2 + HO_2 = OH + C_2H_2 + CH_3CO$	$8,000 \cdot 10^{11}$	0	0
323 $C_4H_5-2 + O_2 = CH_3CO + CH_2CO$	$2,160 \cdot 10^{10}$	0	$2,500 \cdot 10^3$
324 $C_4H_6 = i-C_4H_5 + H$	$5,700 \cdot 10^{36}$	-6,27	$1,124 \cdot 10^5$
325 $C_4H_6 = n-C_4H_5 + H$	$5,300 \cdot 10^{44}$	-8,62	$1,236 \cdot 10^5$
326 $C_4H_6 + H = n-C_4H_5 + H_2$	$1,330 \cdot 10^6$	2,53	$1,224 \cdot 10^4$
327 $C_4H_6 + H = i-C_4H_5 + H_2$	$6,650 \cdot 10^5$	2,53	$9,240 \cdot 10^3$
328 $C_4H_6 + H = C_2H_4 + C_2H_3$	$1,460 \cdot 10^{30}$	-4,34	$2,165 \cdot 10^4$
329 $C_4H_6 + O = n-C_4H_5 + OH$	$7,500 \cdot 10^6$	1,90	$3,740 \cdot 10^3$
330 $C_4H_6 + O = i-C_4H_5 + OH$	$7,500 \cdot 10^6$	1,90	$3,740 \cdot 10^3$
331 $C_4H_6 + OH = n-C_4H_5 + H_2O$	$6,200 \cdot 10^6$	2,00	$3,430 \cdot 10^3$
332 $C_4H_6 + OH = i-C_4H_5 + H_2O$	$3,100 \cdot 10^6$	2,00	$4,300 \cdot 10^2$
333 $C_4H_6 + CH_3 = n-C_4H_5 + CH_4$	$2,000 \cdot 10^{14}$	0	$2,280 \cdot 10^4$
334 $C_4H_6 + CH_3 = i-C_4H_5 + CH_4$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,980 \cdot 10^4$
335 $C_4H_6 + C_2H_3 = n-C_4H_5 + C_2H_4$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,280 \cdot 10^4$
336 $C_4H_6 + C_2H_3 = i-C_4H_5 + C_2H_4$	$2,500 \cdot 10^{13}$	0	$1,980 \cdot 10^4$
337 $C_4H_6-2 = C_4H_6$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,500 \cdot 10^4$
338 $C_4H_6-2 + H = C_4H_5-2 + H_2$	$3,400 \cdot 10^5$	2,50	$2,490 \cdot 10^3$
339 $C_4H_6-2 = H + C_4H_5-2$	$5,000 \cdot 10^{15}$	0	$8,730 \cdot 10^4$
340 $C_4H_6-2 + CH_3 = C_4H_5-2 + CH_4$	$1,400 \cdot 10^{14}$	0	$1,850 \cdot 10^4$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
341 $\text{CH}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{HCO} + \text{HCl}$	$4,900 \cdot 10^{13}$	0	$6,800 \cdot 10^1$
342 $\text{CH}_2\text{O} + \text{ClO} = \text{HCO} + \text{HOCl}$	$7,200 \cdot 10^{10}$	0,79	$5,961 \cdot 10^3$
343 $\text{HCO} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
344 $\text{HCO} + \text{Cl}_2 = \text{ClCHO} + \text{Cl}$	$3,800 \cdot 10^{12}$	0	$7,000 \cdot 10^1$
345 $\text{HCO} + \text{ClO} = \text{HOCl} + \text{CO}$	$3,200 \cdot 10^{13}$	0	0
346 $\text{CO} + \text{ClO} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	$2,400 \cdot 10^5$	2,02	$1,050 \cdot 10^4$
347 $\text{ClCHO} (+ \text{M}) = \text{HCl} + \text{CO} (+ \text{M})$	$5,000 \cdot 10^{15}$	0	$4,000 \cdot 10^4$
348 $\text{ClCHO} + \text{H} = \text{ClCO} + \text{H}_2$	$9,900 \cdot 10^5$	2,25	$3,861 \cdot 10^3$
349 $\text{ClCHO} + \text{H} = \text{HCO} + \text{HCl}$	$1,100 \cdot 10^6$	2,12	$6,902 \cdot 10^3$
350 $\text{ClCHO} + \text{OH} = \text{ClCO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,200 \cdot 10^{13}$	0	$2,822 \cdot 10^3$
351 $\text{ClCHO} + \text{O} = \text{ClCO} + \text{OH}$	$4,200 \cdot 10^{11}$	0,57	$2,760 \cdot 10^3$
352 $\text{ClCHO} + \text{Cl} = \text{ClCO} + \text{HCl}$	$7,200 \cdot 10^{12}$	0	$1,620 \cdot 10^3$
353 $\text{Cl} + \text{CO} (+ \text{M}) = \text{ClCO} (+ \text{M})$	$1,200 \cdot 10^{24}$	-3,80	0
354 $\text{ClCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
355 $\text{ClCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{ClO}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
356 $\text{ClCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
357 $\text{ClCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{HOCl}$	$3,300 \cdot 10^{12}$	0	0
358 $\text{ClCO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{ClO}$	$7,900 \cdot 10^{10}$	0	$3,300 \cdot 10^3$
359 $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$	$2,500 \cdot 10^{13}$	0	$3,830 \cdot 10^3$
360 $\text{CH}_4 + \text{ClO} = \text{CH}_3 + \text{ClOH}$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$5,700 \cdot 10^3$
361 $\text{CH}_4 + \text{ClO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
362 $\text{CH}_3 + \text{ClO} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
363 $\text{CH}_3 + \text{ClO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
364 $\text{HClO}_4 + \text{HCO} = \text{ClO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
365 $\text{HClO}_4 + \text{HCO} = \text{ClO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
366 $\text{CO} + \text{ClO}_2 = \text{CO}_2 + \text{ClO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
367 $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{ClO} = \text{n-C}_4\text{H}_5 + \text{ClOH}$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0,50	$6,400 \cdot 10^3$
368 $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{ClO} = \text{i-C}_4\text{H}_5 + \text{ClOH}$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0,50	$6,400 \cdot 10^3$
369 $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{n-C}_4\text{H}_5 + \text{HCl}$	$6,750 \cdot 10^{12}$	0,50	$1,000 \cdot 10^2$
370 $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{Cl} = \text{i-C}_4\text{H}_5 + \text{HCl}$	$2,250 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,000 \cdot 10^2$
371 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
372 $\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0	0
373 $\text{N} + \text{CO}_2 = \text{NO} + \text{CO}$	$1,900 \cdot 10^{11}$	0	$3,400 \cdot 10^3$
374 $\text{NO} + \text{HCO} = \text{HNO} + \text{CO}$	$1,400 \cdot 10^{13}$	0	0
375 $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HONO} + \text{HCO}$	$7,830 \cdot 10^2$	2,77	$1,373 \cdot 10^4$
376 $\text{NO}_2 + \text{HCO} = \text{CO} + \text{HONO}$	$1,240 \cdot 10^{23}$	-3,29	$2,354 \cdot 10^3$
377 $\text{NO}_2 + \text{HCO} = \text{H} + \text{CO}_2 + \text{NO}$	$8,390 \cdot 10^{15}$	-0,75	$1,927 \cdot 10^3$
378 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NO}$	$9,030 \cdot 10^{13}$	0	$3,378 \cdot 10^4$
379 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$3,190 \cdot 10^{11}$	0	$2,033 \cdot 10^4$
380 $\text{HNO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	$6,020 \cdot 10^{11}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
381 $\text{HCN} + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	$7,830 \cdot 10^{-4}$	4,00	$4,000 \cdot 10^3$
382 $\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{H} + \text{HNCO}$	$3,100 \cdot 10^{17}$	-1,38	$1,270 \cdot 10^3$
383 $\text{CH}_2 + \text{NO} = \text{OH} + \text{HCN}$	$2,900 \cdot 10^{14}$	-0,69	$7,600 \cdot 10^2$

Table continuée sur la prochaine page



## Mécanisme cinétique PA/PBHT (cont.)

	Réaction	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E<sub>a</sub></i>
384	CH <sub>2</sub> + NO = H + HCNO	3,800 · 10 <sup>13</sup>	-0,36	5,800 · 10 <sup>2</sup>
385	CH <sub>3</sub> + NO = HCN + H <sub>2</sub> O	9,600 · 10 <sup>13</sup>	0	2,880 · 10 <sup>4</sup>
386	CH <sub>3</sub> + NO = H <sub>2</sub> CN + OH	1,000 · 10 <sup>12</sup>	0	2,175 · 10 <sup>4</sup>

<sup>a</sup> Unités : cm, mole, s, et cal.

## C Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX

Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX<sup>a</sup>

	Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
1	H <sub>2</sub> ( + M) = H + H( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,570 · 10 <sup>19</sup>	-1,40	1,040 · 10 <sup>5</sup>
2	O + H <sub>2</sub> O = OH + OH	2,950 · 10 <sup>6</sup>	2,02	1,340 · 10 <sup>4</sup>
3	O + H <sub>2</sub> = H + OH	5,080 · 10 <sup>4</sup>	2,67	6,290 · 10 <sup>3</sup>
4	O + O( + M) = O <sub>2</sub> ( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	6,170 · 10 <sup>15</sup>	-0,50	0
5	H + O <sub>2</sub> = O + OH	3,520 · 10 <sup>16</sup>	-0,70	1,707 · 10 <sup>4</sup>
6	H + O <sub>2</sub> ( + M) = HO <sub>2</sub> ( + M) Low-pressure limit : 3,50 · 10 <sup>19</sup> / -1,30 / 0 TROE : 0,7 / 1,0 · 10 <sup>-30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> / 1,0 · 10 <sup>30</sup> Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 0,00 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 12,00 / O <sub>2</sub> 0,00 /	5,590 · 10 <sup>13</sup>	0,20	0
7	H + O( + M) = OH( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	4,720 · 10 <sup>18</sup>	-1,00	0
8	OH + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + H	2,160 · 10 <sup>8</sup>	1,51	3,430 · 10 <sup>3</sup>
9	OH + H( + M) = H <sub>2</sub> O( + M) Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,50 / H <sub>2</sub> O 12,00 /	2,210 · 10 <sup>22</sup>	-2,00	0
10	HO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + OH	1,750 · 10 <sup>13</sup>	0	-3,970 · 10 <sup>2</sup>
11	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6,620 · 10 <sup>13</sup>	0	2,130 · 10 <sup>3</sup>
12	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	1,690 · 10 <sup>14</sup>	0	8,740 · 10 <sup>2</sup>
13	HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1,900 · 10 <sup>16</sup>	-1,00	0
14	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4,200 · 10 <sup>14</sup>	0	1,198 · 10 <sup>4</sup>
15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( + M) = OH + OH( + M) Low-pressure limit : 1,20 · 10 <sup>17</sup> / 0 / 4,55 · 10 <sup>4</sup> TROE : 0,5 / 1,0 · 10 <sup>-90</sup> / 1,0 · 10 <sup>90</sup>	3,000 · 10 <sup>14</sup>	0	4,846 · 10 <sup>4</sup>
16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O = OH + HO <sub>2</sub>	9,640 · 10 <sup>6</sup>	2,00	3,970 · 10 <sup>3</sup>
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> O + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	3,590 · 10 <sup>3</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	4,820 · 10 <sup>13</sup>	0	7,950 · 10 <sup>3</sup>
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	5,802 · 10 <sup>14</sup>	0	9,557 · 10 <sup>3</sup>
20	H + 2 O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>20</sup>	-1,72	0
21	H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	9,380 · 10 <sup>18</sup>	-0,76	0
22	2H + H <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub>	9,000 · 10 <sup>16</sup>	-0,60	0
23	2H + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6,000 · 10 <sup>19</sup>	-1,25	0
24	H + HO <sub>2</sub> = O + H <sub>2</sub> O	3,970 · 10 <sup>12</sup>	0	6,710 · 10 <sup>2</sup>
25	N + H <sub>2</sub> = H + NH	1,600 · 10 <sup>14</sup>	0	2,514 · 10 <sup>4</sup>
26	N + O <sub>2</sub> = NO + O	6,400 · 10 <sup>9</sup>	1,00	6,280 · 10 <sup>3</sup>

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
27 N + OH = NO + H	3,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0
28 N + HO <sub>2</sub> = NH + O <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
29 N + HO <sub>2</sub> = NO + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
30 N + NO = N <sub>2</sub> + O	3,270 · 10 <sup>12</sup>	0,30	0
31 N + NO <sub>2</sub> = NO + NO	4,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
32 N + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + O	5,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
33 N + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
34 N + HNO = NH + NO	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
35 N + HNO = N <sub>2</sub> O + H	5,000 · 10 <sup>10</sup>	0,50	3,000 · 10 <sup>3</sup>
36 N + N <sub>2</sub> O = N <sub>2</sub> + NO	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	1,987 · 10 <sup>4</sup>
37 NO(+ M) = N + O(+ M)	9,640 · 10 <sup>14</sup>	0	1,484 · 10 <sup>5</sup>
Enhanced by :			
N <sub>2</sub> 1,50 / H <sub>2</sub> O 10,00 / CO <sub>2</sub> 2,50 /			
38 NO + H <sub>2</sub> = HNO + H	1,390 · 10 <sup>13</sup>	0	5,653 · 10 <sup>4</sup>
39 NO + O(+ M) = NO <sub>2</sub> (+ M)	1,300 · 10 <sup>15</sup>	-0,75	0
Low-pressure limit : 4,72 · 10 <sup>24</sup> / -2,87 / 1,55 · 10 <sup>3</sup>			
TROE : 1,0 / 1,0 · 10 <sup>-90</sup> / 8,3 · 10 <sup>3</sup>			
40 NO + H(+ M) = HNO(+ M)	1,520 · 10 <sup>15</sup>	-0,41	0
Low-pressure limit : 8,96 · 10 <sup>19</sup> / -1,32 / 7,35 · 10 <sup>2</sup>			
41 NO + OH(+ M) = HONO(+ M)	1,990 · 10 <sup>12</sup>	-0,05	-7,210 · 10 <sup>2</sup>
Low-pressure limit : 5,08 · 10 <sup>23</sup> / -2,51 / -6,76 · 10 <sup>1</sup>			
TROE : 0,6 / 1,0 · 10 <sup>-90</sup> / 1,0 · 10 <sup>90</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> O 5,00 /			
42 NO + OH = HONO	2,640 · 10 <sup>12</sup>	-0,09	-6,470 · 10 <sup>2</sup>
43 NO <sub>2</sub> + O(+ M) = NO <sub>3</sub> (+ M)	1,330 · 10 <sup>13</sup>	0	0
Low-pressure limit : 1,49 · 10 <sup>28</sup> / -4,08 / 2,47 · 10 <sup>3</sup>			
44 NO <sub>2</sub> + H = NO + OH	1,320 · 10 <sup>14</sup>	0	3,616 · 10 <sup>2</sup>
45 NO <sub>2</sub> + OH(+ M) = HNO <sub>3</sub> (+ M)	2,410 · 10 <sup>13</sup>	0	0
Low-pressure limit : 6,42 · 10 <sup>32</sup> / -5,49 / 2,35 · 10 <sup>3</sup>			
46 HO <sub>2</sub> + NO = NO <sub>2</sub> + OH	2,110 · 10 <sup>12</sup>	0	-4,790 · 10 <sup>2</sup>
47 NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = NO <sub>3</sub> + NO	9,640 · 10 <sup>9</sup>	0,73	2,092 · 10 <sup>4</sup>
48 NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = NO + NO + O <sub>2</sub>	1,630 · 10 <sup>12</sup>	0	2,612 · 10 <sup>4</sup>
49 NO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + NO	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	6,000 · 10 <sup>2</sup>
50 NO <sub>3</sub> + H = NO <sub>2</sub> + OH	6,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
51 NO <sub>3</sub> + O = NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
52 NO <sub>3</sub> + OH = NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
53 NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + OH	1,500 · 10 <sup>12</sup>	0	0
54 NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> = NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4,900 · 10 <sup>10</sup>	0	2,940 · 10 <sup>3</sup>
55 N <sub>2</sub> O(+ M) = N <sub>2</sub> + O(+ M)	7,910 · 10 <sup>10</sup>	0	5,604 · 10 <sup>4</sup>
Low-pressure limit : 8,79 · 10 <sup>14</sup> / 0 / 5,75 · 10 <sup>4</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> O 7,50 / NO 2,00 /			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
56 N <sub>2</sub> O + O = O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	2,800 · 10 <sup>4</sup>
57 N <sub>2</sub> O + O = NO + NO	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	2,800 · 10 <sup>4</sup>
58 N <sub>2</sub> O + H = N <sub>2</sub> + OH	2,230 · 10 <sup>14</sup>	0	1,675 · 10 <sup>4</sup>
59 N <sub>2</sub> O + OH = HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2,000 · 10 <sup>12</sup>	0	4,000 · 10 <sup>4</sup>
60 NH( + M) = N + H( + M)	2,650 · 10 <sup>14</sup>	0	7,551 · 10 <sup>4</sup>
61 NH + O <sub>2</sub> = HNO + O	4,600 · 10 <sup>5</sup>	2,00	6,500 · 10 <sup>3</sup>
62 NH + O <sub>2</sub> = NO + OH	7,600 · 10 <sup>10</sup>	0	1,530 · 10 <sup>3</sup>
63 NH + O = NO + H	5,500 · 10 <sup>13</sup>	0	0
64 NH + O = N + OH	3,720 · 10 <sup>13</sup>	0	0
65 NH + OH = HNO + H	2,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
66 NH + OH = N + H <sub>2</sub> O	5,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	2,000 · 10 <sup>3</sup>
67 NH + N = N <sub>2</sub> + H	3,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
68 NH + NO = N <sub>2</sub> O + H	2,940 · 10 <sup>14</sup>	-0,40	0
69 NH + NO = N <sub>2</sub> + OH	2,160 · 10 <sup>13</sup>	-0,23	0
70 NH + NO <sub>2</sub> = NO + HNO	1,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	4,000 · 10 <sup>3</sup>
71 NH + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + OH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
72 NH + NH = N <sub>2</sub> + H + H	5,100 · 10 <sup>13</sup>	0	0
73 NH + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H	3,160 · 10 <sup>13</sup>	0	9,940 · 10 <sup>2</sup>
74 NH + NH = NNH + H	7,940 · 10 <sup>11</sup>	0,50	9,940 · 10 <sup>2</sup>
75 NH + NH = NH <sub>2</sub> + N	2,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	1,987 · 10 <sup>3</sup>
76 NH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HNO + OH	6,200 · 10 <sup>7</sup>	1,20	3,510 · 10 <sup>4</sup>
77 NH <sub>2</sub> + O = HNO + H	6,630 · 10 <sup>14</sup>	-0,50	0
78 NH <sub>2</sub> + O = NH + OH	6,750 · 10 <sup>12</sup>	0	0
79 NH <sub>2</sub> + H = NH + H <sub>2</sub>	6,920 · 10 <sup>13</sup>	0	3,650 · 10 <sup>3</sup>
80 NH <sub>2</sub> + OH = NH + H <sub>2</sub> O	4,000 · 10 <sup>6</sup>	2,00	1,000 · 10 <sup>3</sup>
81 NH <sub>2</sub> + N = N <sub>2</sub> + H + H	7,200 · 10 <sup>13</sup>	0	0
82 NH <sub>2</sub> + NO = NNH + OH	2,800 · 10 <sup>13</sup>	-0,55	0
83 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	8,820 · 10 <sup>15</sup>	-1,25	0
84 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,464 · 10 <sup>4</sup>
85 NH <sub>2</sub> + NO = HNO + NH	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	4,000 · 10 <sup>4</sup>
86 NH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	3,280 · 10 <sup>18</sup>	-2,20	0
87 NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = NH <sub>3</sub> + NH	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>4</sup>
88 NH <sub>2</sub> ( + M) = NH + H( + M)	3,160 · 10 <sup>23</sup>	-2,00	9,140 · 10 <sup>4</sup>
89 NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H + OH	6,300 · 10 <sup>19</sup>	-2,50	1,900 · 10 <sup>3</sup>
90 NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	3,980 · 10 <sup>13</sup>	0	1,192 · 10 <sup>4</sup>
91 NH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> NO + NO	1,050 · 10 <sup>13</sup>	0	0
92 NH <sub>3</sub> ( + M) = NH <sub>2</sub> + H( + M)	9,000 · 10 <sup>16</sup>	-0,39	1,103 · 10 <sup>5</sup>
Low-pressure limit : 2,00 · 10 <sup>16</sup> / 0 / 9,31 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 0,4 / 4,6 · 10 <sup>3</sup> / 1,0 · 10 <sup>2</sup> / 1,0 · 10 <sup>14</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 1,00 / H <sub>2</sub> O 6,40 / O <sub>2</sub> 0,45 / N <sub>2</sub> 0,40 /			
93 NH <sub>3</sub> + O = NH <sub>2</sub> + OH	9,400 · 10 <sup>6</sup>	1,94	6,460 · 10 <sup>3</sup>
94 NH <sub>3</sub> + H = NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	6,400 · 10 <sup>5</sup>	2,39	1,017 · 10 <sup>4</sup>

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$	
95	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,040 \cdot 10^6$	2,04	$5,660 \cdot 10^2$
96	$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,200 \cdot 10^4$
97	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$9,200 \cdot 10^5$	1,94	$-1,152 \cdot 10^3$
98	$\text{NH}_3 (+ \text{M}) = \text{NH} + \text{H}_2 (+ \text{M})$	$6,300 \cdot 10^{14}$	0	$9,339 \cdot 10^4$
99	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$2,160 \cdot 10^4$
100	$\text{NNH} (+ \text{M}) = \text{N}_2 + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
101	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
102	$\text{NNH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
103	$\text{NNH} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
104	$\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
105	$\text{NNH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
106	$\text{NNH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	0
107	$\text{HNO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	$1,810 \cdot 10^{13}$	0	0
108	$\text{N}_2\text{H}_2 (+ \text{M}) = \text{NNH} + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,968 \cdot 10^4$
109	$\text{N}_2\text{H}_2 (+ \text{M}) = \text{NH} + \text{NH} (+ \text{M})$	$3,160 \cdot 10^{16}$	0	$9,935 \cdot 10^4$
110	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
111	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
112	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
113	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,940 \cdot 10^2$
114	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,974 \cdot 10^3$
115	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
116	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	$3,378 \cdot 10^4$
117	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
118	$\text{N}_2\text{H}_3 (+ \text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,173 \cdot 10^4$
119	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
120	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$1,580 \cdot 10^{12}$	0	0
121	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH} + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
122	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
123	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,160 \cdot 10^{11}$	0,50	0
124	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
125	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0,50	0
126	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NNH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^3$
127	$\text{N}_2\text{H}_4 (+ \text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH}_2 (+ \text{M})$	$4,000 \cdot 10^{15}$	0	$4,093 \cdot 10^4$
128	$\text{N}_2\text{H}_4 (+ \text{M}) = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{15}$	0	$6,358 \cdot 10^4$
129	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,290 \cdot 10^{13}$	0	$2,503 \cdot 10^3$
130	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_3$	$4,460 \cdot 10^9$	0	$3,099 \cdot 10^3$
131	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,310 \cdot 10^{13}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
132	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$2,510 \cdot 10^{12}$	0	$1,192 \cdot 10^3$
133	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3,980 \cdot 10^{13}$	0	0
134	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,987 \cdot 10^3$
135	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$3,980 \cdot 10^{11}$	0,50	$1,987 \cdot 10^3$
136	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3$	$2,500 \cdot 10^{10}$	0,50	$2,981 \cdot 10^4$
137	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,935 \cdot 10^2$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
138 HNO + NO = N <sub>2</sub> O + OH	2,000 · 10 <sup>12</sup>	0	2,600 · 10 <sup>4</sup>
139 HNO + NO <sub>2</sub> = HONO + NO	6,020 · 10 <sup>11</sup>	0	1,987 · 10 <sup>3</sup>
140 HNO + HNO = H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O	8,510 · 10 <sup>8</sup>	0	3,080 · 10 <sup>3</sup>
141 HNO + O <sub>2</sub> = NO + HO <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,500 · 10 <sup>4</sup>
142 HNO + NH <sub>2</sub> = NO + NH <sub>3</sub>	2,000 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>3</sup>
143 O <sub>2</sub> + HNO = NO <sub>2</sub> + OH	1,500 · 10 <sup>13</sup>	0	1,000 · 10 <sup>4</sup>
144 H <sub>2</sub> NO + H = HNO + H <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	2,000 · 10 <sup>3</sup>
145 H <sub>2</sub> NO + H = NH <sub>2</sub> + OH	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
146 H <sub>2</sub> NO + O = HNO + OH	3,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	2,000 · 10 <sup>3</sup>
147 H <sub>2</sub> NO + OH = HNO + H <sub>2</sub> O	2,000 · 10 <sup>7</sup>	2,00	1,000 · 10 <sup>3</sup>
148 H <sub>2</sub> NO + NO <sub>2</sub> = HNO + HONO	6,000 · 10 <sup>11</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
149 H <sub>2</sub> NO + NH <sub>2</sub> = HNO + NH <sub>3</sub>	3,000 · 10 <sup>12</sup>	0	1,000 · 10 <sup>3</sup>
150 HONO + O = OH + NO <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>13</sup>	0	5,961 · 10 <sup>3</sup>
151 HONO + H = H <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>13</sup>	0	7,352 · 10 <sup>3</sup>
152 HONO + OH = H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	1,260 · 10 <sup>10</sup>	1,00	1,351 · 10 <sup>2</sup>
153 Cl + HO <sub>2</sub> = HCl + O <sub>2</sub>	1,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0
154 Cl + NH <sub>2</sub> = HCl + NH	5,010 · 10 <sup>10</sup>	0,50	0
155 Cl + O <sub>2</sub> ( + M) = ClOO( + M)	9,700 · 10 <sup>11</sup>	0	0
156 Cl + O <sub>2</sub> ( + M) = ClO <sub>2</sub> ( + M)	8,000 · 10 <sup>6</sup>	0	5,200 · 10 <sup>3</sup>
157 Cl + N <sub>2</sub> O = ClO + N <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>14</sup>	0	3,350 · 10 <sup>4</sup>
158 NH <sub>3</sub> + Cl = HCl + NH <sub>2</sub>	4,470 · 10 <sup>11</sup>	0,50	1,000 · 10 <sup>2</sup>
159 Cl + Cl( + M) = Cl <sub>2</sub> ( + M)	2,300 · 10 <sup>19</sup>	-1,50	0
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / Cl <sub>2</sub> 6,90 / N <sub>2</sub> 2,00 /			
160 ClOO + Cl = ClO + ClO	4,800 · 10 <sup>12</sup>	0	0
161 Cl <sub>2</sub> + NO = NOCl + Cl	2,700 · 10 <sup>12</sup>	0	1,990 · 10 <sup>4</sup>
162 Cl <sub>2</sub> + H = HCl + Cl	8,600 · 10 <sup>13</sup>	0	1,172 · 10 <sup>3</sup>
163 Cl + H <sub>2</sub> = HCl + H	9,500 · 10 <sup>7</sup>	1,72	3,060 · 10 <sup>3</sup>
164 H + Cl( + M) = HCl( + M)	2,000 · 10 <sup>23</sup>	-2,45	0
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / Cl <sub>2</sub> 2,00 / N <sub>2</sub> 2,00 /			
165 Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = HCl + HO <sub>2</sub>	6,600 · 10 <sup>12</sup>	0	1,950 · 10 <sup>3</sup>
166 Cl + HO <sub>2</sub> = ClO + OH	3,800 · 10 <sup>13</sup>	0	1,200 · 10 <sup>3</sup>
167 Cl <sub>2</sub> + O = Cl + ClO	4,500 · 10 <sup>12</sup>	0	3,279 · 10 <sup>3</sup>
168 Cl <sub>2</sub> + OH = HOCl + Cl	2,200 · 10 <sup>8</sup>	1,35	1,480 · 10 <sup>3</sup>
169 ClO + NO = Cl + NO <sub>2</sub>	6,780 · 10 <sup>12</sup>	0	3,110 · 10 <sup>2</sup>
170 ClO + HNO = HCl + NO <sub>2</sub>	3,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
171 ClO + NH <sub>2</sub> = HNO + HCl	2,500 · 10 <sup>12</sup>	0	0
172 ClO + ClO = Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,000 · 10 <sup>11</sup>	0	0
173 ClO + O = Cl + O <sub>2</sub>	6,600 · 10 <sup>13</sup>	0	4,400 · 10 <sup>2</sup>
174 ClO + H <sub>2</sub> = ClOH + H	6,030 · 10 <sup>11</sup>	0	1,410 · 10 <sup>4</sup>
175 ClO + NH <sub>3</sub> = NH <sub>2</sub> + ClOH	6,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	6,400 · 10 <sup>3</sup>
176 ClO + H = Cl + OH	3,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
177 ClO + H = HCl + O	$8,400 \cdot 10^{12}$	0	0
178 ClO + OH = HCl + O <sub>2</sub>	$3,500 \cdot 10^5$	1,67	$-3,827 \cdot 10^3$
179 ClO + HO <sub>2</sub> = HOCl + O <sub>2</sub>	$7,800 \cdot 10^3$	2,40	$5,110 \cdot 10^3$
180 ClO + HO <sub>2</sub> = ClOO + OH	$4,600 \cdot 10^5$	1,80	$2,116 \cdot 10^3$
181 ClO <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub> = ClO + ClO <sub>3</sub>	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	$1,800 \cdot 10^4$
182 ClO <sub>2</sub> + NO = ClO + NO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
183 ClO <sub>2</sub> + NH = ClO + HNO	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
184 ClO <sub>2</sub> + Cl = 2 ClO	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
185 ClO <sub>3</sub> = ClO + O <sub>2</sub>	$1,700 \cdot 10^{13}$	0,50	0
186 ClOH + O = HCl + O <sub>2</sub>	$1,200 \cdot 10^{14}$	0	0
187 ClOH + OH = ClO + H <sub>2</sub> O	$1,820 \cdot 10^{13}$	0	0
188 ClOH + HCl = H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub>	$4,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
189 ClOH + ClO = Cl <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
190 ClOH + ClO = ClOO + HCl	$4,000 \cdot 10^{10}$	0	0
191 ClOH + NH = NOCl + H <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
192 ClOH + HNO = NOCl + H <sub>2</sub> O	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
193 NOCl( + M) = NO + Cl( + M)	$2,000 \cdot 10^{17}$	0	$3,770 \cdot 10^4$
194 NOCl + ClO = NO <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>	$1,500 \cdot 10^{12}$	0	0
195 HCl + HO <sub>2</sub> = ClO + H <sub>2</sub> O	$3,000 \cdot 10^{12}$	0	0
196 HCl + O = Cl + OH	$5,900 \cdot 10^5$	2,11	$4,024 \cdot 10^3$
197 HCl + OH = H <sub>2</sub> O + Cl	$5,000 \cdot 10^{11}$	0	$7,500 \cdot 10^2$
198 HClO <sub>4</sub> = OH + ClO <sub>3</sub>	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,910 \cdot 10^4$
199 HClO <sub>4</sub> + NO = ClO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$5,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,000 \cdot 10^4$
200 HClO <sub>4</sub> + HNO = H <sub>2</sub> O + NO + ClO <sub>3</sub>	$1,500 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
201 HClO <sub>4</sub> + HNO = H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub>	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,000 \cdot 10^3$
202 HClO <sub>4</sub> + NH = ClO <sub>2</sub> + HNO + OH	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	0
203 HClO <sub>4</sub> + NH = ClO <sub>3</sub> + N + H <sub>2</sub> O	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,100 \cdot 10^4$
204 HClO <sub>4</sub> + NH <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + HNO + ClO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
205 HClO <sub>4</sub> + NH <sub>2</sub> = ClOH + HNO + HO <sub>2</sub>	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	0
206 CO + O( + M) = CO <sub>2</sub> ( + M)	$6,072 \cdot 10^{14}$	0	$2,968 \cdot 10^3$
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			
O <sub>2</sub> 6,00 / CO <sub>2</sub> 3,50 /			
207 CO + OH = CO <sub>2</sub> + H	$4,748 \cdot 10^7$	1,25	$7,124 \cdot 10^1$
208 CO + H <sub>2</sub> ( + M) = CH <sub>2</sub> O( + M)	$4,468 \cdot 10^7$	1,44	$7,769 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $5,15 \cdot 10^{27}$ / -3,56 / $8,49 \cdot 10^4$			
TROE : 0,9 / $2,0 \cdot 10^2$ / $1,5 \cdot 10^3$ / $1,0 \cdot 10^4$			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			
CO <sub>2</sub> 2,00 /			
209 CO + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + O	$2,463 \cdot 10^{12}$	0	$4,727 \cdot 10^4$
210 CO + HO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + OH	$1,425 \cdot 10^{14}$	0	$2,317 \cdot 10^4$
211 HCO + H( + M) = CH <sub>2</sub> O( + M)	$1,062 \cdot 10^{12}$	0,48	$-2,641 \cdot 10^2$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
Low-pressure limit : $1,32 \cdot 10^{24} / -2,53 / 1,42 \cdot 10^3$ TROE : $0,8 / 2,7 \cdot 10^2 / 2,8 \cdot 10^3 / 6,6 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
212 HCO + H = CO + H <sub>2</sub>	$7,342 \cdot 10^{13}$	0	0
213 HCO + O = CO + OH	$2,950 \cdot 10^{13}$	0	0
214 HCO + O = CO <sub>2</sub> + H	$2,902 \cdot 10^{13}$	0	0
215 HCO + OH = CO + H <sub>2</sub> O	$5,231 \cdot 10^{13}$	0	0
216 HCO(+ M) = CO + H(+ M)	$1,864 \cdot 10^{17}$	-1,01	$1,760 \cdot 10^4$
Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 18,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
217 HCO + O <sub>2</sub> = CO + HO <sub>2</sub>	$7,517 \cdot 10^{12}$	0	$4,041 \cdot 10^2$
218 CH <sub>2</sub> + H(+ M) = CH <sub>3</sub> (+ M)	$2,399 \cdot 10^{16}$	-0,81	0
Low-pressure limit : $3,31 \cdot 10^{27} / -3,19 / 1,17 \cdot 10^3$ TROE : $0,7 / 7,8 \cdot 10^1 / 2,0 \cdot 10^3 / 5,6 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
219 CH <sub>2</sub> + O = HCO + H	$7,989 \cdot 10^{13}$	0	0
220 CH <sub>2</sub> + OH = CH <sub>2</sub> O + H	$2,017 \cdot 10^{13}$	0	0
221 CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> = H + CH <sub>3</sub>	$5,004 \cdot 10^5$	1,99	$7,150 \cdot 10^3$
222 CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HCO + OH	$1,081 \cdot 10^{13}$	0	$1,472 \cdot 10^3$
223 CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + H + H	$2,527 \cdot 10^{12}$	0	$1,496 \cdot 10^3$
224 CH <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + OH	$2,046 \cdot 10^{13}$	0	0
225 CH <sub>2</sub> + CO(+ M) = CH <sub>2</sub> CO(+ M)	$8,451 \cdot 10^{11}$	0,52	$4,646 \cdot 10^3$
Low-pressure limit : $2,79 \cdot 10^{33} / -5,21 / 7,11 \cdot 10^3$ TROE : $0,6 / 2,8 \cdot 10^2 / 1,2 \cdot 10^3 / 5,2 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
226 CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$3,244 \cdot 10^{13}$	0	0
227 CH <sub>2</sub> O + H = HCO + H <sub>2</sub>	$2,297 \cdot 10^{10}$	1,02	$3,364 \cdot 10^3$
228 CH <sub>2</sub> O + O = HCO + OH	$3,827 \cdot 10^{13}$	0	$3,376 \cdot 10^3$
229 CH <sub>2</sub> O + OH = HCO + H <sub>2</sub> O	$3,465 \cdot 10^9$	1,21	$-4,436 \cdot 10^2$
230 CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = HCO + HO <sub>2</sub>	$1,005 \cdot 10^{14}$	0	$4,032 \cdot 10^4$
231 CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> = HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1,042 \cdot 10^{12}$	0	$7,710 \cdot 10^3$
232 CH <sub>3</sub> + H(+ M) = CH <sub>4</sub> (+ M)	$1,275 \cdot 10^{16}$	-0,63	$3,722 \cdot 10^2$
Low-pressure limit : $2,51 \cdot 10^{33} / -4,67 / 2,42 \cdot 10^3$ TROE : $0,8 / 7,4 \cdot 10^1 / 2,9 \cdot 10^3 / 7,0 \cdot 10^3$ Enhanced by : H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / CO 1,50 /			

Table continuée sur la prochaine page



## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
CO <sub>2</sub> 2,00 /			
233 CH <sub>3</sub> + O = CH <sub>2</sub> O + H	8,382 · 10 <sup>13</sup>	0	0
234 CH <sub>3</sub> + OH = CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	5,571 · 10 <sup>7</sup>	1,60	5,358 · 10 <sup>3</sup>
235 CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = OH + CH <sub>2</sub> O	3,578 · 10 <sup>10</sup>	0	8,522 · 10 <sup>3</sup>
236 CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	9,818 · 10 <sup>11</sup>	0	0
237 CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	2,497 · 10 <sup>4</sup>	2,46	5,128 · 10 <sup>3</sup>
238 CH <sub>3</sub> + HCO = CH <sub>4</sub> + CO	8,370 · 10 <sup>12</sup>	0	0
239 CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> O = CH <sub>4</sub> + HCO	3,335 · 10 <sup>3</sup>	2,78	5,797 · 10 <sup>3</sup>
240 CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	3,981 · 10 <sup>13</sup>	0	0
241 CH <sub>3</sub> + HCCO = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO	4,939 · 10 <sup>13</sup>	0	0
242 CH <sub>4</sub> + H = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	6,599 · 10 <sup>8</sup>	1,66	1,066 · 10 <sup>4</sup>
243 CH <sub>4</sub> + O = CH <sub>3</sub> + OH	1,038 · 10 <sup>9</sup>	1,49	8,571 · 10 <sup>3</sup>
244 CH <sub>4</sub> + OH = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	9,689 · 10 <sup>7</sup>	1,59	3,126 · 10 <sup>3</sup>
245 CH <sub>4</sub> + CH <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	2,536 · 10 <sup>6</sup>	2,01	7,901 · 10 <sup>3</sup>
246 HCCO + O = H + CO + CO	9,873 · 10 <sup>13</sup>	0	0
247 HCCO + O <sub>2</sub> = OH + CO + CO	1,653 · 10 <sup>12</sup>	0	8,701 · 10 <sup>2</sup>
248 HCCO + CH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CO	2,986 · 10 <sup>13</sup>	0	0
249 HCCO + HCCO = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CO + CO	1,027 · 10 <sup>13</sup>	0	0
250 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ( + M) = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H( + M)	3,907 · 10 <sup>8</sup>	1,66	3,784 · 10 <sup>4</sup>
Low-pressure limit : 2,56 · 10 <sup>27</sup> / -3,44 / 3,66 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 2,0 / 5,4 · 10 <sup>3</sup> / 4,3 · 10 <sup>0</sup> / -8,0 · 10 <sup>-2</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
251 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = CH <sub>2</sub> + CO	4,061 · 10 <sup>6</sup>	1,95	1,955 · 10 <sup>3</sup>
252 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O = HCCO + H	1,639 · 10 <sup>7</sup>	2,07	1,905 · 10 <sup>3</sup>
253 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH = CH <sub>2</sub> CO + H	2,107 · 10 <sup>-4</sup>	4,56	-9,919 · 10 <sup>2</sup>
254 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH = CH <sub>3</sub> + CO	4,869 · 10 <sup>-4</sup>	3,90	-2,074 · 10 <sup>3</sup>
255 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CO	1,036 · 10 <sup>7</sup>	2,07	6,162 · 10 <sup>3</sup>
256 CH <sub>2</sub> CO + H( + M) = CH <sub>2</sub> CHO( + M)	3,306 · 10 <sup>14</sup>	-0,06	8,519 · 10 <sup>3</sup>
Low-pressure limit : 3,79 · 10 <sup>41</sup> / -7,64 / 1,19 · 10 <sup>4</sup>			
TROE : 0,3 / 1,7 · 10 <sup>3</sup> / 3,2 · 10 <sup>3</sup> / 4,1 · 10 <sup>3</sup>			
Enhanced by :			
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /			
257 CH <sub>2</sub> CO + H = HCCO + H <sub>2</sub>	4,788 · 10 <sup>13</sup>	0	7,637 · 10 <sup>3</sup>
258 CH <sub>2</sub> CO + H = CH <sub>3</sub> + CO	1,520 · 10 <sup>9</sup>	1,45	2,732 · 10 <sup>3</sup>
259 CH <sub>2</sub> CO + O = HCCO + OH	1,043 · 10 <sup>13</sup>	0	7,799 · 10 <sup>3</sup>
260 CH <sub>2</sub> CO + O = CH <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1,721 · 10 <sup>12</sup>	0	1,383 · 10 <sup>3</sup>
261 CH <sub>2</sub> CO + OH = HCCO + H <sub>2</sub> O	7,500 · 10 <sup>12</sup>	0	2,053 · 10 <sup>3</sup>
262 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H( + M) = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( + M)	6,057 · 10 <sup>12</sup>	0,27	2,814 · 10 <sup>2</sup>
Low-pressure limit : 1,44 · 10 <sup>30</sup> / -3,96 / 3,43 · 10 <sup>3</sup>			
TROE : 0,8 / 2,1 · 10 <sup>2</sup> / 2,7 · 10 <sup>3</sup> / 6,1 · 10 <sup>3</sup>			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$	
Enhanced by :				
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /				
263	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	8,821 · 10 <sup>13</sup>	0	0
264	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O = CH <sub>2</sub> CO + H	4,781 · 10 <sup>13</sup>	0	0
265	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O = CH <sub>3</sub> + CO	4,964 · 10 <sup>13</sup>	0	0
266	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + OH = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2,868 · 10 <sup>13</sup>	0	0
267	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1,388 · 10 <sup>6</sup>	1,54	-3,948 · 10 <sup>2</sup>
268	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CHO + O	2,982 · 10 <sup>11</sup>	0,29	1,138 · 10 <sup>1</sup>
269	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> = HCO + CH <sub>2</sub> O	4,488 · 10 <sup>16</sup>	-1,36	9,957 · 10 <sup>2</sup>
270	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CHO + OH	9,600 · 10 <sup>12</sup>	0	0
271	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	1,231 · 10 <sup>10</sup>	0	-6,060 · 10 <sup>2</sup>
272	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO	9,116 · 10 <sup>13</sup>	0	0
273	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCO = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO	1,795 · 10 <sup>13</sup>	0	0
274	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	3,906 · 10 <sup>11</sup>	0	0
275	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	9,300 · 10 <sup>38</sup>	-8,76	1,200 · 10 <sup>4</sup>
276	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	1,600 · 10 <sup>46</sup>	-10,98	1,860 · 10 <sup>4</sup>
277	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,500 · 10 <sup>42</sup>	-8,84	1,248 · 10 <sup>4</sup>
278	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + H	1,200 · 10 <sup>22</sup>	-2,44	1,365 · 10 <sup>4</sup>
279	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + H	2,400 · 10 <sup>20</sup>	-2,04	1,536 · 10 <sup>4</sup>
280	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,525 · 10 <sup>11</sup>	0	0
281	CH <sub>2</sub> CHO = CH <sub>3</sub> + CO	7,712 · 10 <sup>41</sup>	-8,88	4,864 · 10 <sup>4</sup>
282	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>3</sub> CO + H	5,142 · 10 <sup>12</sup>	0	0
283	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>3</sub> + HCO	9,033 · 10 <sup>13</sup>	0	0
284	CH <sub>2</sub> CHO + H = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	1,970 · 10 <sup>13</sup>	0	3,956 · 10 <sup>3</sup>
285	CH <sub>2</sub> CHO + O = CH <sub>2</sub> CO + OH	2,063 · 10 <sup>13</sup>	0	3,948 · 10 <sup>3</sup>
286	CH <sub>2</sub> CHO + OH = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	9,990 · 10 <sup>12</sup>	0	1,971 · 10 <sup>3</sup>
287	CH <sub>2</sub> CHO + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CO + HO <sub>2</sub>	1,400 · 10 <sup>11</sup>	0	0
288	CH <sub>2</sub> CHO + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + CO + OH	1,885 · 10 <sup>10</sup>	0	0
289	CH <sub>3</sub> + CO(+ M) = CH <sub>3</sub> CO(+ M)	4,825 · 10 <sup>7</sup>	1,66	6,147 · 10 <sup>3</sup>
Low-pressure limit : 7,76 · 10 <sup>30</sup> / -5,30 / 8,54 · 10 <sup>3</sup>				
TROE : 0,3 / 6,0 · 10 <sup>2</sup> / 2,1 · 10 <sup>4</sup> / 1,8 · 10 <sup>3</sup>				
Enhanced by :				
H <sub>2</sub> 2,00 / CH <sub>4</sub> 2,00 / H <sub>2</sub> O 6,00 / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3,00 /				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,00 / CO 1,50 / CO <sub>2</sub> 2,00 /				
290	CH <sub>3</sub> CO + H = CH <sub>3</sub> + HCO	9,703 · 10 <sup>13</sup>	0	0
291	CH <sub>3</sub> CO + O = CH <sub>2</sub> CO + OH	3,783 · 10 <sup>13</sup>	0	0
292	CH <sub>3</sub> CO + O = CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	1,486 · 10 <sup>14</sup>	0	0
293	CH <sub>3</sub> CO + OH = CH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	1,187 · 10 <sup>13</sup>	0	0
294	CH <sub>3</sub> CO + OH = CH <sub>3</sub> + CO + OH	2,906 · 10 <sup>13</sup>	0	0
295	CH <sub>3</sub> CO + HO <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + OH	2,939 · 10 <sup>13</sup>	0	0
296	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	5,191 · 10 <sup>7</sup>	1,82	1,305 · 10 <sup>4</sup>
297	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + OH	1,528 · 10 <sup>7</sup>	1,98	3,656 · 10 <sup>3</sup>

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
298 $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$1,943 \cdot 10^7$	1,80	$2,192 \cdot 10^2$
299 $C_2H_4 + O = CH_2 + CH_2O$	$3,996 \cdot 10^5$	1,83	$2,177 \cdot 10^2$
300 $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$3,600 \cdot 10^6$	2,04	$2,557 \cdot 10^3$
301 $C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$	$2,315 \cdot 10^5$	2,04	$9,217 \cdot 10^3$
302 $C_2H_4 + O_2 = C_2H_3 + HO_2$	$4,317 \cdot 10^{13}$	0	$5,970 \cdot 10^4$
303 $C_2H_3CHO + H = C_2H_4 + HCO$	$1,078 \cdot 10^{11}$	0,47	$5,916 \cdot 10^3$
304 $C_2H_3CHO + O = C_2H_3 + OH + CO$	$3,073 \cdot 10^{13}$	0	$3,514 \cdot 10^3$
305 $C_2H_3CHO + O = CH_2O + CH_2CO$	$1,906 \cdot 10^7$	1,82	$2,211 \cdot 10^2$
306 $C_2H_3CHO + OH = C_2H_3 + H_2O + CO$	$3,330 \cdot 10^9$	1,19	$-4,439 \cdot 10^2$
307 $C_2H_3CHO + C_2H_3 = C_4H_6 + HCO$	$2,800 \cdot 10^{21}$	-2,44	$1,472 \cdot 10^4$
308 $n-C_4H_5 = i-C_4H_5$	$1,500 \cdot 10^{67}$	-16,89	$5,910 \cdot 10^4$
309 $n-C_4H_5 + H = i-C_4H_5 + H$	$3,100 \cdot 10^{26}$	-3,35	$1,742 \cdot 10^4$
310 $n-C_4H_5 + HCO = C_4H_6 + CO$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
311 $n-C_4H_5 + HO_2 = C_2H_3 + CH_2CO + OH$	$6,600 \cdot 10^{12}$	0	0
312 $n-C_4H_5 + H_2O_2 = C_4H_6 + HO_2$	$1,210 \cdot 10^{10}$	0	$-5,960 \cdot 10^2$
313 $n-C_4H_5 + HO_2 = C_4H_6 + O_2$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0	0
314 $n-C_4H_5 + O_2 = HCO + C_2H_3CHO$	$9,200 \cdot 10^{16}$	-1,39	$1,010 \cdot 10^3$
315 $i-C_4H_5 + HCO = C_4H_6 + CO$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	0
316 $i-C_4H_5 + HO_2 = C_4H_6 + O_2$	$6,000 \cdot 10^{11}$	0	0
317 $i-C_4H_5 + HO_2 = C_2H_3 + CH_2CO + OH$	$6,600 \cdot 10^{12}$	0	0
318 $i-C_4H_5 + H_2O_2 = C_4H_6 + HO_2$	$1,210 \cdot 10^{10}$	0	$-5,960 \cdot 10^2$
319 $i-C_4H_5 + O_2 = CH_2CO + CH_2CHO$	$2,160 \cdot 10^{10}$	0	$2,500 \cdot 10^3$
320 $C_4H_5-2 = i-C_4H_5$	$1,500 \cdot 10^{67}$	-16,89	$5,910 \cdot 10^4$
321 $C_4H_5-2 + H = i-C_4H_5 + H$	$3,100 \cdot 10^{26}$	-3,35	$1,742 \cdot 10^4$
322 $C_4H_5-2 + HO_2 = OH + C_2H_2 + CH_3CO$	$8,000 \cdot 10^{11}$	0	0
323 $C_4H_5-2 + O_2 = CH_3CO + CH_2CO$	$2,160 \cdot 10^{10}$	0	$2,500 \cdot 10^3$
324 $C_4H_6 = i-C_4H_5 + H$	$5,700 \cdot 10^{36}$	-6,27	$1,124 \cdot 10^5$
325 $C_4H_6 = n-C_4H_5 + H$	$5,300 \cdot 10^{44}$	-8,62	$1,236 \cdot 10^5$
326 $C_4H_6 + H = n-C_4H_5 + H_2$	$1,330 \cdot 10^6$	2,53	$1,224 \cdot 10^4$
327 $C_4H_6 + H = i-C_4H_5 + H_2$	$6,650 \cdot 10^5$	2,53	$9,240 \cdot 10^3$
328 $C_4H_6 + H = C_2H_4 + C_2H_3$	$1,460 \cdot 10^{30}$	-4,34	$2,165 \cdot 10^4$
329 $C_4H_6 + O = n-C_4H_5 + OH$	$7,500 \cdot 10^6$	1,90	$3,740 \cdot 10^3$
330 $C_4H_6 + O = i-C_4H_5 + OH$	$7,500 \cdot 10^6$	1,90	$3,740 \cdot 10^3$
331 $C_4H_6 + OH = n-C_4H_5 + H_2O$	$6,200 \cdot 10^6$	2,00	$3,430 \cdot 10^3$
332 $C_4H_6 + OH = i-C_4H_5 + H_2O$	$3,100 \cdot 10^6$	2,00	$4,300 \cdot 10^2$
333 $C_4H_6 + CH_3 = n-C_4H_5 + CH_4$	$2,000 \cdot 10^{14}$	0	$2,280 \cdot 10^4$
334 $C_4H_6 + CH_3 = i-C_4H_5 + CH_4$	$1,000 \cdot 10^{14}$	0	$1,980 \cdot 10^4$
335 $C_4H_6 + C_2H_3 = n-C_4H_5 + C_2H_4$	$5,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,280 \cdot 10^4$
336 $C_4H_6 + C_2H_3 = i-C_4H_5 + C_2H_4$	$2,500 \cdot 10^{13}$	0	$1,980 \cdot 10^4$
337 $C_4H_6-2 = C_4H_6$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0	$6,500 \cdot 10^4$
338 $C_4H_6-2 + H = C_4H_5-2 + H_2$	$3,400 \cdot 10^5$	2,50	$2,490 \cdot 10^3$
339 $C_4H_6-2 = H + C_4H_5-2$	$5,000 \cdot 10^{15}$	0	$8,730 \cdot 10^4$
340 $C_4H_6-2 + CH_3 = C_4H_5-2 + CH_4$	$1,400 \cdot 10^{14}$	0	$1,850 \cdot 10^4$

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
341 CH <sub>2</sub> O + Cl = HCO + HCl	4,900 · 10 <sup>13</sup>	0	6,800 · 10 <sup>1</sup>
342 CH <sub>2</sub> O + ClO = HCO + HOCl	7,200 · 10 <sup>10</sup>	0,79	5,961 · 10 <sup>3</sup>
343 HCO + Cl = CO + HCl	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
344 HCO + Cl <sub>2</sub> = ClCHO + Cl	3,800 · 10 <sup>12</sup>	0	7,000 · 10 <sup>1</sup>
345 HCO + ClO = HOCl + CO	3,200 · 10 <sup>13</sup>	0	0
346 CO + ClO = CO <sub>2</sub> + Cl	2,400 · 10 <sup>5</sup>	2,02	1,050 · 10 <sup>4</sup>
347 ClCHO( + M) = HCl + CO( + M)	5,000 · 10 <sup>15</sup>	0	4,000 · 10 <sup>4</sup>
348 ClCHO + H = ClCO + H <sub>2</sub>	9,900 · 10 <sup>5</sup>	2,25	3,861 · 10 <sup>3</sup>
349 ClCHO + H = HCO + HCl	1,100 · 10 <sup>6</sup>	2,12	6,902 · 10 <sup>3</sup>
350 ClCHO + OH = ClCO + H <sub>2</sub> O	2,200 · 10 <sup>13</sup>	0	2,822 · 10 <sup>3</sup>
351 ClCHO + O = ClCO + OH	4,200 · 10 <sup>11</sup>	0,57	2,760 · 10 <sup>3</sup>
352 ClCHO + Cl = ClCO + HCl	7,200 · 10 <sup>12</sup>	0	1,620 · 10 <sup>3</sup>
353 Cl + CO( + M) = ClCO( + M)	1,200 · 10 <sup>24</sup>	-3,80	0
354 ClCO + H = CO + HCl	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
355 ClCO + O = CO + ClO	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
356 ClCO + O = CO <sub>2</sub> + Cl	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
357 ClCO + OH = CO + HOCl	3,300 · 10 <sup>12</sup>	0	0
358 ClCO + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + ClO	7,900 · 10 <sup>10</sup>	0	3,300 · 10 <sup>3</sup>
359 CH <sub>4</sub> + Cl = CH <sub>3</sub> + HCl	2,500 · 10 <sup>13</sup>	0	3,830 · 10 <sup>3</sup>
360 CH <sub>4</sub> + ClO = CH <sub>3</sub> + ClOH	6,000 · 10 <sup>11</sup>	0,50	5,700 · 10 <sup>3</sup>
361 CH <sub>4</sub> + ClO = CH <sub>2</sub> O + H + HCl	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	2,000 · 10 <sup>3</sup>
362 CH <sub>3</sub> + ClO = CO + H <sub>2</sub> + HCl	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
363 CH <sub>3</sub> + ClO = CH <sub>2</sub> O + HCl	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
364 HClO <sub>4</sub> + HCO = ClO <sub>3</sub> + CO + H <sub>2</sub> O	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
365 HClO <sub>4</sub> + HCO = ClO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1,500 · 10 <sup>12</sup>	0	0
366 CO + ClO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + ClO	1,000 · 10 <sup>11</sup>	0	0
367 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + ClO = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + ClOH	5,000 · 10 <sup>12</sup>	0,50	6,400 · 10 <sup>3</sup>
368 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + ClO = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + ClOH	5,000 · 10 <sup>12</sup>	0,50	6,400 · 10 <sup>3</sup>
369 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + Cl = n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + HCl	6,750 · 10 <sup>12</sup>	0,50	1,000 · 10 <sup>2</sup>
370 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + Cl = i-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + HCl	2,250 · 10 <sup>11</sup>	0,50	1,000 · 10 <sup>2</sup>
371 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Cl = C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCl	1,000 · 10 <sup>12</sup>	0	0
372 HCO + HO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + OH + H	3,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
373 N + CO <sub>2</sub> = NO + CO	1,900 · 10 <sup>11</sup>	0	3,400 · 10 <sup>3</sup>
374 NO + HCO = HNO + CO	1,400 · 10 <sup>13</sup>	0	0
375 NO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O = HONO + HCO	7,830 · 10 <sup>2</sup>	2,77	1,373 · 10 <sup>4</sup>
376 NO <sub>2</sub> + HCO = CO + HONO	1,240 · 10 <sup>23</sup>	-3,29	2,354 · 10 <sup>3</sup>
377 NO <sub>2</sub> + HCO = H + CO <sub>2</sub> + NO	8,390 · 10 <sup>15</sup>	-0,75	1,927 · 10 <sup>3</sup>
378 NO <sub>2</sub> + CO = CO <sub>2</sub> + NO	9,030 · 10 <sup>13</sup>	0	3,378 · 10 <sup>4</sup>
379 N <sub>2</sub> O + CO = N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	3,190 · 10 <sup>11</sup>	0	2,033 · 10 <sup>4</sup>
380 HNO + HCO = CH <sub>2</sub> O + NO	6,020 · 10 <sup>11</sup>	0	1,987 · 10 <sup>3</sup>
381 HCN + OH = NH <sub>2</sub> + CO	7,830 · 10 <sup>-4</sup>	4,00	4,000 · 10 <sup>3</sup>
382 HCN( + M) = H + CN( + M)	8,300 · 10 <sup>17</sup>	-0,93	1,238 · 10 <sup>5</sup>
Low-pressure limit : 3,57 · 10 <sup>26</sup> / -2,60 / 1,25 · 10 <sup>5</sup>			

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	E <sub>a</sub>
383 HCN + O = CN + OH	2,700 · 10 <sup>9</sup>	1,58	2,920 · 10 <sup>4</sup>
384 HCN + O = NH + CO	3,450 · 10 <sup>3</sup>	2,64	4,980 · 10 <sup>3</sup>
385 HCN + O = NCO + H	1,380 · 10 <sup>4</sup>	2,64	4,980 · 10 <sup>3</sup>
386 HCN + OH = H <sub>2</sub> O + CN	3,900 · 10 <sup>6</sup>	1,83	1,029 · 10 <sup>4</sup>
387 HCN + OH = HOCN + H	5,850 · 10 <sup>4</sup>	2,40	1,250 · 10 <sup>4</sup>
388 HCN + OH = H + HNCO	1,980 · 10 <sup>-3</sup>	4,00	1,000 · 10 <sup>3</sup>
389 HCN = HNC	2,060 · 10 <sup>14</sup>	-1,11	4,371 · 10 <sup>4</sup>
390 HNC + O = NH + CO	2,890 · 10 <sup>12</sup>	0	0
391 HNC + O = H + NCO	1,600 · 10 <sup>1</sup>	3,08	-2,240 · 10 <sup>2</sup>
392 HNC + OH = HNCO + H	2,800 · 10 <sup>13</sup>	0	3,700 · 10 <sup>3</sup>
393 HNC + OH = CN + H <sub>2</sub> O	1,500 · 10 <sup>12</sup>	0	7,680 · 10 <sup>3</sup>
394 HNC + NO <sub>2</sub> = HNCO + NO	1,000 · 10 <sup>12</sup>	0	3,200 · 10 <sup>4</sup>
395 HNC + CN = C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
396 CN + H <sub>2</sub> = H + HCN	5,500 · 10 <sup>2</sup>	3,18	-2,230 · 10 <sup>2</sup>
397 CN + O <sub>2</sub> = NCO + O	7,500 · 10 <sup>12</sup>	0	-3,890 · 10 <sup>2</sup>
398 CN + O = CO + N	1,800 · 10 <sup>13</sup>	0	0
399 CN + OH = NCO + H	4,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
400 CN + CH <sub>2</sub> O = HCN + HCO	4,220 · 10 <sup>13</sup>	0	0
401 CN + HCO = HCN + CO	6,020 · 10 <sup>13</sup>	0	0
402 CN + NO = NCO + N	9,640 · 10 <sup>13</sup>	0	4,212 · 10 <sup>4</sup>
403 CN + CO <sub>2</sub> = CO + NCO	3,670 · 10 <sup>6</sup>	2,16	2,690 · 10 <sup>4</sup>
404 CN + NO <sub>2</sub> = NCO + NO	1,590 · 10 <sup>13</sup>	0	-1,133 · 10 <sup>3</sup>
405 CN + HNO = HCN + NO	1,810 · 10 <sup>13</sup>	0	0
406 CN + HONO = HCN + NO <sub>2</sub>	1,200 · 10 <sup>13</sup>	0	0
407 CN + HCN = H + C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,210 · 10 <sup>7</sup>	1,71	1,530 · 10 <sup>3</sup>
408 CN + N <sub>2</sub> O = NCN + NO	3,850 · 10 <sup>3</sup>	2,60	3,696 · 10 <sup>3</sup>
409 CN + CN(+ M) = C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (+ M)	5,660 · 10 <sup>12</sup>	0	0
Low-pressure limit : 3,42 · 10 <sup>25</sup> / -2,61 / 0			
410 C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + O = NCO + CN	4,570 · 10 <sup>12</sup>	0	8,880 · 10 <sup>3</sup>
411 C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + OH = HOCN + CN	1,860 · 10 <sup>11</sup>	0	2,900 · 10 <sup>3</sup>
412 NCN + H = HCN + N	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
413 NCN + O = CN + NO	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
414 NCN + OH = HCN + NO	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
415 NCN + O <sub>2</sub> = NO + NCO	1,000 · 10 <sup>14</sup>	0	0
416 NCO(+ M) = N + CO(+ M)	3,100 · 10 <sup>16</sup>	-0,50	4,830 · 10 <sup>4</sup>
Enhanced by :			
N <sub>2</sub> 1,50 /			
417 NCO + H <sub>2</sub> = HNCO + H	7,600 · 10 <sup>2</sup>	3,00	4,000 · 10 <sup>3</sup>
418 NCO + O = CO + NO	2,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
419 NCO + H = NH + CO	5,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
420 NCO + OH = NO + CO + H	1,000 · 10 <sup>13</sup>	0	0
421 NCO + OH = NO + HCO	5,000 · 10 <sup>12</sup>	0	1,500 · 10 <sup>4</sup>
422 NCO + O <sub>2</sub> = NO + CO <sub>2</sub>	2,000 · 10 <sup>12</sup>	0	2,000 · 10 <sup>4</sup>

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
423 $\text{NCO} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HNCO} + \text{HCO}$	$6,020 \cdot 10^{12}$	0	0
424 $\text{NCO} + \text{HCO} = \text{HNCO} + \text{CO}$	$3,610 \cdot 10^{13}$	0	0
425 $\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	$6,200 \cdot 10^{17}$	-1,73	$7,630 \cdot 10^2$
426 $\text{NCO} + \text{NO} = \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$7,800 \cdot 10^{17}$	-1,73	$7,630 \cdot 10^2$
427 $\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,390 \cdot 10^{13}$	0	0
428 $\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$4,170 \cdot 10^{12}$	0	0
429 $\text{NCO} + \text{HNO} = \text{HNCO} + \text{NO}$	$1,810 \cdot 10^{13}$	0	0
430 $\text{NCO} + \text{HONO} = \text{HNCO} + \text{NO}_2$	$3,610 \cdot 10^{12}$	0	0
431 $\text{NCO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{NO} + \text{CO}$	$9,030 \cdot 10^{13}$	0	$2,782 \cdot 10^4$
432 $\text{NCO} + \text{CN} = \text{NCN} + \text{CO}$	$1,810 \cdot 10^{13}$	0	0
433 $\text{NCO} + \text{NCO} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
434 $\text{NCO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{CO}$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0	0
435 $\text{CNO} + \text{O} = \text{CO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
436 $\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
437 $\text{CNO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$1,500 \cdot 10^4$
438 $\text{HNCO} (+ \text{M}) = \text{NH} + \text{CO} (+ \text{M})$ Low-pressure limit : $2,17 \cdot 10^{28} / -3,10 / 1,02 \cdot 10^5$	$6,000 \cdot 10^{13}$	0	$9,980 \cdot 10^4$
439 $\text{HNCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}$	$9,640 \cdot 10^7$	1,41	$8,524 \cdot 10^3$
440 $\text{HNCO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NCO}$	$6,670 \cdot 10^{-4}$	4,55	$1,780 \cdot 10^3$
441 $\text{HNCO} + \text{O} = \text{HNO} + \text{CO}$	$1,580 \cdot 10^8$	1,57	$4,430 \cdot 10^4$
442 $\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	$2,200 \cdot 10^7$	1,70	$3,800 \cdot 10^3$
443 $\text{HNCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$	$6,380 \cdot 10^5$	2,00	$2,563 \cdot 10^3$
444 $\text{HNCO} + \text{CN} = \text{HCN} + \text{NCO}$	$1,510 \cdot 10^{13}$	0	0
445 $\text{HNCO} + \text{HO}_2 = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,900 \cdot 10^4$
446 $\text{HNCO} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{CO}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$3,500 \cdot 10^4$
447 $\text{HNCO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NCO}$	$5,000 \cdot 10^{12}$	0	$6,200 \cdot 10^3$
448 $\text{HNCO} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NCO}$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0	$2,370 \cdot 10^4$
449 $\text{HCNO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$9,000 \cdot 10^3$
450 $\text{HCNO} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{HNO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$5,000 \cdot 10^3$
451 $\text{HCNO} + \text{OH} = \text{CNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
452 $\text{HCNO} + \text{CN} = \text{HCN} + \text{CNO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
453 $\text{HOCN} + \text{H} = \text{HNCO} + \text{H}$	$2,000 \cdot 10^7$	2,00	$2,000 \cdot 10^3$
454 $\text{HOCN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6,400 \cdot 10^5$	2,00	$2,560 \cdot 10^3$
455 $\text{HOCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{OH}$	$1,500 \cdot 10^4$	2,64	$4,000 \cdot 10^3$
456 $\text{H}_2\text{CN} (+ \text{M}) = \text{HCN} + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{17}$	0	$3,000 \cdot 10^4$
457 $\text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{HCO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,400 \cdot 10^4$
458 $\text{H}_2\text{CN} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{HNO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
459 $\text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{HCN} + \text{HONO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,000 \cdot 10^3$
460 $\text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
461 $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{N}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
462 $\text{H}_2\text{CN} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$4,000 \cdot 10^3$
463 $\text{H}_2\text{CN} + \text{HONO} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{NO}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$1,200 \cdot 10^4$
464 $\text{H}_2\text{CNH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0

Table continuée sur la prochaine page

## Mécanisme cinétique PA/PBHT/RDX (cont.)

Réaction	A	b	$E_a$
465 $\text{H}_2\text{CNH} + \text{CN} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HCN}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
466 $\text{H}_2\text{CNO} (+ \text{M}) = \text{HCNO} + \text{H} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$5,000 \cdot 10^4$
467 $\text{H}_2\text{CNO} + \text{OH} = \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
468 $\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{HNO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,500 \cdot 10^4$
469 $\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{HCNO} + \text{HONO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
470 $\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	0
471 $\text{H}_2\text{CNO} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HONO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
472 $\text{H}_2\text{CNNO} (+ \text{M}) = \text{H}_2\text{CN} + \text{NO} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
Low-pressure limit : $7,69 \cdot 10^{16} / 0 / 1,50 \cdot 10^4$			
473 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 (+ \text{M}) = \text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$3,100 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $7,69 \cdot 10^{16} / 0 / 2,60 \cdot 10^4$			
474 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
475 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
476 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{11}$	0	$2,000 \cdot 10^3$
477 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HONO}$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0	$5,000 \cdot 10^3$
478 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{OH} = \text{HCN} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$3,000 \cdot 10^3$
479 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	0
480 $\text{RDX} (+ \text{M}) = \text{RDXR} + \text{NO}_2 (+ \text{M})$	$2,000 \cdot 10^{16}$	0	$4,500 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $1,57 \cdot 10^{17} / 0 / 2,80 \cdot 10^4$			
481 $\text{RDX} + \text{H} = \text{RDXR} + \text{HONO}$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$5,000 \cdot 10^3$
482 $\text{RDX} + \text{OH} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{COHNNO}_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0	$5,000 \cdot 10^3$
483 $\text{H}_2\text{COHNNO}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	0
484 $\text{RDXR} (+ \text{M}) \longrightarrow \text{RDXRO} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$2,300 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $7,69 \cdot 10^{16} / 0 / 1,80 \cdot 10^4$			
485 $\text{RDXRO} (+ \text{M}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{CN} (+ \text{M})$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0	$2,300 \cdot 10^4$
Low-pressure limit : $7,69 \cdot 10^{16} / 0 / 1,80 \cdot 10^4$			

<sup>a</sup> Unités : cm, mole, s, et cal.

## D Données d'entrée pour les calculs 2D

### Corrélations

Les corrélations employées pour modéliser le comportement de la phase condensée lors des calculs 2D sont ici présentées. Elles décrivent l'état du gaz produit par la gazéification d'un ingrédient, en fonction du flux de chaleur transmis par la flamme :

$$\begin{cases} T_s = f^T(Q) \\ \dot{m} = f^M(Q) \end{cases}$$

avec  $Q$  le flux de chaleur,  $\dot{m}$  le flux de masse et  $T_s$  la température du gaz injectée, égale à la température de surface du propergol. Pour rappel, les corrélations  $f^T$  et  $f^M$  sont obtenues numériquement, en effectuant des simulations 1D en approche couplée flamme/solide, pour différentes valeurs imposées de  $Q$ . Celles-ci sont exprimées sous la forme :

$$\begin{cases} f^T(Q) = \alpha Q^\beta \\ f^M(Q) = \rho V_{\text{reg}}(Q) = \rho(a + bQ) \end{cases}$$

avec  $V_{\text{reg}}$  la vitesse de régression du propergol et  $\rho$  sa masse volumique. Les valeurs des coefficients utilisés sont présentés ci-dessous pour divers ingrédients étudiés dans cette thèse. Ces corrélations fournissent des grandeurs en unités SI : masse volumique en  $\text{kg/m}^3$ , vitesse de régression en  $\text{m s}^{-1}$  et température de surface en K.

#### Coefficients pour les corrélations $f^M$ et $f^P$

Ingrédient	$\rho$	$\alpha$	$\beta$	$a$	$b$
PA pur	1957	$3,87 \cdot 10^2$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$5,71 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$
PA(80%)/PBHT	1572	$5,94 \cdot 10^2$	$3,37 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$
PA(77.5%)/PBHT	1539	$5,84 \cdot 10^2$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$
PA(75%)/PBHT	1500	$5,83 \cdot 10^2$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
RDX pur	1820	$4,45 \cdot 10^2$	$6,64 \cdot 10^{-2}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$

### Espèces injectées

La composition du gaz produit par la décomposition d'un ingrédient est supposée ne pas dépendre du flux de chaleur extérieur. Dans le cas du PA pur et des propergols PA/PBHT homogénéisés, l'utilisation d'une loi de pyrolyse globale afin de contrôler leur gazéification entraîne *de facto* ce résultat. Pour la cas du RDX pur, dont la décomposition est contrôlé par un phénomène d'évaporation, il a été vérifié numériquement par des simulations 1D en approche couplée flamme/solide que la composition du gaz formé à sa surface n'est que peu influencée par un flux de chaleur extérieur. Les espèces injectées pour différents ingrédients étudiés dans cette thèse sont présentés ci-dessous.



## Espèces injectées pour le PA pur, fraction massique.

Espèces	Fraction massique
N <sub>2</sub> O	$2,0171 \cdot 10^{-2}$
NO <sub>2</sub>	$2,1084 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O	$9,4950 \cdot 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	$2,2467 \cdot 10^{-2}$
NH <sub>3</sub>	$9,4220 \cdot 10^{-2}$
O <sub>2</sub>	$8,4325 \cdot 10^{-2}$
Cl <sub>2</sub>	$5,6869 \cdot 10^{-2}$
HCl	$5,0130 \cdot 10^{-2}$
HClO <sub>4</sub>	$5,5577 \cdot 10^{-1}$

## Espèces injectées pour différents propergols PA/PBHT, fraction massique.

Espèce	PA(80%)/PBHT	PA(77.5%)/PBHT	PA(75%)/PBHT
OH	$3.7217 \cdot 10^{-3}$	$5,3533 \cdot 10^{-3}$	$6,6361 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub> O	$4.8781 \cdot 10^{-2}$	$2,2780 \cdot 10^{-2}$	$9,4325 \cdot 10^{-3}$
NH <sub>3</sub>	$1,1582 \cdot 10^{-1}$	$1,1267 \cdot 10^{-1}$	$1,0876 \cdot 10^{-1}$
HClO <sub>4</sub>	$5,0749 \cdot 10^{-1}$	$5,8258 \cdot 10^{-1}$	$6,0756 \cdot 10^{-1}$
HCl	$6,3762 \cdot 10^{-2}$	$2,9776 \cdot 10^{-2}$	$1,2329 \cdot 10^{-2}$
CO	$9,6388 \cdot 10^{-2}$	$4,5012 \cdot 10^{-2}$	$1,8637 \cdot 10^{-2}$
CH <sub>4</sub>	$1,0532 \cdot 10^{-2}$	$1,5149 \cdot 10^{-2}$	$1,8779 \cdot 10^{-2}$
CH <sub>2</sub> O	$2,8795 \cdot 10^{-2}$	$1,3447 \cdot 10^{-2}$	$5,5679 \cdot 10^{-3}$
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$1,1837 \cdot 10^{-1}$	$1,7026 \cdot 10^{-1}$	$2,1106 \cdot 10^{-1}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$6,3303 \cdot 10^{-3}$	$2,9562 \cdot 10^{-3}$	$1,2240 \cdot 10^{-3}$

## Espèces injectées pour le RDX pur, fraction massique.

Espèces	Fraction massique
H <sub>2</sub> O	$7,3939 \cdot 10^{-6}$
NO	$1,2315 \cdot 10^{-5}$
NO <sub>2</sub>	$1,0816 \cdot 10^{-1}$
N <sub>2</sub> O	$2,8487 \cdot 10^{-2}$
CO	$1,1496 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>2</sub> O	$1,9422 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> CN	$6,5924 \cdot 10^{-2}$
RDX	$7,7796 \cdot 10^{-1}$

---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Ermolin, V. Fomin, O. Korobeinichev, and A. Tereshchenko, "Measurement of the concentration profiles of reacting components and temperature of an ammonium perchlorate flame," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 18, 1982. ([II](#), [2](#), [56](#), [57](#), [73](#), [74](#), [75](#), [76](#))
- [2] N. Ermolin, "Model for chemical reaction kinetics in perchloric acid-ammonia flames," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 31, pp. 555–565, 1995. ([2](#), [56](#), [57](#), [67](#), [188](#))
- [3] M. Jeppson, M. Beckstead, and Q. Jing, *A kinetic model for the premixed combustion of a fine AP/HTPB composite propellant*. 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1998. ([IV](#), [2](#), [3](#), [27](#), [82](#), [88](#), [89](#), [101](#), [102](#))
- [4] N. Meynet, *Simulation numérique de la combustion d'un propergol solide*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005. ([2](#), [56](#), [75](#), [82](#))
- [5] M. Gross and M. Beckstead, "Diffusion flame calculations for composite propellants predicting particle-size effects," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 864–873, 2010. ([III](#), [IV](#), [VI](#), [VII](#), [3](#), [6](#), [7](#), [27](#), [82](#), [83](#), [86](#), [99](#), [121](#), [140](#), [149](#), [167](#), [169](#), [171](#), [172](#), [176](#), [177](#), [178](#), [179](#), [183](#), [184](#), [185](#), [186](#), [187](#), [189](#), [190](#), [192](#), [223](#))
- [6] M. Beckstead, R. Derr, and C. Price, "A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames," *AIAA Journal*, vol. 8, pp. 2200–2207, 1970. ([3](#), [172](#), [179](#), [190](#), [192](#), [193](#))
- [7] A. Laskin, H. Wang, and C. Law, "Detailed kinetic modeling of 1, 3-butadiene oxidation at high temperatures," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 32, pp. 589–614, 2000. ([III](#), [3](#), [82](#), [85](#), [86](#), [185](#))
- [8] K. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch, and F. Mauss, "Detailed kinetic mechanism for the oxidation of ammonia including the formation and reduction of nitrogen oxides," *Energy & Fuels*, vol. 32, pp. 10202–10217, 2018. ([3](#), [56](#), [57](#), [59](#), [62](#))
- [9] K. Prasad, R. Yetter, and M. Smooke, "An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants," *Combustion Science and Technology*, vol. 124, pp. 35–82, 1997. ([V](#), [3](#), [106](#), [110](#), [111](#), [112](#), [113](#), [114](#), [115](#), [116](#), [117](#), [118](#), [120](#))
- [10] T. Kuwahara and N. Kubota, "Combustion of RDX/AP composite propellants at low pressures," *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 21, pp. 502–507, 1984. ([VII](#), [IX](#), [3](#), [191](#), [192](#), [205](#), [207](#))

- 
- [11] N. Kubota, "Combustion mechanisms of nitramine composite propellants," in *Symposium (International) on Combustion*, vol. 18, pp. 187–194, Elsevier, 1981. (VII, 3, 191, 205)
- [12] M. L. Gross, *Two-dimensional modeling of AP/HTPB utilizing a vorticity formulation and one-dimensional modeling of AP and ADN*. PhD thesis, Brigham Young University, 2007. (I, II, V, VI, VII, 6, 7, 56, 57, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 73, 74, 75, 82, 123, 160, 163, 165, 166, 169, 171, 172, 176, 177, 178, 179, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 192, 223)
- [13] A. Majda and J. Sethian, "The derivation and numerical solution of the equations for zero mach number combustion," *Combustion science and technology*, vol. 42, no. 3-4, pp. 185–205, 1985. (12)
- [14] M. S. Day and J. B. Bell, "Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 4, no. 4, p. 535, 2000. (12)
- [15] V. Giovangigli, N. Meynet, and M. Smooke, "Application of continuation techniques to ammonium perchlorate plane flames," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 10, no. 5, pp. 771–798, 2006. (12)
- [16] M. Noskov, M. Benzi, and M. D. Smooke, "An implicit compact scheme solver for two-dimensional multicomponent flows," *Computers & fluids*, vol. 36, no. 2, pp. 376–397, 2007. (12)
- [17] A. Ern and V. Giovangigli, "Volume viscosity of dilute polyatomic gas mixtures," *European journal of mechanics. B, Fluids*, vol. 14, pp. 653–669, 1995. (13)
- [18] R. Kee, F. Rupley, E. Meeks, and J. Miller, "Chemkin-II : A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics," *Sandia National Laboratories, Technical Report SAND-89-8009*, 1989. (13)
- [19] A. Ern and V. Giovangigli, "Fast and Accurate Multicomponent Transport Property Evaluation," *Journal of Computational Physics*, vol. 120, pp. 105–116, Aug. 1995. (13)
- [20] A. Ern and V. Giovangigli, *Multicomponent transport algorithms*, vol. 24. Springer Science & Business Media, 1994. (20, 21)
- [21] C. R. Wilke, "A viscosity equation for gas mixtures," *The journal of chemical physics*, vol. 18, no. 4, pp. 517–519, 1950. (20)
- [22] A. Ern and V. Giovangigli, "Impact of detailed multicomponent transport on planar and counterflow hydrogen/air and methane/air flames," *Combustion science and technology*, vol. 149, no. 1-6, pp. 157–181, 1999. (20)
- [23] R. B. Dakhliya, V. Giovangigli, and D. Rosner, "Soret effects in laminar counterflow spray diffusion flames," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 6, no. 1, p. 1, 2001.
- [24] S. Dworkin, M. Smooke, and V. Giovangigli, "The impact of detailed multicomponent transport and thermal diffusion effects on soot formation in ethylene/air flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, no. 1, pp. 1165–1172, 2009. (20)
- [25] V. Giovangigli, "Multicomponent flow modeling," *Science China Mathematics*, vol. 55, pp. 285–308, 2012. (20, 22)

- 
- [26] S. Mathur, P. Tondon, and S. Saxena, "Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases," *Molecular physics*, vol. 12, pp. 569–579, 1967. (21)
- [27] C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder, "Transport properties of multicomponent gas mixtures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 550–555, 1949. (22)
- [28] A. Ern and V. Giovangigli, "Thermal diffusion effects in hydrogen-air and methane-air flames," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 2, no. 4, p. 349, 1998. (22)
- [29] A. Davenas, *Technologie des propergols solides*, ch. X : Les propergols composites. Masson, 1989. (I, 25)
- [30] O. Korobeinichev, A. Chernov, I. Emel'Yanov, N. Ermolin, and T. Trofimycheva, "Investigation of the kinetics and the chemical reaction mechanism in the flame of a mixed compound, based on ammonium perchlorate and polybutadiene rubber," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 26, pp. 292–300, 1990. (27, 82)
- [31] L. Massa, T. Jackson, and J. Buckmaster, "New kinetics for a model of heterogeneous propellant combustion," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 21, pp. 914–924, 2005. (27, 224)
- [32] D. Davidenko and Y. Fabignon, "Some aspects of detailed modeling of solid rocket composite propellants," in *6th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, vol. 6, 2015. (V, 27, 163, 164, 224)
- [33] A. Brailsford and K. Major, "The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials," *British Journal of Applied Physics*, vol. 15, p. 313, 1964. (30)
- [34] J. Wang, J. K. Carson, M. F. North, and D. J. Cleland, "A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, pp. 3075–3083, 2006. (30)
- [35] L. Francois, *Multiphysical modelling and simulation of the ignition transient of complete solid rocket motors*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Paris, 2022. (I, 31, 45)
- [36] Y.-C. Liao and V. Yang, "Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 11, pp. 729–739, 1995. (IV, V, 34, 35, 39, 106, 109, 112, 113)
- [37] J. E. Davidson and M. Beckstead, "Improvements to steady-state combustion modeling of cyclotrimethylenetrinitramine," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 13, pp. 375–383, 1997. (IV, V, 34, 39, 106, 109, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119)
- [38] L. R. Petzold, "Description of DASSL : a differential/algebraic system solver," tech. rep., Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1982. (44)
- [39] L. François, J. Dupays, D. Davidenko, and M. Massot, "High-order adaptive time discretisation of one-dimensional low-mach reacting flows : A case study of solid propellant combustion," *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 443, 2024. (45)
- [40] M. R. DENISON and E. Baum, "A simplified model of unstable burning in solid propellants," *ARS Journal*, vol. 31, pp. 1112–1122, 1961. (46)
- [41] F. Culick, "A review of calculations for unsteady burning of a solid propellant.," *AIAA Journal*, vol. 6, pp. 2241–2255, 1968. (46)

- 
- [42] Y. B. Zel'dovich, "On the theory of combustion of powder and explosives," tech. rep., Picatinny Arsenal, 1965. (46, 48)
- [43] B. Novozhilov, "Burning of a powder under harmonically varying pressure," *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, vol. 6, pp. 103–106, 1965.
- [44] B. V. Novozhilov, "Theory of nonsteady burning and combustion stability of solid propellants by the Zeldovich-Novozhilov method," in *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants*, pp. 601–641, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992. (46, 48)
- [45] A. Atwood, T. Boggs, P. Curran, T. Parr, D. Hanson-Parr, C. Price, and J. Wiknich, "Burning rate of solid propellant ingredients, part 1 : Pressure and initial temperature effects," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 15, pp. 740–747, 1999. (II, III, IV, 56, 76, 78, 79, 106, 111)
- [46] N. Bakhman, Y. S. Kichin, S. Kolyasov, and A. Fogelzang, "Investigation of the thermal structure of the burning zone in condensed mixtures by fine thermocouples," *Combustion and Flame*, vol. 26, pp. 235–247, 1976. (II, IV, 56, 71, 72, 77, 99, 100)
- [47] J. Powling, "Experiments relating to the combustion of ammonium perchlorate-based propellants," in *Symposium (International) on Combustion*, vol. 11, pp. 447–456, Elsevier, 1967. (IV, 56, 99, 100)
- [48] O. P. Korobeinichev, A. A. Zenin, A. G. Tereshchenko, and V. M. Puchkov, "Investigation of the structure of a combustion wave of mixed systems based on APC, PMMA, and a catalyst using mass-spectrometric and thermocouple methods," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 13, pp. 273–279, 1977. (II, 56, 71, 72, 77)
- [49] A. G. Tereshchenko and O. P. Korobeinichev, "Correctness of mass-spectrometric probe measurements when investigating the flame structure of condensed systems," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 18, pp. 645–650, 1983. (II, 56, 57, 73, 74)
- [50] M. Tanaka and M. Beckstead, *A three-phase combustion model of ammonium perchlorate*, p. 2888. 32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1996. (56, 67, 68, 69)
- [51] Q. Jing, M. Beckstead, and M. Jeppson, *Influence of AP solid-phase decomposition on temperature profile and sensitivity*, p. 448. 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1998. (56)
- [52] D. A. Smyth, *Modeling Solid Propellant Ignition Events*. PhD thesis, Brigham Young University, 2011. (56, 67, 68, 69, 75, 82, 88, 89, 91, 188)
- [53] S. Rahman, V. Giovangigli, and V. Borie, "Pressure and initial temperature sensitivity coefficient calculations in ammonium perchlorate flames," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 27, pp. 1054–1063, 2011. (56, 67)
- [54] S. Rahman, *Modélisation et simulation numérique de flammes planes instationnaires de perchlorate d'ammonium*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2012. (56)
- [55] M. Smooke, R. Yetter, T. Parr, D. Hanson-Parr, M. Tanoff, M. Colket, and R. Hall, "Computational and experimental study of ammonium perchlorate/ethylene counterflow diffusion flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, pp. 2013–2020, 2000. (III, 57, 82, 86, 87)

- 
- [56] M. Pelucchi, A. Frassoldati, T. Faravelli, B. Ruscic, and P. Glarborg, "High-temperature chemistry of HCl and Cl<sub>2</sub>," *Combustion and Flame*, vol. 162, pp. 2693–2704, 2015. (57, 65, 82, 83)
- [57] O. Mathieu and E. L. Petersen, "Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of ammonia and related NO<sub>x</sub> chemistry," *Combustion and Flame*, vol. 162, pp. 554–570, 2015. (I, 57, 58)
- [58] A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, Y. Arakawa, T. Kudo, and H. Kobayashi, "Laminar burning velocity and markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures," *Fuel*, vol. 159, pp. 98–106, 2015. (I, 59)
- [59] V. F. Zakaznov, L. A. Kursheva, and Z. I. Fedina, "Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 14, pp. 710–713, 1978.
- [60] U. J. Pfahl, M. C. Ross, J. E. Shepherd, K. O. Pasamehmetoglu, and C. Unal, "Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures," *Combustion and Flame*, vol. 123, pp. 140–158, 2000.
- [61] P. D. Ronney, "Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity," *Combustion Science and Technology*, vol. 59, pp. 123–141, 1988.
- [62] T. Jabbour and D. F. Clodic, "Burning velocity and refrigerant flammability classification," *ASHRAE Transactions*, vol. 110, p. 522, 2004.
- [63] K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, S. Kondo, and A. Sekiya, "Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 144–152, 2008. (I, 59)
- [64] K. P. Shrestha, C. Lhuillier, A. A. Barbosa, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, L. Seidel, and F. Mauss, "An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/hydrogen laminar flame speed at elevated pressure and temperature," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, pp. 2163–2174, 2021. (I, 59)
- [65] G. Dayma and P. Dagaut, "Effects of air contamination on the combustion of hydrogen-effect of NO and NO<sub>2</sub> addition on hydrogen ignition and oxidation kinetics," *Combustion Science and Technology*, vol. 178, pp. 1999–2024, 2006. (I, II, 61, 62, 63)
- [66] O. Mathieu, A. Levacque, and E. Petersen, "Effects of NO<sub>2</sub> addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 633–640, 2013. (II, 63, 64)
- [67] A. Lifshitz and P. Schechner, "The mechanism of the H<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub> reaction : ignition behind reflected shocks," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 7, pp. 125–142, 1975. (II, 64, 65)
- [68] J. C. Leylegian, H. Y. Sun, and C. K. Law, "Laminar flame speeds and kinetic modeling of hydrogen/chlorine combustion," *Combustion and Flame*, vol. 143, pp. 199–210, 2005. (II, 66)
- [69] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. American Institute of Physics, 1998. (67)
- [70] C. Guirao and F. A. Williams, "A model of ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm," *AIAA Journal*, vol. 9, pp. 1345–1356, 1971. (67)

- 
- [71] T. Boggs, "Deflagration rate, surface structure, and subsurface profile of self-deflagrating single crystals of ammonium perchlorate," *AIAA Journal*, vol. 8, pp. 867–873, 1970. (II, 70, 76)
- [72] M. Tanner, *Multidimensional Modeling of Solid Propellant Burning Rates and Aluminum Agglomeration and One-Dimensional Modeling of RDX/GAP and AP/HTPB*. PhD thesis, Brigham Young University, 2008. (82, 89)
- [73] P. Glarborg, D. Kubel, P. G. Kristensen, J. Hansen, and K. Dam-Johansen, "Interactions of CO, NO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>O under post-flame conditions," *Combustion Science and Technology*, vol. 110, pp. 461–485, 1995. (III, 83)
- [74] J. Roesler, R. Yetter, and F. Dryer, "Detailed kinetic modeling of moist CO oxidation inhibited by trace quantities of HCl," *Combustion Science and Technology*, vol. 85, pp. 1–22, 1992. (III, 83, 84)
- [75] C.-W. Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K. P. Somers, S. Ding, S. Khan, J. W. Hargis, T. Sikes, O. Mathieu, *et al.*, "An experimental and chemical kinetic modeling study of 1, 3-butadiene combustion : Ignition delay time and laminar flame speed measurements," *Combustion and Flame*, vol. 197, pp. 423–438, 2018. (III, 85, 86)
- [76] D. M. Hanson-Parr and T. P. Parr, "Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature," *Journal of energetic materials*, vol. 17, pp. 1–48, 1999. (88, 108)
- [77] M. Kohga, "Burning characteristics and thermochemical behavior of AP/HTPB composite propellant using coarse and fine AP particles," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, pp. 57–64, 2011. (III, IV, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97)
- [78] R. Foster, J. Condon, and R. Miller, "Low exponent technology," *Hercules Report, AFRPL-TR-81*, vol. 95, 1982. (III, IV, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 101, 102)
- [79] R. Fitzgerald and M. Brewster, "Flame and surface structure of laminate propellants with coarse and fine ammonium perchlorate," *Combustion and Flame*, vol. 136, pp. 313–326, 2004. (IV, 99)
- [80] B. Rasmussen and R. Frederick Jr, "Nonlinear heterogeneous model of composite solid-propellant combustion," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 18, pp. 1086–1092, 2002. (IV, 99, 100)
- [81] E. Cohen-Nir, "Temperature sensitivity of the burning rate of composite solid propellants," *Combustion Science and Technology*, vol. 9, pp. 183–194, 1974. (IV, 102, 103)
- [82] R. Bellec, J. Duterque, and G. Lengelle, "Modeling of aluminized solid propellants," *ONERA, Technical Report RT 37/7128 EN*, 1996. (IV, 102)
- [83] N. Kubota and S. Miyazaki, "Temperature sensitivity of burning rate of ammonium perchlorate propellants," *Propellants, explosives, pyrotechnics*, vol. 12, pp. 183–187, 1987. (IV, IX, 102, 103, 205, 207)
- [84] A. Zenin, "HMX and RDX-combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion," *Journal of Propulsion and Power.*, vol. 11, pp. 752–758, 1995. (IV, V, 106, 111, 112, 114, 115)
- [85] A. Zenin and S. Finjakov, "Characteristics of RDX combustion zones at different pressures and initial temperatures," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 42, pp. 521–533, 2006. (109, 110, 112)

- 
- [86] A. Zenin and S. Finjakov, "Studying RDX and HMX combustion mechanisms by various experimental techniques," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 45, pp. 559–578, 2009. (IV, 106, 109, 110, 111, 112)
- [87] A. Atwood, T. Boggs, P. Curran, T. Parr, D. Hanson-Parr, C. Price, and J. Wiknich, "Burning rate of solid propellant ingredients, part 2 : Determination of burning rate temperature sensitivity," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 15, no. 6, pp. 748–752, 1999. (V, 106, 112, 113)
- [88] A. Atwood, P. Curran, and C. Price, "Laboratory ignition and combustion data and the determination of global kinetics and energetic parameters of RDX," in *Proceedings of the 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting*, 1995. (IV, V, 106, 111, 112, 113)
- [89] O. Korobeinichev, "Dynamic flame probe mass spectrometry and condensed-system decomposition," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 23, pp. 565–576, 1987. (V, 106, 113, 114)
- [90] E. Volkov, A. Paletsky, and O. Korobeinichev, "RDX flame structure at atmospheric pressure," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 44, pp. 43–54, 2008. (V, 106, 113, 114)
- [91] D. Hanson-Parr and T. Parr, "RDX flame structure," in *Symposium (International) on Combustion*, vol. 25, pp. 1635–1643, Elsevier, 1994. (V, 106, 115, 116, 117, 118, 119)
- [92] T. Parr and D. Hanson-Parr, "Optical diagnostics of solid-propellant flame structures," *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 185, pp. 381–412, 2000. (106)
- [93] M. BenReuven, L. Caveny, R. Vichnevetsky, and M. Summerfield, "Flame zone and sub-surface reaction model for deflagrating RDX," in *Symposium (International) on Combustion*, vol. 16, pp. 1223–1233, Elsevier, 1977. (106)
- [94] N. Ermolin, O. Korobeinichev, L. Kuibida, and V. Fomin, "Study of the kinetics and mechanism of chemical reactions in hexogen flames," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 22, pp. 544–553, 1986. (106)
- [95] C. F. Melius, "Thermochemical modeling : II. application to ignition and combustion of energetic materials," in *Chemistry and physics of energetic materials*, pp. 51–78, Springer, 1990. (106)
- [96] R. A. Yetter, F. L. Dryer, M. Allen, and J. Gatto, "Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 11, pp. 683–697, 1995. (106)
- [97] E. B. Washburn and M. W. Beckstead, "Modeling multiphase effects in the combustion of HMX and RDX," *Journal of propulsion and power*, vol. 22, pp. 938–946, 2006. (108, 114)
- [98] M. Beckstead, K. Puduppakkam, P. Thakre, and V. Yang, "Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients," *Progress in Energy and combustion Science*, vol. 33, pp. 497–551, 2007. (108)
- [99] G. Edwards, "The vapour pressure of cyclo-trimethylene-trinitramine (cyclonite) and pentaerythritol-tetranitrate," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 49, pp. 152–154, 1953. (109, 110, 112)



- 
- [100] J. M. Rosen and C. Dickinson, "Vapor pressures and heats of sublimation of some high-melting organic explosives," *Journal of chemical and Engineering Data*, vol. 14, pp. 120–124, 1969. (109)
- [101] R. N. Rogers and G. W. Dauh, "Scanning calorimetric determination of vapor-phase kinetics data," *Analytical chemistry*, vol. 45, pp. 596–600, 1973. (109, 112)
- [102] R. Cundall, T. Palmer, and C. Wood, "Corrigendum : Vapor pressure measurements on some organic high explosives," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 1, p. 77, 1981. (109)
- [103] T. Brill and P. Brush, "Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature : HMX, RDX and BAMO," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Physical and Engineering Sciences*, vol. 339, pp. 377–385, 1992. (110)
- [104] A. Ulas, Y.-C. Lu, and K. Kuo, "Ignition and combustion characteristics of rdx-based pseudopropellants," *Combustion Science and Technology*, vol. 175, pp. 695–720, 2003. (IV, V, 111, 112, 113)
- [105] A. Glazkova, "The effect of catalysts on the combustion of explosives," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 10, pp. 281–290, 1974. (IV, 111)
- [106] T. Parr and D. Hanson-Parr, "Solid propellant flame structure," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 418, p. 207, 1995. (115)
- [107] M. D. Smooke and V. Giovangigli, "Numerical modeling of axisymmetric laminar diffusion flames," *IMPACT of Computing in Science and Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 46–79, 1992. (123)
- [108] B. A. V. Bennett, C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, and M. D. Smooke, "Computational and experimental study of axisymmetric coflow partially premixed methane/air flames," *Combustion and Flame*, vol. 123, no. 4, pp. 522–546, 2000. (123)
- [109] G.-S. Jiang and D. Peng, "Weighted ENO schemes for Hamilton–Jacobi equations," *SIAM Journal on Scientific computing*, vol. 21, pp. 2126–2143, 2000. (142)
- [110] A. J. Chorin, "Numerical solution of the Navier-Stokes equations," *Mathematics of computation*, vol. 22, pp. 745–762, 1968. (151)
- [111] D. Kim and H. Choi, "A second-order time-accurate finite volume method for unsteady incompressible flow on hybrid unstructured grids," *Journal of Computational Physics*, vol. 162, pp. 411–428, 08 2000. (151, 153)
- [112] M.-A. N'Guessan, M. Massot, L. Series, and C. Tenaud, "High order time integration and mesh adaptation with error control for incompressible navier–stokes and scalar transport resolution on dual grids," *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 387, p. 112542, 2021. (155)
- [113] I. C. Ipsen and C. D. Meyer, "The idea behind Krylov methods," *The American mathematical monthly*, vol. 105, pp. 889–899, 1998. (157)
- [114] S. Abhyankar, J. Brown, E. Constantinescu, D. Ghosh, B. Smith, and H. Zhang, "PETSc/TS : A modern scalable ODE/DAE solver library," *arXiv preprint arXiv :1806.01437*, 2018. (158)
- [115] U. Ghia, K. N. Ghia, and C. Shin, "High-Re solutions for incompressible flow using the Navier-Stokes equations and a multigrid method," *Journal of computational physics*, vol. 48, pp. 387–411, 1982. (V, 161, 162)



**Titre :** Modélisation de la combustion des matériaux énergétiques nouvelle génération

**Mots clés :** moteur solide, propergol composite, modèle de combustion, cinétique chimique, combustion hétérogène, PA, PBHT, RDX

**Résumé :**

Employés dans les moteurs fusée civiles et militaires, les propergols composites sont caractérisés par une structure hétérogène au niveau microscopique. Ils sont constitués principalement de particules oxydantes insérées au sein d'une matrice de polymère, appelée liant. Le liant maintient l'intégralité structurelle du propergol, et fournit par sa pyrolyse des gaz dont la combustion est responsable de la majorité du dégagement de chaleur dans la flamme. Les produits de combustion des particules oxydantes permettent l'oxydation des combustibles générés par la pyrolyse du liant.

Le perchlorate d'ammonium (PA) est un oxydant largement utilisé dans les propergols composites, principalement en association avec un liant polymérique tel que le polybutadiène hydroxytélechélique (PBHT). Les propergols nouvelle génération pourraient inclure des nitramines dans leur composition, comme l'hexogène (RDX), en remplacement partiel du PA pour certaines fins spécifiques. En particulier, la réduction de la quantité de PA contenue dans le propergol permet de limiter la formation d'une traînée visible à l'échappement du moteur, réduisant la signature du propulseur.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet de l'inclusion du RDX dans un propergol PA/PBHT conventionnel.

A cette fin, une première partie de la thèse est dédiée à la mise en place de modèles de combustion pour les ingrédients considérés : PA, liant homogénéisé PA/PBHT, et RDX.

Un mécanisme de cinétique chimique est mis au point, capable de représenter les processus chimiques caractéristiques de la combustion de l'ensemble de ces matériaux énergétiques. Pour chaque ingrédient, un modèle de décomposition en phase condensée est par ailleurs formulé, pour être associé au mécanisme cinétique. Des simulations unidimensionnelles sont alors réalisées en approche couplée flamme/solide, afin de valider l'ensemble sur les données expérimentales disponibles.

De part leur structure hétérogène, l'étude de la combustion d'un propergol composite nécessite l'utilisation de méthodes numériques multidimensionnelles. Une seconde partie de la thèse est donc dédiée au développement et à la validation d'un code de calcul 2D, permettant la simulation de la combustion d'une particule oxydante entourée d'une couche de liant, en configuration axisymétrique.

Dans une dernière partie, les modèles de combustion mis au point sont utilisés conjointement avec le code de calcul développé afin d'étudier l'effet de l'inclusion du RDX dans un propergol PA/PBHT classique. Pour la première fois, la structure de la flamme produite par un propergol PA/PBHT/RDX est obtenue et caractérisée. Une étude est menée sur l'effet de la pression et de la taille des grains de RDX sur la régression du propergol, mettant en évidence l'existence de différents régimes de combustion. Des recommandations sont faites afin d'optimiser les performances de ce type de composition.

**Titre :** Combustion modeling of next-generation composite propellants

**Keywords :** solide rocket motor, composite propellants, combustion model, detailed kinetics, heterogeneous combustion, AP, HTPB, RDX

**Abstract :**

Used in civil and military rocket engines, composite propellants are characterized by a heterogeneous structure at the microscopic level. They consist mainly of oxidizer particles embedded in a polymer matrix known as the binder. The binder maintains the structural integrity of the propellant, and produces via its pyrolysis gases whose combustion is responsible for most of the heat release within the flame. The combustion products of the oxidizer particles oxidize the fuel generated by the binder's pyrolysis.

Ammonium perchlorate (AP) is a widely used oxidizing agent in composite propellants, mainly in association with a polymeric binder such as hydroxytelechelic polybutadiene (HTPB). Next-generation propellants could include nitramines in their composition, such as hexogen (RDX), as a partial replacement for AP for certain specific purposes. In particular, reducing the amount of AP contained in the propellant can limit the formation of a visible trail at the engine exhaust, reducing the vehicle's signature.

In this thesis, the effect of RDX inclusion in a conventional AP/HTPB propellant is studied.

To this end, the first part of the thesis is dedicated to the development of combustion models for the ingredients under consideration : AP, homogenized AP/HTPB binder, and RDX.

A chemical kinetics mechanism is assembled, capable of representing the chemical processes characteristic of the combustion of all these energetic materials. For each ingredient, a condensed-phase decomposition model is also formulated, to be associated with the kinetic mechanism. One-dimensional simulations are then carried out using a coupled flame/solid approach, in order to validate the whole on available experimental data.

Due to their heterogeneous structure, the study of composite propellant combustion requires the use of multidimensional numerical methods. A second part of the thesis is therefore dedicated to the development and validation of a 2D computational code, enabling the simulation of the combustion of an oxidizer particle surrounded by a layer of binder, in an axisymmetric configuration.

In a final section, the combustion models and the computational code are used in conjunction to study the effect of RDX inclusion in a conventional AP/HTPB propellant. For the first time, the flame structure produced by such AP/HTPB/RDX propellant is obtained and characterized. The effect of pressure and RDX particle size on propellant regression is investigated, demonstrating the existence of different combustion regimes. Recommendations are made to optimize the performances of this type of composition.