



HAL
open science

Modélisation Eulérienne multiphasique de la combustion de thermites appliquée au couple Al/CuO

Emelian Tichtchenko

► **To cite this version:**

Emelian Tichtchenko. Modélisation Eulérienne multiphasique de la combustion de thermites appliquée au couple Al/CuO. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. UPS Toulouse, 2023. Français. NNT: . tel-04584609

HAL Id: tel-04584609

<https://laas.hal.science/tel-04584609>

Submitted on 23 May 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.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Emelian TICHCHENKO**

Le 20 décembre 2023

**Modélisation Eulerienne multiphasique de la combustion de
thermites appliquée au couple Al/CuO**

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et
Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par

Carole ROSSI et Alain ESTEVE

Jury

M. Stany GALLIER, Rapporteur

M. Aymeric VIÉ, Rapporteur

M. Olivier SIMONIN, Examineur

M. Jerome-Marcel LAVIEVILLE, Examineur

M. Rodney Fox, Examineur

Mme Carole ROSSI, Directrice de thèse

M. Alain ESTEVE, Co-directeur de thèse

M. Ludovic GLAVIER, Co-directeur de thèse du monde socio-économique

Моєму рідному Дідусю,

Remerciements

Les travaux réalisés durant mes trois années de thèse portant sur la modélisation de la combustion de thermites n'auraient pas été possibles sans le soutien technique et humain des personnes qui m'ont entouré durant cette période.

Je tiens en premier lieu à remercier Carole Rossi, Alain Estève et Ludovic Glavier de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Je remercie également les différents membres du jury d'avoir consacré le temps nécessaire pour évaluer mes travaux, ainsi que pour les échanges scientifiques très riches lors de la soutenance. En particulier je remercie Stany Gallier et Aymeric Vié pour avoir pris le temps de lire et évaluer en détail l'intégralité de mon travail.

D'autre part, je souhaite chaleureusement remercier Benoît Bédard et Olivier Simonin pour leur implication. Bien que vous ayez intégré ce projet en cours de route par simple intérêt technique, votre participation a été capitale et ces travaux n'auraient jamais abouti au résultat final sans votre investissement. Merci de m'avoir consacré une grande partie de votre temps les lundis matin, de n'avoir cessé de challenger mes travaux, les rendants d'autant plus intéressants, et d'avoir alimenté de nombreux débats scientifiques passionnants.

Je souhaite remercier les différentes personnes dont j'ai croisé le chemin au LAAS, au sein de l'équipe NEO mais pas seulement. Felipe, Eugénie, Elise, Alexandra, merci pour les différentes discussions et le partage de nos expériences, qui m'auront permis d'avoir plus de perspectives sur mon travail. Merci également aux anciens modélisateurs Sarah et Guillaume de l'équipe NEO de m'avoir montré le fonctionnement de l'équipe lorsque je suis arrivé et de m'avoir accueilli dans votre bureau. Je remercie également Tao, Baptiste & Isabel pour les différents moments passés ensemble à jouer au molky, undercover et autre. Thank you, Alexandra, for our summer coffee breaks, which gave me some rest during intense working days.

Merci à Valentin et Eliott pour votre contribution et investissement à mes travaux de thèse. J'espère ne pas avoir été un tuteur de stage trop difficile !

Merci à Florent et Clément d'avoir été là ces trois années, pour toutes ces discussions à la cantine et pour votre aide notamment le jour de ma soutenance en gérant la régie.

Léa, nous n'auront pas eu le temps de travailler beaucoup ensemble, mais ça a été un vrai plaisir de te reconstruire et d'avoir une personne avec qui échanger scientifiquement sur la modélisation de la combustion de thermites. Merci à la fois pour la qualité de ta présence d'un point de vue scientifique mais aussi humain : pour nos discussions de montagne, de point de vue, de perspectives futures, et autres sujets qui resteront entre nous. Et bien sur, un grand merci d'avoir accepté de jouer à la balle avec moi tant de fois en supportant mes périodes de doute sur la fin de ma thèse !

Dany, merci pour ton écoute, pour nos échanges scientifiques et sociétaux, ton soutien dans les moments de doute. Merci d'avoir été là, tes passages à l'A9C permettant de me sortir la tête du guidon le temps d'un moment.

Yasser, je vais essayer de faire en sorte que ces remerciements soient plus courts que le corps du manuscrit - un vrai travail de synthèse. Par où commencer ? Je n'oublierai pas ces soirées interminables, riches en discussion si variées, ou simplement à travailler en écoutant FIP, buvant notre thé et mangeant nos petits LU du soir. Merci pour la profondeur de nos échanges, pour le soutien moral, pour nos débats, pour les partages de nos expériences passées et nos perspectives, pour les expériences musicales allant de Bethoven à Avicii, en passant par China Moses et tous les autres. Merci pour la prise de recul sur la thèse et sur les autres sujets, pour les trajets à l'aéroport, les raclettes, les sorties à la plage secrète, le transport de valises, l'organisation de ma soutenance, les poèmes, et tant d'autres moments qui me viennent à l'esprit. Merci de m'avoir supporté durant toutes ces années, dans les bons comme dans les mauvais moments. Je ne doute pas que ca a été un vrai défi pour toi. Merci pour tout frérot.

Je souhaite également exprimer ma plus profonde reconnaissance auprès des personnes que j'ai rencontrées à Toulouse durant ces années et notamment au TRAC. Maître turban remercie Maylis, Alexia, Arnaud, Marie, Clémence pour les week-ends incroyables passés ensemble à la montagne comme à la campagne, et pour la bonne humeur constante que vous partagez à chaque instant ! Mention spéciale à David pour tes encouragements, nos discussions concernant les avions, les voitures et autres sujets techniques durant nos cafés du dimanche. Merci également à Delphine d'avoir été là. Je pense bien entendu également à l'équipe du Luindy pour ces deux années où le BL-Lindy sera devenu une véritable institution sacrée : merci à Pascal, Vincent, Alexandre, Luana et tous les autres avec qui j'ai partagé ces moments. Mention spéciale également à Adrien et les nuits passées à apprendre la culture latino-bretonne, jouer à des jeux de société, manger des crêpes, boire du chouchen et du limoncello, et surtout à garder l'omerta sur l'avancement de nos thèses respectives. Merci à Allan pour la découverte du Lindy, pour la bonne humeur toujours présente pendant les cours rendant ainsi le lundi le jour le plus attendu de la semaine. Merci Laure pour ces nuits sacrifiées du lundi, Clémentine d'avoir accepté d'être mon amie, Lou-Anne d'avoir fini par aimer le lindy, Suzy pour nos échanges approfondis. Merci à vous tous pour ces danses du vendredi !

Mathilde, Melany, merci d'avoir été présentes tout ce temps.

I want to thank my dear friend Egem for your presence while you were in France, but also since you left. Thank you for having supported me during a rough time, and I hope we'll meet again soon !

Merci Alice, Aline, d'avoir continué à être là. Egalement, merci à Thomas B., Oscar et Emeline pour votre appui quand il le fallait.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille, et en particulier mes parents, Françoise et mon grand-père, sans qui rien n'aurait été possible.





Abstract

The emergence of the energetic material known as thermitite in the 1990s, composed of a metal and a metal oxide, generally in the form of a particulate mixture, was partly due to the development of micro and nanotechnologies. This naturally spurred intensive research efforts to predict their combustion behavior through numerical simulations. The goal was to integrate them safely and cost-effectively into industrial products. This proves to be a particularly challenging task from both experimental and theoretical perspectives, as the combustion of these energetic materials involves various intrinsically related mechanisms acting on vastly different time (ms - s) and space (nm - mm) scales.

To date, most research has focused on a phenomenological understanding of combustion properties based on experimental observations, with few efforts dedicated to modeling thermitite combustion. The limited models developed in academic contexts only consider a restricted number of physical mechanisms present during combustion, relying on progress variables and/or global kinetics of the reaction. As a result, these models cannot be generalized to all types of thermitites.

This thesis work aimed at a dual objective : firstly, to develop a new generation of models based on a structure capable of integrating all identified physical mechanisms during thermitite combustion, making them predictive and applicable to any type of thermitite with particulate geometry. This involves considering key thermitite properties such as particle size, mixture richness, powder compaction, and aluminum particle purity. Secondly, the goal was to study simulation results based on these models to gain a deeper understanding of certain combustion phenomena not easily obtainable through experimental procedures.

While the focus of the work was on an Al/CuO type thermitite, the proposed approach can be generalized to any thermitite composition by adjusting certain laws and parameters. The thesis work consisted of two main components :

1. Development of a “0D” Model : This model considered all mechanisms specific to thermitite combustion, incorporating phase changes, transfers of chemical species and energy, chemical reactions in the condensed and gaseous phase, etc. The model, based on an N-Euler mathematical approach, evaluated different energy and species transfers through kinetic laws, embodied in mass, energy, and species balance equations, and averaged over the considered volume for three different phases : a gaseous phase, and two particulate phases representing respectively the gas, the aluminum particles and the copper oxide ones. These balance equations are then integrated over time to obtain the temporal evolution of the different quantities of interest. The simulation results demonstrated the competition of surface and volumetric mechanisms based on particle size, qualitatively aligning with experimental data and validating the model’s relevance.
2. Development of a “1D” Model : This model integrated the dimensional aspect of the propagation of the reaction front. The balance equations considered in this model relate to the conservation of mass, momentum, species, energy, and the number of particles, incorporating dimensional terms such as advection, diffusion, pressure,

Archimedes force, and frictional forces between phases. The results of the “1D” model successfully allowed the evaluation of flame speed, meeting the set objectives for the thesis.

Résumé

L'émergence des matériaux dits thermites, composés d'un métal et d'un oxyde métallique généralement sous la forme d'un mélange de particules, dans les années 1990, en partie grâce au développement des micro et nanotechnologies, a naturellement motivé des efforts de recherche intensifs afin de pouvoir prédire leur combustion à partir de simulations numériques. Cela permettrait ainsi de les intégrer de manière sereine et à moindre coût dans des produits industriels. Cette tâche est particulièrement difficile à la fois d'un point de vue expérimental et théorique, car la combustion de ces matériaux énergétiques met en œuvre une variété de mécanismes intrinsèquement liés agissant à des échelles de temps (ms - s) et d'espace très variées (nm - mm).

La plupart des travaux connus à ce jour portent sur la compréhension phénoménologique des propriétés de combustion à partir d'observations expérimentales, mais très peu d'entre eux se sont intéressés à la modélisation de la combustion des thermites. Les rares modèles développés dans des contextes académiques se sont limités à la considération d'un nombre restreint de mécanismes physiques présents lors de la combustion, avec des variables d'avancement et/ou des cinétiques globales de la réaction. Par conséquent, ces modèles ne peuvent pas être généralisés à tout type de thermite.

Les travaux de thèse se sont donc orientés vers un double objectif : d'une part, développer une nouvelle génération de modèles basée sur une structure capable d'intégrer l'ensemble des mécanismes présents lors de la combustion de thermite afin de les rendre *in fine* prédictifs et généralisables à tout type de thermite à géométrie particulière. Cela inclut la prise en compte de la taille des particules, de la richesse du mélange, de la compaction de la poudre et de la pureté des particules d'aluminium (partiellement oxydées lors de leur fabrication). D'autre part, étudier les résultats des simulations réalisées sur la base de ces modèles pour mieux comprendre certains phénomènes présents lors de la combustion qui ne sont pas observables à partir d'expériences.

Bien que les travaux aient été développés pour une thermite de type Al/CuO, l'approche proposée est généralisable à tout type de composition thermite, modulant quelques lois et paramètres. La thèse s'est structurée selon deux axes de travail principaux :

1. Le développement tout d'abord d'un modèle dit “0D” qui tient compte de l'ensemble des mécanismes spécifiques à la combustion de thermite : changement de phase, transferts d'espèces chimiques et d'énergie, réactions chimiques, etc. Ce modèle, basé sur une approche mathématique N-Euler, considère un volume occupé par trois phases distinctes : une phase gazeuse et deux phases particulières représentant respectivement le gaz, les particules d'aluminium et les particules d'oxyde de cuivre. Les différents transferts d'énergie et d'espèces sont évalués par des lois cinétiques et incorporés dans les équations bilan de masse, d'énergie et d'espèces, dont les

grandeurs sont moyennées sur le volume considéré pour chacune des phases. Ces équations bilans sont ensuite intégrées dans le temps, permettant d’obtenir l’évolution temporelle des différentes grandeurs d’intérêt. Les résultats des simulations du modèle soulignent la compétition des mécanismes surfaciques et volumiques en fonction de la taille des particules et concordent qualitativement aux données expérimentales, validant ainsi la pertinence du modèle.

2. Le développement d’un modèle dit “1D” intégrant cette fois-ci l’aspect dimensionnel de la propagation du front de réaction. Les équations bilans considérées portent cette fois-ci sur la conservation de la masse, de la quantité de mouvement, des espèces, de l’énergie et du nombre de particules, et tiennent compte de termes dimensionnels tels que l’advection, la diffusion, la pression, la force d’Archimède, ou encore les forces relatives aux frottements entre les phases. Les résultats du modèle “1D” permettent l’évaluation de la vitesse de flamme et répondent à l’objectif fixé pour cette thèse.



Nomenclature

Constantes

σ Constante de Stefan-Boltzmann

R Constante des gaz parfait

Exposants

(\cdot) Evaluation numérique intermédiaire de la grandeur

(L) Relatif à l'évaluation par extrapolation de la gauche du point d'évaluation

(n) Relatif à l'évaluation numérique de la grandeur à l'itération n

(R) Relatif à l'évaluation par extrapolation de la droite du point d'évaluation

(t) Relatif à l'évaluation numérique de la grandeur au temps t

Fonctions

(\cdot) Grandeur intermédiaire

\mathcal{H} Fonction heaviside

Indices

(c) Relatif aux caractéristiques de l'espèce à l'état condensé (liquide ou solide)

(g) Relatif aux caractéristiques de l'espèce à l'état gazeux

σ_{mk} Grandeur relative à l'interface entre la phase m et la phase k

bed Grandeur relative aux caractéristiques macroscopique du lit de poudre

g Phase gazeuse

i Relatif à la cellule intégrée i

$i + 0.5$ Relatif à l'interface droite de la cellule d'intégration i

$i + 1$ Relatif à la cellule d'intégration située à droite de la cellule i

$i - 0.5$ Relatif à l'interface gauche de la cellule d'intégration i

- $i - 1$ Relatif à la cellule d'intégration située à gauche de la cellule i
- p Phase particulaire p , initialement constituée d'aluminium et d'alumine
- q Phase particulaire q , initialement constituée d'oxyde de cuivre
- s Phase solide s , regroupant les caractéristiques des phases particulières p et q

Variables

- α_m Fraction volumique de la phase m
- α_s Fraction volumique solide (*i.e* somme des deux fractions volumiques particulières)
- χ_m Nombre de particules par unité de masse la phase m
- Δt Incrément de temps
- Δx Taille du maillage
- $\dot{\omega}_{i,g,(m)}^r$ Terme source de l'espèce i du gaz g relatif à la réaction r et à la phase particulaire m
- $\dot{\omega}_{i,m}^{0D}$ Terme source de l'espèce i de la phase m
- $\dot{\omega}_{i,m}^r$ Terme source de l'espèce i de la phase m relatif à la réaction r
- Γ_m Terme source de matière de la phase m
- λ'_m Conductivité effective dans le milieu bidisperse de la phase m
- λ_g Conductivité du gaz
- λ_s Conductivité du solide ou du cœur de la cellule dans le cadre du modèle de Zenher
- $\mathcal{M}_{m,(n)}^\pm$ Nombres de mach splittés relatifs au schéma AUSM+up de la phase m à partir des fonctions polynomiales de degré n
- $\mathcal{P}_{\downarrow,(\downarrow)}^\pm$ Pressions splittées relatives au schéma AUSM+up de la phase m à partir des fonctions polynomiales de degré n
- \mathcal{R} Ensemble des réactions chimiques considérées
- $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$ Ensemble des réactions non homogènes impliquant des sous-oxydes d'aluminium
- \mathcal{R}_{vap} Ensemble des réactions hétérogènes relatives aux changements de phase vaporisation/condensation
- ν_i^r coefficient stœchiométrique global de l'espèce i de la réaction r
- Ω Domaine simulé
- Ω_b Domaine simulé où se situent les produits de combustion

Nomenclature

Ω_c	Domaine simulé où se situent les réactifs comprimés
Ω_u	Domaine simulé où se situent les réactifs n'ayant pas encore été perturbés par la réaction
∂_x	Dérivée partielle spatiale
$\Phi_{i,m \rightarrow n}^{Sp}$	Flux de l'espèce i suivant une loi de Spalding allant de la phase m vers l'interface σ
ρ_m	Densité de la phase m
$\rho_{i,m}$	Densité de l'espèce i de la phase condensée m
σ_i	Distance entre deux particules de l'espèce i dans le cadre du calcul du potentiel de Lennard-Jones
τ_m	Temps de relaxation cinétique de la phase particulaire m
$\tau_{CFL,m}^{1D}$	Temps caractéristique d'advection
$\tau_{cin,i,m}^{0D}$	Temps caractéristique de la cinétique $0D$ de l'espèce i dans la phase m
$\tau_{th,m}^{0D,cond}$	Temps caractéristique de transfert thermique $0D$ par conduction de la phase m
$\tau_{th,m}^{1D}$	Temps caractéristique de diffusion thermique dimensionnel
ε_c	Grandeur caractérisant la convergence spatiale
ε_i	Paramètre d'énergie de l'espèce i dans le cadre du calcul du potentiel de Lennard-Jones
c_m	Célérité de la phase m , autrement dit la vitesse de propagation des ondes de pression de la phase m
$c_{v,i,\zeta}(T)$	Capacité thermique massique de l'espèce i à l'état de matière gazeux ($\zeta = (g)$) ou condensé ($\zeta = (c)$) à volume constant à la température T
$c_{v,i,m}(T)$	Capacité thermique massique de l'espèce i présente dans la phase m à la température T (La même espèce ne peut pas être présente à la fois sous forme condensée et gazeuse au sein d'une phase donnée)
$c_{v,m}(T)$	Capacité thermique massique de la phase m à volume constant à la température T
CFL	Nombre de courant
d_m	Diamètre des particules de la phase particulaire m
d_t	Dérivée temporelle
$D_{i,g,(Al_2O_3)}$	Diffusion de l'espèce i dans les pores de l'alumine supposés être remplis de gaz

$D_{i,m}$	Diffusion de l'espèce i dans la phase m
$d_{m,in}$	Diamètre intérieur des particules de la phase particulaire m
e_s	Epaisseur de la couche d'alumine
$e_{i,\zeta}(T)$	Energie massique de l'espèce i à l'état de matière gazeux ($\zeta = (g)$) ou condensé ($\zeta = (c)$) à la température T
e_m	Energie totale de la phase de la phase m . Pour les particules, cette grandeur tient compte des énergie sensible et de formation. Pour la phase gaz, elle intègre également l'énergie cinétique dans le cas du modèle "1D"
$e_{v,i,m}(T)$	Energie massique de l'espèce i présente dans la phase m à la température T (La même espèce ne peut pas être présente à la fois sous forme condensée et gazeuse au sein d'une phase donnée)
$I_{k \rightarrow m}$	Transfert de quantité de mouvement de la phase k vers la phase m non relatif aux échanges d'espèces
K_m	coefficient de répartition du terme de diffusion de la pression relatif à la vitesse dans le schéma AUSM+up de la phase m
K_p	Paramètre de diffusion de la vitesse relatif à la pression dans le schéma AUSM+up
K_u	Paramètre de diffusion de la pression relatif à la vitesse dans le schéma AUSM+up
k_m	Conductivité normalisée de la phase k par la conductivité du gaz λ_g
M_m	Nombre de Mach de la phase m
m_m	Masse des particules de la phase particulaire m
n_Ω	Nombre de volume du domaine simulé Ω
n_m	Nombre de particules par unité de volume dans la phase m
Nu_m	Nombre de Nusslet relatif à la phase m
P_g	Pression du gaz
P_s	Pression des phases condensées
$p_{m,u}$	Terme de diffusion de la pression relatif à la vitesse dans le schéma AUSM+up
q_m^{init}	Puissance volumique injectée dans la phase m pour initier la réaction
$q_{bed,m}$	Transfert thermique par total au sein phase m par conduction dimensionnelle
$q_{bed,m}^{cond}$	Part du transfert thermique dimensionnel se propageant par conduction au sein phase m

Nomenclature

$q_{bed,m}^{rad}$	Part du transfert thermique dimensionnel se propageant par radiation au sein de la phase de la phase m
q_m^{0D}	Somme des transferts thermiques interphase 0D vers la phase m
Re_m	Nombre de Reynolds particulaire du fluide par rapport à la phase particulaire m
$Sh_{i,m}$	Nombre de Sherwood de l'espèce i relatif à phase m
T_m	Température de la phase m
u_c	Vitesse du front de compression
u_f	Vitesse du front de réaction
$u_f^{\Omega_c}$	Vitesse du front de réaction relativement à Ω_c
u_m	Vitesse de la phase m
$u_{m,p}$	Terme de diffusion de la vitesse relatif à la pression dans le schéma AUSM+up
V_m	Volume d'une particule de la phase m
W_i	Masse molaire de l'espèce i
$Y_{i,m}$	Fraction massique de l'espèce i dans la phase m
$Y_i^{in,m}$	Fraction massique de l'espèce i à la l'interface aluminium/alumine de la particule de la phase particulaire m
$Y_i^{s,m}$	Fraction massique de l'espèce i à la surface de la particule de la phase particulaire m

Table des matières

Introduction générale	1
1 Contexte scientifique, Etat l’art & problématique	5
1.1 Introduction	6
1.2 Les matériaux énergétiques	6
1.2.1 Généralités	6
1.2.2 Les usages conventionnels	7
1.3 Les thermites	9
1.3.1 Les thermites	9
1.3.2 Définition	10
1.3.3 Rôle de la composition	11
1.3.4 Influence de la richesse et proportion du mélange	12
1.3.5 Géométrie et taille des réactifs	13
1.3.6 Interface des réactifs	15
1.3.7 L’environnement	16
1.3.8 Conclusion	16
1.4 Modèles de combustion	17
1.4.1 Combustion phase gaz	17
1.4.2 Combustion multi-phasique	18
1.4.3 Conclusion	27
1.5 Propriétés physiques et syntaxe scientifique	27
1.5.1 Tables thermodynamiques et propriétés de transport	27
1.5.2 Abréviations et syntaxe mathématique	29
1.6 Conclusion & problématique	30
2 Modèle de combustion instationnaire à dimension spatiale nulle, “0D”	33
2.1 Introduction	34
2.2 Description du système et de l’approche 0D	34
2.2.1 Approche mathématique et définition des grandeurs caractéristiques	35
2.2.2 Conditions initiales du système	38
2.2.3 Mécanismes impliqués dans la réaction Al/CuO	38
2.3 Formulation théorique	39
2.3.1 Equations de conservation	39
2.3.2 Détail des mécanismes réactionnels modélisés	41

2.3.3	Flux d'énergie entre le gaz et les phases particulaires	49
2.4	Schéma numérique	55
2.4.1	Algorithme	55
2.4.2	Pas de temps Δt	57
2.4.3	Intégration temporelle	59
2.4.4	Cas limite de l'ébullition	62
2.5	Conclusion	64
3	Modèle de propagation du front de réaction à une dimension, "1D"	67
3.1	Introduction	68
3.2	Description du système et de l'approche "1D"	68
3.2.1	Approche mathématique	69
3.3	Formulation théorique	70
3.3.1	Equations de conservation	71
3.3.2	Ajustements du modèle de combustion "0D"	78
3.4	Modélisation des transferts thermiques	78
3.4.1	Conduction thermique dans un milieu bi-disperse	79
3.4.2	Modèle de conduction dans un milieu bi-disperse : étude asymptotique	82
3.4.3	Modélisation des pertes thermiques aux parois	85
3.5	Schéma numérique	86
3.5.1	Implémentation numérique	87
3.5.2	Calcul des termes implicites	99
3.5.3	Termes correctifs et ajustements	101
3.5.4	Temps caractéristiques et pas de temps	104
3.5.5	Conditions limites	107
3.6	Conclusion	109
4	Exploitation et résultats	111
4.1	Introduction	112
4.2	Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"	112
4.2.1	Description du système thermite au temps initial	113
4.2.2	Comparaison des résultats obtenus entre les simulations effectuées en traitant les équations homogènes par les cinétiques et par l'équilibre thermodynamique	121
4.2.3	Conclusion	124
4.3	Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"	125
4.3.1	Description du système modélisé	126
4.3.2	Convergence numérique	129
4.3.3	Analyse des mécanismes de propagation du front de réaction en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre thermodynamique	132
4.3.4	Etude de sensibilité aux paramètres physiques	137
4.4	Conclusion	152

Conclusion	155
Annexes	163
A	Définition de $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}$ 163
B	Relations entre les grandeurs de la phase solide s , de la phase particulaire p et de la phase particulaire q 163
C	Paramètres de la loi sur la pression particulaire 163
D	Modèle de conduction thermique développé 164
E	Détail du calcul de la conduction implicite 164
F	Détail de l'expression des différentes dérivées temporelles 166
G	Implicitation de la perte de charge à la conditon limite pour la résolution de l'équation bilan de quantité de mouvement sur la première cellule de Ω 167
H	Profils de convergence en temps avec équilibre thermodynamique . . 168
I	Profils de vitesse obtenus pour l'étude de convergence en espace avec considération des réactions homogènes 169
J	Evolution des profils sans la considération des réactions homogènes 169
K	Conservation de la masse dans le cas d'un système fermé 175
L	Profils intégraux du domaine Ω obtenus l'étude de sensibilité 177
M	Résultats de l'étude de sensibilité avec le traitement des réactions gazeuses via l'équilibre thermodynamique 180

Introduction générale

Dans le cadre du développement de nouveaux systèmes de séparation d'étage et de satellite, l'entreprise ArianeGroup étudie la possibilité de réaliser la séparation en appliquant une énergie thermique sur une résine epoxy afin de rompre la liaison mécanique assurée par cette dernière. Considérant les contraintes volumiques et massiques relatives aux lanceurs, les thermites s'avèrent être de bons candidats. En effet, comparées aux autres matériaux énergétiques organiques tels que le TNT, le RDX ou la nitrocellulose, les thermites se caractérisent par une énergie volumique deux à trois fois plus importante, allant jusqu'à 23 kJ cm^{-3} [1]. De plus, les thermites génèrent peu de gaz en comparaison des autres matériaux énergétiques, et permettent donc de réduire les vibrations indésirables lors de la combustion.

Durant le XX^{ème} siècle, de nombreux progrès ont été réalisés dans le domaine des matériaux énergétiques générateurs de gaz pour améliorer l'efficacité des engins de propulsion notamment dans le domaine du spatial, stimulé par la compétition soviético-américaine pour la conquête de l'espace. Il faudra attendre la fin des années 1990 et l'émergence des nanotechnologies et notamment les techniques de synthèse de nanopoudres pour exploiter pleinement le potentiel des thermites pour des applications variées [2–5] grâce au développement en laboratoire de matériaux thermites "nanométriques", constitués d'un mélange de nanopoudres métalliques, très souvent de l'aluminium (Al) et des oxydes métalliques. En effet, la réduction de la taille des particules a permis l'augmentation des cinétiques chimiques de la combustion des thermites, les rendant alors compétitives par rapport aux matériaux énergétiques usuels. Cette accélération de la cinétique s'explique d'une part par une amélioration de la proximité géométrique des différents réactifs, réduisant alors le temps de transport nécessaire au mélange des réactifs. D'autre part, l'augmentation des surfaces effectives spécifiques augmente les échanges d'énergie et d'espèce relatifs aux mécanismes mis en jeu lors du processus de combustion.

L'impact de la répartition géométrique, des espèces chimiques et des processus de fabrication des poudres a alors été le sujet de nombreux travaux de recherche [6–22]. Bien qu'il est possible d'utiliser différents métaux comme combustible (Al, Ti, Mg, ...) [23], c'est sur l'aluminium que se sont concentrés les principaux travaux. En effet, ce dernier est un excellent compromis entre la densité massique, l'accessibilité géologique et le potentiel chimique. Les études scientifiques se sont intéressées à de nombreux oxydes métalliques (MoO_3 , CuO , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , I_2O_5 ...), chacun développant des caractéristiques de combustion différentes en fonction de leur répartition géométrique (nanofils, particules, couches minces ...) et de la taille de ces géométries allant du nanomètre à plusieurs dizaine de micromètres. L'ensemble des paramètres géométriques (compaction, géométrie, taille) et des paramètres chimiques (nature des espèces principales, additifs, richesse du mélange) impactent directement les propriétés de combustion du matériau énergétique et permettent l'utilisation des thermites à la fois comme générateur de gaz et/ou d'énergie thermique.

Cependant, cet intérêt scientifique s'est jusqu'ici principalement limité à l'étude empirique de la combustion des thermites dans le but d'appréhender qualitativement l'impact des différents paramètres de ces dernières sur leur combustion. Ainsi, malgré des perspectives prometteuses, l'exploration de ces matériaux dans les applications spatiales comme stockage d'énergie se heurte au manque de modèles permettant de prédire l'évolution temporelle du front de température et de pression occasionné par la combustion en fonction des propriétés et de l'environnement de la thermite.

La mise en place de modèles de combustion devient donc indispensable dès lors que le matériau est intégré dans un environnement industriel très contraint où il est nécessaire de connaître l'évolution des sollicitations mécaniques et thermiques en chaque point et chaque instant pour assurer le bon fonctionnement du produit en cours de conception.

C'est donc dans ce contexte scientifique et industriel en partenariat avec l'entreprise ArianeGroup et les équipes NEO-LAAS et MiR-IMFT que s'inscrit cette thèse. L'objectif est de développer un modèle mathématique permettant de simuler la propagation du front de combustion (ou flamme) d'une poudre thermite Al/CuO en fonction de ses caractéristiques chimiques, dimensionnelles et structurelles avec comme ambition finale de l'interfacer dans un logiciel de simulation thermo-mécanique. Sauf spécification contraire, le langage python a été choisi car sa nature de programmation "haut niveau" permet un développement rapide, nécessaire à la mise en place d'un code prototype, préfigurant des efforts ultérieurs vers un langage et/ou une algorithmique plus performants.

Considérant toute la difficulté de modéliser la combustion de thermites relativement à la quantité de phénomènes physiques qui s'y produisent, le travail a été pensé de façon à ce que le modèle développé soit aussi modulaire que possible : c'est-à-dire que chaque sous-modèle physique peut facilement être modifié ou ajusté en fonction de futures données expérimentales ou du développement de modèles futurs plus adéquats.

Dans une première partie de ce travail de thèse, après avoir inventorié les principaux mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la réaction de poudres d'Aluminium avec des poudres d'oxyde de cuivre, un modèle dit "0D" est développé suivant une approche Eulérienne qui définit la cinétique globale de la réaction, c'est à dire l'évolution temporelle des principales variables relatives à la combustion de thermite : température, pression et composition. Cette première partie du travail a fait l'objet d'une présentation à la 39^{ème} édition du Symposium de Combustion et d'un article au proceedings de ce symposium [24]. Une étude auxiliaire concernant la sensibilité du modèle vis à vis des différents paramètres des thermites a également été publiée chez "Propellants, Explosives, Pyrotechnics" [25].

Ce modèle "0D" constitue la brique élémentaire du modèle plus complexe propagatif, dit "1D", développé en deuxième partie de ces travaux permettant de simuler la propagation du front de combustion suivant une dimension spatiale en fonction du temps. Cette deuxième étude va donner lieu à un article en cours d'écriture.

Le premier chapitre donne un état de l'art des travaux expérimentaux et théoriques réalisés sur les thermites et les modèles de combustion, puis détaille la problématique et fixe les objectifs scientifiques de cette thèse.

Le second chapitre détaille les mécanismes physico-chimiques identifiés lors de la combustion de la thermite Al/CuO et développe le modèle "0D". L'approche N-Euler utilisée et l'ensemble des équations mises en place modélisant les mécanismes inventoriés sont détaillés. Ce chapitre se termine par une présentation de l'implémentation numérique du

modèle mathématique développé.

Le troisième chapitre explicite l'implémentation du modèle "0D" dans un système propagatif "1D" qui permet d'évaluer les vitesses du front de combustion en fonction des caractéristiques de la thermite. La cinétique "0D" présentée dans le chapitre précédent est couplée aux équations dimensionnelles des particules et du gaz. La manière dont le modèle mathématique est implémenté numériquement est également détaillé.

Le quatrième chapitre présente les différents résultats obtenus à partir de ces deux modèles et, lorsque possible, offre une comparaison des calculs théoriques avec l'expérience. Enfin, les perspectives de ce travail sont détaillées dans la conclusion.

Contexte scientifique, Etat l'art & problématique

Sommaire

1.1	Introduction	6
1.2	Les matériaux énergétiques	6
1.2.1	Généralités	6
1.2.2	Les usages conventionnels	7
1.3	Les thermites	9
1.3.1	Les thermites	9
1.3.2	Définition	10
1.3.3	Rôle de la composition	11
1.3.4	Influence de la richesse et proportion du mélange	12
1.3.5	Géométrie et taille des réactifs	13
1.3.5.1	Taille et forme des particules	13
1.3.5.2	Compaction - Porosité	14
1.3.6	Interface des réactifs	15
1.3.7	L'environnement	16
1.3.8	Conclusion	16
1.4	Modèles de combustion	17
1.4.1	Combustion phase gaz	17
1.4.2	Combustion multi-phasique	18
1.4.2.1	Matériaux énergétiques usuels	19
1.4.2.2	Combustion de l'aluminium	20
1.4.2.3	Autres modèles pertinents	23
1.4.2.4	Thermites	25
1.4.3	Conclusion	27
1.5	Propriétés physiques et syntaxe scientifique	27
1.5.1	Tables thermodynamiques et propriétés de transport	27
1.5.1.1	Espèces condensées	27
1.5.1.2	Espèces à l'état gazeux	28
1.5.2	Abréviation et syntaxe mathématique	29
1.5.2.1	Dérivées	29

1.5.2.2 Indices	30
1.6 Conclusion & problématique	30

1.1 Introduction

Ce chapitre décrit les principaux éléments scientifiques sur lesquels s'appuient les travaux de thèse présentés. Dans un premier temps, les matériaux énergétiques sont définis de manière générique ainsi que leur utilisation. Les thermites et les différents modèles de combustion jugés pertinents dans le cadre de ce travail sont ensuite présentées. Puis, les propriétés physiques des espèces chimiques considérées sur lesquelles s'appuie cette thèse sont détaillées. Enfin, la conclusion de ce contexte scientifique permet d'établir la problématique des travaux réalisés.

1.2 Les matériaux énergétiques

1.2.1 Généralités

Un matériau énergétique est caractérisé par sa forte densité énergétique qui se libère rapidement sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur (chaleur, choc ou signal électrostatique). La poudre noire, inventée en Chine au IX^{ème} siècle, est souvent considérée comme étant le premier matériau énergétique manipulé et utilisé par l'homme. Initialement utilisée à des fins de destruction (explosifs, canon, fusils) ou de divertissement (feux d'artifices à partir du XV^{ème}), il faudra attendre le début du XVIII^{ème} et la révolution industrielle pour voir apparaître des progrès dans le domaine des matériaux énergétiques parmi lesquels l'invention de la nitroglycérine en 1847 par Ascanio Sobrero, puis de la TNT en 1863 par Julius Wilbrand et de la dynamite par Alfred Nobel en 1866.

De manière générale, la libération de l'énergie chimique contenue dans les matériaux énergétiques, mais également dans les combustibles usuels (énergies fossiles, hydrogène, etc.) est la conséquence d'une réaction d'oxydo-réduction, transfert d'oxygène entre un oxydant et un réducteur, où l'arrangement moléculaire des produits de la réaction est à un état chimiquement plus stable que celui des réactifs (voir figure 1.1). L'énergie chimique se transforme principalement en énergie thermique ayant pour conséquence l'élévation de la température pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés. La flamme, d'une épaisseur généralement faible (μm - mm), est l'endroit où a lieu la réaction. Deux types de processus réactifs existent : les réactions déflagrantes dont la vitesse de propagation est inférieure à celle du son du milieu dans lequel elles ont lieu, et les réactions détonantes qui se déplacent à des vitesses supérieures à celle du son. Si la déflagration est pilotée par les phénomènes de diffusion d'espèce et d'énergie, la détonation est intrinsèquement liée aux ondes de pression qui initient les réactions chimiques. En fonction du milieu et de leurs caractéristiques, les matériaux énergétiques peuvent, tout comme les combustibles usuels, réagir selon un régime déflagrant ou détonnant.

Conventionnellement, les matériaux énergétiques sont classés selon deux catégories : d'une part, les matériaux dits monomoléculaires, où les composés oxydants et réducteurs se situent au sein de la même molécule comme par exemple pour l'Hydrazine (liquide),

1.2. Les matériaux énergétiques

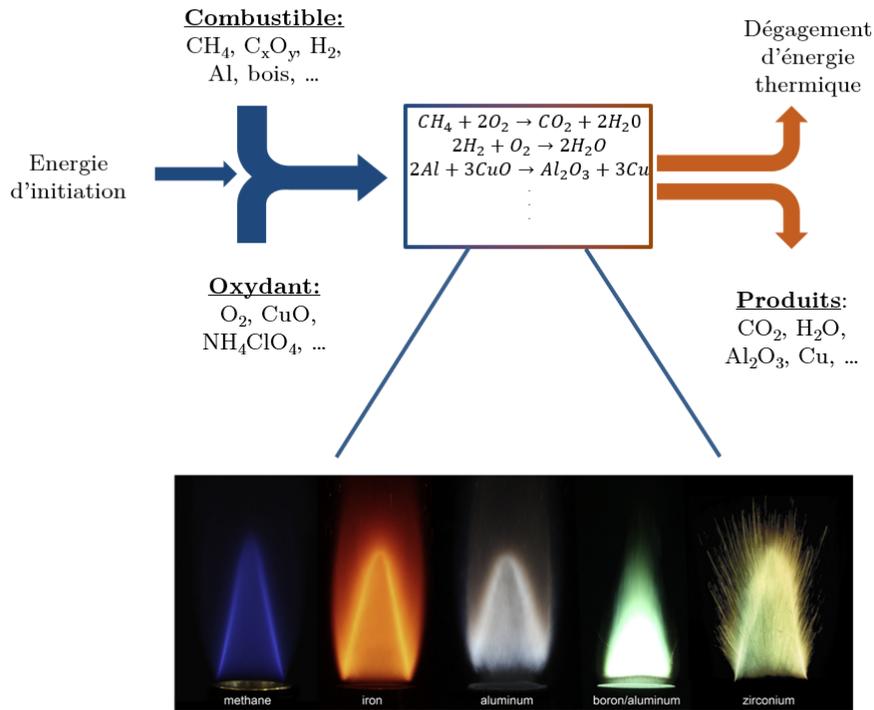


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de la combustion [26]

la Nitrocellulose ou encore la TNT (solide). La figure 1.2 présente la molécule de HMX, puissant explosif monomoléculaire avec l'oxygène (oxydant) représenté en blanc et l'hydrogène ainsi que le carbone en blanc et noir (réducteur). D'autre part, les matériaux composites, où l'oxydant et le réducteur sont des composés chimiques différents qui sont mélangés afin d'assurer la réaction lors de l'initiation du matériau, comme par exemple la poudre noire ou les thermites.

1.2.2 Les usages conventionnels

Il est aussi d'usage de classer les matériaux énergétiques selon leurs applications. La catégorie des propergols solides regroupe les matériaux générant du gaz, trouvant application dans la propulsion (fusées) ou bien les airbags. Les explosifs eux génèrent des chocs mécaniques utilisés dans la destruction ou la découpe alors que la catégorie des matériaux pyrotechniques regroupe des matériaux générant des effets lumineux utilisés dans les feux d'artifices ou les leurres. A noter qu'aujourd'hui, les matériaux énergétiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels allant de l'automobile et la santé (stockage de gaz pour les airbags, injection intradermique) jusqu'au spatial (propulseur de fusée), en passant évidemment par le militaire, le bâtiment (explosifs) et même la sécurité incendie¹. La figure 1.3 illustre quelques unes de ces applications. Les booster latéraux du lanceur Ariane 5 (sous-figure a)) fournissent 90% de la poussée au moment du décollage, dégageant une puissance équivalente à celle fournie par une centrale nucléaire. Le canon CAESAR (sous-figure b)) est un canon automoteur français capable d'envoyer des obus de 155 mm à 40 km à des vitesses supérieures à trois fois la vitesse du son. L'efficacité du airbag (sous-figure c)) est garantie par la rapidité de son déclenchement. Celui-ci doit

1. <https://www.elidefire.fr/elidefire>

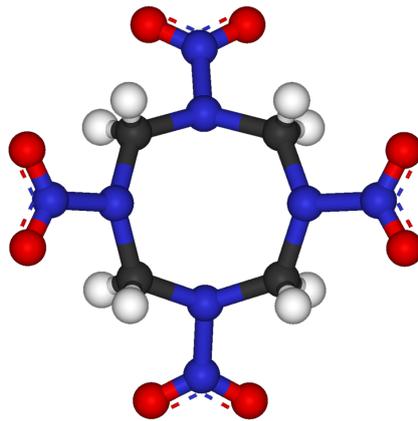


FIGURE 1.2 – Molécule de HMX : Les éléments noirs, blancs, bleus et rouges représentent respectivement les éléments C, H, N, O.

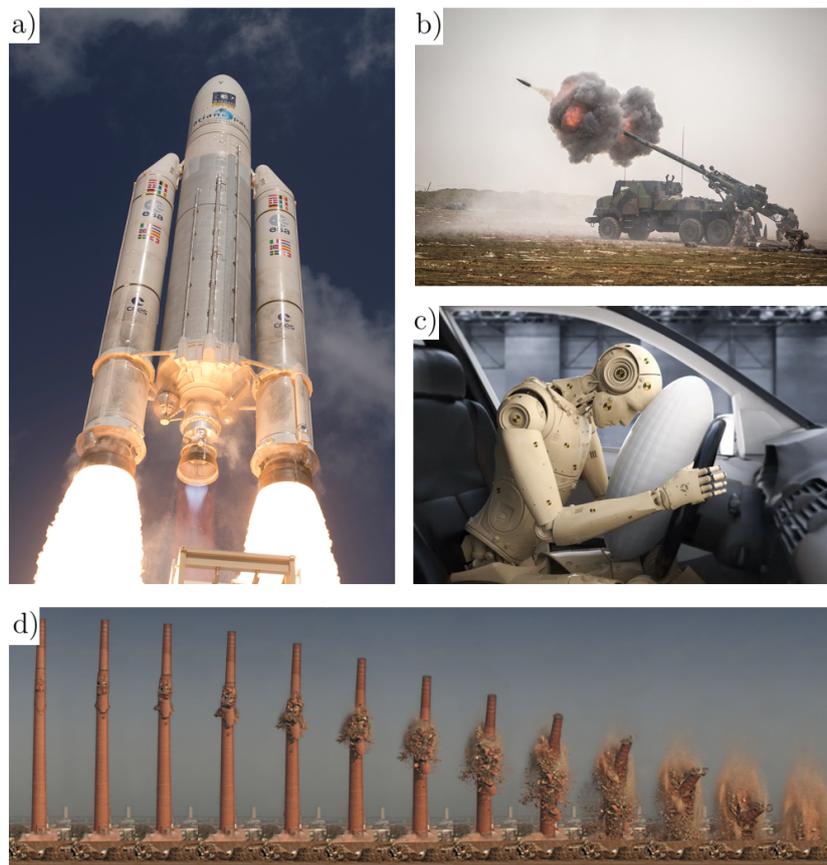


FIGURE 1.3 – Illustration d'utilisation de matériaux énergétiques. a) Le lanceur Ariane 5 (vol VA233) avec ses deux boosters latéraux (propergol solide) et son moteur Vulcain (combustion O_2/H_2) à Kourou, credit : Stephane Corvaja / ESA, b) un canon français CAESAR engagé en Irak, c) image d'illustration du déclenchement d'un airbag dans une voiture, d) démolition aux explosifs d'une cheminée de l'ancienne brasserie Henninger à Francfort-sur-le-Main, en Allemagne.

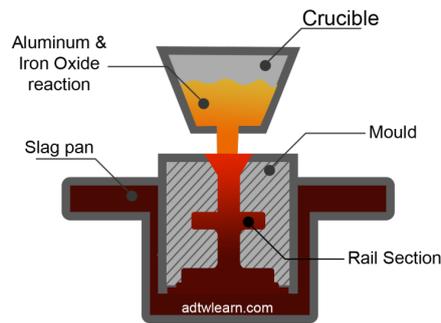


FIGURE 1.4 – Procédé de soudure thermitique pour application ferroviaire ²

être opérationnel avant que le corps du passager percute l'obstacle se trouvant devant lui. Les vitesses de réaction des matériaux énergétiques permettent d'atteindre des temps de déclenchement inférieurs à 150 ms assurant la sécurité des utilisateurs. Enfin la démolition contrôlée (sous-figure d)) permet la destruction d'un bâtiment de manière sécurisée et peu coûteuse.

C'est en 1893 que l'allemand Hans Goldschmidt a inventé la thermitite dont il a breveté le procédé en 1895. Constitué d'un oxyde métallique (l'oxydant) et d'un métal (le réducteur), ce nouveau matériau énergétique est capable de produire de très hautes températures pour faire de la soudure localisée par exemple. Jusqu'à la deuxième partie de XX^{ème} siècle, l'utilisation de la thermitite s'est limitée à cette application, très largement utilisé pour joindre deux rails de chemin de fer entre eux, en utilisant un mélange d'aluminium et d'oxyde de fer pour assurer la réaction (figure 1.4). Le procédé consiste à faire chauffer dans un creuset au niveau de la jointure du rail, un mélange sous forme de poudre d'oxyde de fer et d'aluminium jusqu'à l'allumage de la thermitite. Une fois la réaction du mélange initiée, le fer en fusion s'écoule au fond du creuset pour remplir la jointure. La continuité du rail est alors assurée par le fer une fois la solidification de ce dernier.

1.3 Les thermites

1.3.1 Les thermites

Comparées aux autres matériaux énergétiques organiques précédemment cités (TNT, RDX, Nitrocellulose...), les thermites se caractérisent par un important potentiel chimique spécifique (par unité de volume ou de masse). Comme l'indique la figure 1.5, les thermites stockent en moyenne deux fois plus d'énergie que les matériaux énergétiques conventionnels dans un même volume. Les réactions des thermites ne génèrent pas de CO₂ et atteignent des températures supérieures à 3000 K. Les thermites sont donc très intéressantes dans les environnements avec de fortes contraintes spatiales, les systèmes miniaturisés et pour des applications requérant de hautes températures. De plus, les propriétés des thermites listées ci-après peuvent-être ajustées pour que leur combustion corresponde

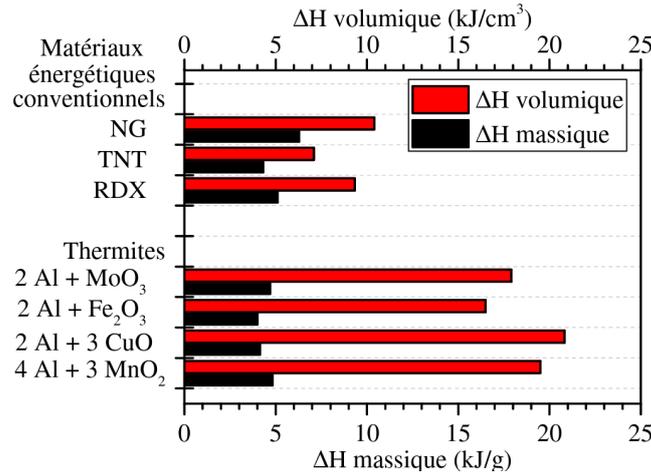


FIGURE 1.5 – Comparaison des énergies de réaction de différents types de matériaux énergétiques [27]

au mieux au besoin de l'utilisateur.

1.3.2 Définition

Une thermitte est un mélange d'un métal M , appelé aussi carburant, et d'oxyde métallique AO , appelé aussi comburant ou oxydant. Le métal M ayant une affinité chimique plus élevée que l'oxyde métallique AO avec l'oxygène, ce dernier migrera de l'oxyde AO vers le métal M par la réaction (1.1). Cependant, si l'oxydation du métal M est exothermique, la réduction de l'oxyde métallique AO est endothermique. Autrement dit, la dissociation des atomes d'oxygène des atomes du métal A nécessite de l'énergie thermique. L'initiation de la réaction requiert donc l'apport d'une certaine quantité d'énergie.



Une fois le système initié, c'est la chaleur dégagée par l'oxydation du métal M qui permet la décomposition de l'oxyde AO si les réactifs (M , AO) sont suffisamment proches ($\lesssim 10 \mu\text{m}$). Le bilan énergétique exothermique permet alors la propagation de la réaction. De sorte, tout mélange de métal M et d'un autre métal oxydé AO dont l'affinité avec l'oxygène est plus faible que celle avec le métal M est une thermitte.

Les propriétés de combustion varient fortement en fonction du couple M/AO , de la taille et de la compaction des réactifs. En effet, en plus de la quantité d'énergie dégagée, d'autres effets doivent être pris en compte en fonction de l'application comme par exemple la température de combustion, la quantité de gaz généré, la vitesse de combustion, ou encore la stabilité du mélange. Un mélange trop instable risque de s'initier involontairement, pouvant alors provoquer d'importants dégâts dans son environnement. Au contraire, un mélange trop stable rend l'initiation de la réaction difficile voir impossible [28].

Ces propriétés dépendent de nombreux paramètres intrinsèquement liés les uns aux autres. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories. La première catégorie est relative à la composition des thermittes en fonction des espèces chimiques utilisées et de

2. <https://adtwlearn.com/welding-processes/thermit-welding/>

leur proportions dans le mélange considéré. La seconde catégorie représente l'ensemble des paramètres géométriques de la thermite, dont la compaction, la granulométrie, ou encore la forme géométrique que prennent le métal et l'oxyde métallique.

1.3.3 Rôle de la composition

Dans la majorité des cas applicatifs actuels, le métal M est l'aluminium. Ce dernier est en effet relativement peu cher, et dont les propriétés de combustion offrent un bon compromis entre facilité d'initiation et stabilité comparativement à d'autres métaux [29]. D'autres espèces métalliques à fort potentiel d'oxydation sont également étudiées comme le magnésium, le bore, ou encore le titane qui permettent des propriétés de combustion différentes [30, 31]. De l'autre côté, les oxydes métalliques les plus couramment utilisés sont l'oxyde de cuivre (CuO), les oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) et l'oxyde de bismuth (BiO_3) [1]. Cependant, il existe une très grande diversité d'oxydes métalliques dont les oxydes de Palladium, d'Iode, de Nickel, ou encore de Plomb. Enfin, des études sont menées pour développer des nouvelles molécules complexes permettant d'améliorer les performances désirées d'une thermite telles que $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6$ ou $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ [32–34].

Les caractéristiques atomiques de chacun des éléments et des espèces chimiques auxquelles ils sont associés ont un impact direct sur les propriétés de la combustion. En effet, ces caractéristiques peuvent être quantifiées d'une part par une considération thermodynamique (températures de changement de phase, énergies latentes, énergies de formation, capacités thermiques) et d'autre part par des aspects cinétiques (conduction thermique, cinétiques chimiques). A partir de lois physiques établies, les propriétés thermodynamiques et cinétiques déterminent l'évolution spatio-temporelle des observables macroscopiques tels que la température de combustion ou encore la vitesse de propagation du front de réaction. Si la thermodynamique des thermites est connue et répertoriée [1], il n'en est pas de même des propriétés cinétiques pratiquement inexistantes dans la littérature. Les différentes cinétiques (transfert thermique, changement de phase, réactions chimiques) sont fortement intriqués les unes aux autres durant le processus réactif. Il est par conséquent très difficile de les isoler les unes des autres pour les déterminer de manière indépendante.

Il est cependant possible d'établir des tendances sur le comportement macroscopique de la réaction d'une thermite à partir de raisonnement logique : par exemple, si les différentes espèces présentes lors de la réaction ont une température de vaporisation très élevée, la quantité de gaz générée risque *a priori* d'être plus faible que dans le cas où les espèces présentes lors de la réaction ont une température de vaporisation faible. *A fortiori*, les transferts thermiques étant plus élevés dans un gaz que dans un solide (en tenant compte des phénomènes advectifs, avec des surfaces d'échange importantes), la vitesse de propagation du front de combustion serait plus faible dans le cas où la température de vaporisation des espèces est élevée. Cette tendance est régulièrement observée dans la littérature : Kline [35] a notamment étudié le mélange d'oxyde de cuivre avec du pentoxyde de diiode comme oxyde et de l'aluminium comme carburant. L'augmentation de la quantité de pentoxyde de diiode augmente la vitesse de propagation. En effet, sa réduction génère davantage de gaz que celle du CuO , ce qui augmente le transfert thermique par advection du gaz et des particules ainsi que la vitesse de propagation du front réactif. La figure 1.6 montre les particules et le gaz chauds propulsés par la pression vers les réactifs n'ayant pas encore réagit.

La littérature concernant le couple Al/CuO étant la plus abondante, la suite de l'étude bibliographique se concentre donc sur les propriétés de réaction de ce couple de thermité, sauf spécification contraire.

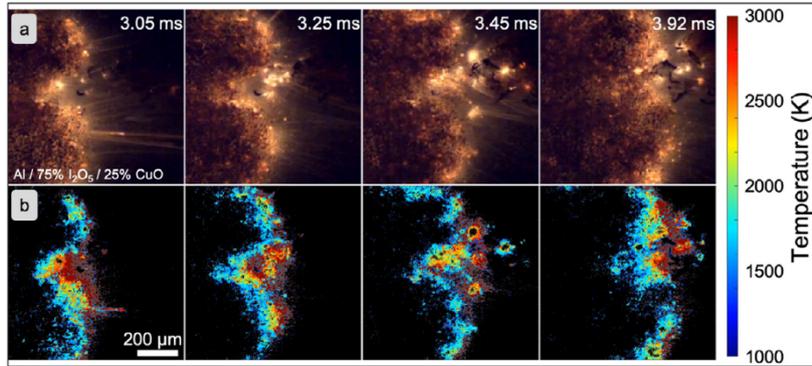


FIGURE 1.6 – Images haute vitesse du front de combustion d'une thermité Al75% I₂O₅25% CuO et profils de température calculés via la rapport pyrométrique [35]

1.3.4 Influence de la richesse et proportion du mélange

Comme pour toute réaction chimique, chaque réaction de combustion de thermité respecte un rapport stœchiométrique de moles entre les deux réactifs initiaux et les produits finaux. Ce rapport est défini comme étant la quantité de mole d'aluminium sur la quantité de mole d'oxyde de cuivre nécessaire à la réaction. Dans le cas de la réaction entre l'aluminium Al et l'oxyde de cuivre CuO, défini par l'équation (1.2), le rapport stœchiométrique est $\frac{n_{Al}}{n_{CuO}} \Big|_s = \frac{2}{3}$.



La richesse ϕ est conséquemment définie par le rapport entre le rapport entre le métal et l'oxyde métallique du mélange $\frac{n_M}{n_{AO}} \Big|_{mix}$ sur le rapport stœchiométrique :

$$\phi = \frac{\frac{n_M}{n_{AO}} \Big|_{mix}}{\frac{n_M}{n_{AO}} \Big|_s} \quad (1.3)$$

$\phi = 1$ indique que le mélange est réalisé dans les proportions stœchiométriques. $\phi > 1$ implique un surplus d'aluminium alors que $\phi < 1$ indique un manque d'aluminium. Il est d'usage de considérer que le mélange est riche lorsque $\phi > 1$ et pauvre lorsque $\phi < 1$. Comme pour l'ensemble des réactions exothermiques, la quantité de chaleur dégagée est toujours maximale pour $\phi = 1$. Néanmoins d'autres propriétés relatives à la combustion de thermites peuvent être optimisées pour des richesses différentes de 1. Par exemple, la conductivité du métal M est généralement plus importante que celle l'oxyde métallique AO . Ainsi, la vitesse de propagation du front de réaction est souvent maximisée pour des richesses supérieures à l'unité, le transfert de chaleur étant alors plus important que celui d'un mélange stœchiométrique [36]³.

3. Cela est vrai lorsque la mode de transfert thermique principal est la conduction, par opposition au transfert par advection.

1.3. Les thermites

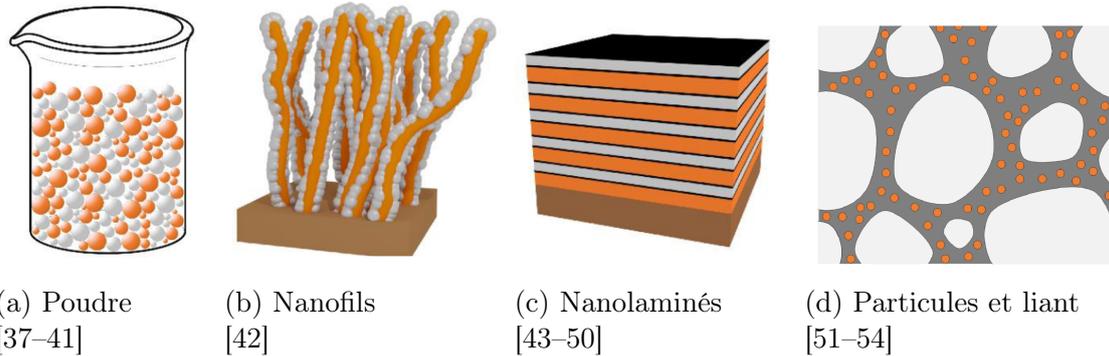


FIGURE 1.7 – Différentes géométries possibles avec les couleurs représentant l’oxyde, le fuel, le fuel oxydé, et le liant respectivement en orange, gris clair, noir et gris foncé

1.3.5 Géométrie et taille des réactifs

Si la composition et la richesse sont des paramètres présents dans tous les types de matériaux énergétiques et combustibles usuels, les paramètres relatifs à la géométrie sont spécifiques aux matériaux énergétiques composites. Ils définissent la manière dont sont repartis les réactifs dans l’espace les uns par rapport aux autres, et jouent un rôle très important dans le processus de combustion. De nombreux arrangements géométriques sont devenus possibles avec le développement des nouvelles technologies [13]. Ces arrangements géométriques impliquent généralement une interface entre les éléments réactifs et peuvent tenir compte de compositions chimiques complémentaires afin de lier les éléments principaux entre eux (liant). De manière générale, la réduction de la taille caractéristique d’une géométrie implique un meilleur mélange entre les différents réactifs, et par conséquent une vitesse de combustion plus élevée.

La géométrie particulière ‘autrement appelée poudre’ est la plus utilisée car simple de fabrication. Dans le cadre de ces travaux, cette géométrie approxime les particules à des sphères et est définie par deux caractéristiques principales : la taille des particules et la porosité, autrement dit la quantité du volume considéré qui est occupée par le gaz environnant. Ces deux caractéristiques sont évaluées respectivement par le rayon des particules r ou le diamètre d et la fraction volumique occupée par le gaz α_g .

1.3.5.1 Taille et forme des particules

Il existe une multitude de formes possibles de particules, et chaque particule au sein d’un mélange donné aura une forme différente. La grandeur qui caractérise l’ensemble des géométries des particules et la surface spécifique en $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, qui représente la quantité de surface de particules par unité de volume. Cependant, il est souvent nécessaire d’avoir davantage d’information concernant la géométrie des particules. La plupart des particules ont une forme patatoïde et peuvent alors être approximée à une sphère définie par un rayon ou un diamètre. D’un point de vue statistique, chaque particule a une taille différente. La poudre peut alors être caractérisée par à une distribution statistique, souvent de type log-normale, du diamètre de particules. Cette poudre est alors définie par les différentes grandeurs statistiques d’une distribution : la fonction de distribution en question, la taille moyenne, la médiane, l’écart-type etc.

In certain nombre d’expériences a montré que la réduction de la taille des particules

de thermitite tend à augmenter la vitesse du front de propagation de la réaction. Des corrélations basées sur des données expérimentales ont fait l'objet des travaux de Sullivan par exemple [55] (voir figure 1.8), qui établit que dans le cas de la combustion d'une thermitite Al/CuO, la vitesse de propagation diminue suivant une puissance $d_p^{-0.56}$ où d_p est le diamètre des particules d'aluminium lorsque le diamètre est compris entre 3.5 et 108 μm .

Considérant que les mécanismes présents lors de la réaction diffèrent en fonction de la taille des particules, il est d'usage de différencier les nanopoudres dont le diamètre est inférieur au micromètre des micropoudres dont le diamètre peut aller jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. En effet, les nanopoudres dont la taille peut approcher le libre parcours moyen des molécules gazeuses, réagissent beaucoup plus vite, avec des propagations de front thermique très rapides, impactant fortement la manière dont réagissent les réactifs comparativement aux micropoudres.

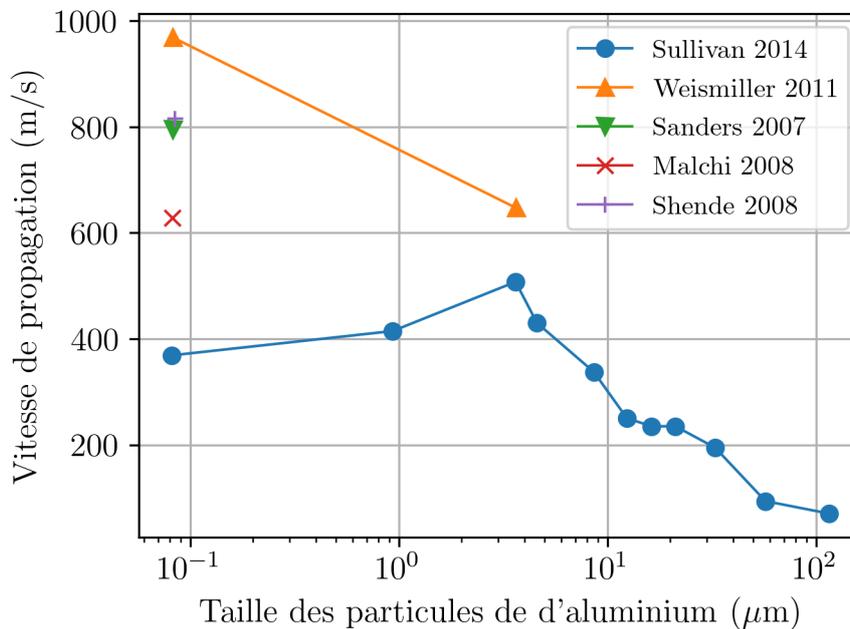


FIGURE 1.8 – Vitesse de propagation du front de flamme d'une poudre Al/CuO en fonction de la taille des particules d'aluminium, dans des cas expérimentaux similaires (les barres d'erreur ne sont pas affichées)[55]

1.3.5.2 Compaction - Porosité

Plus un matériau est poreux, plus celui-ci est composé du gaz environnant. La fraction volumique du gaz ou encore la porosité notée α_g définit cette grandeur. Lorsque α_g est proche de 1, le matériau est très poreux et est principalement composé du gaz environnant. A l'inverse, lorsque α_g se rapproche de 0, le matériau n'est pas poreux ; autrement dit, le matériau est compact. Dans le domaine des thermites, les scientifiques parlent de TMD, qui représente la densité maximale théorique du matériau, ce qui correspond donc à une porosité nulle : $\alpha_g = 0$. La grandeur pour caractériser la porosité d'un matériau est le %TMD, qui représente le rapport entre la densité réelle du matériau et la densité maximale. Ce rapport n'est finalement rien d'autre que la valeur complémentaire de la porosité, c'est-à-dire la fraction volumique occupée par le matériau solide α_s .

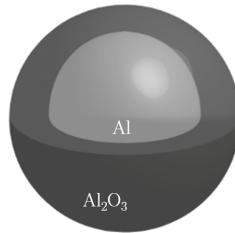


FIGURE 1.9 – Illustration de la structure « cœur-coquille »

Tout comme pour la composition, les expériences montrent qu'un matériau énergétique dont la porosité est élevée a une vitesse de propagation du front de combustion plus élevée (jusqu'à un ordre de grandeur), le transfert thermique par advection sous l'effet de la pression étant plus élevée que le transfert par conduction d'un matériau dense [36, 56].

1.3.6 Interface des réactifs

L'initiation d'une réaction exothermique s'effectue par le franchissement de la barrière énergétique de cette réaction. Dans le cas des réactions gazeuses, cette barrière énergétique est relative à l'agitation minimale des molécules, quantifiée par la température, nécessaire à ce que les différentes liaisons atomiques des réactifs puissent se rompre en quantité suffisante pour réagir et recréer des nouvelles configurations atomistiques, les produits, et ainsi propager la réaction. En ce qui concerne les thermites, la réaction d'oxydation du carburant (autrement dit du métal M) est très rapide : les atomes d'aluminium réagissent directement au contact avec l'oxygène. Une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , appelée alumine se crée au contact de l'oxygène. C'est donc le franchissement de cette couche d'alumine par les réactifs qui constitue une barrière aux réactions à base de thermite. Dans le cas d'une géométrie particulière, les particules ne sont donc pas homogènes, mais ont une structure de type « cœur-coquille », résultat de la couche d'aluminium oxydé qui protège de l'oxydation l'aluminium pur au cœur de la particule.

Cette coquille d'alumine est d'une importance cruciale dans la combustion des particules d'aluminium. En effet, la barrière énergétique nécessaire à l'initiation de la réaction est directement liée à l'épaisseur de la coquille e_s ainsi qu'à la cinétique de décomposition de l'oxyde métallique. Plus celle-ci est petite, plus il sera facile à l'oxygène de la franchir et réagir avec l'aluminium. A l'inverse, plus celle-ci est épaisse, plus la particule d'aluminium sera stable et il sera alors difficile d'initier la réaction. Il est également important de noter que, plus la quantité d'alumine présente dans la particule est élevée, moins la chaleur dégagée par la réaction sera importante. En effet, une partie de l'aluminium initial est donc directement oxydé au contact de l'oxygène présent dans l'air ambiant, réduisant ainsi la quantité d'aluminium disponible pour la réaction au moment désiré. De plus, cette alumine représente un puits énergétique dans la combustion, dont l'énergie nécessaire à la chauffer est directement prélevée à l'énergie obtenue par l'utilisateur final. A noter qu'au delà de la température de liquéfaction de l'alumine, cette structure n'a plus lieu d'être et l'aluminium peut librement réagir avec l'oxygène.

Enfin, il est intéressant de noter que l'épaisseur de la couche d'alumine est difficilement contrôlable par l'utilisateur et est directement fonction de la composition du gaz environnant. Celui-ci étant très souvent de l'air (avec des caractéristiques qui varient peu) la couche d'alumine initiale est souvent comprise entre 2 nm et 4 nm. L'épaisseur de la

couche dépend du mode de fabrication des particules mais reste indépendante de la taille des celles-ci. Par conséquent, pour une épaisseur de couche d'alumine donnée, la quantité d'alumine en surface augmente relativement à la quantité d'aluminium lorsque la taille de la particule diminue.

Autrement dit, bien que la réduction de la taille des particules augmente la vitesse de propagation du front de réaction, cela implique une réduction de la quantité de carburant métallique disponible. Il existe donc une limite qui, dans le cas des particules d'aluminium est située aux alentours de 50 nm [55], en dessous de laquelle la quantité d'alumine présente dans la particule est trop importante pour que l'initiation ait lieu, comme le montre la figure 1.8. A l'inverse, pour les particules de grande taille de l'ordre du μm , la quantité d'alumine présente dans la particule peut être négligée.

1.3.7 L'environnement

Les propriétés de la combustion des thermites dépendent également de leur environnement. Les pertes thermiques ayant lieu avec l'environnement, ou encore les conditions de pression de l'environnement où a lieu la combustion (environnement ouvert, fermé) sont des paramètres impactant directement les propriétés de la réaction. Dans un milieu fermé, la pression du gaz peut être très élevée et atteindre plusieurs centaines de MPa [57]. Cette forte pression a un impact direct sur les différentes cinétiques chimiques et mécaniques.

D'autre part, les pertes thermiques relatives au milieu environnant la combustion jouent également un rôle sur le processus de combustion. Si il est difficile d'intuiter l'impact de la pression sur la combustion, il est assez clair que l'augmentation des pertes thermiques tend à réduire les diverses cinétiques mises en oeuvre durant la combustion et par conséquent à décroître la vitesse de propagation du front de réaction. Dans ses travaux Sullivan [58] a rempli des tubes fermés, de rayons différents et de longueur identique (1.83 m), avec de la thermite Al/CuO plus ou moins densément, avec des particules de diamètre inférieur à 50 nm, en proportion stœchiométrique. Les trois points définis par les couples ($r = 4.76 \text{ mm}$, $m = 250 \text{ mg}$), ($r = 3.18 \text{ mm}$, $m = 100 \text{ mg}$), ($r = 1.56 \text{ mm}$, $m = 25 \text{ mg}$), ont une densité surfacique de poudre de 3.51, 3.14 et 3.53 mg mm^{-2} respectivement et sont donc les plus à même d'être comparés. Les résultats montrent que les vitesses obtenues pour ces trois cas sont de 220 m s^{-1} , 140 m s^{-1} et 90 m s^{-1} ⁴. Ces résultats confirment que l'augmentation des pertes de thermiques (dues à la réduction du rayon du tube) induit une réduction de la vitesse de propagation du front de réaction.

1.3.8 Conclusion

Pour résumer, les principales caractéristiques de la combustion de thermite sont la quantité d'énergie thermique dégagée, la température de combustion, la quantité de gaz généré, la vitesse de combustion et la stabilité du mélange. Ces caractéristiques sont reliées aux paramètres des thermites et de leur environnement. Bien que pris indépendamment, il est possible d'estimer l'impact de tel ou tel paramètre qualitativement, les relations intrinsèques à la combustion des thermites entre l'ensemble des ces caractéristiques sont difficiles à établir. De plus, la caractérisation de la combustion de thermites par des méthodes expérimentales est très dispendieuse limitant ainsi les applications industrielles

4. Les vitesses sont obtenues à partir de la lecture graphique de la figure 1.10.

1.4. Modèles de combustion

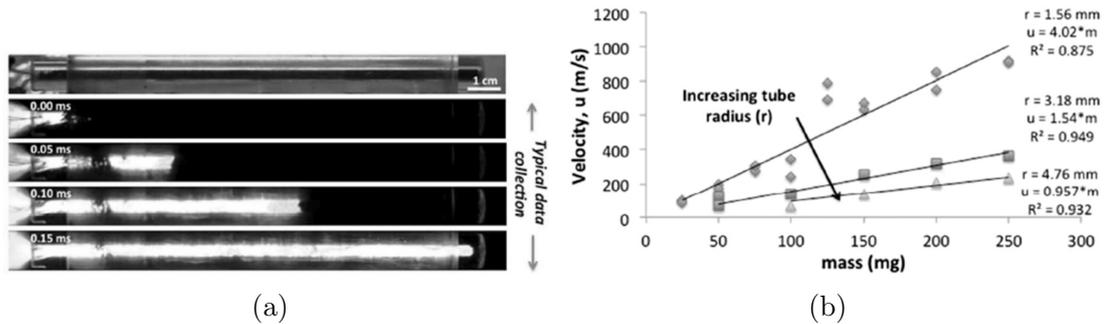


FIGURE 1.10 – a) Séquence d’images durant un test de combustion en tube classique où le front de réaction se déplace de la gauche vers la droite. b) Vitesses obtenues en fonction de la masse pour des tubes de rayon différents.

des thermites.

Le développement de modèles de combustion de thermite répond donc à un double besoin. D’une part, une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la combustion des thermites par analyse des résultats et l’impact des paramètres de la thermite sur ses propriétés de combustion. D’autre part, développer les applications industrielles impliquant des thermites en réduisant les coûts de développement des systèmes qui les intègrent à l’aide de méthodes de dimensionnement basés sur des modèles capable de prédire avec précision les propriétés de combustion des thermites.

Cependant, le développement de modèles reste complexe. Les aspects physiques à prendre en compte sont très divers (thermodynamique, mécanique du solide et écoulement réactionnels et multiphasiques), intrinsèquement liés et par conséquent difficilement quantifiables individuellement. La plupart des modèles se sont donc limité à la prise en compte d’un nombre de mécanismes limités se cantonnant à des configurations très spécifiques et avec des paramètres obtenus à partir de corrélations avec les données expérimentales.

1.4 Modèles de combustion

Afin d’élargir la perspective des travaux présentés dans ce manuscrit, l’étude de l’état de l’art s’est d’abord focalisée sur les modèles de combustion usuels utilisés tels que la combustion en phase gazeuse et la combustion multiphasique des énergies fossiles et des matériaux énergétiques. Cette section présente les principes des différents modèles de combustion répertoriés à ce jour, et qui ont servi d’inspiration pour le travail développé aux chapitres suivants.

1.4.1 Combustion phase gaz

La majorité des phénomènes de combustion utilisés aujourd’hui dans l’industrie ont lieu en phase gazeuse (moteurs thermiques à piston, turbomachines, centrales à gaz, chaudières). La plupart des modèles de combustion à ce jour ont donc été développés dans le cadre d’une combustion gazeuse.

Ces modèles sont majoritairement basés sur les équations de la mécanique des fluides en y intégrant des termes sources, qui décrivent l’évolution des caractéristiques d’un gaz

dans l'espace et le temps. Les trois équations de conservation principales sont les équations de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. D'autres équations de conservation peuvent compléter les trois premières en fonction des modèles et hypothèses utilisés : équation sur les espèces chimiques, équation sur la turbulence, sur la progression de la flamme, etc. Ces équations sont couplées, interdépendantes, multi-dimensionnelles, souvent non linéaires et ne peuvent donc pas être résolues indépendamment les unes des autres, encore moins de manière analytique. C'est la raison pour laquelle ces modèles mathématiques basés sur les équations de conservation doivent être résolus numériquement. Cette résolution est basée sur des schémas numériques. La bonne résolution de ces équations dépend de la rapidité et de la précision de la résolution. Bien souvent, l'augmentation de la précision de la résolution a lieu au détriment du temps de calcul. L'amélioration du couple précision/coût de calcul reste encore aujourd'hui un axe majeur de la recherche dans le monde.

Les travaux de recherche dans le domaine de la simulation de la combustion gazeuse se concentrent aujourd'hui principalement autour de trois axes de recherche :

- la détermination des schémas cinétiques : étude des réactions mises en jeu lors d'un processus de combustion et vitesses réactionnelles,
- le développement de schémas numériques permettant un gain de précision et de temps de calcul,
- l'étude de modèles mathématiques plus prédictifs.

1.4.2 Combustion multi-phasique

Cependant, les modèles en phase gazeuse sont limités dès lors qu'une phase condensée (liquide ou solide) est présente dans le phénomène modélisé. C'est le cas lorsque le carburant ou comburant n'est initialement pas sous forme gazeuse. En réalité, c'est la plupart des cas applicatifs industriels utilisés aujourd'hui sont multi-phasiques : pétrole, essence, charbon, bois, biocarburants, thermites etc. Ces matériaux doivent en effet subir des transformations additionnelles permettant le mélange de l'oxydant et du carburant pour pouvoir générer la réaction désirée. Ces transformations peuvent être la fusion (thermites, propergols solides), la vaporisation (carburants/comburants liquides), la pyrolyse (bois, charbon), la ionisation (plasma, thermites) etc.

Afin de tenir compte de cette matière condensée dans le modèle de combustion du gaz, des équations supplémentaires décrivant le comportement de cette matière non gazeuse ont été développées. Ces équations sont alors couplées aux équations du gaz en utilisant des modèles de fermeture décrivant les transferts de matière, d'énergie, de quantité de mouvement, d'espèce, etc. entre le gaz et la matière non gazeuse.

L'approche et les équations mathématiques décrivant le comportement de la phase dite condensée varient en fonction de la forme et de la fraction volumique de cette phase au sein du volume modélisé.

Les quatre sous-sections suivantes présentent les approches de modélisation de la combustion de propergols solides, de particules d'aluminium dont les phénomènes physiques relatifs à leur combustion se rapprochent le plus de la combustion des thermites, de modèles pertinents utilisés dans des systèmes annexes aux matériaux énergétiques, et de modèles de combustion de thermite.

1.4.2.1 Matériaux énergétiques usuels

Comme expliqué précédemment, les matériaux énergétiques usuels peuvent être classés selon deux catégories suivant la manière dont ils réagissent et l'application qui en découle. D'une part, les matériaux énergétiques explosifs (dont la réaction est détonante) et d'autre part les matériaux de type propergol solide (dont la réaction est déflagrante). Considérant que la combustion de thermites est toujours déflagrante, l'intérêt pour les phénomènes détonants est limitée dans le cadre de ces travaux.

Bien que pouvant avoir un comportement détonant, les propergols solides sont principalement utilisés comme générateur de gaz, avec une combustion contrôlée déflagrante, afin de fournir de l'énergie cinétique à un système de propulsion. Leur combustion se distingue généralement en trois étapes qui ont lieu à des endroits géographiquement différents : Une phase solide, une phase gazeuse, et une phase intermédiaire où se mélange une phase liquide avec des bulles (voir figure 1.11). Comme la majeure partie des produits de réaction des matériaux énergétiques usuels est sous forme gazeuse, il est alors confortable de modéliser les trois zones géographiques (solide, liquide/gaz, gaz) de manière indépendante⁵. Le modèle tri-flamme proposé par Beckstead-Derr-Price est une référence majeure dans ce domaine [59]. Présenté en 1970, il se base sur une considération géométrique de l'interface et un modèle simplifié de trois types de flamme (flamme primaire, flamme de perchlorate d'ammonium et flamme de diffusion), en tenant compte des échanges thermiques entre le gaz et le solide. Le modèle, bien que unidimensionnel et basé sur des paramètres difficilement quantifiables, montre des résultats en adéquation avec les données expérimentales. L'augmentation permanente des puissances de calcul a vite permis la mise en place et la validation de modèles plus complexes et multidimensionnels. Jackson & Buckmaster [60] proposent un modèle de combustion qui considère des particules de perchlorate d'ammonium de taille différentes et arrangées de manière aléatoire, entourées par un liant assurant la solidité du mélange. Leur modèle sépare les équations de la zone géographique constituée du gaz de celle constituée du matériau énergétique par une surface qui évolue au cours du temps. Cette méthode, appelée level-set, est basée sur la résolution de trois jeux d'équations au cours du temps :

- Les équations de Navier-Stokes pour un milieu réactif sont résolus pour la phase gaz en tenant compte d'une cinétique gazeuse simplifiée.
- L'équation cinématique de l'évolution de l'interface gaz/condensé, pilotée par l'évolution locale de la température.
- Enfin, dans la zone condensée, l'équation de l'énergie est résolue en tenant compte des transferts thermiques par conduction.

Bien qu'approximatif, le modèle présenté démontre la capacité de cette approche à obtenir des tendances proches de ce qui est observé expérimentalement. Cette structure de modèle peut alors intégrer des mécanismes plus complexes [62, 63]. La figure 1.12 présente une partie des résultats à plusieurs instants d'une simulation basée sur le modèle de Jackson en trois dimensions : Les particules de perchlorate d'ammonium de taille différentes (gris clair) sont réparties aléatoirement. Le liant est en gris foncé, et les zones réactives sont représentées par le taux de chaleur généré au dessus de la surface. L'évolution géographique de l'interface gaz/solide est facilement observable.

5. La zone liquide/gaz n'est pas toujours considérée.

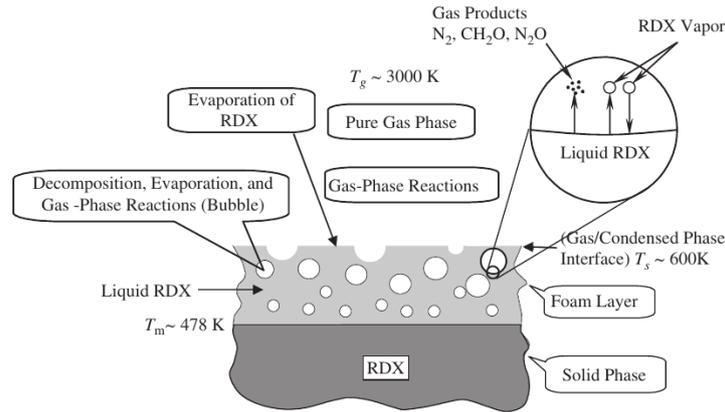


FIGURE 1.11 – Schéma de principe des modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels (échelle non respectée) [61]

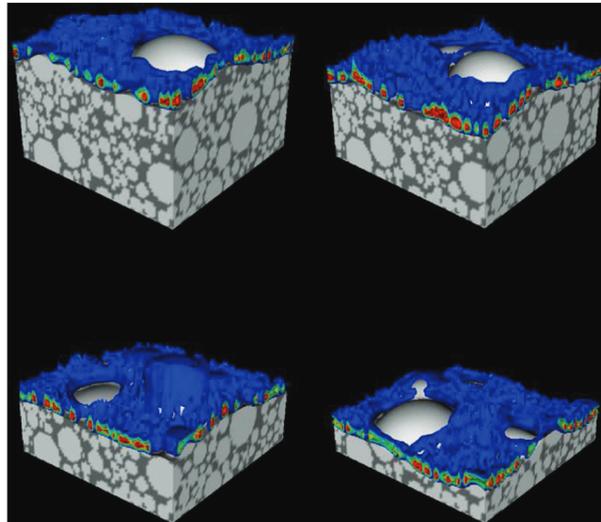


FIGURE 1.12 – Taux de production de chaleur instantané généré par une simulation 3D instationnaire [62]

1.4.2.2 Combustion de l'aluminium

Les propergols solides sont souvent enrichis en aluminium sous forme de particules, allant de 2% à 21% de la masse totale du propergol [64]. Ses caractéristiques thermodynamiques permettent en effet d'augmenter la température de combustion globale du mélange. Cependant, la génération de produits de réaction condensés réduit la génération de pression et l'ajout d'aluminium dans le propergol limite son intérêt au delà d'une certaine quantité d'enrichissement. Lorsque l'interface gaz/solide présentée dans la sous-section précédente atteint une particule d'aluminium, celle-ci est arrachée au solide par abrasion et continue de brûler dans le gaz de manière isolée (environnement dilué). En effet, le nombre de particules d'aluminium est relativement faible par rapport à la quantité de gaz généré, et l'impact des particules environnantes sur la combustion de ladite particule est souvent négligé. Considérant l'application massive des propergols solides dans l'industrie spatiale, de nombreuses études ont porté depuis les années 1960 sur la combustion de particules d'aluminium isolées dans des environnements très contraints (forte température, pression élevée) [65].

1.4. Modèles de combustion

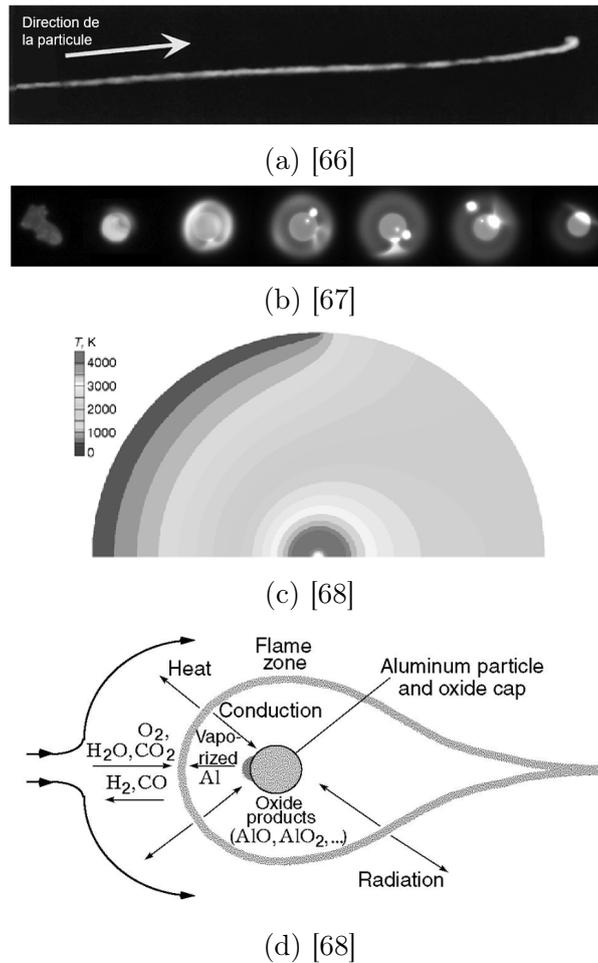


FIGURE 1.13 – Résultats de différentes études sur la combustion de particules d’aluminium : a) Le déplacement d’une particule d’aluminium de taille initiale $d_p^{t=0} = 250 \mu\text{m}$ lors de sa combustion dans une atmosphère composée de 79% Ar + 21% O₂ (molaire), [66] (orientation modifiée), b) Séquençage du suivi d’une particule d’aluminium de taille initiale $d_p^{t=0} = 82 \mu\text{m}$ dans une atmosphère de 3 atm composée de CO [67], c) Profils de température obtenus par simulation numérique d’une particule de diamètre initial $d_p^{t=0} = 230 \mu\text{m}$ qui tombe sous l’effet de la gravité dans une atmosphère composée de 79 % Ar, 21 % O₂ (molaire) à pression atmosphérique à 300 K [68], en tenant compte du modèle de combustion illustré par d)

Ces études ont abouti à des modèles de type “goutte” allant de simples résultats analytiques couplant lois de transfert thermique et évaporation (loi D^2) aux modèles sphériques bidimensionnels qui considèrent des schémas réactionnels complexes en tenant compte de nombreuses espèces organiques et métalliques, multiphasiques et dans des atmosphères très variées [68] (voir figure 1.13c)).

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, les dernières technologies de diagnostic expérimental mettent en évidence l’importance de la part instationnaire du phénomène de combustion des particules d’aluminium. Dreizin a été parmi les premiers à essayer de comprendre et expliquer ce phénomène [66, 69] (voir figure 1.13a)) qui continue encore aujourd’hui à faire l’objet de nombreux travaux [67, 70](voir figure 1.13b)). Ces résultats montrent la formation de lobes d’alumine sur la particule d’aluminium, rendant les flux de matière et d’énergie asymétriques, perturbant l’ensemble de l’écoulement relatif local de la particule. Dans le cas où l’écoulement local de la particule est du même ordre de grandeur que

l'écoulement macroscopique du gaz, ces observations remettent en question les modèles les plus simplistes basés sur des considérations stationnaires. Les observations expérimentales soulignent également l'importance de l'atmosphère dans laquelle a lieu la combustion.

Avec l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour les thermites, des travaux ont également été menés afin d'établir les mécanismes qui régissent l'oxydation des particules d'aluminium dans des milieux denses. En effet, si la combustion des particules d'aluminium a lieu dans un milieu dilué ($\alpha_g \gtrsim 99\%$) lorsque celles-ci servent à enrichir un propergol, ce n'est pas le cas pour la combustion des thermites. La génération de gaz bien plus faible des thermites comparativement aux propergols solides induit un environnement réactionnel plus compact ($\alpha_g \lesssim 90\%$). L'effet relatif aux transferts d'énergie et de matière des particules environnantes sur la combustion d'une particule d'aluminium ne peut plus être négligé. Les lois utilisées dans les milieux dilués pour modéliser les transferts gaz/particules deviennent également discutables, les propriétés du gaz étant aussi influencées par la compaction du milieu. Aussi, les particules utilisées dans les thermites étant généralement plus petites, les transferts surfaciques sont plus rapides et les modèles basés sur des hypothèses de quasi-stationnarité peuvent devenir inadéquats. De plus, lorsque les particules deviennent de l'ordre du libre parcours moyen du fluide caractérisé par un nombre de Knudsen supérieur à 1 [71], la considération du gaz comme un milieu continu pour la particule n'est plus valable, modifiant alors l'ensemble des lois de transfert gaz/particule classiques.

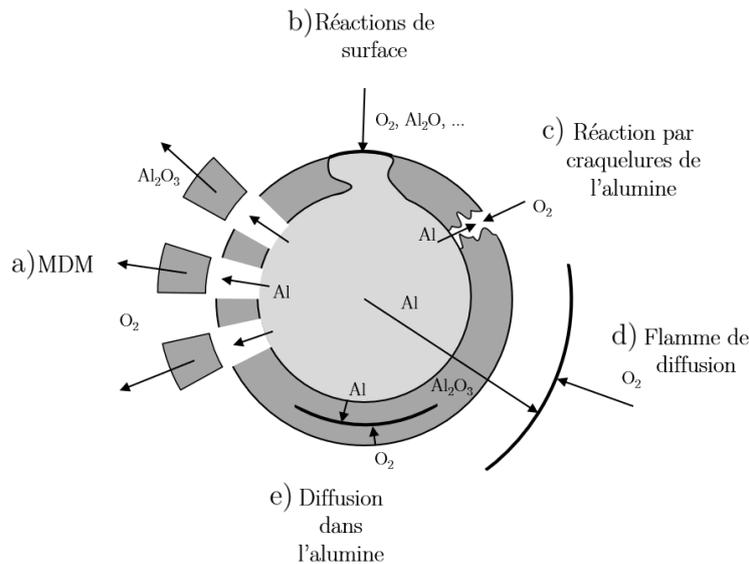


FIGURE 1.14 – Illustration des différents mécanismes d'oxydation de l'aluminium : a) "Melting Dispersion Mechanism" [72], b) réaction de surface avec fusion de la coquille d'alumine, c) mélange des réactifs via les craquelures de l'alumine, d) flamme de diffusion classique, e) diffusion des réactifs à travers la couche d'alumine [73]

De nombreux mécanismes potentiels ont donc été investigués (certains illustrés par la figure 1.14). Les interactions entre l'alumine condensée, l'aluminium solide, liquide, gazeux et la cinétique d'oxydation permettent une grande variété de chemins réactionnels possibles. Flamme de diffusion classique autour de la particule dans le gaz, oxydation de l'aluminium en surface de la particule par l'oxygène, diffusion de l'oxygène à travers la coquille d'alumine pour l'oxydation de l'aluminium en son cœur, advection de l'oxygène à

1.4. Modèles de combustion

travers des fractures de la coquille d'alumine, transport d'aluminium vers l'extérieur de la coquille à travers les fractures de la coquille sont les principaux mécanismes décrits dans littérature [74]. En plus de chemins réactionnels relativement classiques, une multitude d'autres phénomènes physiques ont été proposés et observés pour notamment expliquer la réduction des températures d'initiation de la combustion des particules avec son diamètre [75]. Parmi les différentes explications proposées, Rai [73] estime que l'oxydation a lieu au sein de la coquille d'alumine et considère à la fois la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium, Rosenband [76] calcule les contraintes thermo-mécaniques ayant lieu au sein d'une particule permettant la libération de l'aluminium de la coquille, Pantoya [72] considère que lorsque les particules sont soumises à de forts taux de chauffe, les contraintes au sein des particules sont suffisamment élevées pour que celles-ci libèrent l'aluminium liquide par désintégration de la coquille d'alumine, etc. Ces différents modèles sont fonction des taux de chauffe de la particule, de la température, pression et composition du gaz, de la taille de la particule et de l'épaisseur de la couche d'alumine. Le chemin réactionnel d'une même particule peut donc évoluer au cours du temps. Enfin, des réactions auxiliaires sont également considérées comme la condensation de sous-oxydes d'aluminium gazeux sur la particule [68, 77].

La combustion des particules d'aluminium est donc très complexe et résulte du couplage entre des mécanismes thermiques, mécaniques, diffusifs, advectifs, radiatifs, thermodynamiques et multiphasiques, avec une dépendance très élevée avec l'environnement dans lequel ils ont lieu (température des particules, du gaz, taille des particules, compaction, pression du gaz, arrangement cristallin de l'alumine). Bien que de nombreux modèles ont été proposés, il n'existe à ce jour aucun modèle générique tenant compte de l'ensemble des paramètres, et qui ne soit pas calibré sur des résultats expérimentaux. C'est particulièrement le cas pour les petites particules d'aluminium et la combustion en milieu dense.

1.4.2.3 Autres modèles pertinents

Les modèles présentés jusqu'ici sont principalement utilisés dans des milieux relativement dilués, autrement dit où la majorité du volume est occupé par la phase gazeuse ($\alpha_g \gtrsim 99\%$). Les modèles de combustion des particules d'aluminium en milieu dense présentés se sont cantonnés à essayer d'établir des chemins réactionnels au niveau d'une seule particule isolée, souvent en fonction d'un taux de chauffe, sans prise en compte des interactions entre ladite particule et son environnement.

Bien que ne faisant pas partie des matériaux énergétiques, certains systèmes réactionnels de géométrie proche de celles des thermites sont d'un intérêt majeur dans le cas de l'étude présentée tels que les réacteurs nucléaires à lit de boulets [81], les fourneaux à charbon [82], ou encore l'utilisation de lits fluidisés pour la combustion [83]. En effet, les modèles associés à ces systèmes [84–86] couplent les transferts des différentes grandeurs (énergie, quantité de mouvement, espèces chimiques) entre les différentes phases (gaz, liquide, solide) avec les transferts dimensionnels (diffusion, advection) et présentent donc des caractéristiques très semblables à celles de la combustion de thermites. Il existe trois grandes approches de modélisation de systèmes multiphasiques non dilués :

- La résolution directe, ou VOF, où les différentes phases de la matière sont résolues de manière similaire. Une fonction de phase détermine la présence de telle ou telle phase. En fonction de l'état de la matière, les équations bilans tiendront compte de

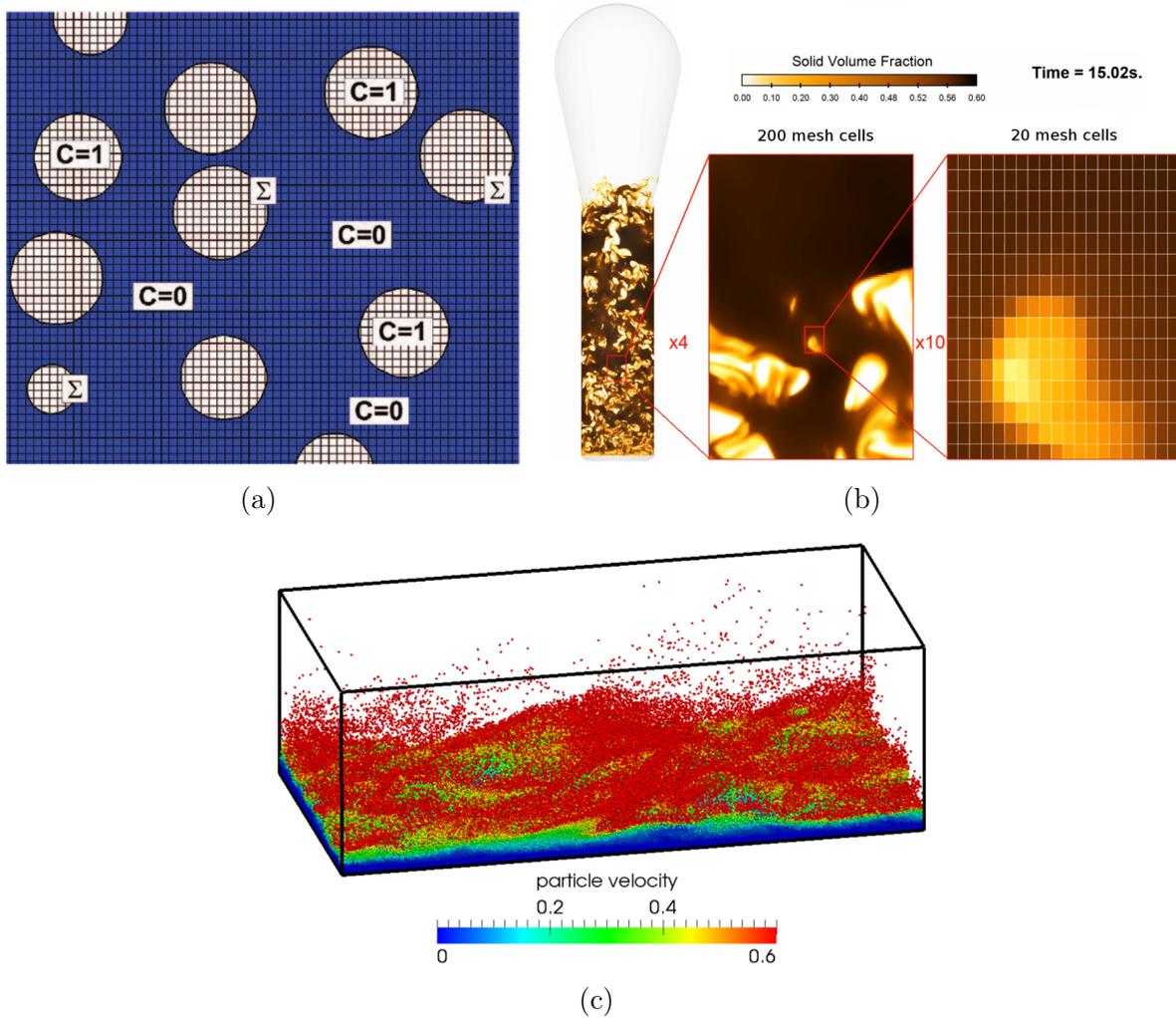


FIGURE 1.15 – Illustration des différentes approches de modélisation de milieux multiphasiques denses : a) discretisation du volume considéré pour une résolution directe par une méthode de volume fini, C représente la fonction de phase et Σ , l'interface entre les phases [78], b) fraction volumique instantanée des grosses particules durant une simulation d'un lit fluidisé réactif industriel via une méthode N -Eulerienne [79], c) distribution et vitesses instantanées des particules résolues individuellement de manière Lagrangienne dans le cas d'une modélisation de transport de sédiments [80]

termes différents. Par exemple, dans le cas où l'état de matière présent est solide, la viscosité de l'équation bilan tendra vers l'infini empêchant ainsi la matière de bouger rapport à son environnement local. Ce type de modélisation nécessite un maillage très fin, limitant son application à des systèmes de taille réduite d'environ un millier de particules. Par conséquent, son utilisation est limitée à des configurations académiques, et dont l'objectif est principalement de déterminer les modèles et les paramètres associés (temps caractéristiques, coefficients de diffusion, interaction turbulence-particules) relatifs aux échanges interphases à intégrer aux modèles de plus haut niveau décrits ci-après [78, 87].

- La modélisation Lagrangienne est basée sur une résolution individuelle de chaque particule [88] : chaque particule du système est suivie dans le temps et l'espace en tenant compte des interactions avec les autres particules et le milieu dans lequel elle se trouve. Les particules peuvent alors rebondir lors des chocs avec plus

ou moins d'élasticité, fusionner, se dissocier entre elles, mais également échanger de la matière, de l'énergie et de la quantité de mouvement avec le milieu qui les entoure. L'approche CFD-DEM, utilisée notamment dans les systèmes de lits fluidisés, consiste à coupler une méthode Eulerienne modélisant le milieu continu et Lagrangienne pour les particules [89, 90]. Cette méthode permet la simulation d'un plus grand système comparativement à la résolution directe mais garde un coût de calcul élevé considérant la nécessité de résoudre des équations pour chaque particule suivie.

- La modélisation Euler-Eulerienne approche les particules par un milieu continu, dit milieu dispersé [91]. En d'autres termes, au lieu de suivre chaque particule, les propriétés de ces dernières et les termes de transfert associés sont moyennées à partir d'une fonction de distribution. De manière analogue aux relations qui existent entre l'équation de Boltzmann et les équations de Navier-Stokes, les caractéristiques du milieu dispersé sont obtenus par la résolutions des différents moments de ladite fonction de distribution. Ces moments sont alors équivalents aux équations de masse, de quantité de mouvement, d'énergie et d'agitation du milieu dispersé. Cette approche réduit le nombre d'équations à résoudre et permet donc de modéliser des systèmes industriels de grande taille. Cette méthode est également appelée N -Euler dans le cas généralisé où il peut y avoir N phases dispersées. Cependant, les termes définissant les transferts des différentes grandeurs relatifs aux équations Euleriennes nécessitent très souvent des modèles basés sur une calibration empirique. Cette calibration peut alors être obtenue soit à partir d'expériences, soit à partir de résultats provenant de simulations par résolution directe ou par modélisation Lagrangienne.

1.4.2.4 Thermites

Il est courant dans la littérature et les modèles de différencier les thermites suivant leur compaction. D'une part les matériaux dit denses avec une compaction $\alpha_s \gtrsim 0.9$ laissent peu de volume à la génération de gaz et de pression, et le transfert thermique vers l'amont des réactifs nécessaire à la propagation de la réaction s'effectue principalement par conduction. Celui-ci peut cependant être limité par la vaporisation des réactifs en aval de la réaction, et la nécessité de prendre en compte l'évaporation des produits de réaction peut s'avérer cruciale [92]. D'autre part les matériaux poreux, souvent à géométrie particulière, sont moins compactés $\alpha_s \lesssim 0.7$ au sein desquels le transfert thermique peut être majoritairement conductif ou advectif en fonction des autres paramètres de la thermite considérée. La complexité des relations entre pression générée, élévation de la température, cinétique des réactions chimiques et le transfert thermique advectif rend la combustion de ce type de thermite particulièrement complexe à modéliser.

L'intérêt de la compréhension des phénomènes de combustion de matériaux solides s'est intensifié dans les années 1970 avec des études menées principalement par des soviétiques avec entre autre Budnikov [93] qui a capitalisé l'état de l'art de son époque dans son livre. Ses travaux ont par la suite inspiré les premiers modèles mathématiques de combustion de milieux dense approximés à des géométries simplifiées : Aldushin et Khaikin [94] établissent un premier modèle de vitesse de propagation de flamme de manière analytique. Les travaux de Margolis [95] ont de leur coté mis en équation les phénomènes relatifs à la combustion et étudié la stabilité de la solution du modèle mathématique développé. En 1985, Armonstrong [96] propose un modèle mathématique bi-dimensionnel modélisant la propagation d'un front de flamme dans un matériau énergétique arrangé sous forme de

couche superposées d'oxydant et de réducteur, et étudie l'impact de la différence relative entre la diffusion thermique et la diffusion massique (via le nombre de Lewis). Les modèles en multi-couche ont alors été le sujet d'étude de nombreux travaux [97–100]. Ce type de modèles a par la suite été implémenté sous forme numérique permettant de simuler des géométries plus complexes [92, 101]. Bien qu'intéressant et permettant d'obtenir des résultats analytiques rapidement considérant une géométrie simple, la limitation géométrique et la non prise en compte de la phase gazeuse a limité le développement des modèles multi-couche denses. De plus, l'ensemble de ces méthodes approximent le mécanisme de transport des espèces nécessaire à la réaction soit par un coefficient de diffusion suivant une loi d'Arrhenius, soit par une ou plusieurs variable d'avancement. Dans les deux cas, cette grandeur déterminante pour la cinétique de la réaction ne permet pas la séparation de l'impact des différents mécanismes et caractéristiques de la thermitite sur ses propriétés de combustion : les effets de la géométrie, des espèces et des autres paramètres de la thermitite ne sont pas considérés indépendamment et sont tous intégrés dans la variable d'avancement ou le coefficient de diffusion. Ces grandeurs doivent donc être caractérisées pour chaque système modélisé par une ou plusieurs expériences, et ne permet pas le développement d'un modèle généralisé de la combustion de matériaux denses.

Avec la démocratisation des méthodes numériques, des études ont été menées afin de modéliser des géométries plus complexes. De Souza [102] a par exemple essayé de caractériser la combustion d'une pastille de $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en considérant un milieu dense uniquement mais tenant compte des parois avec la chambre de combustion et en utilisant méthodes numériques d'ordre élevé. Epps [103] a été l'un des premiers à considérer les effets du gaz dans un milieu poreux. D'autres part, le développement des nano-technologies a permis la structuration de la thermitite sous des formes plus petites et plus complexes comme par exemple la structure de multi-couches minces (inférieur au micromètre) qui sont devenues particulièrement intéressantes pour des applications d'initiation de charge secondaire, et ont donc continué de susciter l'intérêt des chercheurs pour la modélisation de ce type de systèmes. Lahiner [18, 104] a développé et implémenté numériquement un modèle de combustion d'une thermitite Al/CuO de couches minces, en prenant en compte un oxyde intermédiaire Cu_2O et les pertes relatives au substrat sur lequel sont déposées les couches minces. Brotman [105, 106] a modélisé les transferts d'espèce inter-particule en phase condensée en considérant deux particules Al/CuO en contact. Cependant, pour l'ensemble des travaux cités jusqu'ici, la cinétique des réactions et mélanges de la phase condensée reste approximée à des variables d'avancement ou des coefficients de diffusion dont les résultats restent très peu reproductibles d'un système de thermitite à un autre.

De son côté, Bajot [107, 108] a été l'un de premiers à s'être intéressé aux phénomènes qui ont lieu dans le gaz relatif à la combustion des thermites, et à caractériser la génération de pression lors de la combustion du couple de thermitite Al/CuO . Bajot a mis en place un modèle 0D de combustion en se basant sur la théorie cinétique des gaz pour déterminer les échanges de matière entre les particules d'aluminium, d'oxyde de cuivre et le gaz, en considérant les trois phases à température égale à chaque instant et en supposant les réactions de la phase gazeuses suffisamment rapides pour considérer le gaz comme étant à l'équilibre thermodynamique à chaque instant. Ce modèle, bien que novateur repose malgré tout sur de nombreuses approximations concernant la géométrie des particules, et la thermodynamique (température supposée identique entre les particules et le gaz, changement de phase solide/liquide négligés, approximation du calcul de l'équilibre thermodynamique ...). De plus, ce modèle 0D se cantonne à étudier la cinétique entre les phases condensées et gazeuses sans être capable de prédire le comportement spatial de la

combustion.

1.4.3 Conclusion

L'état de l'art présenté montre que à ce jour, les modèles de combustion de thermitite qui ont été développés ne prennent en compte qu'une partie des phénomènes physiques identifiés dans la combustion de thermitite. Rares sont les modèles qui considèrent à la fois la propagation du front thermique et les interactions gaz-particules. Bien que cela soit le cas du modèle de Epps, celui-ci approxime les réactions du milieu dense à une variable d'avancement, et limite la poudre de thermitite à un milieu poreux dont seule la température est une variable temporelle - les autres caractéristiques étant fixées. Les caractéristiques thermodynamiques de la phase gazeuse sont également moyennées avec celles du milieu poreux et indépendantes de sa composition.

1.5 Propriétés physiques et syntaxe scientifique

1.5.1 Tables thermodynamiques et propriétés de transport

Le travail présenté dans ce manuscrit se base sur des données thermodynamiques bien établies pour chacune des espèces chimiques. Les définitions de ces propriétés sont présentées dans cette sous-section.

1.5.1.1 Espèces condensées

Les espèces condensées regroupent les espèces en phase solide et liquide et leur traitement thermodynamique est similaire. Les tables thermodynamique utilisées pour le traitement des espèces condensées sont basées sur les coefficients de Shomate décrit par la *Nist Webbook database* [109]. La température de fusion de l'espèce i détermine si les coefficients utilisés sont ceux de l'espèce à l'état solide ou de l'état liquide. L'énergie $e_{i,p}(T)$ de l'espèce i prend en compte l'énergie de formation de l'espèce i à l'état de la matière dans laquelle elle se trouve à la température T . L'énergie $e_{i,p}(T)$ et la capacité thermique associée $c_{v,i,(c)}$ sont alors définies par les équations (1.4) et (1.5) où $t = T/1000$. La variation de la température de fusion des différentes espèces est négligée, et est fixée à 933.45 K, 1358 K, 2327 K respectivement pour l'aluminium, le cuivre, et l'alumine. L'oxyde de cuivre est supposé ne pas exister à l'état liquide, sa décomposition en oxygène gazeux et cuivre ayant lieu avant sa fusion.

$$e_{i,(c)}(t) = At + \frac{Bt^2}{2} + \frac{Ct^3}{3} + \frac{Dt^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \quad (1.4)$$

$$c_{v,i,(c)}(t) = A + Bt + Ct^2 + t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (1.5)$$

Les variations des densités et des conductivités thermiques des espèces i en fonction de la température, de la pression du gaz environnant ou encore de la structure cristalline sont également négligées. Leurs valeurs sont listées dans la table 1.1.

TABLE 1.1 – Densités et conductivités des espèces condensées [110]

Espèces	Al	CuO	Cu	Al ₂ O ₃
Conductivité (W m ⁻¹ K ⁻¹)	233	33	401	30
Densité (kg m ⁻³)	2700	6315	8960	3950

1.5.1.2 Espèces à l'état gazeux

1.5.1.2.1 Propriétés thermodynamiques

L'ensemble des propriétés thermodynamiques du gaz sont calculées à partir des tables thermodynamiques sous la forme de polynômes NASA7 [111]. 7 coefficients définissent l'ensemble des propriétés thermodynamiques d'une espèce sur un intervalle de température donné. Ainsi, trois polynômes définissent trois fonctions thermodynamiques d'une espèce i à une température T :

$$\frac{c_{p,i,(g)}(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (1.6)$$

$$\frac{h_{i,(g)}(T)}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (1.7)$$

$$\frac{s_{i,(g)}(T)}{R} = a_1 \ln T + a_2T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7 \quad (1.8)$$

$c_{p,i,(g)}$, $h_{i,(g)}$, et $s_{i,(g)}$ sont respectivement la capacité massique à pression constante, l'enthalpie et l'entropie de l'espèce i considérée à la température T . $R = 8.314\,462\,618\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfait. L'enthalpie de l'équation (1.7) inclut l'enthalpie de formation à la température de référence ainsi que l'enthalpie sensible, définie comme $h_{i,g} = h_{i,f,g}^0 + (h_{i,s}(T) - h_{i,s}(298\text{ K}))$. Le travail présenté considère principalement les grandeurs thermodynamiques relatives à un système fermé. L'énergie $e_{i,g}(T)$ et la capacité thermique à volume constant $c_{v,i,(g)}(T)$ de l'espèce i sont alors obtenues par les relations thermodynamiques suivantes :

$$u_{i,(g)}(T) = h_{i,(g)}(T) - RT \quad (1.9)$$

$$c_{v,i,(g)}(T) = c_{p,i,(g)}(T) - R \quad (1.10)$$

Compte tenu des faibles données disponibles pour les sous-oxydes d'aluminium, deux tables thermodynamiques différentes constituées de coefficients polynomiaux ont été étudiées. D'une part une table NASA [112] référencée dans de nombreuses études et proposée par défaut dans le logiciel Cantera, mise au point durant les années 80-90 principalement issue d'expériences; d'autre part une table mise au point par des calculs moléculaires par Swihart et Catoire [113]. Ces deux tables se différencient principalement sur l'enthalpie de formation des espèces AlO₂ et Al₂O₂, et dans une moindre mesure, AlO. De plus, la table thermodynamique de la NASA est définie jusqu'à 5000 K alors que celle de Swihart et Catoire est définie jusqu'à 4000 K. Une étude d'influence a été réalisée à partir de ces deux tables : malgré de légères différences sur les températures, pressions, composition à

1.5. Propriétés physiques et syntaxe scientifique

haute température, cette différence a été jugée négligeable face à l'ensemble des autres inconnues du système développé. Les températures maximales rencontrées dans le cadre de ces travaux dépassent les gammes des deux tables thermodynamiques pour lesquelles celles-ci ont été développées. Les grandeurs thermodynamiques relatives aux températures supérieures à 5000 K sont donc extrapolées et leur valeurs ne sont pas vérifiées.

1.5.1.2.2 Propriétés de transport

A partir de la théorie cinétique des gaz en utilisant des intégrales de collision, les différentes propriétés de transport du gaz sont calculées en utilisant l'outil numérique cantera [114]. La conductivité thermique λ_g , la viscosité μ_g , et le coefficient de diffusion des différentes espèces sont alors obtenus pour une température, une pression et une composition d'un gaz donné. Ces grandeurs de transport sont estimées à partir du potentiel de Lennard Jones défini par :

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right] \quad (1.11)$$

où ε_i et σ_i sont respectivement le paramètre énergie de Lennard-Jones et la distance entre deux particules de l'espèce i à laquelle les forces attractives et répulsives entre les deux particules sont égales (corrélée à la taille de la molécule considérée). Ces deux paramètres sont propres à chaque espèce chimique et permettent d'évaluer les paramètres de transport. Dans le cas du code développé, certains paramètres utilisés pour les espèces proviennent d'études de la NASA pour les espèces O , O_2 , Al , AlO [115]. Pour les autres sous-oxydes (Al_2O , AlO_2 , Al_2O_2), les paramètres ont pu être estimés par Orlandi durant ses travaux de thèse [116]. Enfin, les propriétés du cuivre Cu sont issus des travaux de Filippova et al [117].

1.5.2 Abréviation et syntaxe mathématique

Afin de simplifier l'écriture des équations décrites dans ce manuscrit, cette sous-section décrit les simplifications et abréviations mathématiques utilisées.

1.5.2.1 Dérivées

Pour toute fonction $f(x, y, z, t)$ et $k \in \mathbb{N}$, les simplifications syntaxiques suivantes sont définies.

$$d_t f = \frac{df}{dt} \quad (1.12)$$

$$d_t^{(k)} f = \frac{d^k f}{dt^k} \quad (1.13)$$

$$\partial_x f = \frac{\partial f}{\partial t} \quad (1.14)$$

$$\partial_x^{(k)} f = \frac{\partial^k f}{\partial x^k} \quad (1.15)$$

1.5.2.2 Indices

Pour toute grandeur a et b , relatives à l'indice m , évaluées en (\cdot) , ou par un opérateur (\cdot) les simplifications syntaxiques suivantes sont définies.

$$(ab)_m = a_m b_m \quad (1.16)$$

$$(ab)^{(\cdot)} = a^{(\cdot)} b^{(\cdot)} \quad (1.17)$$

$$\widetilde{(ab)} = \widetilde{a} \widetilde{b} \quad (1.18)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} a_m \\ b_m \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}^{(\cdot)} = \begin{pmatrix} a^{(\cdot)} \\ b^{(\cdot)} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Également, dans le cas de la description du schéma AUSM+up, pour toute grandeur A évaluée en m et n , les simplifications suivantes sont utilisées :

$$\begin{pmatrix} A^{(m)} \\ A^{(n)} \end{pmatrix} = A^{(m,n)} = A_n^m \quad (1.21)$$

$$\begin{pmatrix} A_m \\ A_n \end{pmatrix} = A_{(m,n)} = A_m^n \quad (1.22)$$

1.6 Conclusion & problématique

Le contexte scientifique présenté dans ce chapitre montre à quel point les thermites ont un potentiel applicatif élevé. Le potentiel énergétique spécifique (par unité de masse et volume) de ces matériaux est supérieur à ceux des matériaux énergétiques usuels ce qui permet notamment une production de chaleur plus élevée. En fonction des thermites utilisées, la génération de pression peut quant à elle être ajustée. Cependant, elles se différencient principalement des autres matériaux énergétiques par le type de barrière énergétique à franchir pour initier la réaction : la plupart des barrières énergétiques des matériaux usuels est chimique (énergie nécessaire pour casser les liaisons atomiques des réactifs), ou relatives au changement de phase (énergie nécessaire à la liquéfaction/vaporisation des réactifs). Les thermites ont quant à elles une barrière géométrique : les molécules des réactifs doivent franchir l'interface d'alumine pour réagir. Au cours de la réaction, cette interface ne cesse de croître, rendant l'initiation de la réaction compliquée avec des cinétiques de réaction très lentes et donc peu compétitives comparativement aux autres sources d'énergie. Cependant, le développement des micro et nano-technologies a permis d'augmenter drastiquement la surface d'échange (la réduction du diamètre des particules par deux implique une augmentation de la surface d'échange par 4), ce qui a *de facto* réduit la barrière géométrique à franchir pour initier et entretenir les réactions de thermites.

1.6. Conclusion & problématique

et donc augmenté leur cinétique globale. En effet, pour une même quantité massique de thermites, l'augmentation de la surface d'échange implique un mélange des réactifs plus rapide, entraînant une augmentation de la cinétique globale de la réaction.

Non seulement les thermites ont des propriétés thermiques très intéressantes, elles se caractérisent également par un nombre de paramètres importants permettant *a fortiori* l'ajustement de la combustion. En plus des caractéristiques communes aux matériaux énergétiques et énergies fossiles classiques comme la richesse du mélange, et l'environnement, la réaction de thermites est également fonction de ses propriétés géométriques et du type de thermites utilisé. Les nanolaminés, nanofils, nano-poudre, micro-poudre, avec des taux de compaction plus ou moins élevés, sont des géométries d'arrangement de thermites permettant des caractéristiques réactives différentes. Si dans la majorité des matériaux énergétiques usuels, le mélange des réactifs s'effectue sous forme gazeuse, ce n'est pas le cas des réactions à base de thermites. En effet, à l'échelle mésoscopique, les propriétés des thermites influent directement sur le mode de transfert thermique (transfert thermique par conduction solide, par advection, par rayonnement, mixte) qui à son tour va avoir une influence sur les modes de mélange des réactifs à l'échelle microscopique (réaction en phase gazeuse mais également craquelure de l'alumine, diffusion ionique, fusion de la coquille, condensation de sous-oxydes). Ces interactions ont alors un impact direct sur les observables macroscopiques du système (augmentation de la température, de la pression). Les mécanismes mis en jeu durant la réaction sont multiphasiques, multimodaux, très rapides et ayant lieu à haute température. Ces mécanismes sont à la fois thermiques, mécaniques, thermodynamiques, cinétiques (chimiques) et sont intrinsèquement couplés les uns autres, rendant la caractérisation individuelle de chacun d'entre eux extrêmement compliquée.

Si un certain nombre de travaux se sont efforcés à développer des modèles de combustion de thermites, l'état de l'art présenté souligne l'inexistence d'un modèle global permettant la simulation de la combustion des thermites. En effet, l'ensemble de ces travaux s'est concentré sur la modélisation d'un mécanisme présent lors de la combustion en négligeant les autres : cinétiques simplifiées par une variable d'avancement, advection négligée en tenant compte uniquement de la conduction thermique, mouvement de la phase solide négligée en considérant la conduction comme ayant lieu dans un milieu poreux fixe, aspect dimensionnel négligé, etc.

Les modèles de combustion des autres matériaux énergétiques ne correspondent que très peu à la réalité physique observée expérimentalement pour la combustion des thermites, la physique réactionnelle étant assez différente : d'un côté, les matériaux énergétiques générateur de gaz déflagrants séparent les zones géographiques résolues en fonction de l'état de la matière présente. Différents modèles physiques sont alors utilisés en fonction de l'état de matière présente dans ladite zone géographique. D'un autre côté, les matériaux énergétiques détonants ont quant à eux un mode de combustion totalement différent de celui présent lors de la réaction de thermites, et leurs modèles ne sont donc pas adéquats pour sa modélisation. Néanmoins, l'état de l'art montre qu'il existe des systèmes qui semblent être proches des thermites, bien que n'étant pas des matériaux énergétiques. En effet, si la cinétique reste différente, la ressemblance géométrique du système entre les thermites d'une part et les réacteurs à lit de boulets, les fourneaux à charbon ou encore les lits fluidisés d'autre part sont d'un grand intérêt pour l'étude entreprise.

Au vu du contexte scientifique présenté, les travaux dans lesquels s'inscrit cette thèse s'orientent donc vers le développement d'un modèle de combustion de thermites générique

et modulaire, permettant la prise en compte de l'ensemble des mécanismes réactionnels déterminés, pour *in fine* être capable de prédire les propriétés réactionnelles de la combustion des thermites (champs de température, de pression, de densité particulaire, et de la vitesse de propagation du front de réaction) pour tout type de configuration particulaire. Cependant, ce projet global n'étant qu'à son début, l'objectif des travaux est donc de présenter une preuve de concept de la faisabilité d'un tel projet en développant une structure de modèle réaliste, démontrant via des cas tests la viabilité de ce projet ambitieux. Ces cas tests sont comparés qualitativement à l'expérimental afin de valider les tendances comportementales ainsi que les ordre de grandeur obtenus du modèle proposé.

A défaut d'avoir le temps d'investiguer l'ensemble des mécanismes et cinétiques chimiques présents lors de la combustion de thermite, ces travaux s'appuieront au maximum sur des mécanismes connus et identifiés. Les mécanismes indispensables et peu documentés tels que la cinétique de mélange des réactifs en phase condensée (franchissement de la couche d'alumine par les réactifs) sont modélisés par des lois globales de type Arrhenius, et devront être étudiés plus profondément dans le futur pour envisager l'obtention de résultats prédictifs.

Modèle de combustion instationnaire à dimension spatiale nulle, “0D”

Sommaire

2.1	Introduction	34
2.2	Description du système et de l’approche 0D	34
2.2.1	Approche mathématique et définition des grandeurs caractéristiques	35
2.2.1.1	Caractéristiques des phases particulières	35
2.2.1.2	Caractéristiques de la phase gaz	37
2.2.2	Conditions initiales du système	38
2.2.3	Mécanismes impliqués dans la réaction Al/CuO	38
2.3	Formulation théorique	39
2.3.1	Equations de conservation	39
2.3.1.1	Dans la phase gaz	40
2.3.1.2	Dans les phases particulières	41
2.3.2	Détail des mécanismes réactionnels modélisés	41
2.3.2.1	Transport et oxydation de l’oxygène du gaz vers le cœur de l’aluminum, R1 et R2	41
2.3.2.2	Décomposition des oxydes métalliques, R3 et R5	43
2.3.2.3	Vaporisation et condensation des métaux, R4 et R6	44
2.3.2.4	Réactions surfaciques des sous-oxydes R7 - R14	45
2.3.2.5	Réactions dans la phase gazeuse, R15	46
2.3.3	Flux d’énergie entre le gaz et les phases particulières	49
2.3.3.1	Entre les deux phases particulières	49
2.3.3.2	Entre les phases particulières et le gaz	53
2.4	Schéma numérique	55
2.4.1	Algorithme	55
2.4.2	Pas de temps Δt	57
2.4.2.1	Condition relative à la composition	57
2.4.2.2	Condition relative à la température	58
2.4.3	Intégration temporelle	59
2.4.3.1	Traitement des phases particulières	59

2.4.3.2	Traitement de la phase gaz	60
2.4.4	Cas limite de l'ébullition	62
2.5	Conclusion	64

2.1 Introduction

La combustion des thermites est particulièrement complexe et nécessite la prise en compte de nombreux mécanismes physiques, parmi lesquels l'interaction entre les trois phases de la matière (solide, liquide, gaz), les changements de phase des différentes espèces, les cinétiques chimiques solides (décomposition et oxydation des espèces en phase solide), les cinétiques chimiques gazeuses, les réactions hétérogènes (où les différentes espèces présentes dans une réaction sont dans des états différents de la matière), les flux de matière par diffusion en milieu gazeux, mais également en milieu solide ou liquide nécessaires aux mélanges des espèces pour que la réaction ait lieu.

L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 souligne que 30 ans après les premiers travaux sur les thermites, aucun outil de modélisation de la combustion traitant l'ensemble des interactions entre les différentes phases n'existe, limitant la diffusion de ces matériaux dans les applications pourtant nombreuses. Ce chapitre présente un modèle de combustion qui décrit à la fois l'initiation et la réaction complète d'une thermite à base de poudre d'aluminium (Al) et d'oxyde de cuivre (CuO), prenant en compte tous les mécanismes en phase condensée et gazeuse à ce jour connus. Ce modèle permet ainsi de prédire la pression, température et composition du système en fonction du temps à faible coût de calcul.

Dans une première section, le système modélisé est présenté incluant les différents mécanismes physiques considérés, ainsi que l'approche mathématique. La seconde section présente les équations mathématiques qui décrivent le système ainsi que les différents modèles de fermeture utilisés associés aux différents mécanismes physiques identifiés au préalable. Enfin la dernière section présente l'implémentation numérique du modèle.

2.2 Description du système et de l'approche 0D

Le système considéré est une thermite composée d'un mélange de poudre d'aluminium (Al) et de poudre d'oxyde de cuivre (CuO). Considérant en plus le gaz environnant les particules, le modèle développé est basé sur la définition des différentes interactions qui existent entre ces trois phases :

- la phase particulaire d'aluminium, notée p ,
- la phase particulaire d'oxyde de cuivre, notée q ,
- la phase gazeuse, notée g .

La poudre est contenue dans une chambre de volume V , dont elle remplit une certaine fraction volumique α_s . Le reste du volume étant occupé par le gaz environnant qui occupe la fraction du volume α_g , de sorte que $\alpha_s + \alpha_g = 1$. Une partie de la poudre est occupée par les particules d'aluminium p , tandis que l'autre partie est occupée par les particules d'oxyde de cuivre q . La fraction volumique occupée par les particules d'aluminium et

2.2. Description du système et de l'approche 0D

d'oxyde de cuivre sont respectivement notées α_p et α_q et respectent $\alpha_s = \alpha_p + \alpha_q$, autrement dit $\alpha_g + \alpha_p + \alpha_q = 1$. A noter que les termes de "compaction" et de "porosité", régulièrement utilisés dans la littérature représentent la fraction volumique du solide α_s et la fraction volumique du gaz α_g respectivement.

2.2.1 Approche mathématique et définition des grandeurs caractéristiques

L'approche mathématique choisie pour définir les différentes phases est une approche Eulerienne : les différentes caractéristiques des phases sont définies par une valeur moyenne sur le volume d'intérêt considéré. D'autre part, les variations spatiales sont négligées permettant de traiter les différentes phases de façon uniforme dans l'espace. Le choix de cette approche permet de considérer un volume et un nombre de particules non limité, puisque les caractéristiques de ces dernières sont moyennées, réduisant ainsi le nombre d'équations à résoudre. Les phases particulières sont donc caractérisées dans la suite de ce chapitre par des grandeurs moyennées, sauf spécification contraire.

Note : une alternative serait l'approche DEM/CFM. Bien que plus précise, cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car chaque particule de chaque phase est distinguée et l'évolution de ses caractéristiques calculée individuellement. L'approche Lagrangienne est donc bien adaptée aux petits systèmes contenant peu de particules. L'approche VOF, encore plus coûteuse en calcul, les particules étant également discrétisées, a également été envisagée.

2.2.1.1 Caractéristiques des phases particulières

Les grandeurs des phases particulières sont obtenues par l'approche hybride Euléro-Lagrangienne : les équations aux moments découlant d'une distribution statistique des particules sont obtenues par la moyenne sur le centre des particules. Cette approche se différencie de la considération purement Eulerienne utilisée pour la phase gazeuse où les grandeurs sont moyennées sur le volume considéré.

Quatre grandeurs principales caractérisent une phase particulière m : le nombre de particules par unité de masse χ_m , la masse volumique de la phase m , la composition chimique $Y_{i,m}$, et l'énergie e_m , définies ci-dessous. Diverses relations basées sur des hypothèses permettent d'obtenir l'ensemble des autres grandeurs relatives aux particules à partir de ces quatre caractéristiques principales.

Masse volumique

La masse volumique de la phase particulière m représente la quantité de matière de la phase m par unité de volume. Elle prend en compte non seulement la densité microscopique de la phase mais également la fraction volumique qu'elle occupe dans le volume. Elle est donc égale à $\alpha_m \rho_m$, où $m = p, q$.

Nombre de particules par unité de masse

Chacune des phases $m = p, q$ se caractérise par un nombre de particules par unité de masse noté χ_m . L'impact des phénomènes de fusion et dissociation est négligé ; χ_m est

donc constant au cours du temps pour les deux phases particulières.

Composition chimique

La composition chimique d'une phase particulière m est définie par les fractions massiques des différentes espèces i qui la composent. La composition est notée $Y_{i,m}$ avec i et m l'espèce chimique et la phase considérée. Les espèces considérées dans les phases particulières sont l'Aluminium (Al), l'oxyde de cuivre (CuO), le cuivre (Cu) et l'alumine (Al_2O_3). Puisque $Y_{i,m}$ est une fraction massique, la somme des fractions massiques des espèces au sein d'une phase particulière est égale à 1 : $\sum_i Y_{i,m} = 1$.

Energie massique

Enfin, l'énergie massique e_m de la phase particulière m tient compte de l'énergie sensible, fonction de la température et de l'énergie de formation, relative à l'énergie chimique de chacune des espèces chimiques présentes dans la particule, par unité de masse.

Autres grandeurs

En plus des quatre grandeurs principales détaillées ci-dessus, d'autres grandeurs sont définies considérant les hypothèses suivantes :

- La densité ρ_m est calculée en négligeant la variation de la densité $\rho_{i,m}$ d'une espèce i sous la forme condensée, dans les phases particulières. La densité de chacune des phases particulières est alors calculée à partir de la fraction massique des espèces chimiques présentes :

$$\rho_m = \left(\sum_i \frac{Y_{i,m}}{\rho_{i,m}} \right)^{-1} \quad (2.1)$$

- La fraction volumique α_m de la phase m est obtenue en divisant la masse volumique $\alpha_m \rho_m$ de la phase m par sa densité ρ_m :

$$\alpha_m = (\alpha\rho)_m / \rho_m \quad (2.2)$$

- Le nombre de particule par unité de volume, noté n_m est calculé à partir du nombre de particules par unité de masse χ_m :

$$n_m = \rho_m \alpha_m \chi_m \quad (2.3)$$

- Le diamètre des particules d_m de la phase m est obtenu en supposant l'ensemble des particules d'une même phase m parfaitement sphérique et de même diamètre au sein du volume considéré. Celui-ci est relié à la fraction volumique α_m et au nombre de particules n_m de la phase m par l'équation (2.4) :

$$d_m = \left(\frac{6\alpha_m}{n_m\pi} \right)^{1/3} \quad (2.4)$$

2.2. Description du système et de l'approche 0D

- Les particules d'aluminium ont une géométrie cœur-coquille, caractérisée par un diamètre intérieur $d_{p,in}$, qui sépare le cœur d'aluminium, supposé parfaitement sphérique, de la couche d'alumine en surface. L'épaisseur de la couche d'alumine est égale à $e_s = (d_p - d_{p,in})/2$. Ainsi la pureté des particules d'aluminium est définie par la fraction massique d'aluminium dans les particules d'aluminium, noté $Y_{Al,p}$. Le diamètre du cœur métallique des particules d'aluminium $d_{p,in}$, est calculé à partir de la densité d'aluminium $\rho_{Al,p}$ dans les phases particulières, supposée constante, et considérant les particules parfaitement sphériques :

$$\rho_p \alpha_p Y_{Al,p} = n_p \pi \rho_{Al,p} \frac{d_{p,in}^3}{6} \quad (2.5)$$

- Enfin, la relation entre la température de la phase particulaire T_m et l'énergie e_m est obtenue en pondérant les énergies spécifiques des différentes espèces i à la température T_m par leurs fractions massiques respectives $Y_{i,m}$.

$$e_m = \sum_i Y_{i,m} e_{i,(c)}(T_m) \quad (2.6)$$

où $e_{i,(c)}$ est l'énergie de l'espèce i condensée.

2.2.1.2 Caractéristiques de la phase gaz

Contrairement aux phases particulières, l'approche Eulerienne est l'approche la plus répandue pour modéliser une phase gazeuse. En effet, la discontinuité d'un milieu gazeux ayant lieu à l'échelle atomique, il est bien plus naturel d'utiliser cette méthode qui s'applique parfaitement aux milieux continus sous réserve que la taille des particules est supérieure au libre parcours moyen des molécules. Le rapport entre la taille des particules et le libre parcours moyen des molécules gazeuses est défini par le nombre de Knudsen Kn . Lorsque $Kn \ll 1$, le libre parcours moyen des molécules est très petit par rapport à la taille des particules et permet d'assurer la validité du traitement du gaz comme étant un milieu continu. La question de la validité de l'approche continue pour la phase gazeuse se pose pour les particules nanométriques. Les travaux présentés dans cette thèse supposent que $Kn \ll 1$ et ne tiennent pas compte des corrections nécessaires sur les lois de transfert lorsque $Kn \gtrsim 1$.

Le gaz est défini par trois grandeurs principales : sa masse par unité de volume $\alpha_g \rho_g$, son énergie e_g et sa composition chimique $Y_{i,g}$. Neuf espèces chimiques sont considérées dans le gaz : l'aluminium Al, le cuivre Cu, le dioxygène O₂, l'oxygène O, l'azote N₂ ainsi que quatre sous-oxydes d'aluminium : Al₂O, Al₂O₂, AlO, AlO₂. L'évolution du volume occupé par le gaz est supposée être quasi-stationnaire. Autrement dit, la variation de la fraction volumique du gaz $\delta\alpha_g$ est suffisamment petite pour utiliser les potentiels thermodynamiques du gaz à volume constant.

La température du gaz est définie de manière similaire à celle de la température des particules, par l'équation :

$$e_g = \sum_i Y_{i,g} e_{i,(g)}(T_g) \quad (2.7)$$

où $e_{i,(g)}(T_g)$ est l'énergie de l'espèce i à la température T_g dans le gaz.

Le gaz supposé parfait, la pression est obtenue par l'équation :

$$\frac{P_g}{\rho_g} = \sum_i \frac{Y_{i,g}}{W_i} RT_g \quad (2.8)$$

où W_i est la masse molaire de l'espèce i et R la constante des gaz parfaits.

Enfin, la fraction volumique du gaz est déterminée à partir des fractions volumiques des phases particulaires :

$$\alpha_g = 1 - \sum_{m=p,q} \alpha_m \quad (2.9)$$

2.2.2 Conditions initiales du système

Les particules ont un diamètre extérieur d_p et d_q . Le cœur métallique des particules d'aluminium est défini par un diamètre $d_{p,in}$. La coquille d'alumine initiale s'est formée par oxydation lors du processus de fabrication ou lors du stockage. La composition initiale de la phase particulaire d'aluminium p est donc définie à partir de l'équation (2.5). La pureté des particules d'aluminium achetées est très dépendante des fournisseurs car fonction du procédé de fabrication, du stockage et du diamètre des particules. Elle n'est pas toujours spécifiée dans les articles quoique très impactantes sur les performances énergétiques. Cette pureté peut varier de 70% à 99.9% [118].

Le rapport massique entre les particules d'aluminium et les particules d'oxyde de cuivre s'exprime via la richesse du mélange, notée φ . La compaction des phases particulaires à l'état initial est définie par α_s . Dans la littérature, la richesse des thermites varie entre 0.5 et 5 pour des diamètres moyens de particules entre 17.4 nm et 20 μm [118].

La phase gazeuse est initialement constituée d'air ambiant à pression et température atmosphérique.

2.2.3 Mécanismes impliqués dans la réaction Al/CuO

La table 2.1 et la figure 2.1 présentent l'ensemble des réactions considérées dans le modèle et décrites dans la littérature [113, 119, 120]. Les indices (c) et (g) indiquent respectivement l'état des espèces : soit à l'état condensé (solide ou liquide, contenu dans les phases particulaires), soit gazeux.

Les mécanismes réactionnels physico-chimiques implémentés dans le modèle sont :

- La décomposition de l'oxyde de cuivre en oxygène gazeux et cuivre condensé R5.
- Le transport de l'oxygène atomique et moléculaire du gaz vers la coquille d'aluminium à travers la couche d'alumine, et la réaction avec l'aluminium R1, R2.
- La décomposition de l'alumine en aluminium et oxygène gazeux R3.
- Les condensations et vaporisations du cuivre et de l'aluminium entraînant un transfert de matière entre les phases particulaires (condensées) et la phase gazeuse R4, R6.
- Les réactions des sous-oxydes d'aluminium sur les surfaces des particules, notées Al_xO_y . Ces réactions sont définies par $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$ tel que $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y} = [\text{R7} - \text{R14}]$.

2.3. Formulation théorique

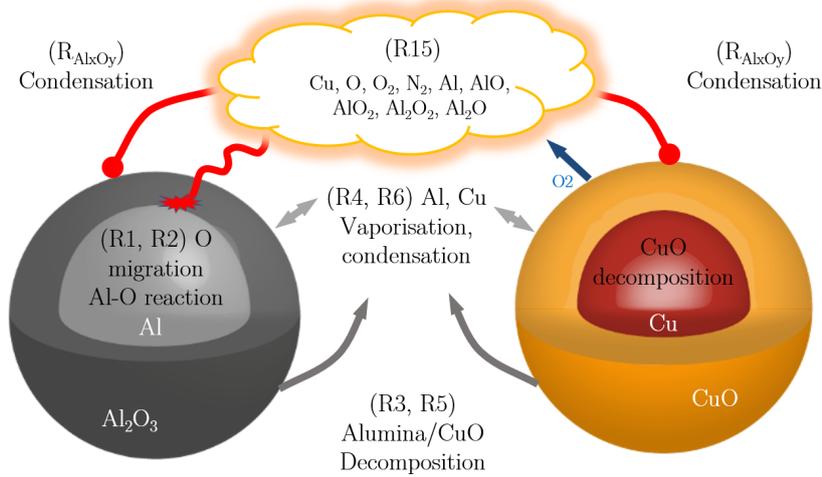


FIGURE 2.1 – Vue schématique des principales réactions ayant lieu sur chaque particule solide : Al et CuO, au cours de la réaction thermite.

- Les réactions homogènes dans la phase gazeuse. Les espèces composées d'oxygène O et/ou d'aluminium Al réagissent entre elles au sein de la phase gazeuse R15.

D'autre part, les transferts d'énergie entre les phases tiennent compte des mécanismes de :

- conduction et radiation thermique entre les deux phases particulières p et q
- conduction thermique entre les phases particulières p et q et la phase gazeuse
- transferts d'énergie relatifs aux transferts de matière

A chaque instant t de la simulation, les différentes grandeurs caractéristiques de chaque phase sont évaluées et permettent d'obtenir l'évolution temporelle des transferts de matière et d'énergie.

2.3 Formulation théorique

Quatre équations, dont l'équation sur les espèces qui est une équation sous forme de vecteur, décrivent l'évolution temporelle des phases condensées, aussi appelées phases particulières ou dispersées. Trois équations décrivent le comportement du gaz, dont une vectorielle pour les différentes espèces.

Aussi, le nombre de particules étant constant dans un volume donné, l'équation bilan du nombre de particules est par conséquent non résolue puisque $d_t \chi_p = 0$.

Enfin, afin de s'assurer de la consistance des différentes intégrations, la composition et l'énergie sont résolues sous leur forme conservative. Ainsi, les variables résolues sont respectivement $(\rho \alpha Y_i)_m$ et $(\rho \alpha e)_m$ pour la composition et l'énergie, avec $m = g, p, q$.

2.3.1 Equations de conservation

Les équations de conservation de masse et d'énergie s'appliquent à chacune des phases.

TABLE 2.1 – Liste des réactions considérées

Reactions	n°
$2Al_{(c)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	R1
$2Al_{(c)} + 3O_{(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	R2
$Al_2O_{3(c)} \rightarrow 2Al_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$	R3
$Al_{(c)} \rightleftharpoons Al_{(g)}$	R4
$CuO_{(c)} \rightarrow Cu_{(c)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	R5
$Cu_{(c)} \rightleftharpoons Cu_{(g)}$	R6
$Al_2O_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	R7
$AlO_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	R8
$Al_2O_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	R9
$AlO_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{4}O_{2(g)} + \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	R10
$Al_2O_{(g)} \rightarrow \frac{4}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$	R11
$AlO_{(g)} \rightarrow \frac{1}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$	R12
$Al_2O_{2(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_{(g)} + \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$	R13
$AlO_{2(g)} + \frac{1}{3}Al_{(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$	R14
$Al_xO_y(g) \rightleftharpoons x Al_{(g)} + y O_{(g)}$ for $[x,y] \in [0,1,2]^2$	R15

2.3.1.1 Dans la phase gaz

Pour la phase gaz, les équations de la conservation de la masse et des espèces s'écrivent respectivement :

$$d_t(\rho_g \alpha_g) = \sum_{r \in \mathcal{R}} \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r = \Gamma_g \quad (2.10)$$

$$d_t(\rho_g \alpha_g Y_{i,g}) = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,g}^r \quad (2.11)$$

où $\dot{\omega}_{i,g}^r$ représente le taux de production massique de l'espèce i dans le gaz g relatif à la réaction r par unité de volume. Γ_g représente alors le flux total de masse volumique allant des phases particulaires vers le gaz.

L'équation (2.12) introduit également la variable $\dot{\omega}_{i,g(m)}^r$, qui représente le taux de production de l'espèce i dans le gaz g relatif à la réaction r et à la phase particulaire m . ν_i^r représente le coefficient stœchiométrique global, tel que $\nu_i^r > 0$ si l'espèce i se situe à droite de la réaction, et $\nu_i^r < 0$ dans le cas où l'espèce i se situe à gauche de la réaction. Ainsi, tout taux de production $\dot{\omega}_{i,g(m)}^r$ d'une espèce i relatif à une réaction hétérogène r et une particule p peut être calculé si un autre taux $\dot{\omega}_{j,g(m)}^r$ relatif à la même réaction et à la même particule est connu.

$$\dot{\omega}_{i,g}^r = \sum_{k=p,q} \dot{\omega}_{i,g(k)}^r = \sum_{k=p,q} \frac{W_i \nu_i^r}{W_j \nu_j^r} \dot{\omega}_{j,k}^r \quad (2.12)$$

Enfin, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$d_t(\rho_g \alpha_g e_g) = \sum_{k=p,q} q_{k \rightarrow g} \quad (2.13)$$

2.3. Formulation théorique

où $q_{k \rightarrow g}$ représente le flux d'énergie total allant de la phase particulaire k vers le gaz g .

2.3.1.2 Dans les phases particulières

Le traitement des deux phases particulières étant identique, les grandeurs et équations qui suivent sont, sauf spécification contraire, données seulement pour la phase particulaire des particules d'aluminium p . Les équations pour la phase particulaire q s'écrivent de manière analogue.

L'équation de conservation de la masse et des espèces de la phase particulaire p s'écrivent respectivement :

$$d_t(\rho_p \alpha_p) = \Gamma_{g \rightarrow p} \quad (2.14)$$

$$d_t(\rho_p \alpha_p Y_{i,p}) = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r \quad (2.15)$$

où $\Gamma_{g \rightarrow p}$ est le transfert total de masse allant du gaz vers la phase particulaire p et est égal à :

$$\Gamma_{g \rightarrow p} = - \sum_i \dot{\omega}_{i,g(p)}^r \quad (2.16)$$

L'équation de l'énergie quant à elle est exprimée par l'équation (2.17) où $q_{m \rightarrow p}$ et q_p^{init} représentent le transfert d'énergie de la phase m vers la phase p et la puissance volumique injectée pour initier la réaction.

$$d_t(\rho_p \alpha_p e_p) = \sum_{m \neq p} q_{m \rightarrow p} + q_p^{init} \quad (2.17)$$

2.3.2 Détail des mécanismes réactionnels modélisés

Cette sous-section présente les différents transferts d'espèces entre les phases gaz et condensées, qui résultent du transport d'espèces entre une phase et une autre mais aussi des transformations physiques (évaporations, condensations) et des réactions hétérogènes (réactions impliquant des espèces de deux phases différentes) détaillées ci-après. A noter que les échanges d'espèces entre les deux phases particulières sont négligés. Les échanges gaz/particules sont exprimés entre la phase particulaire p et le gaz g . Cependant, l'ensemble des relations exprimées sauf spécification contraire et strictement identique pour les échanges entre la phase particulaire q et le gaz g .

2.3.2.1 Transport et oxydation de l'oxygène du gaz vers le cœur de l'aluminium, R1 et R2

Deux phénomènes de transport en série caractérisent le transport de l'oxygène atomique O et moléculaire O₂ depuis le gaz vers le cœur de la particule d'aluminium.

L'oxygène O_x (O₂ et O) est d'abord transporté depuis le gaz macroscopique ("bulk", loin de la surface) vers la surface de la particule d'aluminium. En supposant un flux

de matière quasi-stationnaire entre une particule isolée et le gaz, au sein duquel a lieu le transport par diffusion de l’espèce i , l’intégration de la loi de diffusion d’espèce est exprimée par la loi de Spalding, donnée par l’équation (2.18), donnant le flux de l’espèce i , entre le gaz macroscopique et le gaz localisé à la surface de la particule de diamètre d_p .

$$\Phi_{i,g \rightarrow \sigma}^{Sp} = -Sh\pi d_p \rho_g D_{i,g} \log \left(\frac{1 - Y_{i,g}}{1 - Y_i^{s,p}} \right) n_p \quad (2.18)$$

où $D_{i,g}$ est le coefficient de diffusion de l’espèce i , supposé constant entre le gaz macroscopique et la surface de la particule. $Sh = 2$ est un coefficient d’intégration appelé nombre de Sherwood et n_p le nombre de particule par unité de volume. $Y_i^{s,p}$ est la fraction massique de l’espèce i dans le gaz à la surface de la particule de la phase p , dont l’évaluation de la valeur est détaillée par la suite.

Ensuite, l’oxygène diffuse à travers la couche d’alumine avant d’oxyder le cœur de la particule composé d’aluminium. Différents modes de transports ont été proposés dans la littérature [120–122], notamment par advection via des défauts macroscopiques de la couche d’alumine (craquelures), où par diffusion atomique intersticielle, lacunaire etc. A défaut d’avoir des modèles bien définis et applicables au système considéré, la diffusion de l’oxygène à travers la couche d’alumine est modélisée suivant une loi de diffusion poreuse, où les pores sont remplis de gaz. Le coefficient de diffusion relatif à ce modèle est approché par une loi d’Arrhenius. Considérer l’alumine comme un milieu poreux permet également de s’assurer de la continuité de la fraction massique des espèces oxygènes entre le gaz à la surface de la particule et celles dans les pores de l’alumine, simplifiant ainsi la résolution de l’équation (2.20). Les coefficients de la loi d’Arrhenius estimés à partir de quelques données expérimentales sont reportés dans la table 2.2.

Pour évaluer le flux d’oxygène entre la surface d’alumine et le cœur d’aluminium, la formulation de Spalding est utilisée à nouveau, intégrée cette fois-ci entre deux diamètres distincts, $d_{p,in}$ et d_p , respectivement le diamètre caractérisant l’interface entre l’alumine et l’aluminium et le diamètre de la particule.

$$\Phi_{i,\sigma \rightarrow p}^{Sp} = -\pi d_p \rho_p D_{i,g,(Al_2O_3)} \log \left(\frac{1 - Y_i^{s,p}}{1 - Y_i^{in,p}} \right) \frac{d_p^{in}}{d_p - d_p^{in}} n_p \quad (2.19)$$

où l’espèce i considérée est soit l’oxygène atomique O soit le dioxygène O₂, $D_{i,g,(Al_2O_3)}$ est le coefficient de diffusion de l’espèce i dans le gaz présent dans les pores de l’alumine, défini par une loi d’Arrhenius, dont les paramètres sont reportés dans la table 2.2. En supposant que la vitesse de réaction de l’oxydation de l’aluminium pur par l’oxygène est très élevée par rapport au transport, la fraction massique d’oxygène à l’interface entre l’aluminium et l’alumine de la phase particulaire $Y_i^{in,p}$ est supposée nulle.

Enfin, une partie du dioxygène présent à la surface de la particule est consommé ou produit par les réactions surfaciques des sous-oxydes d’aluminium gazeux ($\mathcal{R}_{Al_xO_y}$). Ce terme s’exprime par la somme des termes sources de dioxygène dans le gaz relatifs aux réactions $\mathcal{R}_{Al_xO_y}$, ayant lieu sur la particule p : $\sum_{r \in \mathcal{R}_{Al_xO_y}} \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r$.

L’hypothèse quasi-stationnaire permet de supposer que la quantité d’oxygène et de dioxygène à la surface de la particule varie très peu, et que les différents termes contribuant à la variation de la quantité de ces deux espèces s’annulent les uns les autres, permettant donc d’établir la relation suivante :

2.3. Formulation théorique

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq} \Phi_{Ox,\sigma \rightarrow p}^{Sp} = \Phi_{Ox,g \rightarrow \sigma}^{Sp} + \sum_{r \in \mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}} \dot{\omega}_{Ox,g,(p)}^r \quad (2.20)$$

où $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}$ est un coefficient augmentant drastiquement le flux d'oxygène dans l'alumine au delà de la température de fusion de cette dernière¹. En effet, lorsque l'alumine devient liquide, la structure cœur-coquille n'a plus lieu d'être. La cinétique d'oxydation est alors uniquement pilotée par la diffusion entre le gaz et la surface de la particule $\Phi_{Ox,g \rightarrow \sigma}^{Sp}$.

Les fractions massiques de l'oxygène et du dioxygène sont obtenues en isolant $Y_{Ox}^{s,p}$ dans les termes $\Phi_{Ox,\sigma \rightarrow p}^{Sp}$ et $\Phi_{Ox,g \rightarrow \sigma}^{Sp}$ de l'équation (2.20). Le flux total d'oxygène pénétrant la coquille d'alumine est obtenu en utilisant l'équation (2.19). L'hypothèse de la cinétique chimique instantanée de l'oxydation de l'aluminium permet de déterminer le taux de réaction des réactions R1 et R2 :

$$\dot{\omega}_{Ox,g}^{(R1,R2)} = -\Phi_{Ox,\sigma \rightarrow p}^{Sp} \quad (2.21)$$

Les taux de production des autres espèces relatifs à ces réactions sont obtenus via les relations qui existent entre les coefficients stœchiométriques des réactions et les masses molaires des espèces impliquées de manière triviale.

* * *

Dans le cadre des résultats présentés dans la section 4.2, ce mécanisme a lieu uniquement sur la phase particulaire p , initialement constituée d'aluminium et d'alumine. A noter que pour le modèle de propagation de la flamme présenté au chapitre 3, ce mécanisme a également lieu sur la particule d'oxyde de cuivre q . En effet, l'ajout de la dimension spatiale implique des régions à forte teneur en aluminium gazeux et où les particules d'oxyde de cuivre sont à faible température, entraînant alors la condensation de l'aluminium sur ces dernières (mécanisme R4 décrit ci-après).

Les particules q sont par conséquent composées de CuO, Cu et Al, qui peut s'oxyder par l'oxygène du gaz environnant. La structure core-shell reste valable, la génération de l'alumine ayant lieu en surface de la particule. Le diamètre intérieur des particules est alors calculé par l'équation (2.22).

$$\sum_{i \neq \text{Al}_2\text{O}_3} \rho_q \alpha_q Y_{i,q} = n_q \pi \sum_{i \neq \text{Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{Y_{i,q}}{\rho_{i,q}} \right)^{-1} \frac{d_{q,in}^3}{6} \quad (2.22)$$

2.3.2.2 Décomposition des oxydes métalliques, R3 et R5

Dans le cadre des travaux de thèse présentés, les décompositions des oxydes (R3 et R5) sont supposées suivre une loi d'Arrhenius dépendante de la température et de la composition des phases particulières, et ont la forme suivante :

$$\dot{\omega}_{i,p}^r = \rho_p \alpha_p Y_{i,p} k_0^r e^{-\frac{E_a^r}{RT_p}} \quad (2.23)$$

Les coefficients utilisés sont reportés dans la table 2.2.

1. Voir annexe A pour la définition de $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}$.

TABLE 2.2 – Paramètres cinétiques

Paramètres (unités)	Valeur
$k_0^{R1,R2}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	1.5×10^{-5}
k_0^{R3} (s^{-1})	1.52×10^6
k_0^{R5} (s^{-1})	2.86×10^7
$E_a^{R1,R2}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	75×10^3
E_a^{R3} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	400×10^3
E_a^{R5} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	46×10^3

2.3.2.3 Vaporisation et condensation des métaux, R4 et R6

Les réactions (R4) et (R6) définissant le changement de phase liquide/gazeux de l'aluminium et du cuivre transfèrent de la matière entre les phases condensées et gazeuses. De manière analogue à la diffusion de l'oxygène entre le gaz et le cœur de l'aluminium, le flux de matière est estimé à partir d'une loi de Spalding telle que définie par l'équation (2.18). La fraction massique à l'interface $Y_i^{s,p}$ de l'espèce considérée est calculée en supposant l'équilibre thermodynamique à la température de la particule entre la phase liquide et la phase gazeuse. Cet équilibre est basé sur la loi de Clapeyron, exprimée par l'équation (2.24) et suppose que la chaleur latente de vaporisation de l'espèce i est indépendante de la température dans la gamme de température considérée.

$$P_{i,sat} = P_{atm} \exp \left[\frac{H_{i,vap} W_i}{R} \left(\frac{1}{T_{ebull,i@P_{atm}}} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (2.24)$$

où $H_{i,vap}$, P_{atm} et $T_{ebull,i@P_{atm}}$ sont la chaleur latente de vaporisation de l'espèce i , la pression atmosphérique et la température d'ébullition de l'espèce i à la pression atmosphérique. La fraction molaire de l'espèce i à la surface de la particule, notée $\chi_i^{s,p}$, est égale au rapport entre la pression de vapeur saturante de l'équation (2.24) et la pression du gaz P_g : $\chi_i^{s,p} = P_{i,sat}/P_g$.

La fraction massique de l'espèce i à la surface s'écrit :

$$Y_i^{s,p} = Y_{i,sat} = \chi_i^{s,p} \frac{W_i}{\sum_j \chi_j^{s,p} W_j} \quad (2.25)$$

où χ_j^s représente les fractions molaires des autres espèces gazeuses présentes à la surface de la particule. Ces valeurs n'étant pas connues, leur approximation est définie par l'équation (2.26).

$$\chi_{j|j \neq i}^{s,p} = \frac{\chi_{j|j \neq i,g}}{\sum_j \chi_{j|j \neq i,g}} (1 - \chi_i^{s,p}) \quad (2.26)$$

Enfin, il est à noter que si la condensation ($Y_i^{s,p} < Y_{i,g}$) a lieu de façon uniforme sur la surface des particules, ce n'est pas le cas de l'évaporation ($Y_i^{s,p} > Y_{i,g}$). En effet, cette dernière se produit uniquement sur la surface de la particule occupée par l'espèce i . En supposant les espèces non miscibles et équiréparties au sein de la particule p lors de l'évaporation, la fraction de surface où a lieu l'évaporation est égal à :

2.3. Formulation théorique

TABLE 2.3 – Réactions des sous-oxydes en fonction de la richesse du mélange

Condition pauvre en oxygène	Condition riche en oxygène
$\phi_{AlxOy} < 1$	$\phi_{AlxOy} > 1$
$Al_2O_{(g)} + O_{2,(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$Al_2O_{(g)} \rightarrow \frac{4}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$
$AlO_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2,(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	$AlO_{(g)} \rightarrow \frac{1}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$
$Al_2O_{2,(g)} + \frac{1}{2}O_{2,(g)} \rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$Al_2O_{2,(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_{(g)} + \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$
$AlO_{2,(g)} \rightarrow \frac{1}{4}O_{2,(g)} + \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	$AlO_{2,(g)} + \frac{1}{3}Al_{(g)} \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$

$$A_{i,ratio} = \left(\frac{Y_{i,p}/\rho_{i,p}}{\sum_j Y_{j,p}/\rho_{j,p}} \right)^{2/3} \quad (2.27)$$

$$\dot{\omega}_{i,g}^r = \begin{cases} \Phi_{i,g \rightarrow \sigma}^{Sp} A_{i,ratio} & \text{if } (Y_i^{s,p} > Y_{i,g}) \\ \Phi_{i,g \rightarrow \sigma}^{Sp} & \text{if } (Y_i^{s,p} < Y_{i,g}) \end{cases} \quad (2.28)$$

pour $r = R4$ et $i = Al$ dans le cas du changement de phase liquide/gazeux de l'aluminium et $r = R6$ et $i = CuO$ dans celui du cuivre. $\Phi_{i,g \rightarrow \sigma}^{Sp}$ représente le transport par diffusion de l'espèce i tel que défini par l'équation (2.18), avec $D_{i,g}$ le coefficient de transport de l'espèce i dans le gaz.

2.3.2.4 Réactions surfaciques des sous-oxydes R7 - R14

Les différents sous-oxydes d'aluminium présents en phase gazeuse sont transportés par diffusion du gaz macroscopique jusqu'à la surface des particules p . L'évaluation du flux de chacun des sous-oxydes $\Phi_{i,g \rightarrow p}^{Sp}$ $i \in Al_xO_y$, est obtenue à nouveau par une loi de Spalding (équation (2.18)) en considérant la fraction massique des sous-oxydes nulle à l'interface ($Y_i^{s,p} = 0$) particule/gaz; la cinétique chimique étant supposée très rapide par rapport aux transports [123].

La richesse atomique des sous-oxydes (Al_2O , AlO , Al_2O_2 , AlO_2) est déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction globale R1 avec l'équation (2.29), puis le schéma réactionnel de V. Bajot *et al.* [119] est utilisé, différenciant le cas où le flux de sous-oxydes est riche du cas où celui-ci est pauvre (cf table 2.3).

$$\phi_{AlxOy} = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i \in AlxOy} \frac{\Phi_{i,g \rightarrow p}^{Sp}}{W_i} n_i^{Al}}{\frac{1}{3} \sum_{i \in AlxOy} \frac{\Phi_{i,g \rightarrow p}^{Sp}}{W_i} n_i^O} \quad (2.29)$$

Les taux de production $\dot{\omega}_{i,m=p,q}^{R7-R14}$ des réactions R7 à R14 sont uniquement fonction du flux du sous-oxyde considéré et de la richesse atomique du flux des sous-oxydes ϕ_{AlxOy} . Les différents taux de production relatifs aux autres espèces présentes dans ces réactions sont calculés à partir des rapports stœchiométriques entre les différentes espèces et leurs masses molaires respectives.

La figure 2.2 explicite l'ensemble des flux de matière considérés et la manière dont ils sont traités.

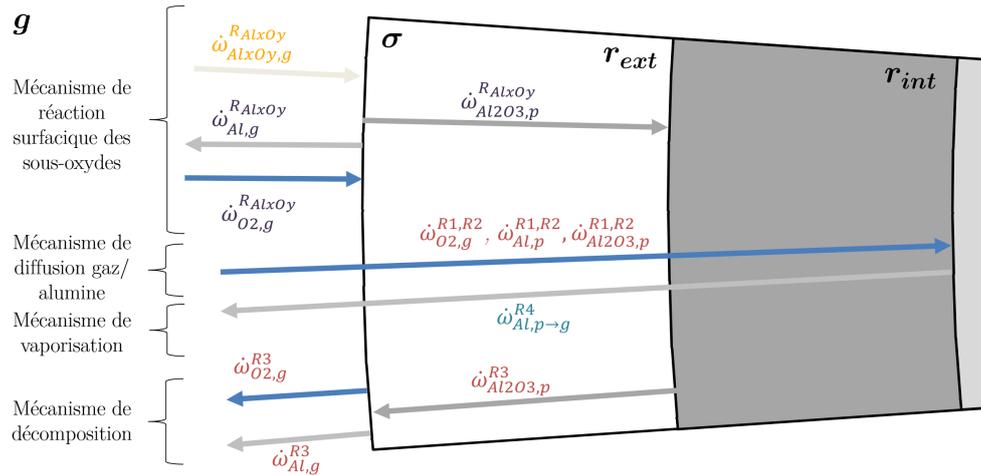


FIGURE 2.2 – Schéma illustratif des flux de matière entre le gaz et la phase particulaire p . En rouge, les mécanismes partiellement ou intégralement modélisés par une loi d'Arrhenius ; en bleu les mécanismes relatifs à la vaporisation/condensation par diffusion couplée à la loi de Clapeyron ; en orange les mécanismes relatifs à la diffusion d'espèce dans la phase gaz ; en violet les mécanismes résultants des stœchiométries des réactions de condensation

Note : Les flux d'oxygène et d'aluminium en provenance du gaz et de la décomposition de l'alumine ne sont pas pris en compte dans le calcul de ϕ_{AlxOy} .

Note : Les réactions de surface avec l'oxygène atomique ne sont pas prises en compte (seulement avec dioxygène [119]).

Note : Il serait intéressant de réaliser un bilan complet de l'ensemble des flux d'espèce et d'énergie à l'interface et déterminer alors les taux de production des différentes espèces dans les phases p et g de manière plus adéquate.

2.3.2.5 Réactions dans la phase gazeuse, R15

Les réactions chimiques dans la phase gazeuse notées R15 sont étudiées selon deux schémas :

- D'une part, en considérant que les temps caractéristiques des réactions en phase gazeuse sont petits par rapport aux temps caractéristiques des autres mécanismes. Le gaz est alors considéré à l'équilibre thermodynamique.
- D'autre part, pour évaluer plus précisément cette hypothèse, la cinétique de Swihart et Catoire est implémentée et l'impact de cette dernière sur les résultats finaux est étudiée.

L'analyse détaillée ci-après permet d'estimer la validité de l'hypothèse de l'équilibre à partir d'une étude préliminaire des temps caractéristiques des réactions homogènes du gaz et des temps caractéristiques des autres mécanismes implémentés. Cette étude préliminaire sera confrontée aux résultats obtenus dans le chapitre 4 en section 4.2.

2.3. Formulation théorique

2.3.2.5.1 Etude comparative préliminaire des temps caractéristiques des réactions homogènes dans la phase gazeuse et des temps caractéristiques des réactions hétérogènes

En se basant sur la cinétique chimique des espèces gazeuses développée par Swihart et Catoire [113], le temps caractéristique est étudié pour différentes situations initiales. La figure 2.3 montre l'évolution des espèces et de la température du gaz avec comme composition initiale du gaz définie par $Y_{Al,g} = 3/7$ et $Y_{O_2,g} = 4/7$ pour différentes températures et pressions initiales. Cette étude préliminaire permet d'établir un ordre de grandeur des temps caractéristiques cinétique du schéma utilisé de l'ordre de $0.1 \mu s$.

D'autre part, l'ensemble des réactions exceptées les décompositions des oxydes métalliques R3 et R5 est piloté par des modèles de diffusion, dont les coefficients sont généralement de l'ordre de $1 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$. Le temps caractéristique de ces mécanismes est alors estimé à partir du diamètre initial des particules :

$$\tau_{diff}^r = \frac{d_p^2}{D^r} \quad (2.30)$$

où D^r et τ_{diff}^r sont respectivement le coefficient et le temps caractéristique de diffusion associé à la réaction r . Cette approximation permet d'avoir une estimation du temps caractéristique global du système modélisé sans la prise en compte des réactions en phase gazeuse pour un diamètre donné. Ainsi, le temps caractéristique des réactions hétérogènes à l'exception de la décomposition des oxydes métalliques est supérieur au temps caractéristique des réactions en phase gazeuse si le diamètre de la particule est supérieur à $1 \mu m$.

Hypothèse, gaz à l'équilibre

Lorsque le gaz est traité à l'équilibre thermodynamique, le terme source $\dot{\omega}_{i,g}^{R15}$ de l'équation de conservation des espèces (2.11) est nul. Seuls les termes des réactions hétérogènes R1 à R14 sont intégrés temporellement. En supposant l'évolution du volume quasi-statique, l'équilibre thermodynamique est alors calculé à densité ρ_g et énergie interne e_g constante pour une composition $\tilde{Y}_{i,g}$ du gaz donnée. La composition $\tilde{Y}_{i,g}$ est la composition du gaz intermédiaire relative à l'intégration temporelle des termes $\dot{\omega}_{i,g}^r$ des réactions r allant de R1 à R14. La section 2.4.3.2 détaille la manière dont le calcul de l'équilibre est intégré d'un point de vue numérique.

Cinétique selon le schéma de Swihart et Catoire

Le traitement cinétique du gaz se base sur les réactions du schéma de Swihart et Catoire dont les coefficients cinétiques associés sont listées dans la table 2.4. Le taux de production de l'espèce i dans le gaz relatif aux réactions homogènes $\dot{\omega}_{i,g}^{R15}$ ayant lieu dans le gaz est alors calculé suivant l'équation (2.31).

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_i^{R15} &= \sum_{r \in R15} \dot{\omega}_{i,r} \\ &= \sum_{r \in R15} k_{0,r} T^{b,r} e^{\frac{-E_{A,r}}{T}} [\nu_i''^{r} - \nu_i'^{r}] \left(\prod_j [C_j]^{\nu_j'^{r}} - \frac{1}{K_C} \prod_j [C_j]^{\nu_j''^{r}} \right) \xi_r W_i \end{aligned} \quad (2.31)$$

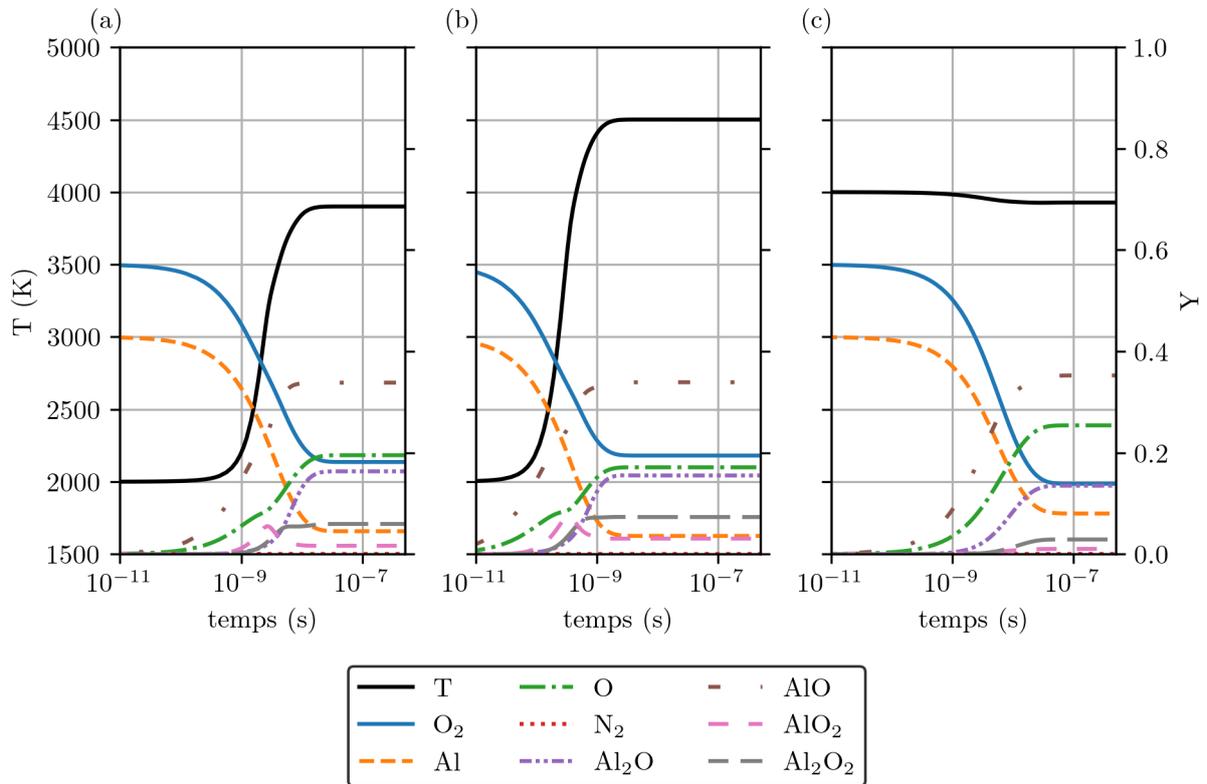


FIGURE 2.3 – Evolution temporelle des espèces gazeuses pour une température et une pression initiales respectivement de a) 2000 K 0.1 MPa, b) 2000 K 1 MPa, c) 4000 K 0.1 MPa

TABLE 2.4 – Réactions homogènes dans la gaz [113]

n° réaction	Réaction	Pré-facteur $k_{0,r}$ (mol, m ³ , s)	Température d'activation $E_{A,r}$ (K)	b, r
R15 ₁	$\text{Al} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{O}$	9.72×10^{13}	80.5	0
R15 ₂	$\text{Al} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{M}$	3.0×10^{17}	0	-1
R15 ₃	$\text{AlO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{AlO}_2 + \text{O}$	4.62×10^{14}	10 008	0
R15 ₄	$\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{M}$	1.2×10^{14}	54 244	0
R15 ₅	$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{AlO}$	1.0×10^{15}	$5.933\,57 \times 10^4$	0
R15 ₆	$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al} + \text{AlO}_2$	1.0×10^{15}	$7.493\,71 \times 10^4$	0
R15 ₇	$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O} + \text{O}$	1.0×10^{15}	52 466	0
R15 ₈	$\text{AlO}_2 \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{O}$	1.0×10^{15}	$4.456\,46 \times 10^4$	0
R15 ₉	$\text{Al}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{Al}$	1.0×10^{15}	$6.703\,57 \times 10^4$	0

2.3. Formulation théorique

où $\nu_{i,r}$ et $\nu''_{i,r}$ représentent respectivement les coefficients à gauche et à droite de la réaction chimique r de l'espèce i . C_j est la concentration molaire de l'espèce i dans le gaz, et ξ_r , défini par l'équation (2.32), est le terme relatif à l'efficacité des espèces M pour les réactions trois corps R15₂ et R15₄. A défaut de connaître l'efficacité réelle $\epsilon_{i,r}$ de chacune des espèces dans les réactions à trois corps, celles-ci sont supposées égales à l'unité : $\epsilon_{i,r} = 1$ pour $r = \text{R15}_2, \text{R15}_4$, et j , les espèces présentes dans la phase gazeuse.

$$\xi_r = \begin{cases} \sum_j \epsilon_{j,r} [C_j] & r \in [\text{R15}_2, \text{R15}_4] \\ 1 & r \notin [\text{R15}_2, \text{R15}_4] \end{cases} \quad (2.32)$$

Enfin, K_C est la constante d'équilibre définie par l'équation (2.33) où P^o , $h_i^o(T)$ et $s_i^o(T)$ sont respectivement la pression de référence égale à la pression atmosphérique, l'enthalpie et l'entropie de l'espèce i évaluées à la température T et pression de référence.

$$K_C = \frac{e^{-\frac{\sum_i (\nu_i'' - \nu_i') (h_i^o(T) - T s_i^o(T))}{RT}}}{\left(\frac{RT}{P^o}\right)^{\sum_i (\nu_i'' - \nu_i')}} \quad (2.33)$$

2.3.3 Flux d'énergie entre le gaz et les phases particulières

Cette section détaille les flux d'énergie entre les différentes phases. A la différence des flux de matière, il existe des échanges d'énergie entre les phases condensées, c'est à dire entre les deux phases particulières p et q .

L'ensemble des flux d'énergie allant d'une phase n à la phase m vérifie l'équation :

$$q_{n \rightarrow m} = -q_{m \rightarrow n} \quad (2.34)$$

2.3.3.1 Entre les deux phases particulières

Le modèle tient compte des échanges d'énergie entre les phases particulières par conduction $q_{p \rightarrow q}^{cond}$ et rayonnement thermique $q_{p \rightarrow q}^{rad}$, dont la détermination des termes est détaillée ci-dessous. Outre le détail des modèles mathématiques utilisés, cette section présente une comparaison de l'importance des transferts par radiation par rapport aux transferts par conduction thermique.

$$q_{p \rightarrow q} = q_{p \rightarrow q}^{cond} + q_{p \rightarrow q}^{rad} \quad (2.35)$$

2.3.3.1.1 Conduction

Le flux thermique par conduction est fonction de la différence entre les températures des deux phases et d'un coefficient de conduction H_{pq}^{cond} à définir.

$$q_{p \rightarrow q}^{cond} = H_{pq}^{cond} (T_p - T_q) \quad (2.36)$$

Le coefficient de transfert thermique par conduction est obtenu à partir de la théorie de transfert thermique développée par Batchelor *et al.* [124] complété par celui de Moscardini *et al.* [125]. Le flux thermique entre deux particules différentes est modélisé à l’aide de trois conductances thermiques en série tel qu’illustré sur la figure 2.4 : une première conductance C_p est relative à la particule p , une seconde conductance modélise le transfert thermique entre la particule p et q et une troisième conductance C_q est relative à la particule q .

C_p et C_q sont déterminées par l’équation (2.39), où $r_{pq}^e = \chi r_{pq}$ est le rayon du cylindre au travers duquel passe le flux thermique (figure 2.4). $r_{pq} = \frac{2r_p r_q}{r_p + r_q}$, est le rayon équivalent des deux particules et χ est un coefficient évalué expérimentalement à $\chi = 0.71$. λ_p et λ_q sont calculées à partir des conductivités des espèces i pondérées par leurs fractions massiques respectives dans la phase particulaire $m = p, q$: $\lambda_m = \sum_i \lambda_i Y_{i,m}$.

De manière analogue aux circuits électriques, ce modèle se base sur le calcul d’une conductance thermique équivalente par l’équation (2.37), où k est le type de contact défini ci-après.

$$C_{pq}^k = \left(\frac{1}{C_p^s} + \frac{1}{C_{pq}^{ct}} + \frac{1}{C_q^s} \right)^{-1} \quad (2.37)$$

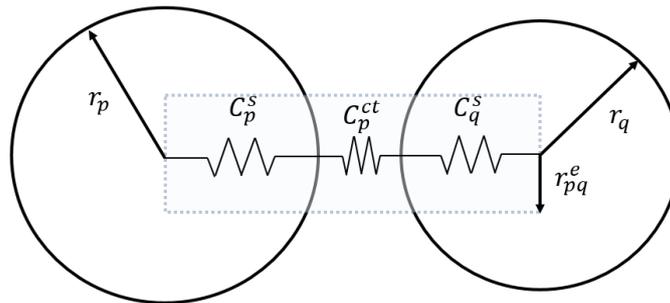


FIGURE 2.4 – Illustration du modèle de Batchelor & O’Brien [125]

En effet, Batchelor considère qu’il existe deux types de contact possible entre les particules.

- D’une part, le contact dit physique ($k = ovp$ pour “overlap”), où les deux particules sont en contact direct et dont l’interface est un disque de rayon r_c tel qu’illustré par la figure 2.5.
- D’autre part, Batchelor détermine également le transfert par conduction via les contacts dits thermiques ($k = gap$ pour “gap”). Ces contacts, bien que n’étant pas des contacts physiques, déterminent le transfert thermique entre deux particules par le gaz interstitiel qui se situe entre elles.

Dans le cadre des travaux présentés, seul le flux thermique par contact physique ($k = ovp$) est considéré et le rayon du disque interfacial est estimé au centième du rayon de la particule la plus petite entre les deux types de particules (p et q). Ce rayon pourrait être évalué de manière plus précise à partir de la théorie de Hertz établissant la surface de contact entre deux objets élastiques en connaissant leurs propriétés mécaniques comme le module de Young, le coefficient de poisson, ainsi que les contraintes mécaniques auxquelles sont soumises les deux particules. L’équation (2.38) exprime la conductance thermique du

2.3. Formulation théorique

contact physique où $\beta_{pq} = \frac{\alpha r_c}{r_{pq}}$ et $\alpha = \frac{\lambda_{pq}}{\lambda_g}$ sont respectivement un paramètre géométrique et le rapport des conductivités entre les phases particulières et la phase gazeuse.

Batchelor a développé cette théorie pour deux particules de composition identique et ne fait donc pas de distinction entre les conductivités thermiques des deux particules. Pour adapter ce modèle au cas où les deux particules ont une conductivité thermique différente, la conductivité $\lambda_{pq} = \frac{\sum_{m=p,q} \lambda_m \alpha_m \rho_m}{\sum_{m=p,q} \alpha_m \rho_m}$ est estimée par la moyenne arithmétique des conductivités des deux phases particulières pondérées par leur masse volumique $\rho_m \alpha_m$.

$$C_{pq}^{ovp} = \begin{cases} \pi \lambda_g r_{pq} \left[\frac{2\beta_{pq}}{\pi} - 2 \ln \beta_{pq} + \ln \alpha^2 \right] & \text{si } \beta_{pq} > 100 \\ [0.22\beta_{pq}^2 - 0.05 \ln \beta_{pq}^2 + \ln \alpha^2] & \text{si } \beta_{pq} < 1 \\ \text{interpolation linéaire} & \text{autrement} \end{cases} \quad (2.38)$$

$$C_p^s = \pi \lambda_p \frac{r_{pq}^e}{R_p} \quad (2.39)$$

Le flux thermique entre une particule p et les particules q environnantes pour un type de contact k est alors obtenu en multipliant le nombre de coordination $N_{p-q}^{ovp,coord}$ de particules environnantes la particule p relatif au transfert ovp , par le transfert thermique de type k entre deux particules p et q . Le coefficient de transfert thermique H_{pq}^{cond} est alors calculé avec l'équation (2.40).

$$H_{pq}^{cond} = n_p N_{p-q}^{ovp,coord} C_{pq}^{ovp} \quad (2.40)$$

Enfin, le nombre de coordination $N_{p-q}^{k,coord} C_{pq}^k$ est estimé égal 3 correspondant à un arrangement aléatoire de sphères dures tel que $d_p = d_q$ et $n_p = n_q$. Dans le cas où la taille des particules, où le nombre de particules des phases p et q seraient très différents, il vaudrait mieux le quantifier soit de manière expérimentale en caractérisant la poudre de thermité directement ou bien de manière analytique via des méthodes statistiques, comme par exemple la théorie développée par Dodds [126].

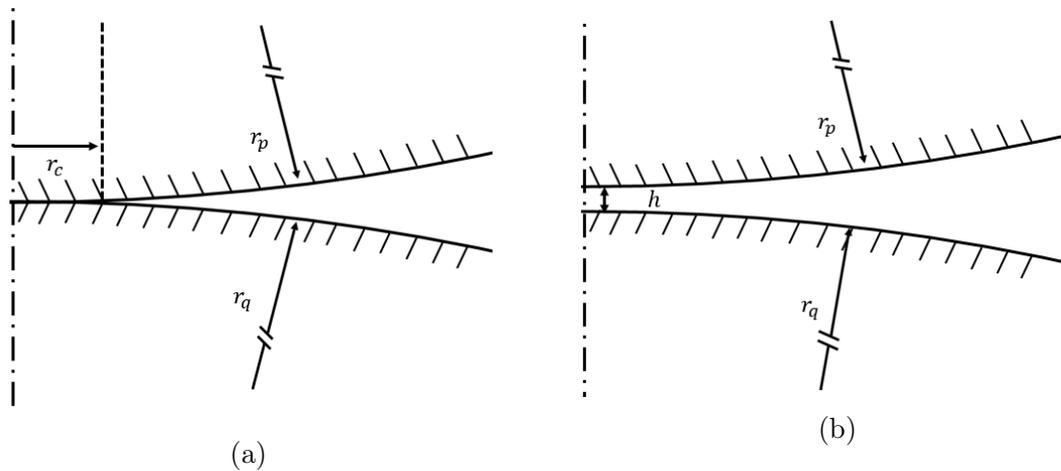


FIGURE 2.5 – Illustration de la géométrie du contact dit (a) physique (“overlap”) et (b) thermique (“gap”) [125]

2.3.3.1.2 Rayonnement

Considérant la surface totale de l'ensemble des particules très grande devant la surface des parois du système, trois hypothèses sont considérées :

- les pertes thermiques par rayonnement aux parois sont négligeables
- les transferts thermiques radiatifs entre les particules et le gaz sont négligeables
- considérant une particule d'une phase p , l'ensemble de l'énergie radiative émise par son rayonnement est soit :
 - absorbée par les particules de la phase q environnant ladite particule
 - soit équilibrée par le flux radiatif des autres particules de la phase p environnant ladite particule. Dans ce cas, la somme des transferts thermiques inter-particules au sein de la phase p est nulle.

Le calcul du flux thermique radiatif entre les deux phases particulières considère le système géométriquement fermé sur lui-même avec l'équation (2.41) [127], où σ , $A_p = 0.25n_p\pi d_p^2$ et $F_{p \rightarrow q}$ représentent respectivement la constante de Stefan-Boltzmann, la surface totale de la phase particulière p par unité de volume et le facteur de vue. Ce dernier est estimé par l'équation (2.42) comme étant le rapport entre la surface de la phase q sur la somme des surfaces particulières.

Bien que les émissivités des particules ε_p et ε_q sont fonction de la température et de leur composition, celles-ci sont supposées constantes et égales à 0.85, qui correspond à l'ordre de grandeur des émissivités des oxydes métalliques en général [128].

$$q_{p \rightarrow q}^{rad} = \frac{\sigma(T_p^4 - T_q^4)}{\frac{1-\varepsilon_p}{A_p\varepsilon_p} + \frac{1}{A_p F_{p \rightarrow q}} + \frac{1-\varepsilon_q}{A_q\varepsilon_q}} \quad (2.41)$$

$$F_{p \rightarrow q} = \frac{n_q d_q^2}{n_q d_q^2 + n_p d_p^2} \quad (2.42)$$

Détermination de $F_{p \rightarrow q}$

Le paragraphe ci-dessous présente une étude asymptotique afin d'assurer la cohérence physique du modèle mis en place pour déterminer le facteur de vue.

Dans le cas où les deux phases particulières seraient des corps noirs ($\varepsilon_p = \varepsilon_q = 1$), l'équation (2.41) s'écrit :

$$q_{p \rightarrow q}^{rad} = \sigma(T_p^4 - T_q^4) \frac{1}{\frac{1}{n_q d_q^2} + \frac{1}{n_p d_p^2}} \quad (2.43)$$

Différentes observations peuvent alors être faites :

- $\lim_{n_p d_p^2 \rightarrow 0} q_{p \rightarrow q}^{rad} = \lim_{n_q d_q^2 \rightarrow 0} q_{p \rightarrow q}^{rad} = 0$: lorsque la surface d'une des phases particulières tend vers zéro, le flux radiatif tend vers 0. Cela correspond au cas où seul une phase existe : p ou q . L'ensemble des particules de la phase présente étant à la même température, l'échange thermique tend donc bien vers zéro.

2.3. Formulation théorique

- $\lim_{n_p d_p \rightarrow \infty} q_{p \rightarrow q}^{rad} = \sigma(T_p^4 - T_q^4)N_q d_q^2$: lorsque la surface de la phase particulaire p tend vers l'infini, le flux radiatif est limité par la surface de la phase particulaire q . Cela correspond au cas où le voisinage de la particule q est uniquement constitué de particules de la phase p . Le même raisonnement s'applique dans le cas où $n_q d_q \rightarrow \infty$.
- $q_{p \rightarrow q}^{rad} = -q_{q \rightarrow p}^{rad}$: la symétrie du flux est bien vérifiée.

L'étude asymptotique présentée permet donc *a priori* de valider l'équation (2.42) utilisée pour évaluer le facteur de vue.

2.3.3.1.3 Importance relative de la conduction thermique *vs* le rayonnement

Cette section présente l'évaluation de l'importance relative du rayonnement thermique par rapport à la conduction à l'aide du rapport $q_{p \rightarrow q}^{rad}/q_{p \rightarrow q}^{cond}$, en considérant les simplifications suivantes :

- la conductivité thermique du gaz étant bien inférieure à la conductivité des particules, le coefficient de conduction des particules est minoré par $H_{pq}^{cond} = \lambda_g d_p$.
- le flux thermique radiatif est majoré en considérant les particules comme des corps noir et en supposant le nombre et le diamètre des particules des deux phases égaux.

$q_{p \rightarrow q}^{rad}/q_{p \rightarrow q}^{cond}$ s'écrit alors :

$$\frac{q_{p \rightarrow q}^{rad}}{q_{p \rightarrow q}^{cond}} = \frac{\sigma T_p^4 2n_p d_p^2}{\lambda_g d_p \Delta T} \quad (2.44)$$

Considérant que $n_p = \frac{6\alpha_p}{\pi d_p^3} \approx \frac{2\alpha_p}{d_p^3}$, $\frac{q_{p \rightarrow q}^{rad}}{q_{p \rightarrow q}^{cond}}$ est estimé par l'équation :

$$\frac{q_{p \rightarrow q}^{rad}}{q_{p \rightarrow q}^{cond}} = \frac{4\sigma\alpha_p T_p^4}{\lambda_g d_p^2 \Delta T} \quad (2.45)$$

Prenant la conductivité thermique du gaz $\lambda_g = 1 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la fraction volumique $\alpha_p \approx 0.1$, et la constant de Boltzmann $\sigma \approx 5 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$:

$$\frac{q_{p \rightarrow q}^{rad}}{q_{p \rightarrow q}^{cond}} < 10^{-10} \frac{T^4}{d_p^2 \Delta T} \quad (2.46)$$

L'importance de la radiation dans le transfert thermique entre les particules par rapport à la conduction est donc proportionnel à l'inverse du carré de la taille des particules. Une application numérique, majorant la contribution radiative, avec $T = 5000 \text{ K}$, $\Delta T = 500 \text{ K}$, donne un rapport de l'ordre de 0.01 pour une taille de particules de $1 \mu\text{m}$. Ainsi, pour les particules de taille micrométrique, le transfert thermique par radiation pourrait être négligé.

2.3.3.2 Entre les phases particulières et le gaz

Le transfert d'énergie $q_{p \rightarrow g}$ entre la phase particulaire p et la phase gazeuse g considère une contribution relative à la conduction thermique $q_{p \rightarrow g}^{cond}$ et une contribution relative au

flux de matière. Le traitement du transfert d'énergie $q_{q \rightarrow g}$ entre la phase particulaire q et la phase gazeuse g est traité de manière analogue au transfert d'énergie $q_{p \rightarrow g}$ et n'est donc pas détaillé. Comme le montre l'étude présentée dans la section précédente, le transfert par radiation entre les phases particulaires peut être négligé. En effet, considérant que le transfert radiatif entre une phase particulaire p ou q et le gaz est plus faible que celui entre les phases particulaires, le transfert par radiation thermique entre les particules et le gaz n'est donc pas considéré.

$$q_{p \rightarrow g} = q_{p \rightarrow g}^{cond} + q_{p \rightarrow g}^{species} \quad (2.47)$$

2.3.3.2.1 Conduction thermique

Le transfert thermique par conduction thermique entre le gaz et la phase particulaire p est obtenu par intégration sphérique de la loi de Fourier, exprimé par l'équation (2.48), avec λ_g et Nu la conductivité thermique du gaz et le nombre de Nusselt. D'après la corrélation de Gunn [129], ce dernier est égal à $Nu = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)$ dans le cas d'un gaz sans écoulement macroscopique.

$$q_{p \rightarrow g}^{cond} = n_p \lambda_g \pi d_p Nu (T_p - T_g) \quad (2.48)$$

Le coefficient de transfert thermique suivant est également défini :

$$H_{gp}^{cond} = n_p \lambda_g \pi d_p Nu \quad (2.49)$$

2.3.3.2.2 Transport de chaleur relatif au transfert d'espèces

Les différents transferts d'espèces entre la phase gazeuse g et la phase particulaire p issus des réactions R1 à R14 induisent un transfert d'énergie associé aux flux des espèces en question. Pour chaque réaction r , ce flux est évalué à une température T_σ^r , à partir de l'équation (2.50). C_i^r , $\dot{\omega}_{i,\sigma}^r$ et $e_{i,(\sigma)}$, relatifs à l'espèce i et à la réaction r , sont respectivement un facteur égal soit à 1, soit à -1, le terme source utilisé pour évaluer le transfert d'énergie, et l'énergie spécifique de l'espèce i évaluée à la température T_σ^r .

$$q_{p \rightarrow g}^{species} = \sum_{r \neq R15} \sum_i C_i^r \dot{\omega}_{i,\sigma}^r e_{i,(\sigma)}(T_\sigma^r) \quad (2.50)$$

Pour les réactions R1, R2, R4, R5 et R6, l'énergie de formation des espèces gazeuses relatives aux réactions est prélevée des particules ($e_{i,(\sigma)} = e_{i,(g)}$), impactant ainsi la température de particule (exemple : refroidissement de la particule dans le cas d'une évaporation). Dans ce cas, l'équation (2.50) est complétée par l'équation (2.51), où $\mathcal{H}(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$ est la fonction Heaviside. Cette formulation stipule que le transfert d'énergie est relatif uniquement aux termes sources des espèces dans la phase gaz en rapport à la particule p . Pour une réaction r donnée, dans le cas où le gaz voit apparaître l'espèce i ($\dot{\omega}_{i,g(p)} > 0$), la température à laquelle est évaluée l'énergie de l'espèce i transférée est celle de la particule. A l'inverse, dans le cas où le gaz voit disparaître l'espèce i ($\dot{\omega}_{i,g(p)} < 0$), la température à laquelle est évaluée l'énergie de l'espèce i transférée est celle du gaz.

$$C_i^r \dot{\omega}_{i,\sigma}^r e_{i,(\sigma)}(T_\sigma) = \dot{\omega}_{i,g(p)}^r e_{i,(g)}(T_p) \mathcal{H}(\dot{\omega}_{i,g(p)}^r) - \dot{\omega}_{i,g(p)}^r e_{i,(g)}(T_g) \mathcal{H}(-\dot{\omega}_{i,g(p)}^r) \quad (2.51)$$

Pour les réactions R3 et $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$ qui impliquent de l'alumine condensée, c'est l'énergie de formation des espèces condensées qui est prélevée au gaz ($e_{i,(\sigma)} = e_{i,(p)}$). Cette approche, exprimée par l'équation (2.52), diffère de celle de l'équation (2.51) afin d'assurer la convergence des températures des trois phases p , q et g à l'équilibre des flux d'énergie. En effet, dans le cas du traitement des transferts d'énergie avec le modèle exprimé par l'équation (2.51) pour les réactions R3 et $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$, l'asymétrie des réactions produisant et détruisant l'alumine engendre un déséquilibre thermique. Les flux d'énergie de formation n'étant pas les mêmes entre les réactions de production et destruction, ces flux d'énergie augmentent la différence de température entre les particules et le gaz jusqu'à être compensés par les flux de conduction.

$$C_i^r \dot{\omega}_{i,\sigma}^r e_{i,(\sigma)}(T_\sigma) = -\dot{\omega}_{i,p}^r e_{i,(p)}(T_p) \mathcal{H}(-\dot{\omega}_{i,p}^r) + \dot{\omega}_{i,p}^r e_{i,(p)}(T_g) \mathcal{H}(\dot{\omega}_{i,p}^r) \quad (2.52)$$

Enfin, les réactions R15 sont des réactions homogènes dont toutes les espèces sont dans la phase gazeuse. Il n'y a donc pas de transfert d'énergie relatif à ces réactions.

2.4 Schéma numérique

2.4.1 Algorithme

La figure 2.6 présente les étapes de séquençage des différentes fonctions utilisées dans le solveur. Après avoir défini les paramètres du système, le solveur résout les équations temporelles de conservation par une méthode itérative discrétisée dans le temps. La première étape de cette boucle consiste à déterminer les différents termes sources de matière et d'énergie calculés à partir des grandeurs physiques à l'itération temporelle (n). Considérant une intégration explicite Eulerienne dans le temps, le pas de temps est calculé à partir d'une estimation des variations des différentes grandeurs entre les itérations (n) et ($n + 1$) relatives aux termes sources. Le calcul de ce pas de temps est détaillé dans la section 2.4.2. Après intégration temporelle des équations de conservation pour les trois phases, les caractéristiques des phases particulières à l'itération ($n + 1$) sont mises à jour. Les géométries des particules à l'itération ($n + 1$) permettent alors de calculer la fraction volumique occupée par le gaz à l'itération ($n + 1$). Enfin, l'ensemble des grandeurs du gaz sont mises à jour à l'itération ($n + 1$), dont le traitement est détaillé dans la section 2.4.3.2.

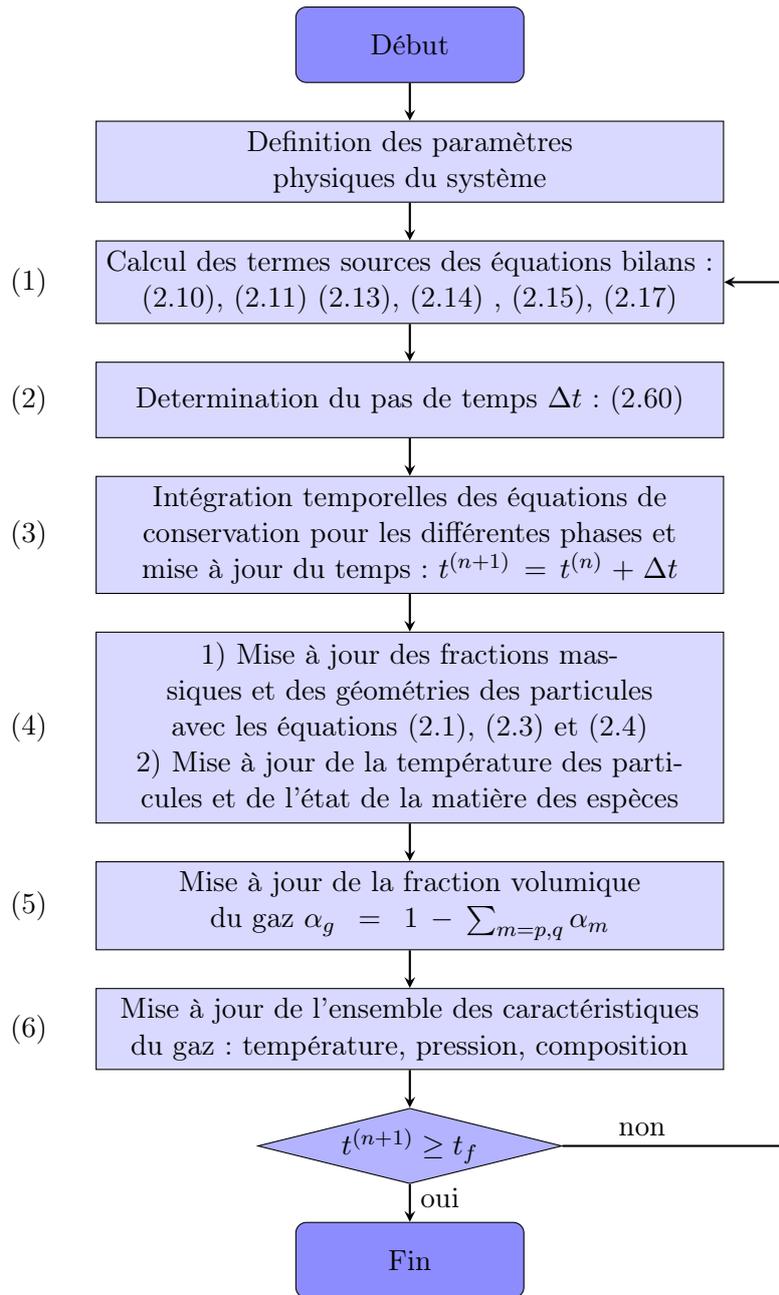


FIGURE 2.6 – Logigramme de l’algorithme pour la résolution Ps

Les termes sources de transfert d’énergie sont estimés à partir d’une estimation des termes relatifs aux déplacement d’espèces. Le calcul des termes de transfert d’espèce est alors effectué. Enfin, les termes d’énergie relatifs au transfert d’espèces sont mis à jour. L’approche consistant à faire une première évaluation des termes de transfert d’énergie relatifs au transfert d’espèces permet de traiter le cas de l’ébullition détaillé dans la section 2.4.4.

2.4. Schéma numérique

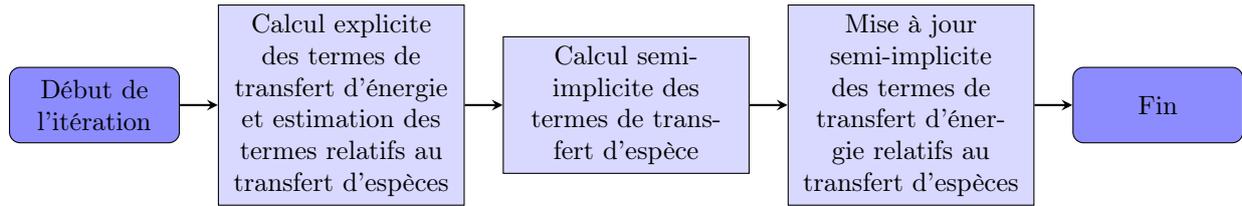


FIGURE 2.7 – Logigramme du calcul des termes sources

2.4.2 Pas de temps Δt

Le pas de temps Δt est conditionné par six critères de réalisabilité relatifs aux températures des différentes phases et à leur composition, et trois critères de convergence numérique. Ces critères sont établis à partir de l'estimation des temps caractéristiques des mécanismes implémentés. Deux temps caractéristiques par phase m déterminent la réalisabilité de l'intégration : $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ et $\tau_{th,m}^{0D}$, respectivement le temps caractéristique relatif aux transferts d'espèces et au transfert d'énergie. $\tau_{th,m}^{0D}$ est le temps caractéristique minimum des mécanismes de transfert d'énergie par conduction, par rayonnement, ou par déplacement d'espèce. La radiation entre les particules ayant un impact bien plus faible que la conduction comme démontré dans la section 2.3.3.1.3, le temps caractéristique thermique relatif à la radiation est plus grand que celui de la conduction : $\tau_{th,m}^{0D,rad} \gg \tau_{th,m}^{0D,cond}$ et n'est donc pas estimé. $\tau_{th,m}^{0D,species}$ est directement lié au temps caractéristique du transfert d'espèces $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ et n'a donc pas besoin d'être calculé. La réalisabilité est donc basée sur $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ et $\tau_{th,m}^{0D,cond}$, dont les calculs sont détaillés dans cette section. Un troisième temps caractéristique $\tau_{\Delta T_{m,max}}$ est paramétré par l'utilisateur assurant la convergence temporelle du système. Enfin, la relation entre ces temps caractéristiques et le calcul du pas de temps est développée.

2.4.2.1 Condition relative à la composition

Le temps caractéristique cinétique 0D est défini au premier ordre comme le temps requis par l'espèce i dans la phase m pour disparaître si sa variation temporelle est négative :

$$\tau_{cin,i,m}^{0D} = -\frac{(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})}{d_t(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})} \quad (2.53)$$

Si la variation de l'espèce i dans la phase m est positive, il n'y a pas de critère de pas de temps : $\tau_{cin,i,m}^{0D} = \infty$ ².

Les taux de production des espèces relatifs à R15 étant nul dans le gaz dans le cas du traitement à l'équilibre, l'évaluation de $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ diffère suivant que la cinétique homogène du gaz est traitée ou non.

2. La condition de réalisabilité est obtenue pour la grandeur extensive $(\rho \alpha Y_i)_m$ et non pas pour la fraction massique $Y_{i,m}$. Considérant que pour toute espèce i , $Y_{i,m} > 0$, et que les fractions massiques répondent déjà à la condition $\sum_i Y_{i,m} = 1$, il n'est pas nécessaire de s'assurer de la condition $Y_{i,m} < 1$.

2.4.2.2 Condition relative à la température

2.4.2.2.1 Réalisabilité de la conduction thermique

Le temps caractéristique de transfert thermique pour une phase m est défini comme étant le temps nécessaire à cette phase pour atteindre une température d'équilibre T_m en supposant que les températures des autres phases $n \neq m$ sont constantes. Cette température d'équilibre est atteinte lorsque la somme des flux thermiques de la phase m avec les autres phases s'annule. Soit l'équation simplifiée des échanges thermiques pour la phase m , tenant compte uniquement des transferts par conduction, définie par :

$$\alpha_m \rho_m c_{v,m} \delta T_m = \sum_{n \neq m} H_{nm}^{cond} (T_n - T_m) \Delta t \quad (2.54)$$

où H_{nm} est le coefficient de transfert thermique entre les phases n et m . $c_{v,m}$ est la capacité thermique massique à volume constant de la phase m , supposée constante entre T_m et T_m^{eq} . A l'équilibre, ΔT_m est, par définition, égal à 0. Ainsi, à partir de la somme à droite de l'équation ci-dessus, en supposant les températures des autres phases $n \neq m$ constantes, la température à l'équilibre T_m est isolée :

$$T_m^{eq} = \frac{\sum_{n \neq m} H_{nm}^{cond} T_n}{\sum_{n \neq m} H_{nm}^{cond}} \quad (2.55)$$

Il est intéressant de noter que l'expression ci-dessus de la formule exprimant T_m^{eq} revient à calculer la température moyenne des phases n pondérées par leur coefficient de transfert thermique respectif avec la phase m .

Ainsi, en injectant dans l'équation (2.54) $\delta T_m = T_m^{eq} - T_m^n$, le temps caractéristique thermique $\tau_{th,m}^{0D,cond}$ de la phase m est déterminé par :

$$\tau_{th,m}^{0D,cond} = \frac{\alpha_m \rho_m c_{v,m} (T_m^{eq} - T_m)}{\sum_{n \neq m} H_{nm}^{cond} (T_n - T_m)} \quad (2.56)$$

En ce qui concerne la radiation entre les particules, celle-ci ayant un impact bien plus faible que la conduction comme démontré dans la section 2.3.3.1.3, le temps caractéristique thermique relatif à la radiation est plus grand que celui de la conduction : $\tau_{th,m}^{0D,rad} \gg \tau_{th,m}^{0D,cond}$. Ce mécanisme ne sera donc jamais plus limitant que la conduction sur le pas de temps ; son temps caractéristique n'est par conséquent pas calculé.

2.4.2.2.2 Critère sur la variation de température

Afin de limiter une variation trop rapide de la température des différentes phases, et notamment la température du gaz qui est une grandeur très volatile, l'utilisateur détermine une variation maximale admissible de la température entre deux itérations temporelles $\Delta T_{m,max}$ pour chaque phase m . Le temps caractéristique à l'atteinte de cette température est alors défini par l'équation (2.57), où la variation temporelle de la température $d_t T_m$ est calculée à partir de l'équation (2.58), équivalente à l'équation (2.6) sous sa forme dérivée.

$$\tau_{\Delta T_{m,max}} = \frac{\Delta T_{m,max}}{d_t T_m} \quad (2.57)$$

$$d_t T_m = \frac{d_t(e_m) - \sum d_t(Y_{i,m})e_{i,m}}{\sum c_{v,i,m}Y_{i,m}} \quad (2.58)$$

Le terme $d_t(Y_{i,m})$ correspond à la variation temporelle des fractions massiques i dans la phase m . Dans le cas du gaz ($m = g$), l'évaluation de ce terme dépend de la manière dont sont traitées les réactions homogènes gazeuses. Si la cinétique homogène du gaz est considérée, le terme $d_t(\rho_m \alpha_m Y_{i,m})$ tient compte de l'évolution de la composition du gaz relative à la cinétique homogène. Dans ce cas $d_t(Y_{i,m})$ est évalué par l'équation ci-dessous :

$$d_t(Y_{i,g}) = \frac{d_t(\rho_g \alpha_g Y_{i,g}) - d_t(\alpha_g \rho_g) Y_{i,g}}{(\rho_g \alpha_g)} \quad (2.59)$$

Dans le cas du traitement du gaz à l'équilibre thermodynamique, $d_t(\rho_g \alpha_g Y_{i,g})$ n'est pas connu, puisqu'une partie de l'évolution du gaz est calculée par l'équilibre thermodynamique. $d_t(Y_{i,g})$ est alors estimé à l'itération (n) par $d_t(Y_{i,g}) = (Y_{i,g}^{(n)} - Y_{i,g}^{(n-1)})/\Delta t$.

2.4.2.2.3 Calcul du pas de temps

Pour chacun de ces temps caractéristiques, un pas de temps est défini en pondérant le temps caractéristique par un coefficient K_τ . Le pas de temps final de l'itération Δt est alors pris comme étant le minimum des pas de temps relatifs aux différents temps caractéristiques. Les valeurs K_τ sont présentées dans la table 3.2. $\Delta T_{m,max}$ est fixé à 2 K.

$$\Delta t = \min(K_\tau \tau) \quad (2.60)$$

TABLE 2.5 – Coefficients des temps caractéristiques

τ	Valeur K_τ
$\tau_{th,m}^{0D,cond}$	0.48
$\tau_{cin,i,m}^{0D}$	0.9
$\tau_{\Delta T_{m,max}}$	0.9

2.4.3 Intégration temporelle

2.4.3.1 Traitement des phases particulières

Les équations de la densité (2.14), des espèces (2.15) et de l'énergie (2.17) de la phase particulière p sont intégrées à l'itération ($n+1$) à l'étape (3) du logigramme de la figure 2.6. L'équation (2.61) illustre cette intégration avec $q_p = 1$, $q_p = e_p$ et $q_p = Y_{i,p}$ respectivement pour les équations de la masse, des espèces et de l'énergie. L'intégration des équations de conservation pour la phase particulière q se fait de manière identique.

$$(\rho_m \alpha_m q_m)^{(n+1)} = (\rho_m \alpha_m q_m)^{(n)} + \delta(\rho_m \alpha_m q_m) \quad (2.61)$$

L'incrément $\delta(\rho_m \alpha_m q_m)$ est défini selon une intégration Eulerienne explicite par l'équation (2.62).

$$\delta(\rho_m \alpha_m q_m) = d_t(\rho_m \alpha_m q_m)^{(n)} \Delta t \quad (2.62)$$

2.4.3.2 Traitement de la phase gaz

La somme des taux de production des réactions homogènes de la phase gazeuse $\dot{\omega}_{i,g}^{R15}$ est par définition nulle. En effet, ces réactions n’impactent pas la masse du gaz puisqu’elles ont toutes lieu au sein de celui-ci. La variation de l’énergie du gaz et de sa densité est donc indépendante des réactions homogènes de la phase gazeuse et est invariante vis à vis du traitement de la phase gaz. Cela revient à exprimer le terme source de l’équation de conservation de la masse de la phase gaz Γ_g sous la forme :

$$\Gamma_g = \sum_{r \in \mathcal{R}} \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r = \sum_{r \in [R1-R14]} \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^r \quad (2.63)$$

Les équations de l’énergie et de la densité du gaz sont donc intégrées à l’intégration $(n+1)$ en utilisant une intégration Eulerienne explicite dans le temps à l’étape (3) du logigramme de la figure 2.6, de manière analogue à l’intégration des grandeurs de la phase particulaire p définie à l’équation (2.61). L’intégration temporelle de l’équation des espèces diffère suivant que si cinétique du gaz est considérée ou que celui-ci est traité à l’équilibre.

2.4.3.2.1 Traitement de l’équilibre thermodynamique

Dans le cas du traitement à l’équilibre, l’équation de la conservation des espèces (2.11) est intégrée partiellement à l’étape (3) du logigramme de la figure 2.6, sans tenir compte des taux de production des espèces relatives au taux R15 :

$$\widetilde{(\rho \alpha Y_i)_g}^{(n+1)} = (\rho \alpha Y_i)_g^{(n)} + \sum_{r \in [R1-R14]} \dot{\omega}_{i,g}^{r,(n)} \Delta t \quad (2.64)$$

La variation de $\rho_g \alpha_g$ étant indépendante du taux de production R15, la relation suivante est vérifiée :

$$\tilde{Y}_{i,g} = \frac{\widetilde{(\rho \alpha Y_i)_g}^{(n+1)}}{(\rho \alpha)_g^{(n+1)}} \quad (2.65)$$

L’étape (5) du logigramme de la figure 2.6 détermine la fraction volumique du gaz $\alpha_g^{(n+1)}$ à l’étape $(n+1)$. La densité du gaz $\rho_g^{(n+1)}$ est alors obtenue à partir de l’équation de la conservation de la masse du gaz (2.10) intégrée : $\rho_g^{(n+1)} = (\rho_g \alpha_g)^{(n+1)} / \alpha_g^{(n+1)}$.

D’autre part, l’énergie spécifique du gaz $e_g^{(n+1)}$, indépendante également du taux de production R15 est obtenue par :

$$e_g^{(n+1)} = \frac{(\rho_g \alpha_g e_g)^{(n+1)}}{(\rho_g \alpha_g)^{(n+1)}} \quad (2.66)$$

Enfin, la composition à l’équilibre ainsi que l’ensemble des propriétés de la phase gazeuse est calculé en utilisant cantera [114]. L’équation (2.67) exprime cette relation, où

2.4. Schéma numérique

$ct_{eq}^{\rho, e=cste}$ est la fonction qui associe les grandeurs du gaz à l'équilibre et la composition intermédiaire du gaz $\tilde{Y}_{i,g}$, à densité et énergie constante.

$$T_g^{(n+1)}, T_g^{(n+1)}, Y_{i,g}^{(n+1)} = ct_{eq}^{\rho, e=cste}(\tilde{Y}_{i,g}, \rho_g^{(n+1)}, e_g^{(n+1)}) \quad (2.67)$$

2.4.3.2.2 Traitement de la cinétique homogène dans la phase gazeuse

Le calcul des taux de production relatif à R15 est obtenu par une sous-boucle itérative temporelle, à l'étape 3) du logigramme présenté dans la figure 2.6. Le gaz est alors défini par le vecteur d'état y :

$$y = \begin{pmatrix} \rho_g \\ T_g \\ Y_{i,g} \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

La variation de la fraction volumique du gaz α_g est négligée sur le pas de temps Δt durant la sous-boucle itérative : la cinétique chimique du gaz est donc obtenue avec $\alpha_g^{(n)} = \alpha_g^{(t)}$ ³. τ est défini comme le sous temps relatif à la sous itération tel que $\tau = 0$ au temps t et $\tau = \Delta t$ au temps $t + \Delta t$. A partir des relations différentielles qui existent entre la température, la fraction massique, l'énergie et la densité, ainsi que des équations bilans de la masse, des espèces et de l'énergie, les variations temporelles dans la sous-boucle au temps $t + \tau$ sont définies par les équations (2.69), (2.70) et (2.71). L'ensemble des dérivées temporelles qui ne sont pas relatives au taux de production R15 est maintenu constant pour l'ensemble de la résolution de la sous-boucle temporelle. Seules les grandeurs dont les variations dérivent des réactions homogènes sont actualisées à chaque sous-pas de temps.

$$d_t \rho_g^{(t+\tau)} = \frac{\Gamma_g^{(t)}}{\alpha^{(t)}} \quad (2.69)$$

$$d_t Y_{i,g}^{(t+\tau)} = \frac{\sum_{r \neq R15} (\dot{\omega}_{i,g}^r)^{(t)} + \sum_{r=R15} (\dot{\omega}_{i,g}^r)^{(t+\tau)} - Y_{i,g}^{(t+\tau)} d_t (\rho_g \alpha_g)^{(t)}}{\rho_g^{(t+\tau)} \alpha_g^{(t)}} \quad (2.70)$$

$$d_t T_g^{(t+\tau)} = \frac{\left(\frac{d_t (\rho_g \alpha_g e_g) - e_g d_t (\rho_g \alpha_g)}{\rho_g \alpha_g} \right)^{(t)} - \sum d_t (Y_{i,g})^{(t+\tau)} e_{i,g} (T^{(t+\tau)})}{\sum c_{v,i} (T_g)^{(t+\tau)} Y_{i,g}^{(t+\tau)}} \quad (2.71)$$

Enfin, l'équation (2.72) est intégrée sur le pas de temps global Δt , où

$$d_t(y) = \begin{pmatrix} d_t(\rho_g) \\ d_t(T_g) \\ d_t(Y_{i,g}) \end{pmatrix}.$$

$$y_{\tau=dt} = \int_0^{\tau=\Delta t} d_t(y) d\tau \quad (2.72)$$

3. Remarque : La variation de α_g est négligée uniquement pour le calcul cinétique. $\alpha_g^{(n+1)}$ est obtenue à la suite du calcul cinétique à l'étape 5) du logigramme de la figure 2.6.

Considérant la forte non linéarité des termes sources relatifs aux taux de production des réactions homogènes (R15), cette résolution est effectuée par une méthode d’intégration BDF implicite provenant de la librairie `scipy` [130], qui a été ajustée au besoin du code.

2.4.4 Cas limite de l’ébullition

D’après la loi de Clapeyron (2.24), lorsque la température de la particule s’approche de la température d’ébullition d’une espèce i quelconque à une pression donnée, la fraction massique à la surface de la particule $Y_i^{s,p}$ de l’espèce i tend vers l’unité. Le taux d’évaporation défini par l’équation (2.28) suit la loi de Spalding exprimée par l’équation (2.18). Lorsque $Y_i^{s,p}$ tend vers l’unité, l’étude asymptotique de l’équation (2.18) permet d’établir que le flux d’évaporation tend vers l’infini. L’évaporation refroidissant la particule, un équilibre s’établit entre l’énergie apportée à la particule qui augmente sa température, et l’évaporation de l’espèce i , qui la refroidit.

Cependant, cette relation évolue de manière analogue à la relation de Spalding, et n’est donc absolument pas linéaire. Ce type de comportement mathématique est particulièrement difficile à intégrer en utilisant des méthodes explicites du premier ordre de type Eulerienne. Il est donc nécessaire d’anticiper l’apport d’énergie apporté à la particule pour évaluer le taux de d’évaporation de manière à ce que la température de la particule ne dépasse pas la température d’ébullition lorsque la température s’approche de cette dernière. Pour cela, une limite de la fraction molaire de l’espèce i à la surface de la particule $\chi_{i,ths}^s$ est fixée. Lorsque $\chi_i^{s,p} < \chi_{i,ths}^{s,p}$ ou $Y_i^{s,p} < Y_{i,g}$ (cas de la condensation), le taux de transfert d’espèce relatif au changement de phase est calculé tel qu’exprimé par l’équation (2.28). A l’inverse, si $\chi_i^s < \chi_{i,ths}^{s,p}$ et $Y_i^s > Y_{i,g}$ (cas de la vaporisation), un régime spécifique implicitant partiellement le taux de vaporisation est implémenté. Ce régime permet, à partir des termes sources d’énergie de la particule d’établir le taux de vaporisation nécessaire afin de garder la température de la particule constante. Ce régime de transfert de l’espèce i est alors similaire au phénomène d’ébullition. $\chi_{i,ths}^{s,p} = 0.95$ est choisi arbitrairement pour cette thèse.

La démonstration suivante détermine la manière dont le taux de transfert de l’espèce i relatif au régime d’ébullition est calculé pour la particule p . Cette démonstration reste également valable pour la particule q .

L’équation de l’énergie (2.17) est réécrite sous la forme de l’équation (2.73), où $\sum_i \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r$ sont les termes sources d’énergie relatif au transfert d’espèce tel que défini dans la section 2.3.3.2.2, et $\sum q^{th}$ regroupant tous les autres termes sources de l’équation de l’énergie.

$$d_i(\alpha_p \rho_p e_p) = \left(\sum q^{th} - \sum_i \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r \right) \quad (2.73)$$

D’autre part, la définition de l’énergie spécifique des particules permet d’établir la relation suivante :

$$\alpha_p \rho_p e_p = \alpha_p \rho_p \sum_i e_{i,p}(T_p) Y_{i,p} \quad (2.74)$$

Cette équation est réécrite sous sa forme dérivée :

2.4. Schéma numérique

$$d_t(\alpha_p \rho_p e_p) = \sum_i (\alpha_p \rho_p Y_{i,p}) d_t e_{i,p}(T_p) + \sum_i e_{i,p}(T_p) d_t (\alpha_p \rho_p Y_{i,p}) \quad (2.75)$$

Considérant que $e_{i,p}(T_p)$ est la somme de l'énergie sensible à une température T_p donnée et de l'énergie de formation à la température de référence, lors de l'ébullition, la température T_p ne varie pas. Par conséquent, l'énergie de la particule $e_{i,p}(T_p)$ ne varie pas également :

$$d_t(e_{i,p}(T_p))|_{ebull} = 0 \quad (2.76)$$

Considérant l'équation bilan des espèces (2.15) $d_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p}) = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r$, l'équation (2.75) se résume alors :

$$d_t(\alpha_p \rho_p e_p) = \sum_i e_{i,p}(T_p) d_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p}) = \sum_i e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r \quad (2.77)$$

Combinant l'équation (2.73) et (2.77), lors de l'ébullition, l'équation bilan de l'énergie vérifie :

$$\sum q^{th} - \sum_i \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r = \sum_i e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r \quad (2.78)$$

Soit la réaction de vaporisation notée s de l'espèce j , alors : $\dot{\omega}_{j,p}^s = -\dot{\omega}_{j,g,(p)}^s$. L'équation (2.78) est réécrite en séparant les taux $\dot{\omega}_{i,g,(p)}^s$ et $\dot{\omega}_{i,p}^s$:

$$\begin{aligned} \sum q^{th} - \sum_{i \neq j} \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r - \sum_{r \neq s} e_{j,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{j,g,(p)}^r - e_{j,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{j,g,(p)}^s \\ = \sum_{i \neq j} e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r + e_{j,p}(T_p) \sum_{r \neq s} \dot{\omega}_{j,p}^r + e_{j,p}(T_p) \dot{\omega}_{j,p}^s \end{aligned} \quad (2.79)$$

En isolant $\dot{\omega}_{j,p}^s$ considérant $\dot{\omega}_{j,p}^s = -\dot{\omega}_{j,g,(p)}^s$, et l'énergie de transfert lors de l'ébullition étant égale à $e_{j,g}(T_p)$ (cf : équation (2.51)), l'équation bilan de l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} (e_{j,p}(T_p) - e_{j,g}(T_p)) \dot{\omega}_{j,p}^s = \sum q^{th} - \sum_{i \neq j} \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r \\ - \sum_{r \neq s} e_{j,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{j,g,(p)}^r - \sum_{i \neq j} e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r - e_{j,p}(T_p) \sum_{r \neq s} \dot{\omega}_{j,p}^r \end{aligned} \quad (2.80)$$

Le flux d'ébullition, gardant la température de la particule constante, est alors défini par l'équation (2.81).

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{j,p}^s = \left[\sum q^{th} - \sum_{i \neq j} \sum_{r \in \mathcal{R}} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r \right. \\ \left. - \sum_{r \neq s} e_{j,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{j,g,(p)}^r - \sum_{i \neq j} e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r - e_{j,p}(T_p) \sum_{r \neq s} \dot{\omega}_{j,p}^r \right] (e_{j,p}(T_p) - e_{j,g}(T_p))^{-1} \end{aligned} \quad (2.81)$$

En pratique, dans l’algorithme implémenté dans le cadre de ces travaux, les flux d’énergie relatifs aux autres transferts d’espèce $i \neq j$ relatifs à un changement de phase sont négligés dans le bilan d’énergie utilisé pour calculer l’ébullition de l’espèce j . Autrement dit, si \mathcal{R}_{vap} représente l’ensemble des réactions de changement de phase où $\dot{\omega}_{j,p}^r = -\dot{\omega}_{j,g,(p)}^r$, alors pour les réactions $r \in \mathcal{R}_{vap}$, le bilan énergétique de l’équation (2.81) est résolu sous la forme :

$$\dot{\omega}_{j,p}^s = \left[\sum q^{th} - \sum_{i \neq j} \sum_{r \in (\mathcal{R} - \mathcal{R}_{vap})} e_{i,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{i,g,(p)}^r - \sum_{r \neq s} e_{j,\sigma}(T_\sigma) \dot{\omega}_{j,g,(p)}^r - \sum_{i \neq j} e_{i,p}(T_p) \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r - e_{j,p}(T_p) \sum_{r \neq s} \dot{\omega}_{j,p}^r \right] (e_{j,p}(T_p) - e_{j,g}(T_p))^{-1} \quad (2.82)$$

Cette approximation reste largement valable dans le cas où les températures d’ébullition des espèces dont le changement de phase est considéré ne sont pas proches les unes des autres dans la gamme de pression simulée. Enfin, l’ébullition étant un phénomène perturbant fortement la répartition géométrique des espèces au sein de la particule, l’approximation du rapport de surface $A_{i,ratio}$ n’est plus utilisée.

2.5 Conclusion

L’ensemble des mécanismes physiques et chimiques identifiés décrivant la réaction de la thermite Al/CuO ont été implémentés dans différents sous-modèles décrivant leur cinétique. Puis, en utilisant une approche N -Euler, ces sous-modèles ont été assemblés sous la forme d’équations temporelles et structurés selon trois équations de conservation : l’équation de la conservation de la masse, des espèces et de l’énergie. Leur résolution permet de décrire la cinétique globale de la combustion de la thermite en prenant en compte l’ensemble des mécanismes définissant les interactions entre les particules et le gaz, à savoir la décomposition des oxydes métalliques condensés, l’oxydation des métaux condensés, les réactions hétérogènes de surface, les changements de phase, les réactions homogènes dans le gaz et transferts d’énergie.

Chacun des sous-modèles nécessite des hypothèses de fermeture : les particules sont supposées parfaitement sphériques, uniformément réparties dans l’espace, avec une structure core-shell où l’alumine se situe à la surface de ces dernières. Le nombre de particules est supposé constant : autrement dit, la coalescence et la fragmentation de ces dernières sont négligés. Les densités des espèces condensées ainsi que les chaleurs latentes de vaporisation des métaux ne varient pas avec la température et la pression. De plus, pour chacune des phases g , p , q , les hétérogénéités spatiales sont négligées dans le volume résolu. Les différents flux diffusifs entre les particules et le gaz sont calculés indépendamment les uns des autres, et les cinétiques hétérogènes ont été largement simplifiées dont les cinétiques de décomposition des oxydes métalliques en encore l’oxydation de l’aluminium par l’oxygène en phase condensée. Les deux premières sont peu documentées dans la littérature, et le modèle utilisé est indépendant de la pression (ce qui peut sembler contre-intuitif). La dernière est une approximation des cinétiques résultantes des différents mécanismes de mélange aluminium/oxygène identifiés dans le premier chapitre.

2.5. Conclusion

En résumé, malgré les nombreuses simplifications et hypothèses dont certaines ne sont pas validés, le modèle de combustion “0D” multiphasique développé dans cette thèse propose une structure globale innovante permettant pour la première fois la prise en compte de tous les mécanismes et phénomènes physico-chimiques jusqu’ici connus. Il est aussi versatile : en effet, il a été établi pour la thermite Al/CuO, mais peut être paramétré pour tout autre thermite. De façon intéressante, ce modèle permet de simuler la combustion de la thermite Al/CuO en poudre en bombe manométrique, expérience très courante pour caractériser les matériaux énergétiques.

Le chapitre suivant présente le couplage de ce modèle avec un système d’équations dimensionnel afin d’évaluer les propriétés propagatives du front de combustion des thermites.

Modèle de propagation du front de réaction à une dimension, “1D”

Sommaire

3.1	Introduction	68
3.2	Description du système et de l’approche “1D”	68
3.2.1	Approche mathématique	69
3.3	Formulation théorique	70
3.3.1	Equations de conservation	71
3.3.1.1	Conservation de la masse	71
3.3.1.2	Conservation de la quantité de mouvement	71
3.3.1.3	Conservation des espèces	76
3.3.1.4	Conservation de l’énergie	76
3.3.1.5	Conservation du nombre de particules	78
3.3.2	Ajustements du modèle de combustion “0D”	78
3.3.2.1	Transport diffusif sphérique	78
3.4	Modélisation des transferts thermiques	78
3.4.1	Conduction thermique dans un milieu bi-disperse	79
3.4.1.1	Modèle simplifié de Zenher [138]	79
3.4.1.2	Modèle de Bauer [140]	82
3.4.2	Modèle de conduction dans un milieu bi-disperse : étude asymptotique	82
3.4.3	Modélisation des pertes thermiques aux parois	85
3.5	Schéma numérique	86
3.5.1	Implémentation numérique	87
3.5.1.1	Termes advectifs F_m - schéma AUSM+up	88
3.5.1.2	Autres termes de transport en divergence ou gradient D_m	91
3.5.1.3	Termes sources S_m	92
3.5.1.4	Intégration temporelle	92
3.5.1.5	Maillage	92
3.5.1.6	Résolution	92
3.5.2	Calcul des termes implicites	99
3.5.2.1	Implicitation du transfert de quantité de mouvement gaz - particules	99
3.5.2.2	Conduction thermique implicite	99

3.5.3	Termes correctifs et ajustements	101
3.5.3.1	Terme correction 0D	101
3.5.3.2	Modifications du 0D	102
3.5.3.3	Cinétique condensée instantanée	103
3.5.4	Temps caractéristiques et pas de temps	104
3.5.4.1	Temps d’advection	104
3.5.4.2	Temps de diffusion	104
3.5.4.3	Cinétique 0D	105
3.5.4.4	Autres termes	105
3.5.4.5	Pas de temps Δt	106
3.5.5	Conditions limites	107
3.6	Conclusion	109

3.1 Introduction

Dans le modèle de combustion “0D” présenté au chapitre précédent, les principaux mécanismes réactionnels connus régissant la combustion de la thermitte Al/CuO déterminés dans des publications antérieures [77, 113] ont été implémentés et définissent le schéma réactionnel du système modélisé. Ce schéma permet de simuler l’évolution temporelle des caractéristiques adimensionnelles des poudres Al et CuO (température, pression, géométrie, composition du mélange). Cependant, ce modèle ne permet pas de simuler la propagation du front de flamme alors que la vitesse de propagation du front de combustion est une donnée clé caractérisant les matériaux énergétiques. La suite logique de ces travaux est donc le développement d’un modèle de propagation du front de réaction pour en déterminer sa vitesse en fonction des caractéristiques de la thermitte. Compte tenu de la complexité de la tâche (le système est multiphasique, bi-disperse, réactif, avec des zones très compactes ($\alpha_g < 0.4$)), l’objectif des travaux présentés a été de démontrer la faisabilité d’un tel modèle dans le cadre d’une seule dimension spatiale. Ce modèle, appelé modèle “1D” ou modèle propagatif, intègre donc la cinétique de réaction “0D”, dans un système d’équations bilans qui tient compte de la répartition spatiale des grandeurs d’intérêt (nombre de particules, quantité de matière par unité de volume, vitesse, énergie, composition chimique) et des modes de transport relatifs à celles-ci. Dans une première section de ce chapitre, le système modélisé est décrit d’un point de vue géométrique détaillant les paramètres d’entrée ainsi que l’approche mathématique utilisée. La formulation théorique du modèle est expliquée dans la seconde section de ce chapitre. La troisième section détaille les modèles thermiques choisis pour décrire la propagation de l’énergie, vecteur indispensable pour la détermination du déplacement d’un front de combustion. Enfin, la quatrième section précise l’implémentation numérique du modèle.

3.2 Description du système et de l’approche “1D”

Le système est un tube cylindrique rempli de thermitte Al/CuO, toujours constitué d’un mélange de poudre d’aluminium (Al) et d’oxyde de cuivre (CuO). Le tube, de longueur L_t suivant l’axe x , peut être ouvert ou fermé déterminant alors les conditions limites gauches et droites notées BC_L et BC_R . Un rayon intérieur r_t et un rayon extérieur r_t^{ext} sont

3.2. Description du système et de l'approche "1D"

également définis afin de caractériser les pertes aux parois q^{loss} . La thermitite est initiée par un apport d'énergie en son extrémité gauche de sorte qu'un front de combustion se propage vers la droite comme l'illustre la figure 3.1. Le front de combustion (également appelé flamme) est caractérisé par une vitesse de propagation notée u_f , grandeur principale d'intérêt pour les applications de soudures et désoudures [131]. La détermination de u_f est l'objectif clé du modèle présenté.

Ce modèle est limité aux particules de taille supérieure au micromètre. L'ensemble des modes de transfert présenté considère le gaz comme un milieu continu pour les particules. Lorsque le diamètre des particules décroît sous le micromètre, sa taille caractéristique approche le libre parcours moyen du gaz, ne permettant donc plus la considération du gaz comme un milieu continu. Il est cependant possible de prendre en compte cet effet dans le modèle via des corrections telles que proposées dans [71]. Cependant, l'implémentation numérique développée en fin de chapitre est un deuxième facteur limitant l'utilisation de l'outil numérique proposé à des particules de petite taille : la résolution explicite des termes sources "0D" est inadéquate à la réduction des temps caractéristiques des cinétiques chimiques de particules nanométriques¹.

Tout comme dans le chapitre 2, les données d'entrée du modèle sont donc les caractéristiques des poudres Al et CuO, et l'environnement dans lequel a lieu la combustion. Les poudres sont constituées de particules supposées sphériques et non cohésives. Des caractéristiques supplémentaires requièrent d'être calculées telles que la vitesse u_m de chaque phase m et le nombre de particule par unité de masse χ_m pour les deux phases particulières p et q .

3.2.1 Approche mathématique

Le modèle propagatif présenté dans ce chapitre suit l'approche mathématique Eulerienne présentée dans le chapitre 2. Trois phases, le gaz g , les particules d'aluminium p et les particules d'oxydes de cuivre q , sont considérées. Les équations de conservation tridimensionnelles intégrées sur les disques, de rayon r_t , centrés sur l'axe de symétrie du tube, sont décrites dans la section 3.3, exprimées selon x et t . Les termes relatifs à l'hétérogénéité radiale sont négligés. Les grandeurs des phases particulières sont à nouveau obtenues par l'approche hybride Euléro-Lagrangienne à contrario de la phase gazeuse dont les grandeurs sont obtenues par une considération purement Eulerienne. La résolution numérique implique une discrétisation spatiale finie du système, détaillée dans la section 3.5.

Des caractéristiques et relations supplémentaires viennent compléter celles déjà définies dans la section 2.2.1. Ces dernières sont cette fois-ci exprimées à chaque temps t et position x . Ainsi, la vitesse de chacune des phases u_m peut être déterminée à chaque instant sur la longueur du tube. A noter aussi que pour la phase gazeuse, l'énergie e_g tient compte maintenant de l'énergie cinétique relative à sa vitesse u_g , et s'écrit donc sous la forme de l'équation (3.1).

1. En réalité, le diamètre limitant d'un point de vue numérique est de l'ordre de $3 \pm 1 \mu\text{m}$. Les diamètres inférieurs impliquent des temps caractéristiques cinétiques très faibles relativement au temps advectif, réduisant alors drastiquement le pas de temps. Cette difficulté peut cependant être résolue en modifiant l'implémentation numérique des cinétiques provenant du modèle "0D", par exemple en utilisant des sous-boucles numériques.

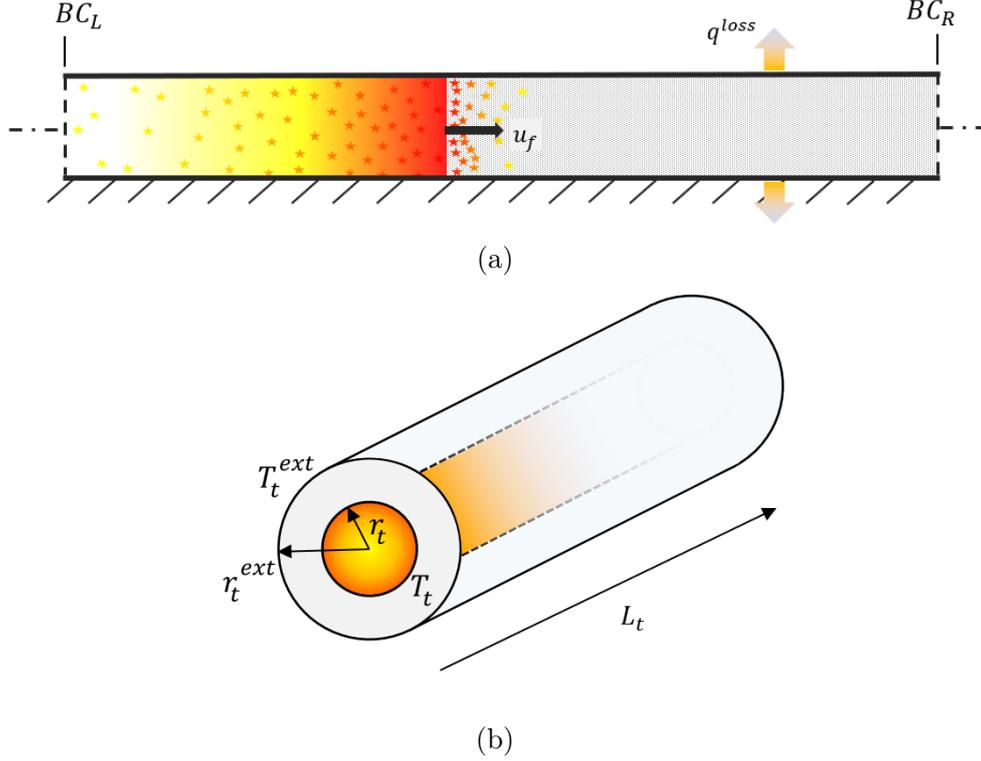


FIGURE 3.1 – Illustration de principe du système modélisé : a) La propagation unidimensionnelle du front de réaction, b) le tube et ses considérations géométriques pour modéliser les pertes aux parois

$$e_g = \sum_i Y_{i,g} e_{i,(g)}(T_g) + 0.5u_g^2 \quad (3.1)$$

Pour les phases particulières, les transferts directs d'énergie entre l'énergie cinétique et l'énergie sensible sont négligés. L'équation de l'énergie est par conséquent résolue en tenant compte uniquement de l'énergie sensible et de l'énergie de formation, dont la définition reste identique à celle utilisée pour le modèle de combustion "0D" (voir équation (2.6)).

Les propriétés physiques (tables thermodynamiques, propriétés de transport) ainsi que la syntaxe mathématique sont identiques à celles présentées dans la section 1.5.

3.3 Formulation théorique

L'évolution temporelle et spatiale de la masse, de la composition chimique, de l'énergie, de la quantité de mouvement et du nombre de particules est décrite par des équations de conservation Euleriennes. Cinq équations sont résolues ainsi pour les phases particulières, et quatre équations pour la phase gazeuse.

Similairement au formalisme "0D" présenté dans la section 2.2, les équations des phases particulières sont détaillées pour la phase p , et les variables sont résolues sous leur forme conservative. Autrement dit, les équations sont résolues pour $(\rho\alpha)_m$, $(\rho\alpha u)_m$, $(\rho\alpha Y_i)_m$, $(\rho\alpha e)_m$ pour $m = g, p, q$ et $(\rho\alpha\chi)_m$ pour $m = p, q$, respectivement pour les équations de conservation de la masse, la quantité de mouvement, la composition, l'énergie et le

3.3. Formulation théorique

nombre de particules.

3.3.1 Equations de conservation

3.3.1.1 Conservation de la masse

Pour chacune des phases $m = g, p, q$, l'équation de la conservation de la masse est :

$$\partial_t(\rho_m \alpha_m) = -\partial_x(\rho_m \alpha_m u_m) + \Gamma_m \quad (3.2)$$

où le terme $-\partial_x(\rho_m \alpha_m u_m)$ représente la quantité advectée et Γ_m , le terme source de masse de la phase m tel que défini dans le chapitre 2. Les deux équations (2.9) et (2.1) complètent les relations entre $\rho_m \alpha_m$, la densité ρ_m et la fraction volumique α_m des différentes phases présentes.

3.3.1.2 Conservation de la quantité de mouvement

Il convient de distinguer les équations des phases particulières p et q , de la phase gaz g . La première partie de cette section présente l'équation bilan de la phase particulaire p et la seconde celle de la phase gazeuse. Enfin, une troisième partie détaille le terme d'échange de quantité de mouvement gaz / particules $I_{g \rightarrow p}$ et reformule l'équation de la quantité de mouvement du gaz à partir de la définition de $I_{g \rightarrow p}$.

3.3.1.2.1 Phases particulières

Les deux phases p et q étant traitée mathématiquement de façonq identique, l'équation de la conservation de la quantité de mouvement est décrite seulement pour la phase particulaire p :

$$\partial_t(\rho_p \alpha_p u_p) = -\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p u_p) - \partial_x(\alpha_p P_s) + I_{g \rightarrow p} + I_{q \rightarrow p} + \Gamma_{g \rightarrow p} u_{\sigma_{pg}} + \alpha_p \rho_p g \quad (3.3)$$

Considérant la définition du terme $I_{g \rightarrow p}$ défini par la suite par l'équation (3.23), l'équation de la quantité de mouvement est réécrite sous la forme par l'équation (3.4).

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho_p \alpha_p u_p) = & -\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p u_p) - \partial_x(\alpha_p P_s) - \alpha_p \partial_x P_g + \alpha_p \rho_p \tau_p^{-1}(u_g - u_p) \\ & + I_{q \rightarrow p} + \Gamma_{g \rightarrow p} u_{\sigma_{pg}} + \alpha_p \rho_p g \end{aligned} \quad (3.4)$$

$-\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p u_p)$ et $\partial_x(\alpha_p P_s)$ représentent respectivement la quantité de quantité de mouvement advectée et le terme de pression particulaire. $\alpha_s = \alpha_p + \alpha_q$ est la fraction particulaire totale des phases condensées et équivaut à la compaction du milieu condensé.

$\Gamma_{g \rightarrow m} u_{\sigma_{pg}}$ représente le transfert de quantité de mouvement par déplacement d'espèce, évalué à la vitesse de la phase de provenance du flux de matière $u_{\sigma_{pg}}$. Cette vitesse est dans le cadre de ces travaux modélisée sous la forme : $u_{\sigma_{pg}} = u_g \mathcal{H}(\Gamma_{g \rightarrow p}) + u_p \mathcal{H}(-\Gamma_{g \rightarrow p})$, où \mathcal{H} est la fonction heaviside.

La pression particulaire, et plus généralement le tenseur des contraintes au sein de la phase particulaire p , peut être définie suivant trois contributions :

- une contribution cinétique, dans le cas où l’agitation des particules serait considérée, celle-ci serait analogue au tenseur des contraintes classique d’un gaz,
- une contribution collisionnelle, représentant le transport de quantité de mouvement par collision des particules,
- une contribution frictionnelle par contact long entre particules.

* * *

Considérant la complexité du système modélisé (les particules sont réactives, peuvent être solides ou liquides, ...), seule la contribution frictionnelle est prise en compte, empêchant ainsi le milieu poreux de dépasser une limite de compaction α_s . La valeur de compaction maximale théorique d’un lit de particules sphériques réparties aléatoirement est $\alpha_{s,max} = 0.64$ [132].

Ainsi, d’après Johnson & Jackson [133], l’équation (3.5) définit la pression frictionnelle P_s .

$$P_s = F_0 \frac{(\alpha_s - \alpha_{s,min})^r}{(\alpha_{s,max} - \alpha_s)^s} \quad (3.5)$$

avec

- $\alpha_{s,max} = 0.64$ est la valeur maximale que peut atteindre la fraction volumique solide.
- $\alpha_{s,min} = 0.5$ est la valeur minimale à partir de laquelle une pression collisionnelle est considérée.
- r , s et F_0 sont des paramètres déterminés empiriquement, dont les valeurs sont données en annexe C.

* * *

Enfin, le terme $I_{q \rightarrow p}$ représente le transfert de quantité de mouvement allant de la phase q vers la phase p par frottement relatif à la pression particulaire P_s . Ce terme est défini de manière à ce que les deux phases particulaires tendent vers un comportement dynamique identique à celui d’une seule phase particulaire dont les caractéristiques seraient la moyenne des caractéristiques de p et q , lorsque la compaction tend vers la compaction maximum $\alpha_s \rightarrow \alpha_{s,max}$. Ce terme assure alors une vitesse identique aux phases particulaires lorsque celles-ci sont fortement comprimées.

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse proposent de modéliser ce terme par l’équation suivante :

$$I_{q \rightarrow p} = A_{Iqp} P_s (u_q - u_p) \quad (3.6)$$

A_{Iqp} est estimé à partir de différentes simulations de manière à vérifier $\alpha_s \rho_s A_{Iqp} P_s \ll \Delta t$, et est fixé à $1 \times 10^6 \text{ s m}^{-2}$. Pour l’équation de la phase particulaire q , ce terme est symétrique : $I_{p \rightarrow q} = -A_{Iqp} P_s (u_q - u_p)$.

3.3. Formulation théorique

3.3.1.2.2 Phase gaz

L'équation de la conservation de la quantité de mouvement du gaz g s'écrit :

$$\partial_t(\rho_g \alpha_g u_g) = -\partial_x(\rho_g \alpha_g u_g u_g) - \partial_x(\alpha_g P_g) + \sum_{m=p,q} [I_{m \rightarrow g} + \Gamma_{m \rightarrow g} u_{\sigma_{mg}}] \quad (3.7)$$

où $\Gamma_{m \rightarrow g} u_{\sigma_{pg}} = -\Gamma_{g \rightarrow m} u_{\sigma_{pg}}$ représente le transfert de quantité de mouvement par déplacement d'espèce de la phase particulaire m vers le gaz, défini dans les termes de l'équation de conservation de quantité de mouvement des particules. $u_{\sigma_{mg}} = u_{\sigma_{gm}}$ est la vitesse à laquelle est évaluée le flux de transfert de masse tel que défini par le paragraphe précédent 3.3.1.2.1.

3.3.1.2.3 Termes d'interactions particule-gaz/gaz-particule

Les termes d'interactions particule-gaz et gaz-particule modélisent les transferts de quantité de mouvement, non relatifs aux déplacements d'espèce, allant des particules vers le gaz et du gaz vers les particules respectivement. Une partie de ces termes n'est pas symétrique, c'est-à-dire que $I_{g \rightarrow p} \neq I_{p \rightarrow g}$. Cette différence est la conséquence directe de l'approche hybride Euléro-Lagrangienne du modèle². Cette section détaille la manière dont sont calculés $I_{g \rightarrow p}$ et $I_{p \rightarrow g}$.

D'une part, l'effet du gaz sur les particules peut-être exprimé comme :

$$I_{g \rightarrow p} = n_p \langle F_{g \rightarrow p} \rangle \quad (3.8)$$

$\langle F_{g \rightarrow p} \rangle$ représente la force moyenne du fluide sur *une* particule d'un volume dV considéré. Cette force est, par définition l'intégrale du tenseur des contraintes du gaz $\sigma_{f,ij}$ sur la surface des particules :

$$F_{g \rightarrow p} = \int_{S_p} \sigma_{f,ij} n_{p,j} dS \quad (3.9)$$

où $n_{p,j}$ est le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface de la particule considérée. En utilisant la dérivation de Gatignol [134], cette force peut s'écrire selon deux composantes :

$$F_{g \rightarrow p} = \int_{S_p} \sigma_{g@p,ij} n_{p,j} dS + \int_{S_p} \delta \sigma_{g,ij} n_{p,j} \quad (3.10)$$

où $\sigma_{g@p,ij}$ est le tenseur des contraintes du gaz sur le volume de la particule, en l'absence de la particule et $\delta \sigma_{g,ij}$ l'impact de la présence de la particule sur le tenseur.

En appliquant le théorème de la divergence, l'équation (3.10) est réécrite sous la forme (3.11), où V_p est le volume d'une particule de la phase p .

2. Rappel : les équations aux moments sur la phase dispersée sont obtenues par moyenne sur les centres des particules. Les équations de la phase gazeuse sont quant à elles obtenues par la moyenne des grandeurs de la phase sur le volume.

$$F_{g \rightarrow p} = V_p \partial_{x_j} \sigma_{g@p,ij} + \delta F_{g \rightarrow p,i} \quad (3.11)$$

On différencie alors le terme des contraintes intrinsèques au gaz $V_p \partial_{x_j} \sigma_{g@p,ij}$ du terme $\delta F_{g \rightarrow p,i}$ prenant en compte l'impact de la présence de la particule sur le champ des contraintes environnantes. Le transfert de quantité de mouvement relatif aux échanges de matière inter-phases étant déjà considéré dans l'équation bilan de la quantité de mouvement de manière explicite, il n'est pas pris en compte dans le terme $\delta F_{g \rightarrow p,i}$.

Considérant la définition du terme des contraintes propres au gaz :

$$\partial_{x_j} \sigma_{g@p,ij} = -\partial_{x_j} P_g + \partial_{x_j} \Sigma_{g@p} \quad (3.12)$$

et négligeant l'impact de la viscosité du gaz $\Sigma_{g@p}$, la force du gaz sur le volume de la particule (si il n'y avait pas de particule) se résume à :

$$V_p \partial_{x_j} \sigma_{g@p,ij} = -V_p \partial_{x_j} P_g \quad (3.13)$$

L'équation (3.13) correspond à l'expression de la force d'Archimède sur une particule. La force moyenne qui découle de ce champ de force volumique peut alors être exprimée en fonction du volume moyen d'une particule par l'équation (3.14).

$$\langle V_p \partial_{x_j} P_g \rangle = \langle V_p \rangle \partial_{x_j} P_g \quad (3.14)$$

* * *

La force résultante des frottements induite par la présence de la particule, découlant de la présence de cette dernière, est intégrée dans la grandeur $\delta F_{p \rightarrow p,i}$ de l'équation (3.11). Cette force est définie par l'équation (3.15) où m_p est la masse de la particule et τ_p est le temps de relaxation cinétique de la particule de la phase p , déterminé par l'équation (3.16).

$$F_{g \rightarrow p}^D = m_p \tau_p^{-1} (u_g - u_p) \quad (3.15)$$

$$\tau_p^{-1} = \frac{3 \rho_g}{4 \rho_p} \frac{\|u_g - u_p\|}{d_p} C_{d,p} \quad (3.16)$$

Le terme de traînée est quant à lui ajusté en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement particulaire Re_p relatif à la phase particulaire p . Il est défini comme étant la valeur minimale entre la formulation de *Wen & Yu* [135] et celle de *Ergun* [136],

$$C_d = \min(C_{d,WY}, C_{d,Er}) \quad (3.17)$$

avec :

$$C_{d,WY} = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} [1 + 0.15 Re_p^{0.687}] \alpha_g^{-1.7} & Re_p < 1000 \\ 0.44 \alpha_g^{-1.7} & Re_p > 1000 \end{cases} \quad (3.18)$$

3.3. Formulation théorique

et :

$$C_{d,Er} = 200 \frac{\alpha_p}{Re_p} + \frac{7}{3} \quad (3.19)$$

Le nombre de Reynolds de l'écoulement particulaire Re_p s'exprime suivant l'équation (3.20) où $u_r = |u_p - u_g|$ est la vitesse relative absolue de la particule de la phase p par rapport à celle du gaz.

$$Re_p = \frac{\alpha_g u_r d_p}{\nu_g} \quad (3.20)$$

Enfin, la valeur moyenne du terme de frottement $F_{g \rightarrow p}^D$ est approximée par l'équation (3.21) où $\langle \tau_p^{-1} \rangle$ est calculé à partir des grandeurs $\langle u_p \rangle$, $\langle u_g \rangle$, $\langle d_p \rangle$, ρ_p , ρ_g et $\langle C_{d,p} \rangle$.

$$\langle F_{g \rightarrow p}^D \rangle = \frac{\alpha_p \rho_p}{n_p} \langle \tau_p^{-1} \rangle (\langle u_g \rangle - \langle u_p \rangle) \quad (3.21)$$

Ainsi, considérant les expressions moyennes de la force d'Archimède (3.14) et celle des frottements (3.15), la force globale moyenne appliquée par le gaz sur une particule est donnée par l'équation (3.11).

$$\langle F_{g \rightarrow p} \rangle = -V_p \partial_x P_g + \frac{\alpha_p \rho_p}{n_p} \tau_p^{-1} (u_g - u_p) \quad (3.22)$$

Considérant que, par définition, $n_p m_p = \alpha_p \rho_p$ et $\alpha_p = n_p \langle V_p \rangle$, le terme d'interaction de la phase gaz sur la phase particule $I_{g \rightarrow p}$ est finalement exprimé par l'équation (3.23).

$$I_{g \rightarrow p} = -\alpha_p \partial_x P_g + \alpha_p \rho_p \tau_p^{-1} (u_g - u_p) \quad (3.23)$$

* * *

L'approche pour l'évaluation de l'interaction du gaz sur les particules $I_{g \rightarrow p}$ est différente de celle pour l'évaluation de l'interaction des particules sur le gaz $I_{p \rightarrow g}$. En effet, dans le premier cas, la force moyenne exercée par le fluide sur une particule est estimée, puis extrapolée par le *nombre de particules* dans le volume d'intérêt. Le nombre de particules est fonction du volume, par conséquent $I_{p \rightarrow g}$ est une fonction volumique³. Or, pour l'effet des particules sur le gaz $I_{p \rightarrow g}$, la contrainte résultante de l'interaction particule gaz $\sigma_{g,ij}$ est directement intégrée sur la surface totale des particules Σ_p dans le volume de contrôle considéré :

$$I_{p \rightarrow g} = \int_{\Sigma_p} \sigma_{g,ij} n_{p,j} dS \quad (3.24)$$

où $n_{p,j}$ est le vecteur normal à la surface de la particule.

3. Si cela est juste pour la force d'Archimède, cette relation reste une approximation pour les forces de frottement.

L'interaction $I_{p \rightarrow g}$ est donc une fonction surfacique. Ainsi, si il existe un gradient de la fraction volumique du gaz α_g dans le volume d'intérêt, les deux grandeurs ne sont pas symétriques : $I_{g \rightarrow p} + I_{p \rightarrow g} \neq 0$. Pour estimer la différence entre les deux contributions, la grandeur Θ_{ij} est introduite telle que :

$$\sum_{m=p,q} I_{m \rightarrow g} + I_{g \rightarrow m} = \partial_{x_j} \Theta_{ij} \quad (3.25)$$

Θ est approximé au premier ordre par :

$$\Theta_{ii} \approx -(1 - \alpha_g) P_g \quad (3.26)$$

L'interaction particule-gaz, tenant compte de l'effet des deux phases particulières sur le gaz, s'exprime alors par :

$$\sum_{m=p,q} I_{m \rightarrow g} = - \sum_{m=p,q} I_{g \rightarrow m} + [-\partial_{x_i} P_g + \partial_{x_i} (\alpha_g P_g)] \quad (3.27)$$

* * *

Pour finir, l'équation de la quantité de mouvement du gaz (3.7) est réécrite sous la forme (3.28), à partir de la relation $\partial_x (\alpha_p P_g) - \alpha_p \partial_x P_g = P_g \partial_x \alpha_p = -P_g \partial_x \alpha_g$.

$$\partial_t (\alpha_g \rho_g u_g) = -\partial_x (\alpha_g \rho_g u_g u_g) - \partial_x (\alpha_g P_g) + P_g \partial_x \alpha_g + \sum_{m=p,q} [-\rho_m \alpha_m \tau_m^{-1} (u_g - u_m) + \Gamma_{m \rightarrow g} u_{\sigma_{mg}}] \quad (3.28)$$

3.3.1.3 Conservation des espèces

Pour chacune des phases $m = g, p, q$, l'équation de la conservation des espèces est exprimée sous la forme de l'équation (3.29) où $-\partial_x (\rho_m \alpha_m u_m Y_{i,m})$ représente les espèces advectées. $\partial_x D_{i,m} \partial_x Y_{i,m}$ représente la diffusion des espèces dans la phase m . Ce terme est nul pour les phases particulières ($D_{i,m} = 0$ pour $m = p, q$). Enfin, $\dot{\omega}_{i,m}^{0D} = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,m}^r$ représente le taux de production global de l'espèce i défini par le modèle "0D" à partir de l'équation (2.11).

$$\partial_t (\rho_m \alpha_m Y_{i,m}) = -\partial_x (\rho_m \alpha_m u_m Y_{i,m}) + \partial_x (\rho_m \alpha_m D_{i,m} \partial_x Y_{i,m}) + \dot{\omega}_{i,m}^{0D} \quad (3.29)$$

3.3.1.4 Conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie diffère entre les phases particulières et la phase gazeuse, notamment car la phase particulière néglige les échanges d'énergie entre l'énergie cinétique et l'énergie de formation et sensible.

3.3. Formulation théorique

3.3.1.4.1 Phases particulières

A nouveau, la formulation pour la phase particulière q étant identique à celle de la phase p , l'équation est exprimée seulement pour la phase p . L'équation de l'énergie est résolue seulement pour l'énergie sensible et l'énergie de formation. L'énergie cinétique n'est pas négligée, mais son équation bilan est une fonction directe de l'équation de conservation de la quantité de mouvement, et sa résolution serait redondante. Pour la phase p , l'équation de conservation de l'énergie s'écrit donc :

$$\partial_t(\rho_p \alpha_p e_p) = -\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p e_p) + q_{bed,p}^{rad} + q_{bed,p}^{cond} + q_p^{0D} + q_p^{loss} + q_p^{init} \quad (3.30)$$

e_p est l'énergie spécifique massique de la phase particulière p telle que définie par l'équation (2.6). $-\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p e_p)$ représente la grandeur advectée. $q_{bed,p}^{rad}$, $q_{bed,p}^{cond}$ et $q_p^{0D} = \sum_{m \neq p} q_{m \rightarrow p}$ sont respectivement les termes de transfert thermique spatiaux par radiation et conduction relatifs à la phase p définis dans la section 3.4.1, ainsi que le terme source résultant de l'échange d'énergie interphase relatif à l'équation (2.17). q_p^{loss} représente les pertes thermiques latérales, c'est à dire à travers les parois du tube (détaillé dans la section 3.4.3). q_p^{init} est la puissance injecté dans la phase particulière p pour initier les réactions.

3.3.1.4.2 Phase gaz

Dans le gaz, des échanges énergétiques s'opèrent par échange d'énergie cinétique, thermique et chimique. Ainsi, l'équation de conservation de l'énergie est écrite en tenant compte de la contribution de ces trois types d'énergies.

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho_g \alpha_g e_g) = & -\partial_x(\rho_g \alpha_g u_g e_g) - \partial_x(\alpha_g P_g u_g) + 0.5 \sum_{n \neq g} \Gamma_{n \rightarrow g} u_{\sigma_{ng}}^2 + q_{bed,g}^{rad} + q_{bed,g}^{cond} + q_g^{0D} \\ & + q_g^{loss} + q_g^{species,1D} \end{aligned} \quad (3.31)$$

e_g est l'énergie spécifique massique de la phase gazeuse g telle que définie par l'équation (3.1). $\partial_x(\rho_g \alpha_g u_g e_g)$ et $-\partial_x(\alpha_g P_g u_g)$ représentent la grandeur advectée et le travail de forces de pression respectivement. $q_{bed,g}^{rad}$, $q_{bed,g}^{cond}$ et $q_g^{0D} = \sum_{m=p,q} q_{m \rightarrow g}$ sont respectivement les termes de transferts thermiques spatiaux par radiation et conduction relatifs à la phase g définis dans la section 3.4.1, ainsi que le terme source résultant de l'échange d'énergie interphase relatif à l'équation (2.13). q_g^{loss} représente les pertes énergétiques qui ont lieu à travers les parois du tube relatives à la phase g , et est détaillé dans la section 3.4.3. Enfin, le flux de matière interphase ayant lieu a une vitesse $u_{\sigma_{mg}}$ telle que définie au paragraphe 3.3.1.2.1, le terme $0.5 \Gamma_{m \rightarrow g} u_{\sigma_{mg}}^2$ représente l'énergie cinétique associée au transfert de masse $\Gamma_{m \rightarrow g}$ entre la phase m et g relative à la vitesse $u_{\sigma_{mg}}$. $q_g^{species,1D}$ représente le terme de transfert d'énergie par transport diffusif dimensionnel des espèces gazeuses, négligé dans le cadre de cette thèse.

3.3.1.5 Conservation du nombre de particules

Pour la phase particulaire p , l'équation de conservation du nombre de particules est exprimée par l'équation (3.32) où χ_p est le nombre de particules par unité de masse tel que défini dans la description des caractéristiques des phases particulières pour le modèle “0D” (voir paragraphe 2.2.1.1). Cependant, contrairement au modèle “0D”, la densité numérique de particules peut varier, χ_p n'est par conséquent pas constant.

$$\partial_t(\rho_p \alpha_p \chi_p) = -\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p \chi_p) + \mathcal{C}_p \quad (3.32)$$

$-\partial_x(\rho_p \alpha_p u_p \chi_p)$ représente les particules advectées. \mathcal{C}_p est le terme source (augmentation ou réduction du nombre de particules) qui peut modéliser la fusion de plusieurs particules au sein de la phase p ou la formation de plusieurs particules par fragmentation, respectivement, réduisant ou augmentant le nombre de particules. Dans le cadre des travaux réalisés, l'impact de ce terme sur les résultats du modèle final est négligé et $\mathcal{C}_p = 0$.

3.3.2 Ajustements du modèle de combustion “0D”

3.3.2.1 Transport diffusif sphérique

Les nombres, de Nusselt et de Sherwood, relatifs aux termes obtenus par intégration sphérique respectivement du flux thermique entre la particule et le gaz (équation (2.48)) ou du flux d'espèce i (équation (2.18)) sont ajustés suivant la corrélation de Gunn [129] et de Frossling [137] pour la phase particulaire p . Le nombre de Reynolds particulaire de la phase p est défini par l'équation (3.20). Sc_i est le nombre de Schmidt de l'espèce i obtenu à partir des propriétés de transport du gaz et de l'espèce i dans le gaz.

$$Sh_{i,p} = 2 + 0.55 Re_p^{0.5} Sc_i^{1/3} \quad (3.33)$$

$$Nu_p = (7 - 10\alpha_g + \alpha_g^2)(1 + 0.7 Re_p^{0.2} Pr^{1/3}) \quad (3.34)$$

3.4 Modélisation des transferts thermiques

La plupart des termes des équations de conservation des différentes grandeurs sont soit connus car usuels en mécanique des fluides (advection, pression, transfert de quantité de mouvement ...), soit découlent du modèle de combustion “0D”. Cependant, les termes relatifs aux transferts thermiques dimensionnels q_m^{rad} et q_m^{cond} pour les différentes phases m ne sont pas connus et sont particulièrement difficiles à évaluer en milieu non dilué ($\alpha_s \gtrsim 0.1$). Cette section détaille dans un premier temps l'approche utilisée pour les définir. Dans un second temps, cette section présente la méthode utilisée pour estimer les pertes thermiques aux parois du tube.

3.4.1 Conduction thermique dans un milieu bi-disperse

3.4.1.1 Modèle simplifié de Zenher [138]

De nombreux modèles ont été établis pour estimer la conduction thermique au sein d'un lit de poudre dense ($\alpha_s \gtrsim 0.4$) [139] suivant des approches variables. Le plus simple étant l'analogie avec un réseau de résistance électrique ; d'autres extrapolent la conductivité moyenne du lit de poudre à partir de celle d'une "cellule de référence".

Mais la majorité de ces modèles définissent une conductivité macroscopique du lit, et ne différencient pas la part du transfert thermique au travers du gaz $q_{bed,g}$ de celle qui s'opère au travers des particules $q_{bed,p}$ et $q_{bed,q}$. Or, dans le cadre de l'approche triphasique, il est nécessaire de faire la différence non seulement entre ces deux contributions, mais également de différencier la contribution de la conductivité du lit qui passe par la phase particulaire d'aluminium $q_{bed,p}$ de celle qui passe par la phase particulaire d'oxyde de cuivre $q_{bed,q}$.

Le modèle de Zenher/Bauer/Schlünder [138] permet, à partir d'une approche dite de "cellule de référence" présentée dans la figure 3.2, de différencier la contribution du flux thermique gazeux de celle des particules. La cellule dite de référence est constituée de deux demi-particules identiques, de conductivité λ_s , d'un gaz interstitiel et d'un gaz macroscopique de conductivité λ_g . La conductivité globale de la cellule est alors calculée comme la somme de la contribution de la conductivité effective du gaz macroscopique, notée λ'_g , et de la contribution qui provient du cœur de la cellule, résultant de la conductivité des particules et du gaz interstitiel, notée λ'_c . Tout comme λ_g qui représente la conductivité du gaz macroscopique sans présence des particules, λ_c représente la conductivité du cœur de la cellule sans la présence du gaz macroscopique.

Dans la figure 3.2 issue de l'article de Zenher *et al.*, $\lambda_f = \lambda_g$ représente la conductivité du fluide, qui, dans le cadre des travaux présentés, est celle du gaz. ψ représente la porosité égale donc à α_g . \dot{q} est le flux thermique, λ_p équivaut à λ_s , r et z représentent les coordonnées cylindriques du système.

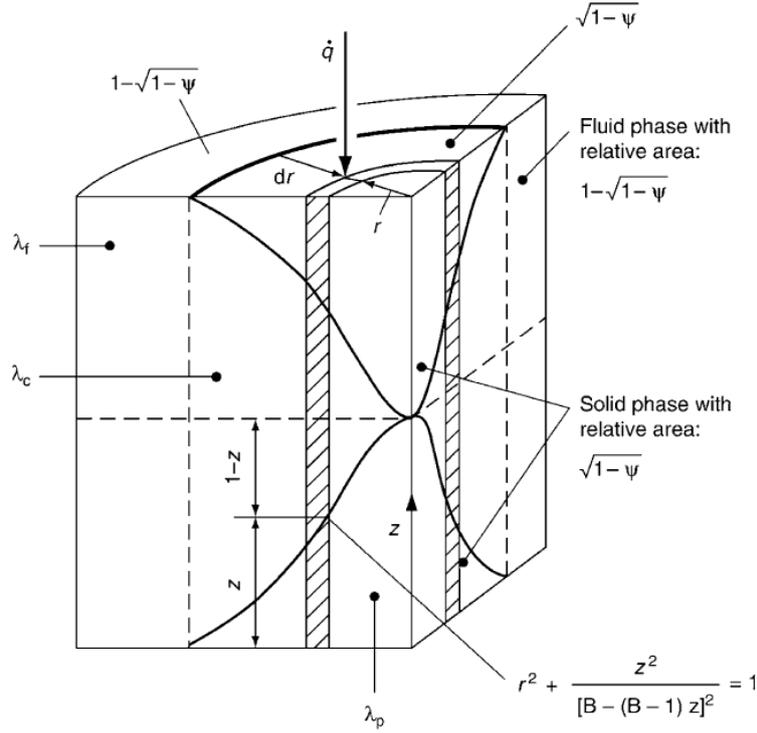


FIGURE 3.2 – Cellule élémentaire considérée par Zenher *et al.* [138]

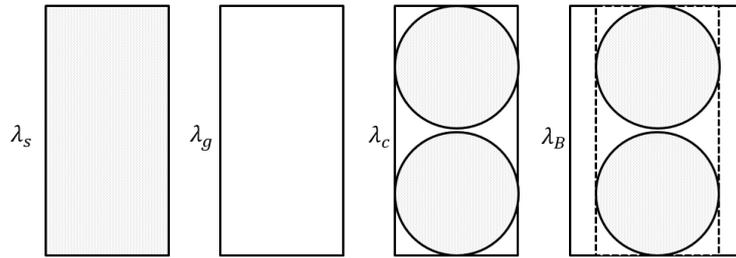


FIGURE 3.3 – Différentes conductivités considérées par Zenher *et al.* [138]

Après intégration des différents flux à travers la géométrie de la cellule de référence, Zenher *et al.* définissent la conductivité globale de la cellule par l'équation (3.35) où k_{bed} , k'_g et k'_c représentent respectivement les conductivités effectives du lit de poudre, du gaz macroscopique et du cœur de la cellule, normalisées par la conductivité du gaz macroscopique : pour tout λ , $k = \lambda/\lambda_g$.

$$k_{bed} = \underbrace{1 - \sqrt{1 - \alpha_g}}_{k'_g} + \underbrace{\sqrt{1 - \alpha_g} k_c}_{k'_c} \quad (3.35)$$

La conductivité normalisée du "cœur" $k_c = \lambda_c/\lambda_g$ est alors déterminée par la relation :

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B k_s - 1}{N^2 k_p} \ln \frac{k_s}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (3.36)$$

Dans cette thèse, avec deux phases particulières, la conductivité normalisée des particules k_s est estimée à partir de la moyenne arithmétique des conductivités normalisées de

3.4. Modélisation des transferts thermiques

chacune des phases particulières p et q pondérées par le nombre de particules de chacune des phases n_p et n_q :

$$k_s = \frac{\sum_{m=p,q} (k_m n_m)}{\sum_{m=p,q} n_m} \quad (3.37)$$

$N = 1 - (B/k_s)$, où B est un paramètre de déformation, défini pour une particule sphérique par :

$$B = 1.25 \left(\frac{1 - \alpha_g}{\alpha_g} \right)^{10/9} \quad (3.38)$$

Ce modèle remplit alors les principales conditions asymptotiques d'un lit de poudre, soit :

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha_g \rightarrow 0} \lambda_{bed} &= \lambda_s \\ \lim_{\alpha_g \rightarrow 1} \lambda_{bed} &= \lambda_s \\ \lim_{\lambda_g \rightarrow \lambda_s} \lambda_{bed} &= \lambda_s = \lambda_g \\ \lim_{\lambda_g \rightarrow 0\infty} \lambda_{bed} &= \infty \\ \lim_{\lambda_s \rightarrow \infty} \lambda_{bed} &= \infty \end{aligned} \quad (3.39)$$

D'autres cas limites peuvent être considérés dans des cas spécifiques. Par exemple, en supposant que les particules ne rayonnent pas, et ont une surface de contact nulle, la relation asymptotique suivante peut être ajoutée : $\lim_{\lambda_f \rightarrow 0} \lambda_{bed} = 0$.

Dans le cadre de cette thèse, la conductivité effective $\lambda'_g = k'_g \lambda_g$ du gaz caractérise le transfert thermique dimensionnel par conduction de la phase gazeuse :

$$q_{bed,g}^{cond} = \partial_x \lambda'_g \partial_x T_g \quad (3.40)$$

Concernant les phases particulières, l'ensemble du transfert thermique passant par le "cœur" (indice c) est supposé être transmis aux deux phases particulières. La répartition du transfert thermique entre les deux phases particulières est estimée au prorata des fractions volumiques des phases :

$$\begin{aligned} q_{bed,p}^{cond} &= \partial_x \lambda'_p \partial_x T_p \\ q_{bed,q}^{cond} &= \partial_x \lambda'_q \partial_x T_q \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\lambda'_{m=p,q} = (\alpha_m \lambda'_c) / \left(\sum_{m=p,q} \alpha_m \right) \quad (3.42)$$

Ainsi, si en tout point, la température des trois phases est identique, la répartition des flux respecte bien $\sum_{m=p,q,g} q_{bed,m}^{cond} = -\partial_x \lambda_{bed}^{cond} \partial_x T_{bed}$.

3.4.1.2 Modèle de Bauer [140]

Le modèle décrit par l'équation (3.35) est complété afin de prendre en compte la radiation, la dépendance de la pression par effet de Smoluchowski, où encore pour introduire des adaptations géométriques [140]. L'équation (3.35) devient alors :

$$k_{bed} = \underbrace{(1 - \sqrt{1 - \alpha_g}) \alpha_g [(\alpha_g - 1 + k_G^{-1})^{-1} + k_{rad}]}_{k'_g} + \underbrace{\sqrt{1 - \alpha_g} [\varphi k_s + (1 - \varphi) k_c]}_{k'_s} \quad (3.43)$$

Bien qu'il existe d'autres modèles pour caractériser la conduction radiative tel que le modèle de Rosseland [141], leurs expressions ne permettent pas une répartition des flux entre les différentes phases aussi simplement que le modèle de Zenher *et al.*, justifiant le choix pour ce dernier dans ces travaux. Les nouvelles définitions de k_c , N et k_{rad} sont détaillées dans l'annexe D. Dans les travaux présentés, seule la contribution de la radiation a été ajoutée. Les paramètres d'aplatissement φ et de l'effet Smoluchowski k_G sont fixés respectivement à 0 et 1. L'émissivité des deux phases particulières est approximée à 0.85.

La répartition des flux thermiques pour chaque phase est identique à celle mise en place dans le cas de la conduction simple. La contribution de chaque phase $m = g, p, q$ dans le transfert thermique spatial par radiation et conduction est alors définie par :

$$q_{bed,m}^{cond} + q_{bed,m}^{rad} = \partial_x \lambda'_m \partial_x T_m \quad (3.44)$$

Note : Dans le cas où il n'y a pas de radiation ($k_{rad} = 0$), pas d'effet de pression ($k_G = 1$), et avec des particules parfaitement sphériques ($\varphi = 0$), l'équation (3.43) est équivalente à l'équation (3.35).

* * *

Le coefficient de diffusion thermique équivalent D'_m , prenant en compte les effets conductifs et radiatifs, est introduit pour chaque phase m :

$$D'_m = \frac{\lambda'_m}{\rho_m c_{v,m}} \quad (3.45)$$

3.4.2 Modèle de conduction dans un milieu bi-disperse : étude asymptotique

L'étude asymptotique permet de valider et comprendre les principales tendances du modèle de conduction implémenté.

3.4. Modélisation des transferts thermiques

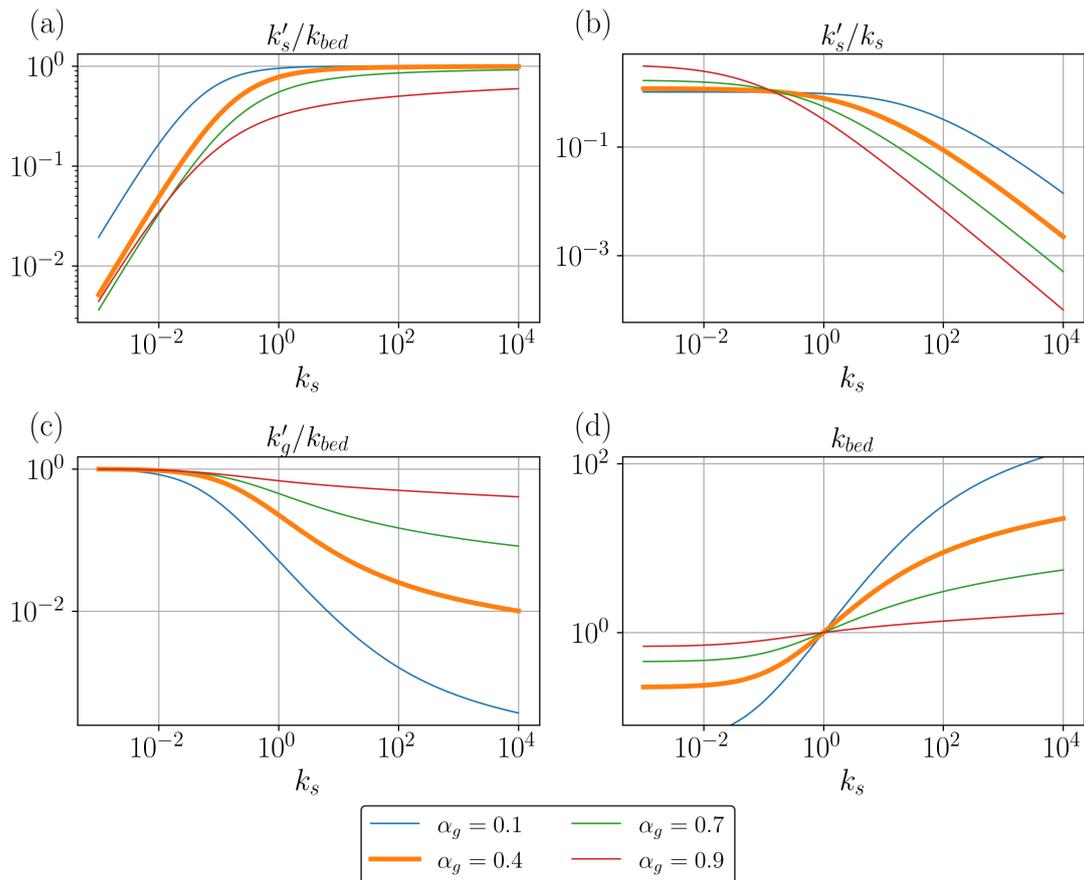


FIGURE 3.4 – Différentes conductivités en fonction de k_s [138]

La figure 3.4a) montre que naturellement, lorsque la conductivité k_s des particules tend vers l’infini (relativement à celle du gaz), la majeure partie du flux thermique du lit passe par le cœur du système et $k'_c/k_{bed} \rightarrow 1$. Plus la fraction volumique des particules est élevée ($\alpha_g \rightarrow 0$) plus ce phénomène est rapide.

La figure 3.4b) montre que lorsque la conductivité des particules tend vers 0 (relativement à celle du gaz), la conductivité du cœur k'_c peut dépasser la conductivité des particules. C’est le cas lorsque le flux thermique du cœur passe principalement par le gaz interstitiel et non plus par le contact inter-particules. Ce phénomène s’amplifie lorsque la fraction volumique des particules diminue ($\alpha_g \rightarrow 1$). Lorsque la conductivité des particules tend vers l’infini, la conductivité effective des particules au sein du lit tend vers 0 en comparaison de la conductivité “bulk” des particules.

La figure 3.4c) montre que lorsque la conductivité des particules tend vers 0, l’ensemble du flux passe par le gaz, et $k_{bed} \approx k'_g$. A l’inverse, lorsque la conductivité des particules tend vers l’infini, l’influence du gaz sur la conductivité globale du lit diminue de manière non linéaire.

La figure 3.4d) montre que lorsque la conductivité du gaz est très grande, et que la fraction volumique de ce dernier tend vers 1, alors la conductivité de cœur peut être supérieure à la conductivité des particules. Le flux du cœur passant alors majoritairement par le gaz interstitiel.

Dans le modèle de Zenher présenté à l’équation (3.35), la conductivité relative effective du gaz est une fonction de la racine de la porosité telle qu’illustré par la figure 3.5b). La

figure 3.5a) montre l'évolution de la conductivité effective du cœur de la cellule par rapport à la conductivité des particules. Certains modèles [142] considèrent la conductivité relative effective du gaz comme une fonction linéaire de la porosité comme l'illustre la figure 3.6b). Bien que cela peut sembler à première vue être une faible différence, cela a un impact non négligeable sur l'évolution de la conductivité effective du cœur lorsque le rapport entre la conductivité des particules et celle du gaz k_s tend vers 0. Néanmoins, lorsque $k_s > 1$, ce qui représente la majorité des cas physiques, les figures 3.5a), 3.5b), 3.6a) et 3.6b) montrent que les conductivités thermiques effectives des phases sont très semblables entre le cas où λ'_g est une proportionnel à α_g ou proportionnel à la racine de α_g .

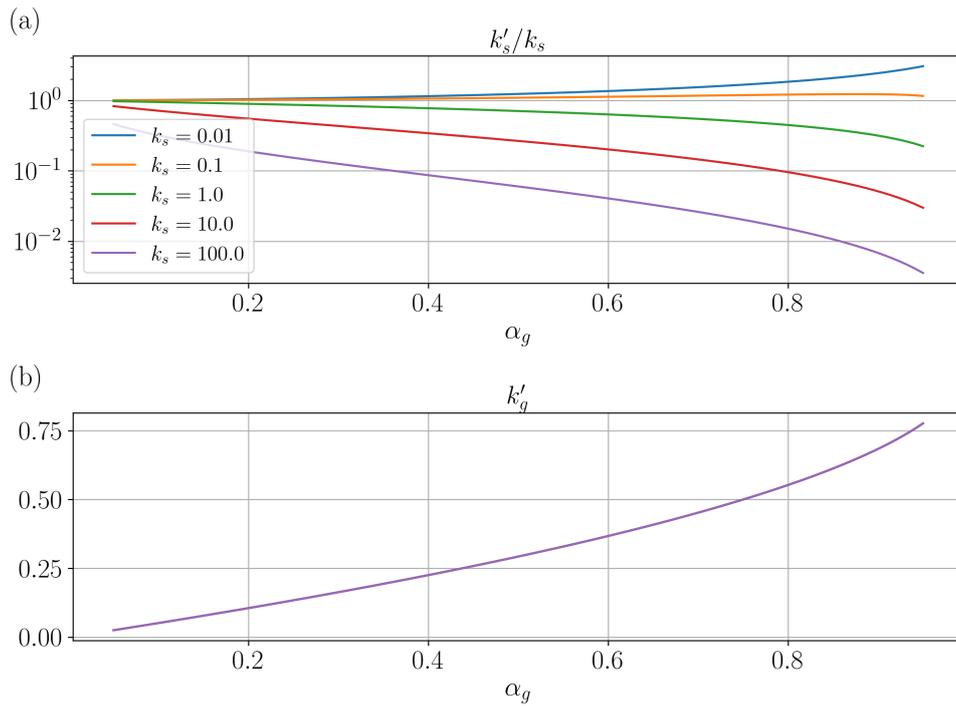


FIGURE 3.5 – Evolution de k'_p en fonction de la porosité dans le cas où $k'_g \propto \alpha_g^{0.5}$ [138]

3.4. Modélisation des transferts thermiques

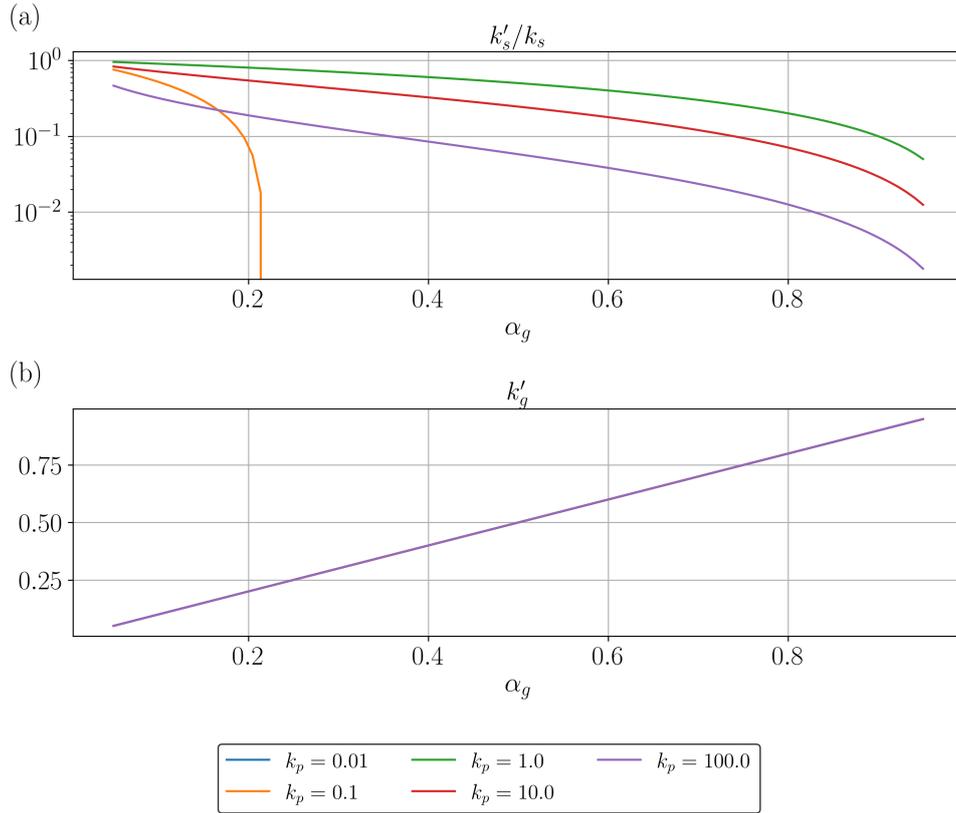


FIGURE 3.6 – Evolution de k'_p en fonction de la porosité dans le cas où $k'_g \propto \alpha_g$

3.4.3 Modélisation des pertes thermiques aux parois

La modélisation des pertes est basée sur la géométrie illustrée par la figure 3.1b). Les parois extérieure et intérieure du tube sont supposées être à une température T_t^{ext} et T_t respectivement. Le matériau définissant le tube a une conductivité λ_t . Enfin, les coefficients d'échange thermique entre le tube et les trois phases (gaz, particules d'aluminium et particules d'oxyde de cuivre) sont notés h_{gw} , h_{pw} , h_{qw} .

L'équation (3.46) permet le calcul du flux volumique thermique allant d'une phase $m = p, q, g$ dans un tube de longueur L .

$$\int_V q_{m \rightarrow w1}^{th} dV = h_{mw} S_1 (T_m - T_t) \Xi_m \quad (3.46)$$

S_1 est la surface intérieure du tube définie par $S_1 = 2\pi r_t L$. Ξ_m est la fraction de la paroi du tube occupée par la phase m . En supposant les trois phases équiréparties à la surface d'échange S_1 , cette fraction est estimée à partir de la fraction volumique de chacune des phases.

$$\Xi_m = \alpha_m^{2/3} \quad (3.47)$$

Le flux thermique au sein du cylindre est supposé quasi-stationnaire. Autrement dit, la variation d'énergie du cylindre est nulle au cours du temps. Cette hypothèse majore le transfert thermique qui s'exprime alors de manière analytique par :

$$\int_V q_{w1 \rightarrow w2}^{th} dV = 2\pi\lambda_t L \frac{T_t - T_t^{ext}}{\ln(r_t/r_t^{ext})} \quad (3.48)$$

Dans le cas d'une intégration selon un axe x , le tube est divisé en section de longueur infiniment petite tel que $L = dx$ et donc $S_1 = 2\pi r_t dx$.

D'autre part, le flux $q_{m \rightarrow w1}^{th}$ exprimé par l'équation (3.46) à l'interface entre la phase m et le tube est également supposé quasi-stationnaire : la quantité de chaleur à l'interface entre les phases $m = g, p, q$ et le cylindre intérieur ne varie pas. Les flux de chaleur des équations (3.46) et (3.48) vérifient donc l'égalité suivante :

$$\sum_{m=g,p,q} q_m^{loss} = \sum_{m=g,p,q} q_{m \rightarrow w1}^{th} = q_{w1 \rightarrow w2}^{th} \quad (3.49)$$

où q_m^{loss} est le terme des pertes aux parois à définir pour chaque phase $m = g, p, q$ dans les équations de conservation de l'énergie (3.30) et (3.31). La température intérieure du tube T_t obtenue en développant l'équation (3.49).

$$T_t = \frac{\sum_{m=g,p,q} r_t h_{mw} T_m + \frac{\lambda_t}{\ln(r_t/r_t^{ext})} T_t^{ext}}{\sum_{m=g,p,q} r_t h_{mw} + \frac{\lambda_t}{\ln(r_t/r_t^{ext})}} \quad (3.50)$$

Le flux thermique relatif aux pertes aux parois q_m^{loss} est alors obtenu pour chaque phase en injectant la température T_t obtenue par l'équation (3.50) dans l'équation (3.46).

Les coefficients de conduction thermique h_{mw} entre chaque phase m et l'intérieur du tube sont évalués à partir des conductivités thermiques effectives λ'_m de chacune des phases dans le milieu, tel que définis en section 3.4, et d'une distance de référence approximée au rayon intérieur :

$$h_{mw} = \frac{\lambda'_m}{r_t} \quad (3.51)$$

Les paramètres r_t , r_t^{ext} , λ_t et T_2^{ext} déterminent les propriétés du tube dans lequel est contenue la thermité.

Note : Augmenter le rayon supposé du tube écarte l'approximation du flux stationnaire, et minore donc le flux thermique. Cependant, l'hypothèse d'une température fixée T_t^{ext} majore le flux thermique. La relation entre les deux n'est néanmoins pas linéaire (l'effet de l'un n'est pas linéairement proportionnel à l'effet de l'autre).

3.5 Schéma numérique

Les différentes équations présentées précédemment sont intégrées dans un code numérique dont l'implémentation est décrite dans cette section. Dans un premier temps, les différentes méthodes d'intégration temporelles et spatiales sont détaillées ainsi que la manière dont sont évalués les termes des équations de conservation estimés explicitement. Les termes limitant fortement le pas de temps ou dont l'évolution temporelle est très raide sont obtenus par des méthodes implicites et détaillés dans la deuxième partie de cette section. Les troisième et quatrième parties présentent quant-à-elles les termes correctifs

implémentés afin d’assurer la consistance des équations et la méthode d’évaluation du pas de temps. Enfin, la cinquième partie présente les conditions limites appliquées.

3.5.1 Implémentation numérique

Dans un soucis de consistance des équations dans la résolution numérique, les différentes équations de conservation (équations (3.2), (3.3), (3.7), (3.29), (3.30), (3.31) et (3.32)), sont implémentées sous forme vectorisée en utilisant la méthode des volumes finis. Bien que peu utilisée dans les codes unidimensionnels, la méthode des volumes finis garantit la conservation des différentes grandeurs permettant ainsi une implémentation simplifiée des différents termes. L’ensemble des équations est donc réécrit sous une forme vectorisée telle que présentée dans les équations (3.52) et (3.53).

$$\int_V \frac{\partial Q_m}{\partial t} dV = \int_A (F_m + D_m) dA + \int_V S_m dV \quad (3.52)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_m = \alpha_m \rho_m q_m \\ q_m = \begin{bmatrix} 1 \\ u_m \\ e_m \\ Y_{m,i} \\ \chi_m \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (3.53)$$

où l’indice $m = g, p, q$ représente la phase considérée. Le vecteur q_m regroupe les grandeurs intensives d’intérêt relatives à Q_m . A des fins de simplification, les différents termes à droite des équations de conservation sont illustrés par les termes F_m , D_m et S_m qui se différencient par la méthode dont ils sont évalués numériquement sur le domaine de calcul, noté Ω :

- les termes F_m sont évalués aux facettes via le théorème de la divergence de manière décentrée. Ils comprennent l’ensemble des grandeurs advectées ainsi que le travail des forces de pression dans l’équation de l’énergie du gaz (3.31). Dans le cas du schéma advectif AUSM+up détaillé ci-après [143], les grandeurs de pression relatives à l’équation de la quantité de mouvement $\partial_x \alpha_p P_s$ et $\partial_x \alpha_g P_g$ sont également considéré dans F_m .
- les termes D_m sont évalués aux facettes via le théorème de la divergence de manière centrée. Ils comprennent les termes de transfert thermique 1D (conduction et radiation conductive) et la diffusion des espèces dans le gaz.
- les termes S_m sont directement intégrés sur le volume. Ils comprennent les termes volumiques tels que les termes sources provenant du modèle de combustion “0D” et les frottements. S_m prend également en compte les termes croisés dimensionnels où le théorème de la divergence ne peut pas être appliqué dont le terme $P_g \partial_x \alpha_g$ dans l’équation de la quantité de mouvement du gaz ou encore le terme d’Archimède $\alpha_p \partial_x P_g$ dans l’équation de la quantité de mouvement des particules. Dans ces cas là, les gradients $\partial_x \alpha_g$ et $\partial_x P_g$ sont calculés de manière centrée.

3.5.1.1 Termes advectifs F_m - schéma AUSM+up

Un schéma advectif classique a dans un premier temps été testé, où les termes de pression directs dans les équations de quantité de mouvement ainsi que les vitesses advectives étaient obtenus aux facettes par des demi-sommes. Le terme de pression relatif au travail des forces de pression était quant à lui advecté de manière décentrée de façon analogue aux grandeurs transportées. Cependant, compte tenu du comportement extrêmement rigide et non linéaire de la pression particulaire, ce schéma nécessitait un calcul implicite de la fraction volumique des phases particulières par couplage des équations de quantité de mouvement, de masse et de fraction massique d’espèces. Cette approche impliquait alors l’apparition d’un terme de correction centré parmi les termes advectifs, et n’assurait pas la convergence temporelle du schéma.

Par conséquent, le schéma AUSM+up présenté par Liou [143], basé sur des méthodes de caractéristiques, a été testé puis implémenté de manière couplée pour les deux phases particulières et de manière indépendante pour la phase gazeuse. La reconstruction des grandeurs aux facettes $Q_{i-0.5,m}$ est évaluée suivant un schéma amont d’ordre 1 pour les trois phases $m = g, p, q$. En effet, l’utilisation d’un schéma d’ordre plus élevé devient complexe considérant à la fois l’importance de la variation de la pression particulaire P_s en fonction de la fraction volumique solide α_s , ainsi que les contraintes de réalisabilité relatives aux fractions massiques dans le gaz.

Les flux advectifs et de pression F_m de la phase m sont alors obtenus par l’équation (3.54) où, dans le cas du gaz, $\theta = g$, et dans le cas des phases dispersées ($\theta = s$). Ces flux sont ensuite intégrés numériquement via l’équation (3.55).

$$F_{m,i-0.5} = \begin{pmatrix} \rho\alpha c \\ \rho\alpha uc \\ \rho\alpha ec \\ \rho\alpha Y_i c \\ \rho\alpha \chi c \end{pmatrix}_{m,i-0.5} M_{m,i-0.5} + \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha_m P_\theta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{i-0.5} \quad (3.54)$$

$$\int_A F_m dA \approx F_{m,i+0.5} A_{i+0.5} - F_{m,i-0.5} A_{i-0.5} \quad (3.55)$$

$c_{m,i-0.5}$ et $M_{m,i-0.5}$, sont la célérité et le nombre de Mach respectivement de la phase m à l’interface $i - 0.5$.

L’algorithme AUSM+up évalue les différentes grandeurs advectées aux interfaces et est implémenté tel que suit :

1. Détermination des grandeurs aux facettes $Q_{i-0.5,m}^{(L,R)}$ pour les trois phases $m = g, p, q$ à partir des schémas de reconstruction spécifiés. La notation $(.)^{(L,R)}$ représente les deux valeurs $(.)^{(L)}$ et $(.)^{(R)}$, qui correspondent aux valeurs advectées respectivement par le domaine à gauche et à droite de la facette.
2. Ajustement de $Q_{0.5,m}^L = Q_{0.5,m}^R$ et $Q_{n_\Omega+1-0.5,m}^L = Q_{n_\Omega+1-0.5,m}^R$ pour correspondre aux conditions limites désirées où n_Ω et le nombre de volumes du domaine simulé Ω (voir sous-section 3.5.5).
3. Détermination des vitesses, des célérités, des nombres de Mach et des termes de pressions aux interfaces, notés respectivement $u_{m,i-0.5}^{(L,R)}$, $c_{m,i-0.5}^{(L,R)}$, $M_{m,i-0.5}^{(L,R)} = u_{m,i-0.5}^{(L,R)} / c_{m,i-0.5}^{(L,R)}$ et $(\alpha P)_{m,i-0.5}^{(L,R)}$ pour les trois phases $m = g, p, q$.

3.5. Schéma numérique

— Pour la phase gazeuse :

$$(\alpha P)_{g,i-0.5}^{(L,R)} = (\rho \alpha RT \sum Y_i)_{g,i-0.5}^{(L,R)} \quad (3.56)$$

et

$$c_{g,i-0.5}^{(L,R)} = ((\gamma RT)^{0.5})_{g,i-0.5}^{(L,R)} \quad (3.57)$$

Les grandeurs intensives aux facettes $q_{g,i-0.5}^{(L,R)}$ (où $q = (u, e, Y_i)$ représente la vitesse, l'énergie spécifique et les fractions massiques des espèces aux interfaces) sont obtenues par la relation $q_{g,i-0.5}^{(L,R)} = Q_{g,i-0.5}^{(L,R)} / (\alpha \rho)_{g,i-0.5}^{(L,R)}$.

D'autre part, la température $T_{g,i-0.5}^{(L,R)}$ et le rapport des capacités thermiques $\gamma_{g,i-0.5}^{(L,R)}$ sont obtenus par les relations $e_{g,i-0.5}^{(L,R)} = (\sum Y_g e_{i,g}(T_g))_{g,i-0.5}^{(L,R)}$ et $\gamma_{g,i-0.5}^{(L,R)} = \left(\frac{\sum c_{v,i} Y_i + \sum Y_i / W_i R}{\sum_i c_{v,i} Y_i} \right)_{g,i-0.5}^{(L,R)}$.

— Pour les deux phases particulières, $m = p, q$:

$$(\alpha P)_{m,i-0.5}^{(L,R)} = \alpha_{m,i-0.5}^{(L,R)} P_{s,i-0.5}^{(L,R)} \quad (3.58)$$

D'autre part, la célérité des deux phases particulières est estimée par la célérité moyenne solide $c_{p,i-0.5}^{(L,R)} = c_{q,i-0.5}^{(L,R)} = c_{s,i-0.5}^{(L,R)}$, en supposant que la variation de la densité des particules est négligeable entre deux itérations :

$$c_{s,i-0.5}^{(L,R)} = ((\rho_s^{-1} d_{\alpha_s} (\alpha P)_s)^{0.5})_{i-0.5}^{(L,R)} \quad (3.59)$$

ρ_s représente la densité moyenne du solide définie par $\rho_{s,i-0.5} = \sum_{m=p,q} (\rho \alpha)_{m,i-0.5}^{(L,R)} / \sum_{m=p,q} \alpha_{m,i-0.5}^{(L,R)}$.

Les fractions volumiques aux interfaces $\alpha_{p,i-0.5}^{(L,R)}$ et $\alpha_{q,i-0.5}^{(L,R)}$ sont calculées en utilisant les relations (2.2) et (2.1) appliquées aux grandeurs $Q_{p,i-0.5}^{(L,R)}$ et $Q_{q,i-0.5}^{(L,R)}$.

Enfin, la fraction volumique du solide à l'interface $\alpha_{s,i-0.5}^{(L,R)}$ est la somme des deux fractions volumiques $\alpha_{p,i-0.5}^{(L,R)}$ et $\alpha_{q,i-0.5}^{(L,R)}$. $P_{s,i-0.5}^{(L,R)}$ est une fonction de $\alpha_{s,i-0.5}^{(L,R)}$ et dont la dérivée $d_{\alpha_s} P_s$ est obtenue à partir de la définition de P_s .

4. Calcul des nombres de Mach splittés notés $\mathcal{M}_{m,(n)}^{\pm}$ à partir des fonctions polynomiales de degré $n = 1, 2, 4$ pour les trois phases $m = g, p, q$:

$$\mathcal{M}_{m,(1)}^{\pm} = 0.5(M_m^{\frac{L}{R}} \pm |M_m^{\frac{L}{R}}|) \quad (3.60)$$

$$\mathcal{M}_{m,(2)}^{\pm} = \pm 0.25(M_m^{\frac{L}{R}} \pm 1)^2 \quad (3.61)$$

$$\mathcal{M}_{m,(4)}^{\pm} = \begin{cases} \mathcal{M}_{m,(1)}^{\pm} & \text{si } |M_m^{\frac{L}{R}}| \geq 1 \\ \mathcal{M}_{m,(2)}^{\pm} (1 \mp 16\beta \mathcal{M}_{m,(2)}^{\mp}) & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.62)$$

avec $\beta = 1/8$

5. Calcul des grandeurs de pression splittés notés $\mathcal{P}_{m,(n)}^{\pm}$ à partir des fonctions polynomiales de degré $n = 1, 2, 5$ pour les trois phases $m = g, p, q$:

$$\widetilde{\mathcal{P}}_{m,(5)}^{\pm} = \begin{cases} \frac{1}{M_m^{\frac{L}{R}}} \mathcal{M}_{m,(1)}^{\pm} (\alpha P)_{\theta,i-0.5}^{\frac{L}{R}} & \text{si } |M_m^{\frac{L}{R}}| \geq 1 \\ \mathcal{M}_{m,(2)}^{\pm} [(\pm 2 - M_m) \mp 16\alpha M_m^{\frac{L}{R}} \mathcal{M}_{m,(2)}^{\mp}] (\alpha P)_{\theta,i-0.5}^{\frac{L}{R}} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.63)$$

avec $\alpha = 3/16$

— Dans le cas du gaz $m = g$, l'indice θ correspond à l'indice du gaz, et

$$\mathcal{P}_{m,(5)}^{\pm} = \widetilde{\mathcal{P}}_{m,(5)}^{\pm} \quad (3.64)$$

— Pour les deux phases solides $m = p, q$, l'indice θ correspond à la grandeur relative au solide $\theta = s$, et :

$$\mathcal{P}_{m,(5)}^{\pm} = \mathcal{P}_{s,(5)}^{\pm} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)_{i-0.5}^{\frac{L}{R}} \quad (3.65)$$

et

$$\mathcal{P}_{s,(5)}^{\pm} = 0.5 \sum_{n=p,q} \widetilde{\mathcal{P}}_{n,(5)}^{\pm} \quad (3.66)$$

6. Calcul des termes $u_{m,p}$ et $P_{m,u}$ correspondant à la diffusion de vitesse relative à la pression et à la diffusion de la pression relative à la vitesse respectivement, pour les phases $m = g, s$ à partir des grandeurs : $(\rho\alpha)_{m,i-0.5}$, $(\alpha P)_{m,i-0.5}^{(L,R)}$, \mathcal{P}_m^{\pm} , $(u)_{m,i-0.5}^{(L,R)}$, $\overline{M}_{m,i-0.5}$ et $\overline{c}_{m,i-0.5}$:

$$u_{m,p} = \frac{K_p}{f_a} \max(1 - \sigma \overline{M}_{m,i-0.5}^2, 0) \frac{[(\alpha P)_{m,i-0.5}^R - (\alpha P)_{m,i-0.5}^L]}{(\rho\alpha)_{m,i-0.5} \overline{c}_{m,i-0.5}^2} \quad (3.67)$$

$$P_{m,u} = 2f_a K_u \overline{c}_{m,i-0.5} \overline{(\rho\alpha)_{m,i-0.5}} \frac{\mathcal{P}_{m,(5)}^+ \mathcal{P}_{m,(5)}^-}{(\alpha P)_{m,i-0.5}^L (\alpha P)_{m,i-0.5}^R} (u_{m,i-0.5}^R - u_{m,i-0.5}^L) \quad (3.68)$$

Avec les paramètres relatifs à la diffusion définis par $K_p = 0.25$, $K_u = 0.75$, $f_a = 1$, $\sigma = 1$ [144]. Les grandeurs moyennes sont obtenues à partir de :

$$\overline{(\rho\alpha)_{m,i-0.5}} = 0.5 \sum_{S=L,R} (\rho\alpha)_{m,i-0.5}^{(S)} \quad (3.69)$$

$$\overline{c}_{m,i-0.5} = 0.5 \sum_{S=L,R} c_{m,i-0.5}^{(S)} \quad (3.70)$$

$$\overline{M}_{m,i-0.5} = 0.5 \frac{\sum_{S=L,R} u_{m,i-0.5}^{(S)}}{\overline{c}_{m,i-0.5}} \quad (3.71)$$

Dans le cas de la phase solide $m = s$, la quantité de matière par unité de volume $(\rho\alpha)_{s,i-0.5}^{(L,R)}$ et la vitesse $u_{s,i-0.5}^{(L,R)}$ sont respectivement déterminés par :

$$(\rho\alpha)_{s,i-0.5}^{(L,R)} = \sum_{m=p,q} (\rho\alpha)_{m,i-0.5}^{(L,R)} \quad (3.72)$$

$$u_{s,i-0.5}^{(L,R)} = \frac{\sum_{m=p,q} (\rho\alpha u)_{m,i-0.5}^{(L,R)}}{(\rho\alpha)_{s,i-0.5}^{(L,R)}} \quad (3.73)$$

3.5. Schéma numérique

7. Détermination des valeurs aux facettes intégrées relatives à l'équation (3.54) à partir des équations suivantes :

$$M_{m,i-0.5} = \mathcal{M}_{m,(4)}^+ + \mathcal{M}_{m,(4)}^- - u_{m,p} \quad (3.74)$$

$$(\alpha_m P_\theta)_{i-0.5} = \mathcal{P}_{m,(5)}^+ + \mathcal{P}_{m,(5)}^- - K_m P_{m,u} \quad (3.75)$$

Dans le cas du gaz, $\theta = g$ et $K_m = 1$. Dans le cas des particules, $\theta = s$ et $K_m = 0.5 \sum_{S=L,R} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s}\right)_{i-0.5}^{(S)}$.

$$Q_{m,i-0.5} c_{m,i-0.5} = \begin{pmatrix} \rho \alpha c \\ \rho \alpha u c \\ \rho \alpha e c \\ \rho \alpha Y_i c \\ \rho \alpha \chi c \end{pmatrix}_{m,i-0.5} = \begin{cases} Q_{m,i-0.5}^{(L)} c_{m,i-0.5}^{(L)} & \text{si } M_{i-0.5} > 0 \\ Q_{m,i-0.5}^{(R)} c_{m,i-0.5}^{(R)} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.76)$$

3.5.1.2 Autres termes de transport en divergence ou gradient D_m

3.5.1.2.1 Les termes en dérivée seconde (type laplacien)

Les termes ayant une formulation laplacienne peuvent être écrits sous la forme générale $a \partial_x b \partial_x c y$. Ils comprennent les termes de diffusion et certains termes de correction numérique détaillés dans ce rapport. La grandeur a est évaluée au centre de la cellule i . b est évaluée aux facettes d'une cellule par une moyenne arithmétique ou harmonique. $c y$ est évaluée suivant la formule d'un laplacien sur trois points.

$$a \partial_x b \partial_x c y = a_i \frac{(c y)_{i+1} b_{i+0.5} + (c y)_{i-1} b_{i-0.5} - (c y)_i (b_{i-0.5} + b_{i+0.5})}{2 \Delta x} \quad (3.77)$$

L'expression numérique classique d'un laplacien $\partial_x^2 y$ est retrouvée pour $a = b = c = 1$:

$$\partial_x^2 y = \frac{y_{i+1} + y_{i-1} - 2y_i}{2 \Delta x} \quad (3.78)$$

Le terme $b_{i-0.5}$ est évalué aux facettes de manière usuelle par une moyenne arithmétique entre les cellules i et $i - 1$. Cependant, dans le cas de la diffusion thermique, $b = D'_m = \frac{\lambda_{m'|m=p,q}}{\rho_m c_m}$, la moyenne arithmétique peut poser des difficultés dans les régions du domaine avec un fort gradient de fraction volumique ($\partial_x \alpha_{m=p,q}$) pour les phases particulaires. En effet, la moyenne arithmétique donnera une valeur de diffusion thermique du même ordre de grandeur que la cellule avec le α_p le plus grand, modélisant alors un flux très important relativement à la cellule au faible α_p générant des difficultés numériques (températures anormales sur la cellule au faible α_p dans le cas de la diffusion thermique). Pour éviter cette difficulté, $b_{i-0.5} = D_{th,i-0.5}$ est évalué par une moyenne harmonique. La valeur de la diffusion devient alors du même ordre de grandeur que l'énergie de la cellule au α_p le plus faible.

Note : d’un point de vue physique, les deux cellules discrètes peuvent être considérées comme deux conductivités thermiques en série. La conductivité équivalente de deux conductivités en série est bien la moyenne harmonique des deux conductivités.

3.5.1.3 Termes sources S_m

Les termes sources modélisent principalement les interactions inter-phases, telles que les échanges de masse, d’énergie, d’espèce ou de quantité de mouvement. Outre les termes définis dans le chapitre 2, les termes de frottement ou la force d’Archimède en font également partie. Ces termes peuvent être divisés selon deux catégories :

- les termes sources strictement volumiques, qui ne sont pas fonction d’une divergence ou d’un gradient, comme par exemple le terme de frottements $\tau_p^{-1}(u_p - u_g)$. Ils sont évalués directement sur le volume.
- les termes croisés avec une divergence ou un gradient, comme c’est le cas du terme $P_g \partial_x \alpha_g$ dans l’équation (3.28). La dérivée spatiale est alors calculée de manière centrée par rapport à la cellule où est évaluée α_g en utilisant l’équation (3.77).

3.5.1.4 Intégration temporelle

A l’exception des termes calculés de manière implicite détaillés dans la section 3.5.2, les différentes grandeurs sont intégrées suivant un schéma explicite d’ordre 1 en temps. Ainsi, pour chaque grandeur q , l’intégration temporelle est définie par l’équation (3.79), où l’incrément explicite $\delta(\alpha_m \rho_m q_m)^{exp}$ est défini par l’équation (3.80).

$$(\alpha_m \rho_m q_m)^{n+1} = (\alpha_m \rho_m q_m)^n + \delta(\alpha_m \rho_m q_m)^{exp} + \delta(\alpha_m \rho_m q_m)^{imp} \quad (3.79)$$

$$\delta(\alpha_m \rho_m q_m)^{exp} = \partial_t(\alpha_m \rho_m q_m)^{exp} \Delta t \quad (3.80)$$

Le terme $\partial_t(\alpha_m \rho_m q_m)^{exp}$ représente la somme des contributions à droite des égalités des équations de conservation calculés de manière explicite.

3.5.1.5 Maillage

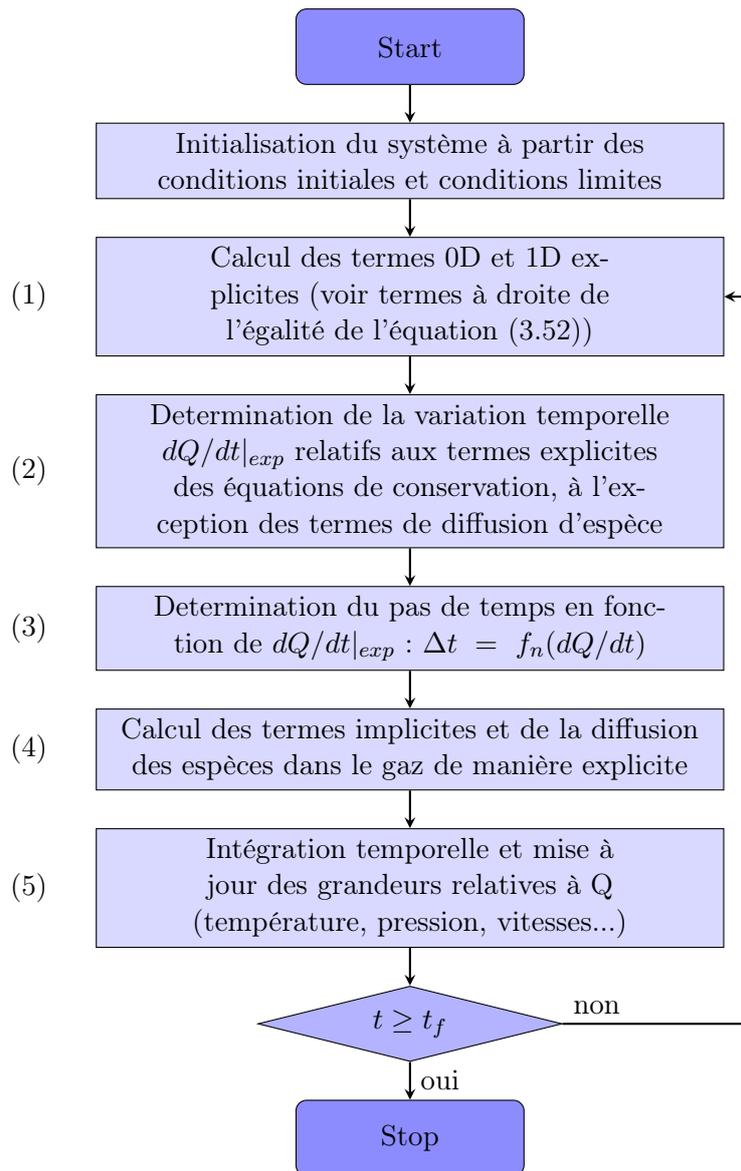
Le maillage utilisé est un maillage uniforme sur toute la longueur du domaine simulé Ω et dont la taille des cellules est définie par la grandeur Δx .

3.5.1.6 Résolution

3.5.1.6.1 Algorithme global

L’algorithme principal est illustré par le logigramme de la figure 3.7. A la suite de l’initialisation du système à partir des données d’entrée, l’algorithme discrétise le temps total simulé et boucle sur des pas de temps. La première étape de chaque pas de temps t ou itération n consiste à évaluer chacun des termes calculé de manière explicite à droite des équations de conservation des différentes grandeurs et de chaque phase. La somme de ces termes notée dQ/dt_{exp} , réalisée à l’étape (2) de la figure 3.7 permet alors d’évaluer le

FIGURE 3.7 – Logigramme principal du solveur



pas de temps en utilisant la méthode décrite par la section 3.5.4, obtenu à l'étape (3) de la figure 3.7. L'étape (4), explicitée dans le paragraphe suivant et par le logigramme 3.8 calcule les différentes grandeurs au temps $t + \Delta t$ en intégrant les termes implicites. Enfin l'étape (5) met à jours les grandeurs relatives à Q suite à l'intégration temporelle réalisée sur Δt .

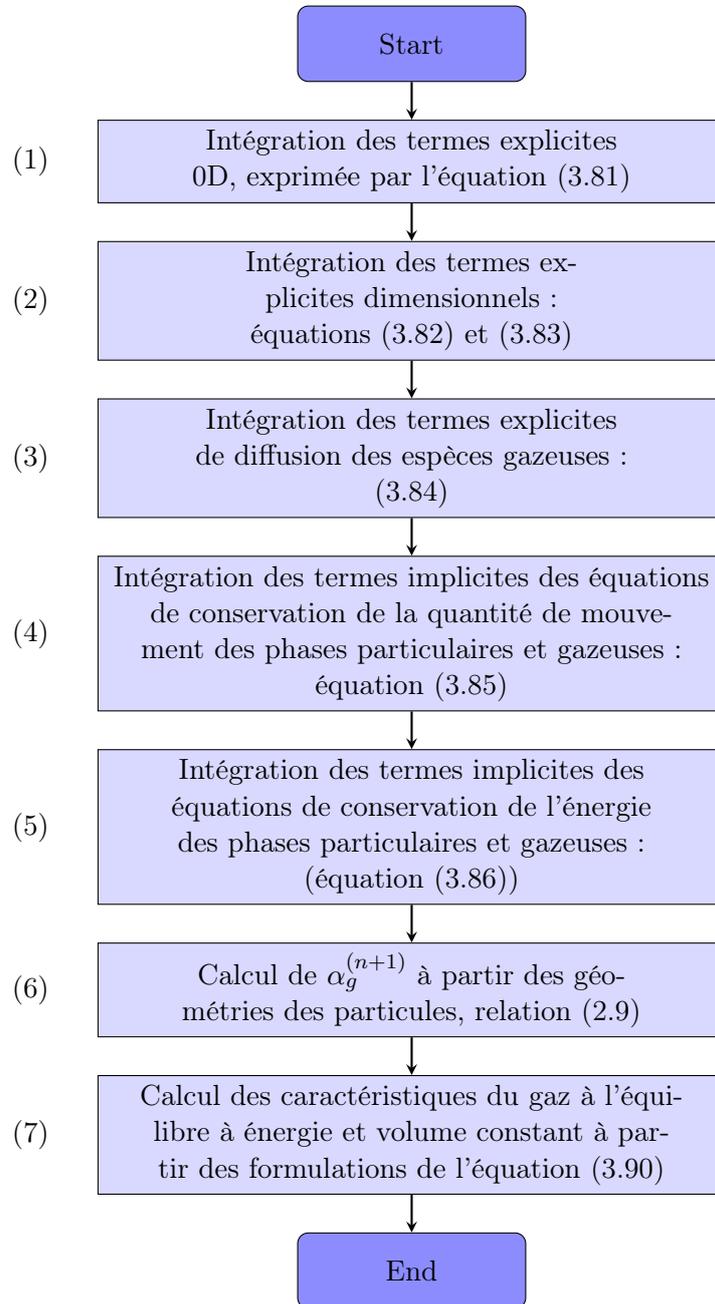
3.5.1.6.2 Méthode d'intégration temporelle

L'intégration temporelle est basée sur une méthode splitée en quatre parties. Une première grandeur \tilde{Q} est obtenue après intégration temporelle des termes explicites provenant du modèle "0D". Les termes de transport dimensionnel explicites et implicites sont intégrés en suivant à partir des quantités \tilde{Q} ⁴. Les termes sources calculés de façon implicite ainsi que le terme de diffusion des espèces du gaz obtenu de manière explicite sont ensuite

4. Le motif de la différenciation de l'intégration des termes "0D" et des termes de transport est détaillé dans la section 3.5.3.1

intégrés. Enfin, les réactions homogènes de la phase gazeuse sont traitées par une considération thermodynamique à l'équilibre du gaz. Ces quatre parties sont détaillées sous la forme de 7 étapes :

FIGURE 3.8 – Logigramme détaillé de l'intégration des différents termes



3.5. Schéma numérique

Dans l'ensemble du schéma numérique présenté dans cette section, les notations $(\tilde{\cdot})$, $(\tilde{\tilde{\cdot}})$, $(\cdot)^{(n)}$ et $(\cdot)^{(n+1)}$ sont commutatives et vérifient $\tilde{a}\tilde{b} = \tilde{\tilde{a}}\tilde{\tilde{b}}$, $\tilde{\tilde{a}}\tilde{\tilde{b}} = \tilde{\tilde{\tilde{a}}}\tilde{\tilde{\tilde{b}}}$, $ab^{(n)} = a^{(n)}b^{(n)}$, $ab^{(n+1)} = a^{(n+1)}b^{(n+1)}$. Sauf spécification contraire, pour les phases particulières, seule la résolution de la phase particulière p est présentée, la résolution de la phase particulière q étant identique.

1. La première étape intègre les différents termes non dimensionnels, dits "0D", évalués du manière explicite pour les phases particulières et la phase gazeuse, en prenant en compte les termes correctifs de la cinétique instantanée $\partial_t(\alpha\rho q)_m^{IK}$ pour chacune des phases⁵. Dans le cas d'une intégration Eulerienne du premier ordre, le détail de cette intégration est exprimée par l'équation (3.81), où les grandeurs $\widehat{\alpha\rho q}$ sont les valeurs obtenues à la suite de cette dernière. Les relations de fermeture des différents termes sont rappelés⁶.

5. Voir la sous-section (3.5.3.3) pour la définition des termes $\partial_t(\alpha\rho q)_m^{IK}$.

6.

— le transfert $0.5\Gamma_{g\rightarrow p}^{(n)}u_{\sigma_{pg}}^2$ est négligé, seul $0.5\Gamma_{p\rightarrow g}^{(n)}u_{\sigma_{pg}}^2$ est considéré, l'énergie cinétique n'étant pas considérée dans l'équation de l'énergie des phases particulières.

— $\Gamma_{g\rightarrow p}^{(n)} = -\sum_r \sum_i \dot{\omega}_{i,g,(p)}^{r,(n)}$

— $\sum_{m\neq g} \Gamma_{m\rightarrow g}^{(n)} = \sum_r \sum_i \dot{\omega}_{i,g}^{r,(n)} = \sum_r \sum_i \sum_{m\neq g} \dot{\omega}_{i,g(m)}^{r,(n)}$

— $\dot{\omega}_{i,g(m)}^{r,(n)} = \frac{W_i}{W_j} \frac{\nu_i^r}{\nu_j^r} \dot{\omega}_{j,m}^{r,(n)}$, avec n'importe quelle espèce j telle que $\dot{\omega}_{j,m}^{r,(n)} \neq 0$

— $u_{\sigma_{pg}} = u_g \mathcal{H}(\Gamma_{g\rightarrow p}) + u_p \mathcal{H}(-\Gamma_{g\rightarrow p})$, où \mathcal{H} est la fonction heaviside

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\widetilde{(\alpha_g \rho_g)} - (\alpha_g \rho_g)^{(n)}}{\Delta t} = \sum_{m \neq g} \Gamma_{m \rightarrow g}^{(n)} + \partial_t (\alpha_g \rho_g)^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_g \rho_g u_g)} - (\alpha_g \rho_g u_g)^{(n)}}{\Delta t} = \sum_{m \neq g} \Gamma_{m \rightarrow g}^{(n)} u_{\sigma_{mg}}^{(n)} + \partial_t (\alpha_g \rho_g u_g)^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_g \rho_g Y_{i,g})} - (\alpha_g \rho_g Y_{i,g})^{(n)}}{\Delta t} = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,g}^{r,(n)} + \partial_t (\alpha_g \rho_g Y_{i,g})^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_g \rho_g e_g)} - (\alpha_g \rho_g e_g)^{(n)}}{\Delta t} = \sum_{m \neq g} (q_{m \rightarrow g}^{0D,(n)} - q_{m \rightarrow g}^{cond,0D,(n)}) + 0.5 \Gamma_{n \rightarrow g}^{(n)} u_{\sigma_{ng}}^2{}^{(n)} + \partial_t (\alpha_g \rho_g e_g)^{IK} \\
 \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_p \rho_p)} - (\alpha_p \rho_p)^{(n)}}{\Delta t} = \Gamma_{g \rightarrow p}^{(n)} + \partial_t (\alpha_p \rho_p)^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_p \rho_p u_p)} - (\alpha_p \rho_p u_p)^{(n)}}{\Delta t} = \Gamma_{g \rightarrow p}^{(n)} u_{\sigma_{pg}}^{(n)} + \partial_t (\alpha_p \rho_p u_p)^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})} - (\alpha_p \rho_p Y_{i,p})^{(n)}}{\Delta t} = \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^{r,(n)} + \partial_t (\alpha_p \rho_p Y_{i,p})^{IK} \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_p \rho_p e_p)} - (\alpha_p \rho_p e_p)^{(n)}}{\Delta t} = q_{g \rightarrow p}^{0D,(n)} - \sum_{m \neq p} q_{m \rightarrow p}^{cond,0D,(n)} + \partial_t (\alpha_p \rho_p e_p)^{IK} \\
 \\
 \frac{\widetilde{(\alpha_p \rho_p \chi_p)} - (\alpha_p \rho_p \chi_p)^{(n)}}{\Delta t} = 0
 \end{array} \right. \tag{3.81}$$

2. Les différents termes dimensionnels évalués de manière explicite des équations de conservation des phases particulières et de la phase gazeuse, à l'exception de la diffusion des espèces gazeuses, sont intégrés suivant les équations (3.82) et (3.83).

alors être calculé de manière implicite par l'équation (3.85) en utilisant la méthode détaillée dans la section 3.5.2.1.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(\alpha_m \rho_m u_m)^{(n+1)} - \overline{(\alpha_m \rho_m u_m)}}{\Delta t} = (\rho_m \alpha_m)^{(n+1)} \tau_p^{-1, (n)} (u_g^{(n+1)} - u_m^{(n+1)}) \\ \quad + A_{I_m n} (u_n^{(n+1)} - u_m^{(n+1)}) \\ \frac{(\alpha_g \rho_g u_g)^{(n+1)} - \overline{(\alpha_g \rho_g u_g)}}{\Delta t} = \sum_{m=p, q} \left[-(\rho_p \alpha_p)^{(n+1)} \tau_p^{-1, (n)} (u_g^{(n+1)} - u_m^{(n+1)}) \right] \end{array} \right. ; \begin{cases} m = (p, q) \\ n = (q, p) \end{cases} \quad (3.85)$$

5. A partir de la résolution implicite des termes de frottement gaz/particules, les vitesses $u_m^{(n+1)}$ des différentes phases $m = g, p, q$ sont donc connues au temps $(n+1)$. L'intégration implicite du transfert thermique par conduction entre les phases aux équations d'énergies de chacune des phases décrite à la section 3.5.2.2 est alors possible.

$$\frac{(\alpha_m \rho_m e_m)^{(n+1)} - \overline{(\alpha_m \rho_m e_m)}}{\Delta t} = \sum_{n \neq m} q_{n \rightarrow m}^{cond, 0D, (n+1)} \quad m = (g, p, q) \quad (3.86)$$

6. A l'exception de $(\alpha_g \rho_g Y_{i, g})^{(n+1)}$, l'ensemble des quantités $(\alpha_m \rho_m q_m)^{(n+1)}$ sont connues pour les trois phases m considérées. Les grandeurs caractéristiques sont calculées à partir des équations (3.88) et (3.89) pour les particules et le gaz respectivement. Les fractions volumiques des phases particulières sont obtenues par l'équation (3.87), obtenue en combinant les relations (2.1) et (2.2).

$$\alpha_p^{(n+1)} = \frac{(\rho \alpha)_p^{(n+1)}}{\left(\sum_i \frac{Y_{i, p}^{(n+1)}}{\rho_{i, p}} \right)^{0.5}} \quad (3.87)$$

La fraction volumique et la densité du gaz sont alors simplement obtenues par les relations $(\alpha_g)^{(n+1)} = 1 - \sum_{m \neq g} \alpha_m^{(n+1)}$ et $(\rho_g)^{(n+1)} = (\alpha_g \rho_g)^{(n+1)} / (\alpha_g)^{(n+1)}$. Le diamètre $d_p^{(n+1)}$ et la température et $(T_p^{(n+1)})$ des particules au temps $(n+1)$ sont obtenues respectivement par les relations des équations (2.4) et (2.6).

$$(q_p)^{(n+1)} = \frac{(\alpha_p \rho_p q_p)^{(n+1)}}{(\alpha_p \rho_p)^{(n+1)}} \quad (3.88)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (u_g)^{(n+1)} = \frac{(\alpha_g \rho_g u_g)^{(n+1)}}{(\alpha_g \rho_g)^{(n+1)}} \\ \widetilde{\widetilde{Y_{i,g}}} = \frac{(\alpha_g \rho_g Y_{i,g})}{(\alpha_g \rho_g)^{(n+1)}} \\ (e_g)^{(n+1)} = \frac{(\alpha_g \rho_g e_g)^{(n+1)}}{(\alpha_g \rho_g)^{(n+1)}} \end{array} \right. \quad (3.89)$$

7. Pour finir, les fractions massiques des espèces, la température, la pression et toutes les caractéristiques de transport du gaz sont calculées en considérant le gaz à l'équilibre thermodynamique à volume et énergie constante à l'aide de cantera [114], dont la relation est exprimée par l'équation (3.90).

$$\left\{ \begin{array}{l} P_g^{(n+1)}, T_g^{(n+1)}, Y_{i,g}^{(n+1)} = ct_{eq}^{\rho, e=cste} \left(\widetilde{\widetilde{Y_{i,g}}}, (\rho_g)^{(n+1)}, (e_g)^{(n+1)} \right) \\ (\alpha_g \rho_g Y_{i,g})^{(n+1)} = (\alpha_g \rho_g)^{(n+1)} Y_{i,g}^{(n+1)} \end{array} \right. \quad (3.90)$$

3.5.2 Calcul des termes implicites

L'implicitation de certains termes non linéaires ou dont le temps caractéristique est petit par rapport aux temps caractéristiques des autres mécanismes implémentés permet de réduire le temps de calcul des simulations. Le diamètre des particules pouvant atteindre des dimensions micrométriques, le temps de relaxation des vitesses et des températures gaz/particules peut devenir très petit, limitant ainsi fortement le pas de temps (voir la sous-section 3.5.4). Cette sous-section présente par conséquent la méthodologie adoptée pour l'implicitation des transferts de quantité de mouvement relatifs aux frottements et d'énergie relatifs à la conduction thermique.

3.5.2.1 Implicitation du transfert de quantité de mouvement gaz - particules

L'équation (3.85) est résolue en isolant le vecteur $(u_p^{(n+1)}, u_g^{(n+1)}, u_q^{(n+1)})$ et en considérant que pour toute phase m , $u_m^{n+1} = (\rho \alpha u)_m^{n+1} / (\rho \alpha)_m^{(n+1)}$.

3.5.2.2 Conduction thermique implicite

Le transfert d'énergie par conduction thermique est calculé en implicitant la différence de température entre les trois phases dans les termes de conduction thermique particule/particule et gaz/particule. Il est nécessaire pour cela d'exprimer l'incrément de température δT_m pour les trois phases $m = g, p, q$ en fonction des expressions différentielles des énergies de chacune des phases. A partir de l'équation (3.91), qui généralise

l'écriture de l'énergie des trois phases, l'incrément de l'énergie totale $\delta(\rho\alpha e)_m$ est exprimé à l'équation (3.92) à partir des considérations suivantes :

- La capacité spécifique massique $c_{v,i} = (d_T e_i)|_{u=cste}$ de l'espèce i est constante pour l'incrément δT donné.
- Par définition, l'équation de l'énergie des phases particulières ne tient pas compte de l'énergie cinétique. Par conséquent, pour l'ensemble des expressions qui suivent relatives à l'énergie des particules, $u_m = 0$ pour $m = p, q$.

$$(\rho\alpha e)_m = (\rho\alpha)_m(0.5u_m^2 + \sum Y_{i,m}e_{i,m}(T_m)) \quad (3.91)$$

$$\delta(\rho\alpha e)_m = e_m\delta(\rho\alpha)_m + (\rho\alpha)_m \left[u_m\delta u_m + \sum Y_{i,m}c_{v,i}\delta T_m + \sum e_{i,m}\delta Y_{i,m} \right] \quad (3.92)$$

L'incrément δT_m est alors exprimé à partir de l'équation précédente :

$$\delta T_m = \frac{\delta(\rho\alpha e)_m - e_m\delta(\rho\alpha)_m - (\rho\alpha)_m [u_m\delta u_m + \sum e_{i,m}\delta Y_{i,m}]}{(\rho\alpha)_m \sum c_{v,i}Y_{i,m}} \quad (3.93)$$

D'autre part, l'équation bilan d'énergie pour les phases $m = g, p, q$ est réécrite sous sa forme incrémentale simplifiée (3.94), où $V_{als,m}^e$ représente l'ensemble des termes de l'équation de l'énergie de la phase m non relatifs à la conduction.

$$\delta(\rho\alpha e)_m = V_{als,m}^e \Delta t + \sum_{n \neq m} H_{mn}^{cond} (T_n^{(n+1)} - T_m^{(n+1)}) \Delta t \quad (3.94)$$

Considérant $T_m^{(n+1)} = T_m^{(n)} + \delta T$, l'équation (3.94) est réécrite.

$$\begin{aligned} \delta(\rho\alpha e)_m &= V_{als,m}^e \Delta t + \sum_n H_{mn}^{cond} (T_n^{(n)} + \delta T_n - T_m^{(n)} - \delta T_m) \Delta t \\ &= V_{als,m}^e \Delta t + \sum_n H_{mn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_m^{(n)}) \Delta t + \sum_n H_{mn}^{cond} (\delta T_n - \delta T_m) \Delta t \end{aligned} \quad (3.95)$$

L'incrément δT_m est remplacé par sa définition différentielle (3.93) et les termes $\delta(\rho\alpha e)_m$, $\delta(\rho\alpha e)_n$ sont isolés à gauche de l'égalité.

$$\begin{aligned} \delta(\rho\alpha e)_m \left[1 + \frac{\sum H_{mn}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_m} \right] - \sum \delta(\rho\alpha e)_n \left[\frac{H_{mn}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_n} \right] = \\ V_{als,m}^e \Delta t + \sum H_{mn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_m^{(n)}) \Delta t \\ + \sum H_{mn}^{cond} \Delta t \left[\frac{-e_m\delta(\rho\alpha)_m - (\rho\alpha)_m [u_m\delta u_m + \sum e_i\delta Y_{i,m}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_m} \right. \\ \left. + \frac{e_n\delta(\rho\alpha)_n + (\rho\alpha)_n [u_n\delta u_n + \sum e_i\delta Y_{i,n}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_n} \right] \end{aligned} \quad (3.96)$$

3.5. Schéma numérique

Les grandeurs $\delta(\rho\alpha e)_m^{(n+1)}$ sont alors obtenues par résolution implicite. L'évaluation des différentes grandeurs de l'équation (3.96) est détaillée dans la table 3.1. L'annexe E présente le détail de la résolution implicite de l'équation (3.96).

L'énergie au temps $(n + 1)$ des différentes phases est alors obtenue par $(\alpha\rho e)_m^{(n+1)} = (\alpha\rho e)_m^{(n)} + \delta(\alpha\rho e)_m^{(n+1)}$.

TABLE 3.1 – Evaluation des grandeurs pour la conduction thermique implicite

Grandeur	Evaluation
$(\rho\alpha Y_i)_m$	$(\rho\alpha Y_i)_m^{(n+1)}$
$c_{v,i}$	$c_{v,i}^{(n)}$
$(\rho\alpha)_m$	$(\rho\alpha)_m^{(n+1)}$
$\delta(u_g)$	$(\rho\alpha u)_g^{n+1}/(\rho\alpha)_g^{n+1} - (\rho\alpha u)_g^n/(\rho\alpha)_g^n$
$\delta(u_m)$ $m = p, q$	0
u_g	$\rho\alpha u_g^{n+1}/(\rho\alpha)_g^{n+1}$
	
$\delta Y_{i,g}$	$(\rho\alpha Y_i)_g/(\rho\alpha)_g^{n+1} - (\rho\alpha Y_i)_g^n/(\rho\alpha)_g^n$
$\delta Y_{i,m}$ $m = p, q$	$(\rho\alpha Y_i)_m^{n+1}/(\rho\alpha)_g^{n+1} - (\rho\alpha Y_i)_m^n/(\rho\alpha)_m^n$

3.5.3 Termes correctifs et ajustements

Afin de s'assurer de la consistance entre les termes sources et les termes advectifs, certaines corrections sont appliquées.

3.5.3.1 Terme correction 0D

L'intégration directe Eulerienne explicite non splittée des termes advectifs et des termes sources engendre une inconsistance entre ces deux contributions. L'impact de ce phénomène sur l'évolution temporelle des grandeurs est intensifié dans les cas où la grandeur massique $\alpha\rho$ tend vers 0 et que de grands écarts apparaissent entre les termes sources et les termes advectifs. Dans le cas d'une approche Eulerienne classique avec une seule phase gazeuse, la grandeur relative à la masse ρ n'est jamais nulle, et l'inconsistance entre les termes sources et advectifs peut être négligée. Dans le cadre des travaux présentés, la fraction volumique des phases particulières peut tendre vers 0 ($\alpha_p \rightarrow 0$) rendant donc nécessaire la correction de cette inconsistance. La résolution de ces deux contributions est splittée dans ce but. Pour l'ensemble des phases $m = g, p, q$, les flux 0D sont intégrés dans un premier temps, puis advectés⁸. Les grandeurs notées $d_t(\alpha_m\rho_m q_m)^{0D}$ correspondant aux termes définis à droite de l'équation (3.81) sont intégrées temporellement dans les termes advectifs. Les termes advectifs $\partial_x(\alpha_m\rho_m q_m u_m)$ pour toute grandeur q et d'une phase m sont évalués numériquement suivant :

8. Bien que le cas où $\alpha_p \rightarrow 0$ ne concerne que les particules, le même schéma numérique est appliqué pour la phase gazeuse afin d'assurer la cohérence du traitement des termes d'échange entre les phases particulières et la phase gazeuse.

$$\begin{aligned} \partial_x(\overline{\alpha_m \rho_m q_m} u_m^{(n)}) &= \partial_x \left[((\alpha_m \rho_m q_m)^{(n)} + \int_0^{\Delta t} d_t(\alpha_m \rho_m q_m)^{0D} dt) u_m^{(n)} \right] \\ &= \partial_x ((\alpha_m \rho_m q_m)^{(n)} u_m^{(n)}) + \partial_x \left(\left(\int_0^{\Delta t} d_t(\alpha_m \rho_m q_m)^{0D} dt \right) u_m^{(n)} \right) \end{aligned} \quad (3.97)$$

Le terme advecté $\partial_x \left(\left(\int_0^{\Delta t} d_t(\alpha_m \rho_m q_m)^{0D} dt \right) u_m^{(n)} \right)$ est évalué avec le même schéma numérique que le terme d'advection explicite (même ordre, même évaluation de $\alpha_g P_g$ pour l'énergie du gaz, etc.) pour assurer la consistance du schéma.

3.5.3.2 Modifications du 0D

3.5.3.2.1 Ebullition

Le régime d'ébullition est traité de manière similaire à la méthode décrite dans la sous-section (2.4.4). Seuls les termes 0D de transfert thermique sont considérés pour l'ébullition dans le terme $\sum q^{th}$ de l'équation (2.82) : les termes de conduction thermique dimensionnels $q_{bed,p}^{cond}$ et $q_{bed,p}^{rad}$ et d'advection sont négligés.

3.5.3.2.2 Nombre de coordination pour modèle de transfert thermique particule - particule

Le modèle de conduction particule - particule, développé dans le paragraphe 2.3.3.1.1 pour le terme $q_{p \rightarrow q}^{cond}$, considère un nombre de coordination moyen dans un lit monodisperse égal à 6. Le nombre de coordination entre deux phases particulières dans un milieu bi-disperse est alors estimé à $N_{p-q}^{k,coord} = 3$ (voir équation (2.40)). Dans le modèle "0D", le nombre de particules reste constant dans le volume d'intérêt, et la fraction volumique du solide varie peu. Le nombre de contacts d'une phase à l'autre est donc supposé constant au cours du temps. Dans le cadre du modèle 1D, deux phénomènes ne peuvent plus être négligés :

- Le rapport du nombre de particules entre les deux phases particulières par unité de volume varie.
- Lorsque le milieu est dilué, le nombre de contacts entre particules tend vers 0.

Une loi basée sur l'étude asymptotique du nombre de contacts entre deux particules de phase différente à été ajoutée pour modéliser l'évolution du coefficient de transfert thermique H_{pq}^{cond} en fonction du nombre de particules n_p et n_q , et qui décroît en fonction de la pression particulaire :

$$H_{pq}^{cond} = \frac{n_p n_q}{n_p + n_q} \frac{P_s}{1 + P_s} N_{p-q}^{ovp,coord} C_{pq}^{ovp} \quad (3.98)$$

Une autre loi basée sur le modèle de Zenher *et al.* a été envisagée à partir de la grandeur k'_c définie dans l'équation (3.35). Une étude approfondie sur les échanges thermiques entre deux phases particulières en fonction du nombre de particules et des fractions volumiques reste nécessaire pour mieux caractériser ces échanges.

$$H_{pq}^{cond} = \frac{n_p n_q}{n_p + n_q} \frac{k'_c}{k'_c|_{\alpha_s = \alpha_s^{max}}} N_{p-q}^{k,ovp} C_{pq}^{ovp} \quad (3.99)$$

3.5.3.3 Cinétique condensée instantanée

Dans le cas où la cinétique des mécanismes réactionnels hétérogènes est beaucoup plus rapide que l'advection ($\tau_{cin,i,m}^{0D} \gg \tau_{adv,m}^{1D}$), le pas de temps peut s'effondrer (voir la sous-section 3.5.4). L'exemple suivant est donné à titre illustratif.

Soit une faible quantité d'aluminium advectée vers une cellule dont la température est plus élevée. La cinétique relative à la vaporisation de l'aluminium est alors très rapide. Compte tenu des faibles quantités de matière qui entrent dans la cellule, $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ est très petit. Les conditions sur le pas de temps définies par l'équation (2.53) imposent une dégradation importante de ce dernier, ralentissant fortement l'avancement de l'ensemble du système. Dans les cas limites où, soit la quantité de particules dans la cellule, soit la fraction massique de l'espèce en question (exemple de l'aluminium), est très faible, cela dégrade l'avancement du système inutilement.

Pour éviter ce phénomène et la réduction drastique du pas de temps Δt , l'hypothèse d'une cinétique instantanée est utilisée dans les cas où :

- $Y_{i,p} < 10^{-5}$: la fraction massique de l'espèce i en question est faible
- ou $\alpha_p < 10^{-5}$: la fraction volumique de la phase particulaire dans la maille considérée est en dessous d'un certain seuil.

Ces deux conditions sont établies arbitrairement en supposant que l'impact de la prise en compte de la cinétique instantanée sur de très faibles quantités de matière n'aura pas d'impact sur la solution finale du système⁹. Si l'une de ces conditions est rencontrée, alors le pas de temps n'est pas contraint par $\tau_{cin,i,m}^{0D}$ (voir définition en section 3.5.4). Il n'y a alors plus de conditions garantissant que la quantité de l'espèce i reste positive à l'itération suivante. Dans le cas où $\Delta t > \tau_{cin,i,m}^{0D}$ et la variation temporelle $\partial_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})$ est négative, une grandeur intermédiaire $\alpha_p \rho_p \tilde{Y}_{i,p}^{n+1}$ intégrée de manière Eulerienne est définie :

$$\alpha_p \rho_p \tilde{Y}_{i,p}^{n+1,0D} = \alpha_p \rho_p Y_{i,p}^n + \sum_{r \in \mathcal{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r \Delta t \quad (3.100)$$

La valeur de cette grandeur est par définition négative, et donc non physique. La méthode utilisée consiste à annuler une partie des termes des différents mécanismes réactionnels ayant contribué au terme source négatif. Pour cela, un terme de correction $\partial_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})^{IK}$ est défini dans l'équation (3.101). Une fois intégré, ce terme correctif permet de revenir sur une quantité positive et réalisable de l'espèce i . Ce terme de correction est alors intégré avec les termes sources 0D explicites.

$$\partial_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})^{IK} = -\frac{\alpha_p \rho_p \tilde{Y}_{i,p}^{n+1,0D}}{\Delta t} \quad (3.101)$$

Les différentes espèces $j \neq i$ dans la phase p et toutes les espèces j présentes dans la phase gaz, relatives aux réactions r de l'équation (3.100) ayant contribué à la variation négative totale $\partial_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})$ de l'espèce i sont alors ajustées au prorata de leur contribution négative suivant :

9. Cette approximation est fonction du pas de temps. Par conséquent, si la cinétique a un impact sur la solution finale du système, la solution finale ne convergera pas en temps. Cette hypothèse sera donc vérifiée lors de l'étude de la convergence en temps de la solution en sous-section 4.3.2.

$$\partial_t(\alpha_m \rho_m Y_{j,m})^{IK} = - \sum_{r \in \mathcal{R}} \frac{\nu_j^r}{\nu_i^r} C^r \partial_t(\alpha_p \rho_p Y_{i,p})^{IK} \frac{W_j}{W_i} \quad (3.102)$$

avec C^r , la proportion de la contribution du mécanisme r relatif à la disparition de l'espèce i , défini par :

$$C^r = \frac{\dot{\omega}_{i,p}^r}{\sum_{r \in \tilde{R}} \dot{\omega}_{i,p}^r} \quad \tilde{R} = \{r | \dot{\omega}_{i,p}^r < 0\} \quad (3.103)$$

Les termes sources de transfert relatifs aux déplacements d'espèces sont recalculés (masse $\partial_t(\alpha_p \rho_p)^{IK}$, quantité de mouvement $\partial_t(\alpha_p \rho_p u_p)^{IK}$, énergie sensible, de formation, cinétique $\partial_t(\alpha_p \rho_p e_p)^{IK}$). L'intégration numérique temporelle des termes correctifs s'effectue de manière identique à celle des termes sources 0D (voir l'équation (3.81)).

3.5.4 Temps caractéristiques et pas de temps

Le pas de temps Δt doit répondre à trois conditions numériques de convergence et de stabilité, à savoir :

- La réduction du pas de temps ne modifie pas la solution obtenue.
- La solution numérique ne diverge pas.
- La solution est physique (exemple : les différentes fractions massiques et volumiques ne peuvent être supérieures à 1 ou inférieures à 0).

De manière similaire à la détermination du pas de temps du modèle de combustion “0D”, un temps caractéristique est défini pour chaque terme des équations de conservation. Le pas de temps Δt doit être strictement inférieur à l'ensemble des temps caractéristiques des termes évalués de manière explicite. Les termes évalués de manière implicite (frottements, conduction thermique “0D”) n'ont pas de critère de stabilité numérique.

3.5.4.1 Temps d'advection

Pour l'advection, le temps caractéristique $\tau_{adv,m}^{1D}$ est fonction de la discrétisation du domaine simulé, caractérisé par la taille d'une cellule Δx . Il est déterminé par le nombre de courant pour chaque phase m , exprimé par l'équation (3.104), où c_m est la vitesse de propagation des ondes de pression (autrement appelée vitesse du son pour le gaz ou célérité). CFL_m est le nombre de courant de la phase m compris entre 10^{-2} et 0.5.

$$\tau_{adv,m}^{1D} \approx \tau_{CFL,m}^{1D} = CFL_m \frac{\Delta x}{u_m + c_m} \quad (3.104)$$

3.5.4.2 Temps de diffusion

Pour les termes de diffusion thermique dimensionnelle, le critère de Fourier est utilisé en considérant le temps caractéristique $\tau_{th,m}^{1D}$, où D'_m est le coefficient de diffusion thermique de la phase m défini par l'équation (3.45).

3.5. Schéma numérique

$$\tau_{th,m}^{1D} = \frac{\Delta x^2}{D'_m} \quad (3.105)$$

Le temps de diffusion des espèces dans le gaz est estimé très grand par rapport aux autres temps caractéristiques et n'est donc pas calculé. Dans le cas où ce temps serait petit, les conditions de réalisabilité ne seraient pas remplies ; il faudrait alors tenir compte de ce mécanisme dans l'estimation du pas de temps.

3.5.4.3 Cinétique 0D

Le temps caractéristique cinétique des mécanismes réactionnels "0D" de la phase $m = g, p, q$ peut être estimé au premier ordre par l'équation (2.53). Cependant, considérant l'intégration splittée des termes sources "0D" et des termes advectifs tel que décrit par l'équation (3.97), rappelée ci-dessous, où $\delta(\alpha\rho q)_m^{0D} = \int_0^{\Delta t} d_t(\alpha\rho q)_m^{0D} dt$, une approche du second ordre est nécessaire pour une estimation du temps caractéristique plus précise.

$$\partial_t(\rho\alpha q)_m = \partial_x(\alpha\rho q u)_m^{(n)} + \partial_x(\delta(\alpha\rho q)_m^{0D} u_m^{(n)}) + \partial_t(\alpha\rho q)_m^{0D} \quad (3.106)$$

Le terme $(\alpha\rho q u)_m^{(n)}$ est le terme advectif explicite, dont le pas de temps est caractérisé par $\tau_{adv,m}^{1D}$ déjà exprimé. L'intégration du terme source "0D" et de sa correction advectée s'écrit sous la forme discrète Eulerienne avec $\delta(\alpha\rho q)_m^{0D} = \partial_t(\alpha\rho q)_m^{0D} \Delta t$:

$$(\rho\alpha q)_m^{(0D)} - (\rho\alpha q)_m^{(n)} = \partial_t(\alpha\rho q)_m^{0D} \Delta t + \partial_x(\partial_t(\alpha\rho q)_m^{0D} u_m^{(n)}) \Delta t^2 \quad (3.107)$$

Le temps caractéristique "0D" des cinétiques interphases $\tau_{cin,i,m}^{1D}$ est basé sur la réalisabilité de l'intégration des équations d'espèce, de manière à ce que les quantités d'espèces soient toutes positives en s'assurant que :

$$(\rho\alpha Y_i)_m^{(n)} + \partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D} \tau_{cin,i,m}^{1D} + \partial_x(\partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D} u_m^{(n)}) (\tau_{cin,i,m}^{1D})^2 \geq 0 \quad (3.108)$$

$\tau_{cin,i,m}^{1D}$ est calculé en calculant la racine du polynôme $P(x) = ax^2 + bx + c$ avec comme coefficients $a = \partial_x(\partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D} u_m^{(n)})$, $b = \partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D}$ et $c = (\rho\alpha Y_i)_m^{(n)}$. Une étude des différentes racines et configurations du polynôme permet alors de déterminer le temps caractéristique de ce système.

De manière analogue, un temps caractéristique sur la variation de la densité $\tau_{cin,m}^{1D}$ est obtenu par la résolution du polynôme :

$$(\rho\alpha)_m^{(n)} + \sum_i [\partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D} \tau_{cin,i,m}^{1D} + \partial_x(\partial_t(\alpha\rho Y_i)_m^{0D} u_m^{(n)}) (\tau_{cin,i,m}^{1D})^2] = 0 \quad (3.109)$$

3.5.4.4 Autres termes

Certains termes des équations bilan sont fonction d'autres termes dont les temps caractéristiques ont été définis (transfert de masse Γ fonction du transfert d'espèce ω , transfert

d'énergie par transfert de masse, transfert de quantité de mouvement par transfert de masse, transfert d'énergie cinétique par transfert de quantité de mouvement par transfert de masse...).

La conduction thermique et le transfert de quantité de mouvement par frottement sont évalués de manière implicite et ne requièrent donc pas de critère de pas de temps. Le transfert par rayonnement entre les particules n'est pas considérée comme limitant pour l'estimation du pas de temps et son temps caractéristique n'est pas calculé.

3.5.4.5 Pas de temps Δt

Considérant les trois phases, un minimum de 9 temps caractéristiques doit être défini. De manière analogue au modèle “0D”, un pas de temps relatif à chaque temps caractéristique est défini en pondérant ce dernier par un coefficient K_τ . Par exemple, dans le cas de la conduction 1D, $\Delta t_{th,m}^{1D} = K_\tau \tau_{th,m}^{1D}$ avec comme condition de stabilité bien connue $K_\tau < 0.5$ pour un schéma explicite du premier ordre. Le pas de temps final de l'itération Δt est alors pris comme étant le minimum des pas de temps relatifs aux différents temps caractéristiques : $\Delta t = \min(K_\tau \tau)$. La table 3.2 présente les coefficients K_τ utilisés pour les trois critères principaux. L'étude de convergence temporelle présentée en sous-section 4.3.2 permettra *in fine* la validation ou non de la convergence de la solution dans le temps.

TABLE 3.2 – Coefficients des temps caractéristiques

$K(\tau)$	Valeur
$\tau_{th,m}^{1D}$	0.48
$\tau_{cin,i,m}^{1D}$	0.92
$\tau_{cin,m}^{1D}$	0.9
CFL	$3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$

La célérité des phases particulières c_m pouvant varier très fortement d'un pas de temps à l'autre, le pas de temps relatif au temps caractéristique de l'advection des particules $\tau_{adv,m}^{1D}$ est calculé en estimant la célérité c_m au temps $(n + 1)$ pour $m = p, q$. La célérité du solide est définie en négligeant la variation de la densité des phases particulières par (3.110). La variation de la célérité des particules est alors exprimée par la formulation (3.111), permettant par conséquent d'établir une estimation du temps caractéristique $\tau_{adv,m}^{1D}$ en tenant compte de la variation de la célérité des particules via la résolution de l'équation (3.112).

$$c_s = (\rho_s^{-1} d_{\alpha_s} (\alpha P)_s)^{0.5} \quad (3.110)$$

$$d_t c_s = 0.5 (\rho_s d_{\alpha_s} (\alpha_s P_s))^{0.5} d_{\alpha_s}^2 (\alpha_s P_s) d_t \alpha_s \quad (3.111)$$

$$d_t c_s (\tau_{adv,m}^{1D})^2 + (u + c) \tau_{adv,m}^{1D} - CFL_p \Delta x = 0 \quad (3.112)$$

Enfin, d'autres contraintes sur le pas de temps peuvent être mises en place, par exemple, afin de limiter la variation trop rapide de la température du gaz, qui est une

3.5. Schéma numérique

grandeur très volatile. La variation de température maximale admissible $\Delta T_{g,max}$ peut être définie en considérant le temps caractéristique à l'atteinte de cette température par :

$$\tau_{\Delta T_{g,max}} = \frac{\Delta T_{g,max}}{d_t T_g} \quad (3.113)$$

en estimant la dérivée temporelle de la température par :

$$d_t T_m = \frac{d_t(\rho\alpha e_{tot})_m - e_{tot,m} d_t(\rho\alpha)_m - (\rho\alpha)_m [u_m d_t u_m + \sum e_i d_t Y_{i,m}]}{(\rho\alpha)_m \sum c_{v,i} Y_{i,m}} \quad (3.114)$$

avec $d_t u_m$, la dérivée temporelle de la vitesse de la phase m :

$$d_t u_m = \frac{d_t(\rho\alpha u)_m - u_m d_t(\rho\alpha)_m}{(\rho\alpha)_m} \quad (3.115)$$

Note : Les différentes estimations de variation temporelles sont détaillées en annexe F.

3.5.5 Conditions limites

Considérant l'ensemble des équations pour les trois phases, les conditions limites déterminent les termes de transfert à l'interface notée S du domaine simulé Ω . Ces termes sont identifiés et classifiés selon leur type pour chacune des phases. Le modèle étant unidimensionnel, deux flux d'entrée/sortie du domaine sont à caractériser : Le flux à gauche et à droite du domaine simulé Ω , notés respectivement $S = L$ et $S = R$.

Il existe deux types d'évaluation des termes dimensionnels : Les termes notés F_m et D_m , tel que définis par l'équation (3.52) intégrés aux facettes d'un volume, et les termes S_m dimensionnels, qui sont des termes croisés. Les termes F_m et D_m sont simples à définir aux limites, puisqu'ils sont intégrés directement aux interfaces, ce qui n'est pas le cas des termes croisés S_m tel que $(\alpha_p \partial_x P_g)$. Ces derniers s'écrivent de façon plus générale $\theta \partial_x \Lambda$ et sont évalués sur la première cellule du domaine d'une interface S de la façon suivante :

$$(\theta \partial_x \Lambda)_1 = \theta_1 \partial_x \Lambda_{1.5} - \theta_1 \partial_x \Lambda_{0.5} \quad (3.116)$$

où l'indice "1" correspond à la première cellule résolue du domaine Ω . C'est donc le terme $\theta_1 \partial_x \Lambda_{0.5} = \theta_1 \partial_x \Lambda_S$, déterminant la quantité relative au terme $(\theta \partial_x \Lambda)_1$ qui définit la condition limite des termes croisés de type $\theta \partial_x \Lambda$. Afin de simplifier l'écriture des termes aux conditions limites $(\theta \partial_x \Lambda)_1$ est équivalent à $(\theta \partial_x \Lambda)|_S$.

7 termes sont à déterminer pour définir intégralement une condition limite :

1. $(\rho_m \alpha_m u_m^{adv} q)|_S$, est la quantité de matière (caractérisée par un flux de masse, de quantité de mouvement, d'énergie, d'espèces chimique, et d'un nombre de particules pour les phases particulières) qui rentre ou qui sort dans le domaine, relatif à la masse de la phase m ,
2. $(\alpha_p P_s)|_S$, représente la force appliquée sur les particules p par les particules à l'extérieur du domaine, relatif à la quantité de mouvement des phases particulières,
3. $(\alpha_p \partial_x P_g)|_S$, représente la force d'Archimède appliquée sur les particules p à la frontière du domaine,

4. $(\alpha_g P_g)|_S$ représente la force appliquée sur le gaz par le gaz extérieur au domaine, relatif à la quantité de mouvement du gaz,
5. $(P_g \partial_x \alpha_g)|_S$, est le terme relatif à l'asymétrie des transferts de quantité de mouvement entre les particules et le gaz,
6. $(\lambda_m \partial_x T_m)|_S$ et $(D_{i,g} \partial_x Y_{i,g})|_S$, représentent le transfert par conduction de la phase m et celui d'espèce par diffusion dans le gaz à la frontière du domaine, respectivement,
7. $(\alpha_g P_g u_g)|_S$, est le travail des forces de pressions relatif au gaz qui traverse les frontières du domaine.

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées pour étudier les caractéristiques de combustion de thermitite et expliquer les mécanismes physiques mis en jeu. La plupart de ces expériences considèrent un tube dont les extrémités sont soit ouvertes, soit fermées. Trois types de conditions limites ont donc été étudiées, illustrées par la figure 3.9 :

- (a) Une condition dite fermée où aucun flux de matière ne peut passer à travers. Cette condition limite correspond au cas où le tube est fermé à l'extrémité considérée.
- (b) Dans le cas où le tube contenant la thermitite est ouvert, une condition limite dite ouverte à pression imposée spécifiée par l'utilisateur est utilisée.
- (c) Enfin, pour traiter des cas intermédiaires où l'évacuation des produits de réaction est ralentie par une perte de charge, une condition limite avec une pression pilotée par la vitesse de sortie est définie. Cette configuration correspond alors au cas où un milieu poreux se situe à l'extérieur du domaine de calcul Ω .

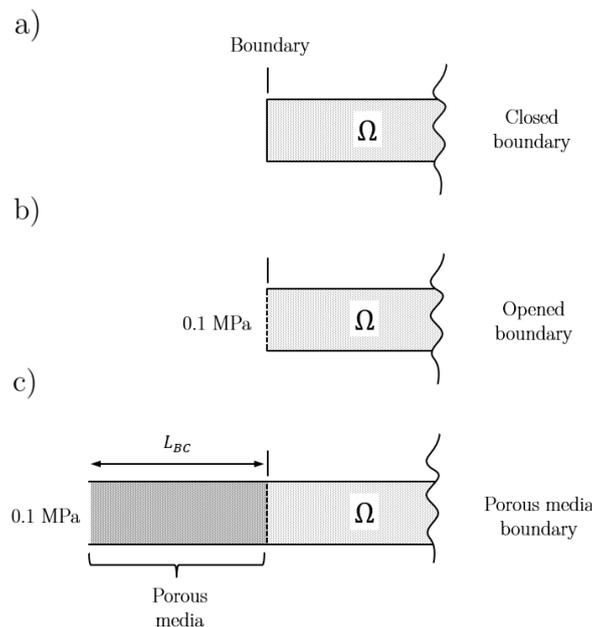


FIGURE 3.9 – Différents types de conditions limites considérés : a) condition limite fermée, b) condition limite à pression imposée, c) condition limite avec un milieu poreux

Les sept termes présentés sont alors ajustés pour correspondre aux conditions limites désirées. De manière générale, dans la majorité des simulations impliquant des flux advectifs, les conditions limites correspondent soit à un flux d'entrée, soit à un flux de sortie de matière. La méthode utilisée pour déterminer les conditions limites diffère alors en fonction du cas. Dans le cas du système présenté, les caractéristiques du domaine simulé

3.6. Conclusion

Ω peuvent permettre l'entrée ou la sortie de matière. Cependant, la combustion de la thermitte générant un maximum de pression au sein de Ω , les flux advectifs auront davantage tendance à sortir du domaine de calcul. Les conditions limites sont par conséquent définies comme des conditions de sortie. Dans le cas où de la matière entrerait dans le système simulé, des conditions limites spécifiques sont définies de manière à réduire leur influence sur les résultats de la simulation, et ne sont pas détaillées dans ce manuscrit.

Par ailleurs, l'ensemble des résultats présentés en section 4.3 correspondent à une situation où les conditions limites sont caractérisées par la sortie de matière du domaine de calcul Ω pour l'ensemble des trois phases.

Dans le cas où le système modélisé est composé d'un milieu poreux à l'extérieur du domaine Ω , une perte de charge est modélisée à la limite du domaine de calcul Ω par une loi d'Ergun, exprimée par l'équation (3.117). L_{BC} , α_{BC} et d_{BC} sont respectivement la longueur, la porosité et le diamètre des particules caractérisant le milieu poreux modélisé. μ_{BC} , u_{BC} et ρ_{BC} déterminent la viscosité dynamique, la vitesse et la densité du gaz dans le milieu poreux. α_{BC} , d_{BC} et μ_{BC} sont fixés respectivement à 0.5, 10 μm et 20 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. u_{BC} et ρ_{BC} sont approximés à la vitesse et la densité du gaz à la première cellule de calcul. L_{BC} est un paramètre permettant de faire varier les pertes de charges relatives au milieu poreux. Le terme de pression du gaz est implicite dans le calcul de la vitesse de la première cellule du domaine de calcul (voir annexe G).

$$\frac{\Delta P}{L_{BC}} = 151.2 \frac{\mu_{BC}}{d_{BC}^2} \frac{(1 - \alpha_{BC})^2}{\alpha_{BC}^3} u_{g,BC} + 1.8 \frac{\rho_{BC}}{d_{BC}} \frac{1 - \alpha_{BC}}{\alpha_{BC}^3} u_{BC}^2 \quad (3.117)$$

3.6 Conclusion

Un modèle de propagation de la combustion unidimensionnel limité aux particules supérieures au micromètre a été développé et présenté dans ce chapitre. Il intègre l'ensemble des réactions et mécanismes physico-chimiques connus et décrivant la combustion de la thermitte Al/CuO. Prenant en compte aussi les pertes aux parois, il permet d'évaluer la vitesse de propagation du front de réaction de manière analogue aux caractérisations de la vitesse de flamme dans des tubes couramment utilisés en pyrotechnie.

Tout comme le modèle de combustion "0D" présenté dans le chapitre 2, ce modèle dit "1D" traite les trois phases g , p , q , selon une approche Eulerienne. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, des espèces, et du nombre de particules des phases particulières caractérisent les interactions entre les trois phases en fonction du temps t et de l'espace x . Ainsi, en plus des termes classiques d'advection et de pression, caractérisant chacune des phases dans les équations de Euler, des termes sources sont ajoutés pour prendre en compte les interactions entre les différentes phases liés aux échanges de matière, de quantité de mouvement, d'énergie et d'espèce.

Un modèle thermique selon Zenher a été ajusté afin de modéliser le flux thermique dimensionnel pour chacune des phases. Une étude asymptotique a permis de valider le comportement thermique des trois phases.

Compte tenu de la rigidité de la relation entre α_s et P_s , le jeu d'équations hyperbolique relatif aux termes d'advection et de pression des deux phases particulières est résolu suivant un schéma numérique de type AUSM+up de manière couplée. Ce schéma est

également utilisé dans le gaz mais implémenté de manière indépendante.

Afin de ne pas trop réduire le pas de temps, impactant grandement la durée de la simulation, une correction dite “cinétique instantanée” a été mise en place pour traiter les cas où les quantités de matière impliquées sont faibles. D’autre part, les mécanismes ayant des temps caractéristiques très faibles (conduction thermique interphase, frottements interphases, pertes de charge aux parois¹⁰) sont résolus de manière implicite. La cohérence entre les termes source et les termes de pression et advection est assuré par une résolution splittée de ces deux composantes.

Enfin, trois types de conditions aux limites du tube sont proposés pour l’exploitation du modèle, proches des systèmes expérimentaux : un système ouvert, c’est-à-dire où les conditions limites permettent l’évacuation de la matière à l’extrémité, un système fermé où l’ensemble de la matière simulée reste contenue dans le domaine simulé et un système ouvert intermédiaire où l’extrémité du tube est remplie d’un milieu poreux réduisant ainsi l’évacuation de la matière.

Les résultats obtenus par ce modèle et notamment les vitesses de propagation du front de réaction sont présentés dans le chapitre suivant.

10. Voir annexe G pour le détail de l’implicitation des pertes de charge

Exploitation et résultats

Sommaire

4.1	Introduction	112
4.2	Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"	112
4.2.1	Description du système thermite au temps initial	113
4.2.1.1	Influence du diamètre initial des poudres Al et CuO	113
4.2.1.2	Influence de la richesse	118
4.2.2	Comparaison des résultats obtenus entre les simulations effectuées en traitant les équations homogènes par les cinétiques et par l'équilibre thermodynamique	121
4.2.2.1	Cas d'étude n°1	121
4.2.2.2	Cas d'étude n°2	122
4.2.3	Conclusion	124
4.3	Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"	125
4.3.1	Description du système modélisé	126
4.3.1.1	Système choisi comme référence et conditions initiales	126
4.3.1.2	Evolution spatiale du front de réaction	127
4.3.1.3	Evolution temporelle du front de réaction : vitesses des fronts de réaction et compression	128
4.3.2	Convergence numérique	129
4.3.2.1	Etude de la convergence temporelle	130
4.3.2.2	Convergence spatiale	131
4.3.3	Analyse des mécanismes de propagation du front de réaction en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre thermodynamique	132
4.3.4	Etude de sensibilité aux paramètres physiques	137
4.3.4.1	Influence des pertes thermiques	138
4.3.4.2	Influence des conditions limites	143
4.3.4.3	Influence des diamètres des particules	146
4.3.4.4	Influence de la richesse du mélange	146
4.3.4.5	Influence de la compaction de la poudre	150
4.4	Conclusion	152

4.1 Introduction

Les travaux théoriques présentés dans les chapitres 2 et 3 ont permis l'implémentation de deux modèles, dits "0D" et "1D" dans un code numérique. L'objectif de ce dernier chapitre est d'appliquer ces deux modèles à des systèmes classiques en pyrotechnie (bombe manométrique et tube de combustion) afin d'étudier leur comportement de manière qualitative et d'en évaluer la pertinence. Ces simulations, qui n'ont pas vocation à être prédictives faute d'un travail de calibration nécessaire, visent à analyser le comportement de combustion de la thermite Al/CuO par une analyse des mécanismes prépondérants en fonction des conditions de simulation et à valider l'approche générique des modèles proposés.

La première section présente l'étude réalisée avec le modèle de combustion "0D" simulant la combustion de poudres Al/CuO dans une bombe manométrique remplie de thermite de manière homogène. Cette étude théorique vise à mieux comprendre l'influence de la taille des particules et de la richesse du mélange sur les caractéristiques de combustion. Elle permet également de déterminer les conditions de validité du traitement du gaz à l'équilibre par rapport au traitement cinétique des réactions hétérogènes. La deuxième partie de ce chapitre décrit les résultats obtenus avec le modèle de propagation "1D" simulant la combustion de poudres Al/CuO dans un tube cylindrique. Une étude de convergence valide l'implémentation numérique du modèle et sa consistance, puis les différents profils sont analysés et rattachés aux mécanismes implémentés, permettant une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Enfin, une étude de sensibilité de la vitesse de propagation du front de réaction aux paramètres physiques (les pertes thermiques aux parois, les conditions limites, le diamètre des particules, la richesse du mélange initial et la compaction des particules) est réalisée.

4.2 Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre a montré que le phénomène de combustion de thermite peut-être influencé par un certain nombre de paramètres. Outre les paramètres classiques des matériaux énergétiques (composition, richesse du mélange), la densité de la poudre, la quantité d'aluminium naturellement oxydé, ou bien la géométrie, paramètres spécifiques aux thermites, ont une influence majeure sur ses propriétés réactives. Les travaux de recherche ont jusqu'ici principalement établi des corrélations empiriques entre les propriétés microscopiques (composition, richesse), mésoscopiques (compactage de la poudre et géométrie) et macroscopique (environnement de la thermite). Si ces résultats permettent d'établir des tendances globales utiles aux expérimentateurs, ils ne sont pas suffisants à la compréhension des relations qui lient les propriétés des poudres aux mécanismes réactionnels qui contrôlent l'évolution temporelle des grandeurs telles que la pression, la température ou la composition. Les résultats présentés dans cette section visent à mieux comprendre l'influence des paramètres de la poudre, notamment la taille des particules et la richesse du mélange sur les mécanismes de réactions. Ces résultats sont comparés qualitativement avec ceux obtenus expérimentalement pour valider le comportement physique du modèle. Enfin, afin d'évaluer la pertinence du traitement des réactions

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

homogènes dans le gaz à l'équilibre permettant un gain en temps de calcul important, la dernière partie étudie l'impact du traitement du gaz à l'équilibre en fonction de la taille des particules.

4.2.1 Description du système thermite au temps initial

L'initiation de la réaction est réalisée en injectant dans les phases particulaires une puissance de 793 GW kg^{-1} durant $7.6 \mu\text{s}$, soit une énergie totale de 600 kJ .

L'évolution de la température, de la pression, des fractions massiques des espèces présentes dans la phase gazeuse et dans les phases particulaires, ainsi que le diamètre des particules est alors obtenue par la résolution des équations de conservation présentées dans les sections 2.2 et 2.3.

4.2.1.1 Influence du diamètre initial des poudres Al et CuO

Deux thermites sont modélisées avec les réactions gazeuses traitées par l'équilibre thermodynamique : une dite nanothermite, composée de particules d'Al et de CuO de même diamètre $d_p = d_q = 100 \text{ nm}$ et une dite microthermite, composée de particules d'aluminium et d'oxyde de cuivre de même diamètre $d_p = d_q = 5 \mu\text{m}$. L'ensemble des autres paramètres sont fixes : compaction, richesse, pureté des particules d'aluminium sont respectivement fixées à $t = 0$ à $\alpha_s = 0.5$, $\phi = 1.2$ et $Y_{Al,p} = 0.8$.

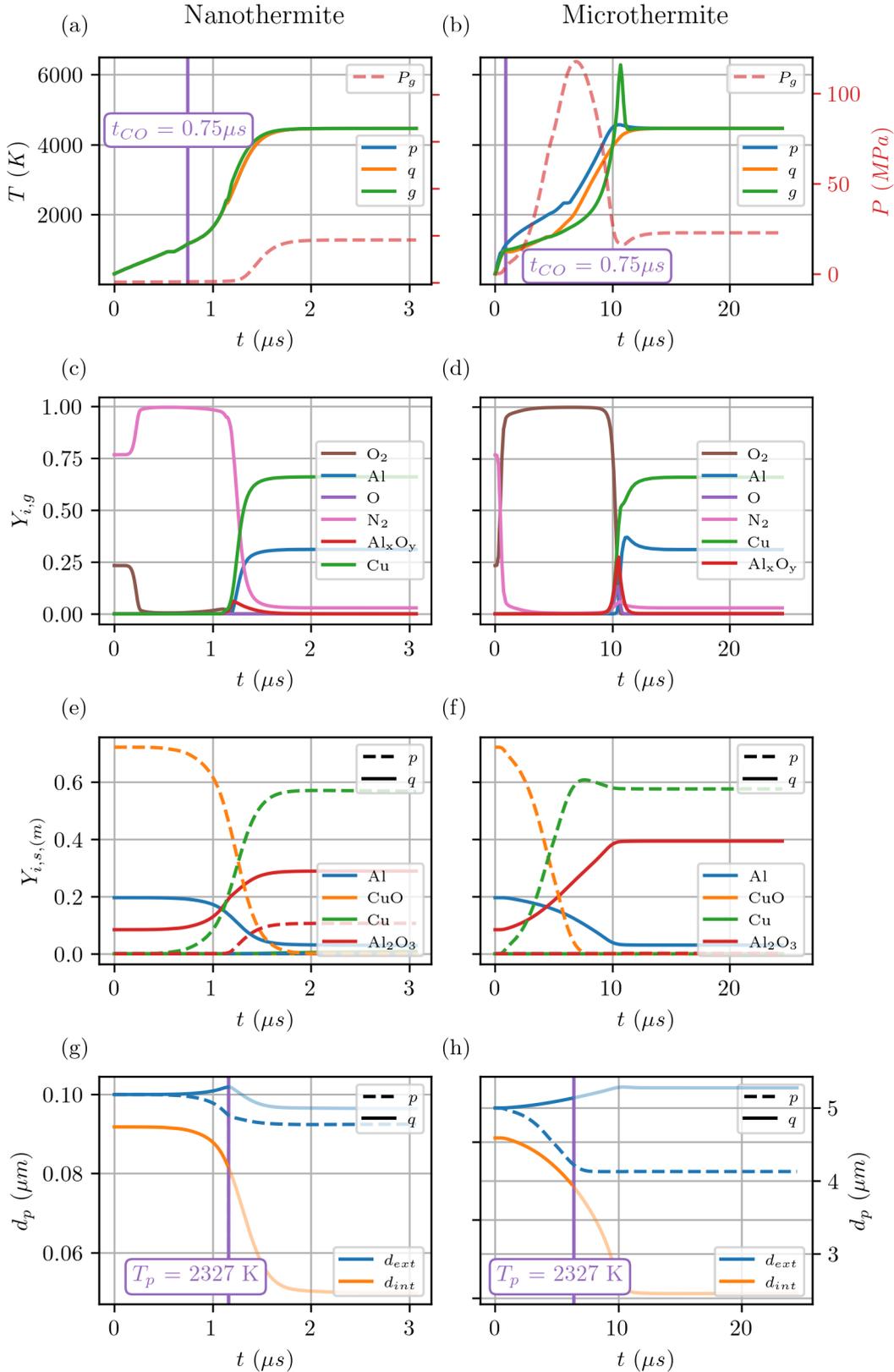


FIGURE 4.1 – Evolution temporelle des principales grandeurs physiques pour une thermitte nanométrique et micrométrique : a)b) la température des phases g , p , q et la pression du gaz, c)d) les fractions massiques des espèces présentes dans le gaz, e)f) les fractions massiques des espèces présentes dans les phases particulières p et q , g)h) les diamètres des particules p et q . Note : la courbe de température de la phase particulière p de a) n'est pas visible car superposée à celle de la phase q .

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

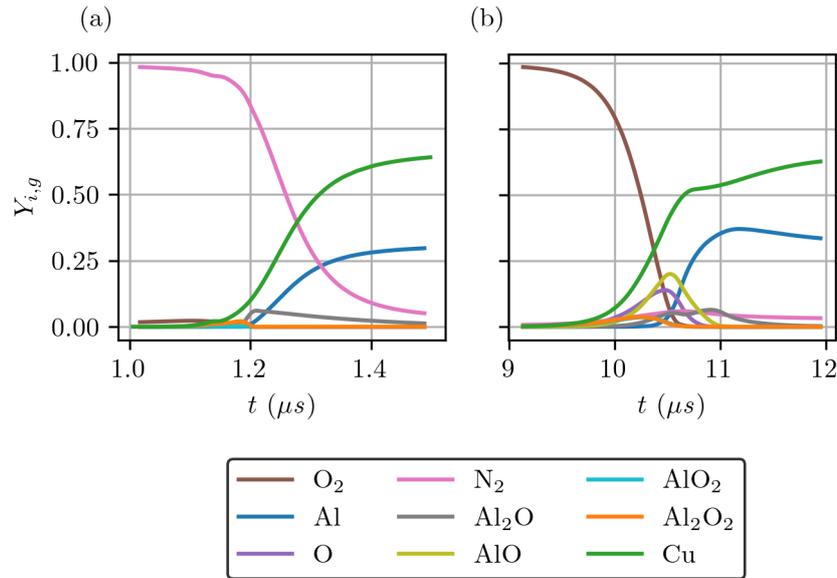


FIGURE 4.2 – Zoom de la figure 4.1 sur les fractions massiques des espèces présentes dans le gaz

Les figures 4.1a) et b) présentent l'évolution de la température des trois phases ainsi que la pression de la phase gazeuse pour les deux systèmes simulés. t_{CO} indique le moment où l'injection d'énergie s'arrête : l'élévation de la température est alors uniquement une conséquence des mécanismes implémentés. Bien que la dynamique réactive est différente, les deux simulations aboutissent à la même température d'équilibre entre les trois phases (4450 K) et une pression du gaz (22.5 MPa) identique quelque soit la taille des particules. En effet, les deux systèmes ayant des caractéristiques thermodynamiques identiques¹, l'équilibre final atteint par le système est par conséquent indépendant du chemin emprunté. La pression finale du système correspond à ce qui a été observé expérimentalement dans les travaux de Glavier *et al.* à 18 MPa [145]. La dynamique est cependant différente entre les deux systèmes. Pour la nanothermite, l'évolution de la température des trois phases est similaire à chaque instant, ce qui n'est pas le cas du système microthermite. En effet, les transferts par conduction thermique sont fonction du nombre de particules par unité de volume (voir les définitions de H^{cond} dans les équations (2.40) et (2.49)). Avec des particules plus petites, le système nanothermite contient un nombre de particules plus important, la surface d'échange est alors plus élevée amplifiant entre autre les transferts thermiques. En effet, la surface d'échange initiale est de $11.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le système nanothermite contre seulement $0.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le système microthermite. Ainsi, dans la microthermite, la température de la phase d'aluminium, siège de la réaction, est plus importante par rapport aux autres phases, à l'exception d'un pic de la température du gaz juste avant d'atteindre l'équilibre thermique. C'est donc principalement les réactions au sein de la particule d'aluminium qui participent à l'élévation de la température.

Les figures 4.1c) et d) montrent l'évolution des fractions massiques des espèces gazeuses. Les différents sous-oxydes d'aluminium Al_xO_y sont représentés par la courbe rouge. Contrairement au système nanothermite, le système microthermite présente une abondance d'oxygène dans le gaz jusqu'à environ $10 \mu\text{s}$. Ceci correspond à un pic de température du gaz et à la génération de sous-oxyde d'aluminium gazeux. D'autre part, cette

1. mêmes espèces, même énergie.

période de temps est caractérisée par une forte pression gazeuse, avec un pic à 117 MPa au bout de 7.5 μs avant de redescendre à la valeur correspondant à l'état d'équilibre. Ce comportement a été observé expérimentalement par Glavier *et al.* [145] ainsi que par Nicollet *et al.* [146]. Bien que les temps ne correspondent pas : la disparition du pic de pression s'opère au bout d'un temps de 10 à 100 fois plus petit que celui mesuré expérimentalement, cette similarité comportementale entre les données expérimentales et les données simulées conforte l'identification des mécanismes implémentés : transfert thermique, condensation des sous-oxydes, réaction sur les trois phases etc. Cette différence entre simulation et expérience sur la valeur du temps peut s'expliquer par soit une mauvaise estimation des cinétiques implémentées (table 2.2) ou bien par la non prise en compte de la coalescence des particules durant la réaction. En effet, les particules devenant liquides, ces dernières fusionnent ce qui réduit rapidement la surface d'échange entre les particules et ralentit la dynamique réactionnelle du système ; ce qui n'est pas intégré dans le modèle 0D.

L'observation globale de ces grandeurs (espèces gazeuses, températures et pressions) permet d'établir que les deux systèmes de thermites se comportent selon deux régimes de combustion différents. Dans le cas de la nanothermite, l'oxygène libéré par l'oxyde de cuivre est quasi-instantanément absorbé par les particules d'aluminium, expliquant la faible teneur en oxygène du gaz. La combustion des particules est alors limitée par la cinétique de décomposition de l'oxyde de cuivre. La capacité d'absorption de l'oxygène gazeux par les particules d'aluminium est bien plus faible dans le cas de la microthermite car la surface par unité de volume des particules d'aluminium est beaucoup plus petite, comparée à celle des particules nanométriques (taux de réaction défini par l'équation (2.21) relatif aux réactions R1 et R2). Le gaz devient alors un réservoir temporaire d'oxygène (d'où le pic de surpression avant l'équilibre), ne pouvant être absorbé par les particules d'aluminium. Lors de la vaporisation de l'aluminium ($T_p \gtrsim 2500 \text{ K}$), l'oxygène gazeux réagit fortement avec l'aluminium en phase gaz générant alors le pic de température de la phase gazeuse à 6100 K. Ce pic de température correspond également au moment où la fraction massique des sous-oxydes d'aluminium atteint 27%. La combustion de la nanothermite génère également des sous-oxydes de cuivres mais en moins grande quantité : la fraction massique maximale dans le gaz est de 6%, atteinte à 1.15 μs et disparaît plus rapidement. Cette relativement faible génération de sous-oxydes s'explique par la faible quantité initiale d'oxygène dans le gaz. D'autre part, les réactions hétérogènes $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$ sont pilotées par la surface disponible sur les particules. Ainsi, tout comme pour les échanges thermiques et d'oxygène précédemment discutés, ces réactions ont un taux de disparition volumique bien plus important pour le système nanothermite, expliquant la disparition rapide des sous-oxydes en comparaison avec le système microthermite.

Les figures 4.2a) et b) montrent un zoom des fractions massiques des espèces gazeuses au moment où il y a le plus de sous-oxydes d'aluminium en détaillant les différents sous-oxydes présents pour les deux systèmes. Le temps de présence des sous-oxydes pour le système nanothermite est environ de 0.2 μs et le principal sous-oxyde présent est l' Al_2O ($\approx 5\%$). Pour la microthermite, le temps de présence des sous-oxydes est de l'ordre de la μs , et les sous-oxydes les plus présents sont l' AlO ($\approx 20\%$) suivi de l' Al_2O ($\approx 7\%$).

Les figures 4.1e) et f) présentent l'évolution de la composition chimique des deux phases particulaires. $Y_{i,s,(m)}$ est la fraction massique de l'espèce i dans la phase m par rapport à la masse totale des espèces condensées des deux phases particulaires. La masse d'oxyde de cuivre dans le système nanothermite est directement lié à l'évolution de la quantité d'alumine sur les deux phases particulaires. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'alumine

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

sur la particule d'aluminium (trait rouge continu) correspond au moment où la quantité de CuO (trait pointillé orange) commence à diminuer relativement à sa décomposition, à environ $0.9 \mu\text{s}$. De même, la quantité d'alumine sur les deux phases particulières stoppe son évolution lorsqu'il n'y a plus de CuO dans le système, à $1.7 \mu\text{s}$. Cette observation valide l'observation selon laquelle la cinétique globale de combustion est limitée par la décomposition de l'oxyde de cuivre dans la nanothermite. Dans le cas de la microthermite, la décomposition totale de l'oxyde est réalisée à $7 \mu\text{s}$ (courbe orange pointillée), alors que l'oxydation de l'aluminium se poursuit jusqu'à $10 \mu\text{s}$, consommant l'oxygène ayant été stocké dans le gaz de manière temporaire. Il est intéressant d'observer également qu'une partie de l'Al initial se retrouve après réaction sous forme d'alumine sur la particule de CuO dans le système nanothermite. La combinaison de la décomposition de l'alumine avec la condensation des sous-oxydes est alors un mode de transfert de matière entre les deux phases particulières. Les surfaces d'échange dans le système microthermite étant beaucoup plus importantes, ce phénomène n'est pas observé pour la microthermite.

Enfin les figures 4.1g) et h) illustrent l'évolution géométrique des particules et de leur diamètre. Dans les deux systèmes considérés, le diamètre des particules d'aluminium augmente en début de réaction, l'oxygène oxydant l'aluminium de la particule. Lorsque la température de l'aluminium atteint 2327 K , le modèle cœur-coquille n'est plus valide, l'alumine devenant liquide. Le coefficient $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}$ devant très élevé, la réaction est alors limitée par la diffusion de l'oxygène venant du gaz macroscopique (loin de la surface) vers la surface de la particule. Dans le système nano-thermite, à $1.1 \mu\text{s}$, la vaporisation de l'Al ainsi que la décomposition de l'alumine entraînent une réduction du diamètre des particules d'aluminium jusqu'à ce que celles-ci atteignent leur état d'équilibre ($d_p = 50 \text{ nm}$). Bien sûr, le diamètre intérieur de la particule d'aluminium ne cesse de diminuer car l'Al interne s'oxyde ou se vaporise pour s'oxyder dans le gaz. Dans le système microthermite, le diamètre intérieur des particules d'aluminium suit la même tendance. Cependant, le diamètre extérieur des particules d'aluminium augmente car la vaporisation de l'aluminium est limitée par la plus faible surface des particules ainsi que par la pression du gaz très élevée. Le diamètre des particules d'oxyde de cuivre diminue au cours de la combustion car ce dernier se décompose puis le cuivre se vaporise à partir de $T_q \approx 2600 \text{ K}$.

Ces observations soulignent de manière qualitative l'importance du rapport des surfaces spécifiques massiques $\frac{S_s}{V_s}$ de la thermite car les échanges de chaleur et de masse sont contrôlés par la quantité de surface disponible. Les résultats des deux simulations, microthermite et nanothermite, montrent bien qu'une compétition s'établit entre les mécanismes surfaciques (transferts thermique, l'ensemble des réactions à l'exception de R3 et R5), et les mécanismes volumiques. Les deux principaux mécanismes responsables de l'initiation du système lorsque la température est inférieure à 2327 K ² sont l'oxydation du cœur de l'aluminium et la décomposition de l'oxyde de cuivre. La décomposition du CuO étant volumique, la taille des particules importe peu, et le temps caractéristique de la décomposition ne varie qu'avec la température. Ce mécanisme étant le mécanisme limitant dans le cas de la nanothermite, l'ordre de grandeur du temps caractéristique de la décomposition de l'oxyde de cuivre peut donc être estimé à $1 \mu\text{s}$ considérant les paramètres cinétiques utilisés (table 2.2).

L'oxydation interne de l'Al est un mécanisme surfacique : la réduction de la taille des particules augmente donc la cinétique de ce mécanisme. Dans le cas de la microthermite

2. Cette température correspond à la liquéfaction de la coquille d'alumine, augmentant alors drastiquement la réactivité du système

où la surface des particules est faible, c'est donc l'oxydation des particules d'aluminium qui est limitant. Considérant des particules d'Al de diamètre $d_p = 5 \mu\text{m}$, il est de l'ordre de $10 \mu\text{s}$.

Cette étude des temps caractéristiques illustre la possibilité à terme d'évaluer les cinétiques relatives à la composition de thermitite en couplant simulations numériques, résultats expérimentaux avec une analyse des données utilisant des méthodes de machine learning [147].

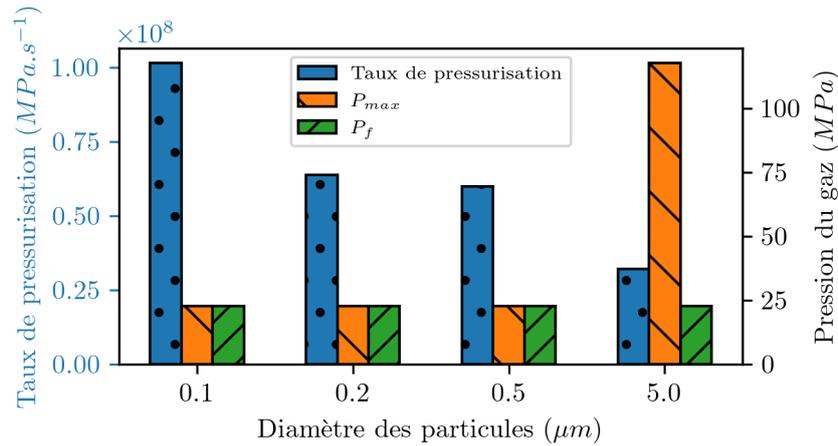


FIGURE 4.3 – Taux de pressurisation, pression finale et pression maximale du gaz en fonction du diamètre des particules

Cette étude a été complétée en étudiant l'évolution du taux de pressurisation et de la pression maximale du gaz pour des thermites composées de particules de diamètre $d_p = d_q = 200 \text{ nm}$ et $d_p = d_q = 500 \text{ nm}$, présentée dans la figure 4.3. Le taux de pressurisation et la différence de pression sont des observables directs de la compétition entre les deux mécanismes limitants discutés. Plus le taux de pressurisation est élevé, plus le système est réactif et le temps caractéristique du mécanisme limitant, faible. De l'autre côté, une différence entre la pression maximale et la pression finale du gaz indique que le mécanisme limitant est l'absorption de l'oxygène par les particules d'aluminium. La figure 4.3 montre que le taux de pressurisation diminue avec l'augmentation de la taille des particules. Les systèmes avec des particules de diamètre inférieurs au micromètre n'ont pas de pic de pression, et sont donc limités par le phénomène de décomposition de l'oxyde de cuivre. Seules les particules ayant un diamètre de $5 \mu\text{m}$ ont un pic de pression indiquant la limitation de la réaction par l'absorption de l'oxygène. La taille des particules où les deux mécanismes ont des cinétiques du même ordre de grandeur se situe donc entre 500 nm et $5 \mu\text{m}$.

4.2.1.2 Influence de la richesse

La figure 4.4 présente l'évolution de la température des trois phases ainsi que l'évolution de la pression du gaz au cours du temps pour trois systèmes de thermites considérés, microthermite ($d_p = d_q = 5 \mu\text{m}$), submicrothermite ($d_p = d_q = 700 \text{ nm}$) et nanothermite ($d_p = d_q = 100 \text{ nm}$), et, pour trois richesses différentes $\phi = 0.8$, $\phi = 1$, et $\phi = 1.5$. Les autres paramètres sont fixés à 0.5 et 0.999 respectivement pour la porosité du matériau

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

et la pureté des particules d'aluminium. L'énergie et la puissance d'initiation sont définies de la même manière que dans la sous-section précédente. Le gaz est traité à l'équilibre thermodynamique. Les sous-figures a)b)c), d)e)f), et g)h)i) (axe horizontal) représentent les évolutions temporelles des systèmes nanothermite, submicrothermite et microthermite respectivement. L'axe vertical (sous-figures a)d)g), b)e)h) et c)f)i)) représente les différentes richesses, respectivement $\phi = 0.8$ (mélange pauvre), $\phi = 1$ (mélange stœchiométrique), et $\phi = 1.5$ (mélange riche). Comme observé dans le paragraphe précédent, l'état final ne dépend pas de la taille des particules, et la différence de température entre les différentes phases diminue avec la diminution du diamètre des particules.

La richesse du mélange a un impact direct sur l'évolution temporelle du système simulé ainsi que sur l'état final à l'équilibre de ce dernier. Dans les mélanges pauvres, le surplus d'oxygène reste dans la phase gazeuse sans réagir et n'est donc pas recondensé sous une autre forme chimique comme ce serait le cas avec l'alumine par exemple. La pression finale pour les systèmes pauvres ($\phi = 0.8$) est approximativement de 150 MPa pour les trois diamètres de particules. Cela montre que la génération de pression est particulièrement amplifiée dans le cas des mélanges de thermites pauvres. A contrario, dans le cas des mélanges riches ($\phi > 1$), les pressions finales sont inférieures à 35 MPa. Les températures finales des systèmes mélanges pauvres $\phi = 0.8$ et riches $\phi = 1.5$ sont trivialement inférieures à la température finale des mélanges stœchiométriques pour lesquels la chaleur de réaction est maximale. Quelque soit la richesse, les systèmes microthermites génèrent un pic de de pression aux alentours de $8 \mu\text{s}$ lié à la différence entre les cinétiques d'absorption de l'oxygène sur les particules d'aluminium et les particules d'oxyde de cuivre. Dans le cas où le mélange est pauvre (sous-figure g)), la pression diminue dans la mesure où les particules d'aluminium absorbent l'oxygène dans le gaz. Une fois que l'ensemble de l'aluminium est oxydé, les particules d'oxyde de cuivre continuent de se décomposer et la pression du gaz remonte. Ces pics de pression ne sont pas présents pour les systèmes nanothermite et submicrothermite non stœchiométriques (sous-figures a)c)d)f)), puisque l'oxygène est directement absorbé sur les particules d'aluminium. Cependant, un léger pic de pression est observable pour les systèmes stœchiométriques submicronique et nanométrique (sous-figures b)e)). Celui-ci n'est pas lié à la présence d'oxygène mais à la vaporisation de l'Al augmentant ainsi la température du gaz et sa pression. L'Al réagit alors avec les espèces gazeuses avant de se condenser et d'atteindre l'état d'équilibre, réduisant ainsi la pression. Ce phénomène n'est pas présent dans les cas où le mélange n'est pas stœchiométrique car la chaleur dégagée par le système ne permet pas à l'aluminium de se vaporiser en quantité suffisante pour générer une différence de température entre les particules et le gaz. Enfin, la prédominance de la génération de chaleur au sein de la phase particulaire d'aluminium est mise en avant dans les trois mélanges pauvres considérés. Un pic de température est observé explicitement dans la phase particulaire d'aluminium dans le système microthermite (figure g)). En effet, la chaleur générée par la réaction ne permet pas l'évaporation de ce dernier et donc la majorité des réactions exothermiques a lieu en phase condensée dans la particule d'aluminium. Une fois le pic de température atteint, les particules d'aluminium sont refroidies par la décomposition endothermique du CuO. Cette décomposition est observée via l'augmentation de la pression du gaz qui continue à augmenter après l'atteinte du pic de température des particules d'aluminium. Ce phénomène reste observable dans les systèmes nanométrique et submicronique bien que l'analyse est plus compliquée, la différence de température entre les trois phases étant plus faible.

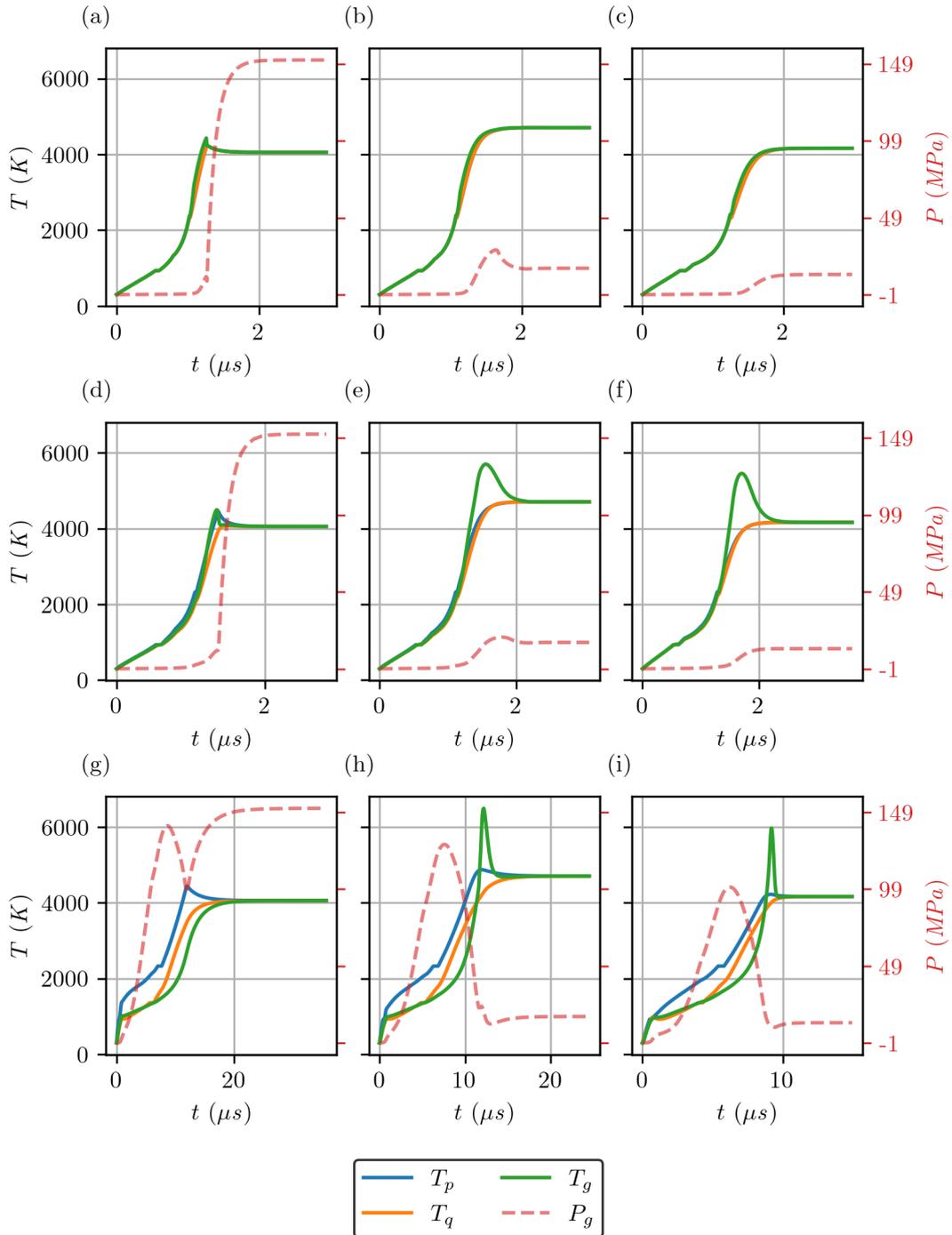


FIGURE 4.4 – Evolutions temporelles de la température des phases g , p et q ainsi que de la pression du gaz pour différentes tailles de particules et richesses du mélange : du haut vers le bas, le diamètre des particules est respectivement 100 nm, 700 nm et 5 μm . De la gauche vers la droite, les mélanges sont respectivement pauvres, stœchiométriques et riches

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

4.2.2 Comparaison des résultats obtenus entre les simulations effectuées en traitant les équations homogènes par les cinétiques et par l'équilibre thermodynamique

Afin d'évaluer l'impact de l'hypothèse de l'équilibre, deux études ont été menées :

- La première étude (cas étude 1) considère les systèmes de thermite présentés dans la section précédente. Les évolutions temporelles de la fraction massique des espèces gazeuses sont présentées dans le cas où le gaz est traité à l'équilibre thermodynamique ou en considérant la cinétique.
- Dans le deuxième cas d'étude, afin de majorer l'importance de la cinétique du gaz, trois autres systèmes sont étudiés en considérant des mélanges stœchiométriques et une pureté des particules d'aluminium égale à 0.9999. Les diamètres initiaux des particules restent inchangés : 100 nm, 700 nm, 5 μm .

4.2.2.1 Cas d'étude n°1

Les courbes 4.5a), b), c) donnent l'évolution des fractions massiques dans le gaz traité à l'équilibre, respectivement pour les systèmes nanothermite, submicrothermite et microthermite, alors que les courbes 4.5d), e), f) donnent l'évolution des fractions massiques dans le gaz traité en considérant la cinétique chimique.

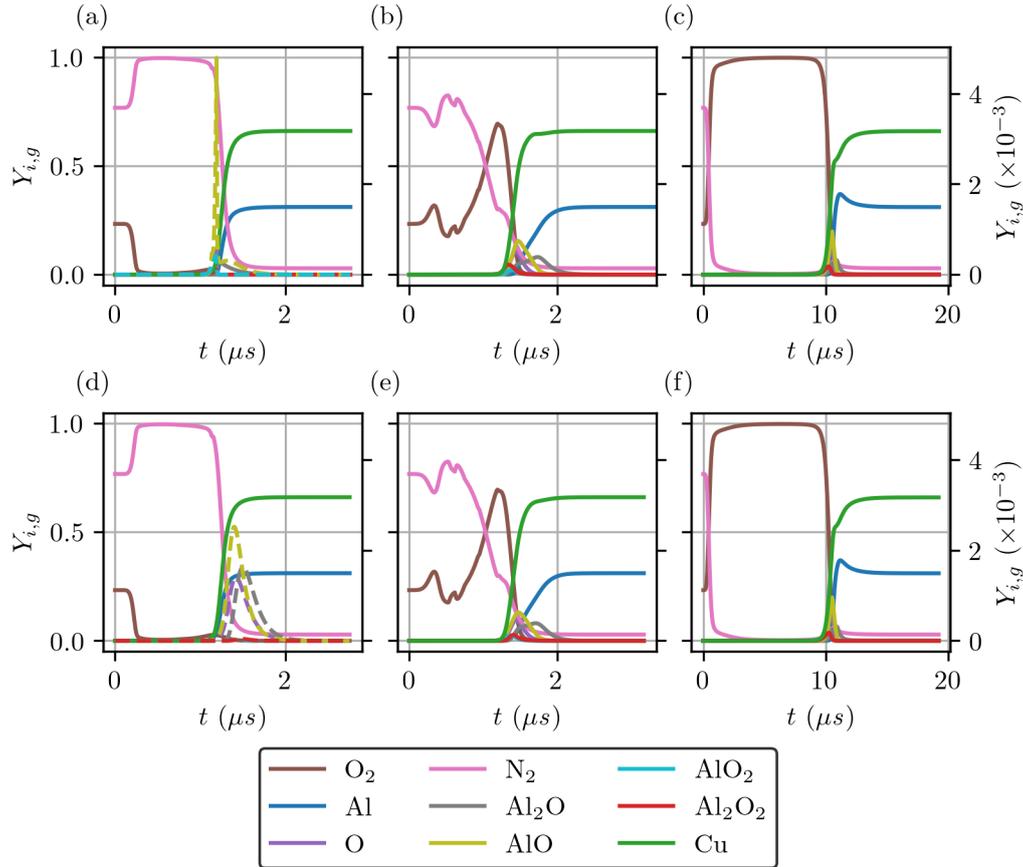


FIGURE 4.5 – Evolutions temporelles des fractions massiques des espèces présentes dans le gaz pour des diamètres de particules de 100 nm, 700 nm, 5 μm (gauche vers la droite), avec un traitement du gaz à l'équilibre a)b)c), et un traitement du gaz considérant la cinétique d)e)f). La richesse du mélange et la pureté des particules d'aluminium est respectivement de 1.2 et 0.8

La composition du gaz est identique quelque soit le traitement de celui-ci quand il s'agit de la submicrothermite et microthermite. Cependant, pour le système nanothermite, le gaz contient très peu de sous-oxydes d'aluminium ($< 10^{-3} \%$) lorsqu'il est traité en cinétique. Dans le cas où le gaz est traité à l'équilibre, la quantité des sous-oxydes d'aluminium atteint plusieurs pourcents pour l' Al_2O et l' Al_2O_2 . La taille des particules dans le système nanothermite est suffisamment petite pour que le temps caractéristique de la cinétique gazeuse soit du même ordre de grandeur que les cinétiques des mécanismes entre les phases, l'hypothèse de l'équilibre n'étant plus valable.

4.2.2.2 Cas d'étude n°2

Des thermites de diamètre $d_p = d_q = 100 \text{ nm}$, $d_p = d_q = 700 \text{ nm}$ et $d_p = d_q = 5 \mu\text{m}$, nanothermite, submicrothermite et microthermite, en mélange stœchiométrique sont considérées ici. La pureté des particules d'aluminium est fixée à 0.9999 de manière à majorer la chaleur de réaction produite et étudier l'effet de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique sur les différents systèmes.

Les figures 4.6 et 4.7 résument les compositions gazeuses, les températures et les pres-

4.2. Simulations d'expériences de type bombe manométrique avec le modèle de combustion "0D"

sions des différents systèmes simulés. Les sous-figures a), b) et c) sont obtenues considérant le gaz à l'équilibre thermodynamique pour les trois systèmes nanothermite, submicrothermite et microthermite, respectivement. Les sous-figures d), e) et f) résultent des calculs cinétiques pour les mêmes tailles de particules respectivement. Tout comme pour la première étude, les évolutions temporelles des grandeurs relatives aux systèmes submicrothermite et microthermite ne montrent pas de différence entre le calcul à l'équilibre thermodynamique et celui réalisé en considérant la cinétique chimique. Dans le cas du système nanothermite, la quantité de sous-oxydes d'aluminium dans le gaz est bien plus importante dans le calcul à l'équilibre thermodynamique (quelques %), ces sous-oxydes étant formés instantanément contrairement au calcul cinétique, qui présente des proportions négligeables de sous-oxydes ($< 10^{-3}\%$). Dans le cas du calcul à l'équilibre, les deux sous-oxydes les plus présents sont à nouveau l' Al_2O et l' Al_2O_2 .

Cette étude conforte le résultat préliminaire présenté dans la section 2.3.2.5 estimant le diamètre des particules, pour lesquels les temps caractéristiques cinétiques des réactions gazeuses et des réactions hétérogènes sont du même ordre de grandeur, de l'ordre du micromètre. Cette estimation ayant été réalisée pour une cinétique gazeuse à la pression atmosphérique, il n'est donc pas étonnant d'observer que l'hypothèse de l'équilibre reste valable pour des diamètres inférieurs à $1\ \mu\text{m}$ dans un système fermé : l'augmentation de la pression réduisant le temps caractéristique des réactions chimiques.

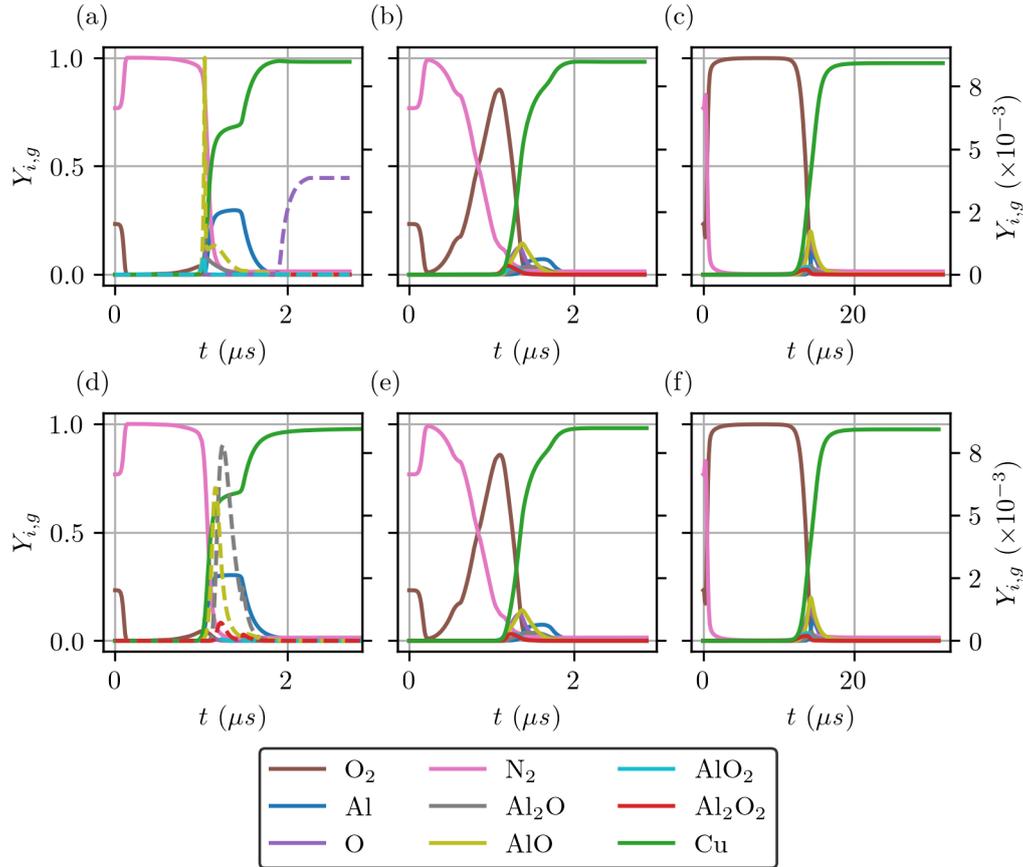


FIGURE 4.6 – Evolutions temporelles des fractions massiques des espèces présentes dans le gaz pour des diamètres de particules de 100 nm, 700 nm, 5 μm (gauche vers la droite), avec un traitement du gaz à l'équilibre a)b)c), et un traitement du gaz considérant la cinétique d)e)f). La mélange est stœchiométrique et la pureté des particules d'aluminium est de 0.9999

La figure 4.7 montre l'évolution de la température des différentes phases pour les différents cas simulés, et permet d'évaluer l'impact de l'hypothèse cinétique sur le résultat global. Tout comme pour la composition du gaz dans les submicrothermite et microthermite, les évolutions temporelles de la température et de la pression du gaz ne diffèrent pas entre les calculs à l'équilibre thermodynamique et en considérant la cinétique. Dans le cas de la nanothermite, la température du gaz est légèrement supérieure à la température des deux phases particulières dans le cas de l'équilibre thermodynamique entre 1.1 μs et 1.5 μs . En effet, les réactions gazeuses sont considérées instantanées, la production des sous-oxydes d'aluminium augmente la température de celui-ci. Dans le cas du calcul cinétique, la production des sous-oxydes est négligeable, et ne permet pas l'échauffement du gaz.

4.2.3 Conclusion

L'étude comparative de différentes thermites confirme l'ordre de grandeur de 1 μm évalué à la sous-section 2.3.2.5 du diamètre des particules à partir duquel la cinétique des réactions hétérogènes devient aussi rapide que celle du gaz. En effet, la réduction du

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

diamètre des particules en deçà de 700 nm augmente la surface d’échange des différents transferts interfaciaux, amplifiant ainsi la vitesse de ces transferts pour une masse de thermité donnée. En réalité, l’hypothèse de l’équilibre reste valable pour des particules inférieures car l’effet de la pression générée accélère la cinétique homogène du gaz. Cependant, l’étude n°2 a montré que même pour les diamètres de particules où l’hypothèse de l’équilibre n’est plus valable ($d_p < 100$ nm), l’erreur induite par cette hypothèse a un impact très limité sur le comportement cinétique global du système considéré. Donc le gaz peut être traité à l’équilibre de façon générale.

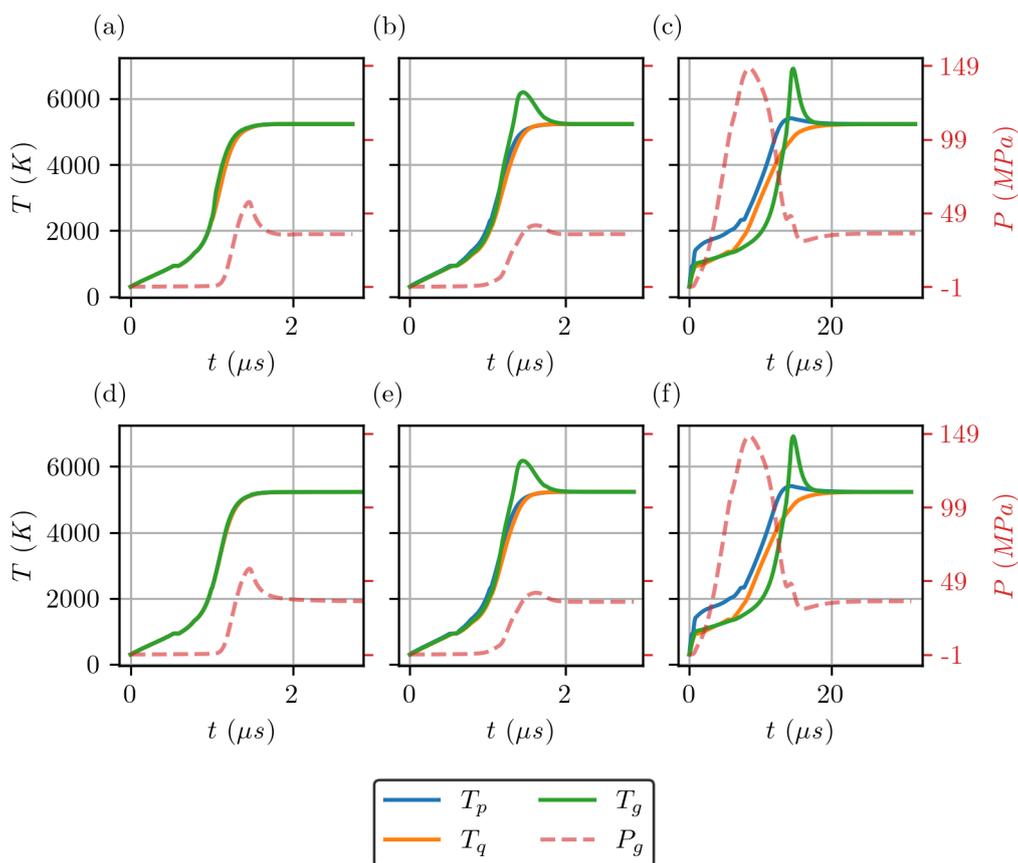


FIGURE 4.7 – Evolutions temporelles des températures des différentes phases et de la pression du gaz pour des diamètres de particules de 100 nm, 700 nm, 5 μm (gauche vers la droite), avec un traitement du gaz à l’équilibre a)b)c), et un traitement du gaz considérant la cinétique d)e)f). La mélange est stœchiométrique et la pureté des particules d’aluminium est de 0.9999

4.3 Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

La principale caractéristique de la propagation d’un front de réaction de matériaux énergétiques ou de combustibles usuels est sans aucun doute sa vitesse. Le premier chapitre a montré que la vitesse u_f est directement corrélée aux caractéristiques de la poudre utilisée (composition, compactage, taille des particules) et de l’environnement qui l’entoure (pertes thermiques aux parois, tube fermé ou ouvert). La figure 1.10 illustre une expé-

rience classique de caractérisation de vitesses de propagation et ses résultats. L'objectif de l'analyse des résultats de simulations réalisées par le modèle "1D" est de :

- valider la convergence numérique du modèle,
- étudier l'impact du traitement du gaz à l'équilibre sur la convergence,
- valider qualitativement le comportement du modèle présenté, et par conséquent démontrer la viabilité de l'approche proposée,
- mieux comprendre la relation physique entre les grandeurs relatives au front de réaction et sa vitesse,
- et mettre en évidence la capacité du modèle à modéliser la propagation de l'énergie par l'advection des particules tel qu'illustré par la figure 1.6 [35].

L'étude comparative des résultats de simulation du modèle "0D" entre le traitement cinétique chimique ou à l'équilibre de la phase gaz a permis d'établir que la différence entre ces deux traitements a un impact négligeable sur le résultat final dans le cas "0D". Une étude de convergence est réalisée afin de déterminer si c'est également le cas pour le modèle "1D". Les résultats des simulations sont présentés suivant 4 parties : la première partie présente les sorties des simulations, les observables et leurs mises en forme. La deuxième partie traite l'étude de convergence en temps et en espace du modèle afin de valider son implémentation numérique et sa consistance. La troisième partie analyse les différents profils spatiaux des différentes grandeurs et relie l'impact de ces profils sur la vitesse de propagation du front de réaction. Enfin, la quatrième partie étudie la sensibilité de la vitesse de propagation en fonction des caractéristiques de la thermité et du tube qui la contient.

4.3.1 Description du système modélisé

L'objectif des résultats est de caractériser la propagation d'un front de réaction dans un tube semi-infini (fini et initié à gauche). La condition limite droite du système n'est donc pas considérée : les résultats présentés sont obtenus avant que les perturbations des différentes grandeurs n'atteignent la limite droite du domaine simulé Ω . Afin d'évaluer qualitativement les différentes études présentées, un système de référence est défini comme suit pour les différents types de paramètres. Par manque de données expérimentales concernant les vitesses de propagation des thermites microscopiques, ce cas de référence est fixé arbitrairement.

4.3.1.1 Système choisi comme référence et conditions initiales

La thermité est disposée dans un tube de longueur $L_t = 32$ cm, et dont les diamètres initiaux des particules, la richesse et la pureté des particules d'aluminium sont respectivement fixés à $d_p = d_q = 12$ μm , $\phi = 1.2$ et $Y_{Al,p} = 0.8$. Le gaz est constitué à 99.99% d'oxygène, le reste étant de l'azote. La température des trois phases et la pression du gaz sont respectivement fixés à 300 K et 0.1 MPa. La puissance d'initiation est appliquée suivant une fonction gaussienne centrée sur $x = 0$ (à gauche du domaine Ω) dont le paramètre σ est fixé à $\sigma = 3$ mm (voir équation (4.1) pour la phase particulaire p). Le pic de la gaussienne est fixé respectivement à $A_p = 200$ GW kg⁻¹ et $A_q = 100$ GW kg⁻¹ pour les phases p et q . Afin de garantir l'initiation, cette puissance est appliquée tant que la température maximale de la phase p ne dépasse pas 3000 K localement. La condition limite gauche est une condition de sortie, où la pression imposée est de 1 bar. Le pas de

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

temps est fixé par les nombres CFL séparément pour les phases particulaires et la phase gazeuse : $CFL_p = 0.3$ et $CFL_g = 0.09$. Le pas d'espace est lui fixé à $\Delta x = 8 \mu\text{m}$.

$$q_p^{init} = (\rho\alpha)_p A_p e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.1)$$

Les résultats des simulations du modèle 1D présentent l'évolution des profils spatiaux en fonction du temps des différentes caractéristiques des phases g , p et q . Ces résultats sont fonctions :

- des conditions initiales (qui déterminent les propriétés de la thermite : porosité, richesse, taille des particules, etc.),
- des conditions limites (tube ouvert/fermé, pertes thermiques aux parois),
- des conditions d'initiation (apport d'énergie pour initier la propagation).

De plus, deux paramètres déterminent les caractéristiques numériques des simulations réalisées : le pas d'espace Δx et le pas de temps Δt . Δx est directement défini par l'utilisateur, alors que Δt est déterminé par les critères de pas de temps imposés tel que présenté en sous-section 3.5.4.5.

4.3.1.2 Evolution spatiale du front de réaction

La figure 4.8 illustre les différents profils spatiaux suivant x des grandeurs principales à l'instant $t = 0.8$ ms. Les sous-figures a), b) et c) présentent respectivement la température, la fraction volumique et la vitesse de chacune des phases. La sous-figure d) montre la pression du gaz P_g et des phases condensées P_s , ainsi que la densité du gaz ρ_g . Les sous-figures e) et f) montrent les fractions massiques des espèces dans les phases particulaires et dans le gaz respectivement. La figure 4.9 présente les mêmes profils avec un zoom sur la zone où se situe le front de combustion. Trois zones peuvent être distinguées :

- La zone d'évacuation des produits de réaction située sur la gauche du domaine simulé pour $x \in [0, 50 \text{ mm}]$, notée Ω_b . Cette zone est caractérisée par une forte température des trois phases, relativement diluée ($\alpha_g \rightarrow 1$), une vitesse des particules et du gaz négative, une densité et pression du gaz élevées. Cette zone est délimitée à gauche par la frontière gauche du domaine simulé, et à droite par le front de combustion.
- La zone comprimée pour $x \in [50, 171 \text{ mm}]$, notée Ω_c , est caractérisée par un α_s proche de la valeur maximale admissible (0.64). Les différentes phases de cette zone n'ont pas encore réagi, mais sont propulsées en amont de la combustion (vers la droite) par la pression générée par les réactions. Cette zone est délimitée à gauche par le front de combustion et à droite par le front de compression. La zone comprimée Ω_c se déplace à une vitesse notée u_{Ω_c} . Puisque l'ensemble des particules de Ω_c se déplace à la même vitesse, cette zone peut-être assimilée à un solide poreux dans lequel un écoulement gazeux a lieu.
- Enfin, la troisième zone pour $x > 171 \text{ mm}$, notée Ω_u , située à droite de la zone comprimée est à l'état initial du système. Elle n'a pas encore subi de perturbation due à la réaction. Une fois que le front de compression atteint la limite droite du domaine simulé, cette troisième zone disparaît. Cette partie de la simulation n'est pas étudiée dans les travaux présentés.

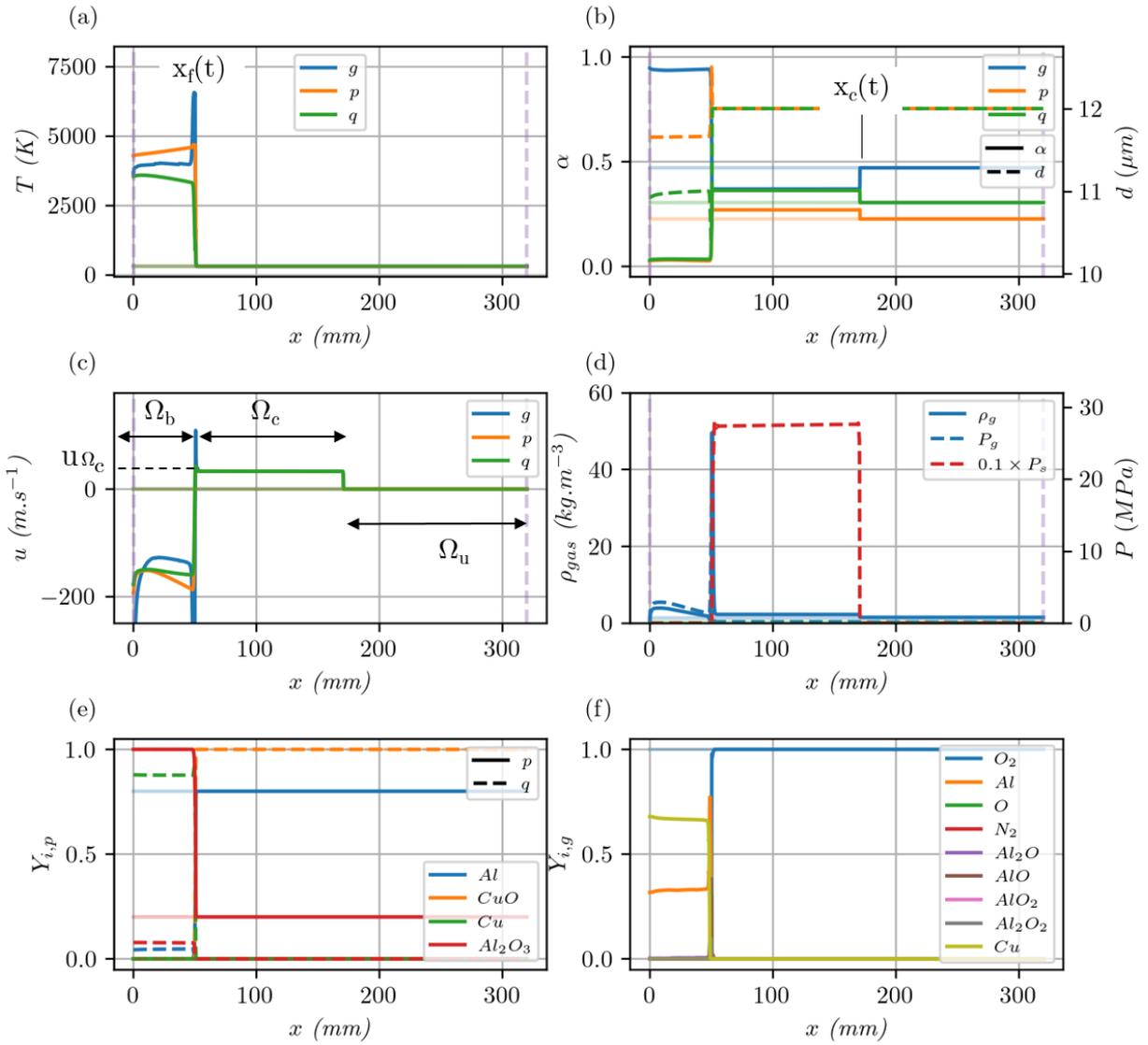


FIGURE 4.8 – Profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence au temps $t = 0.8$ ms

4.3.1.3 Evolution temporelle du front de réaction : vitesses des fronts de réaction et compression

L'évolution temporelle du front de réaction, localisé à $x_f(t)$ permet d'en extraire une vitesse propagation instantanée u_f en suivant l'évolution spatiale du point où la température des particules dépasse 3000 K. Le point $x_f(t)$ délimite également les domaines Ω_b et Ω_c . D'autre part, le front de compression, situé à $x_c(t)$ et se déplaçant à une vitesse u_c , délimite les domaines Ω_c et Ω_u . Sa position est localisée à l'endroit où α_s devient supérieure à 0.61. Dans la figure 4.8, ces deux fronts sont localisés à $x_f(t = 0.8 \text{ ms}) = 50 \text{ mm}$ et $x_c(t = 0.8 \text{ ms}) = 171 \text{ mm}$. Enfin, la vitesse de la zone comprimée est de $u_{\Omega_c}(t = 0.8 \text{ ms}) = 33.05 \text{ m s}^{-1}$.

La figure 4.10 présente les vitesses de propagation obtenues. u_f et u_{Ω_c} représentent les vitesses de propagation du front de réaction et de la zone comprimée Ω_c respectivement. Entre $t = 0 \mu\text{s}$ et $t = 100 \mu\text{s}$, la zone comprimée Ω_c ne s'est pas clairement établie, sa vitesse est donc définie comme nulle. $u_f^{\Omega_c}$ représente la vitesse du front de réaction relativement

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"

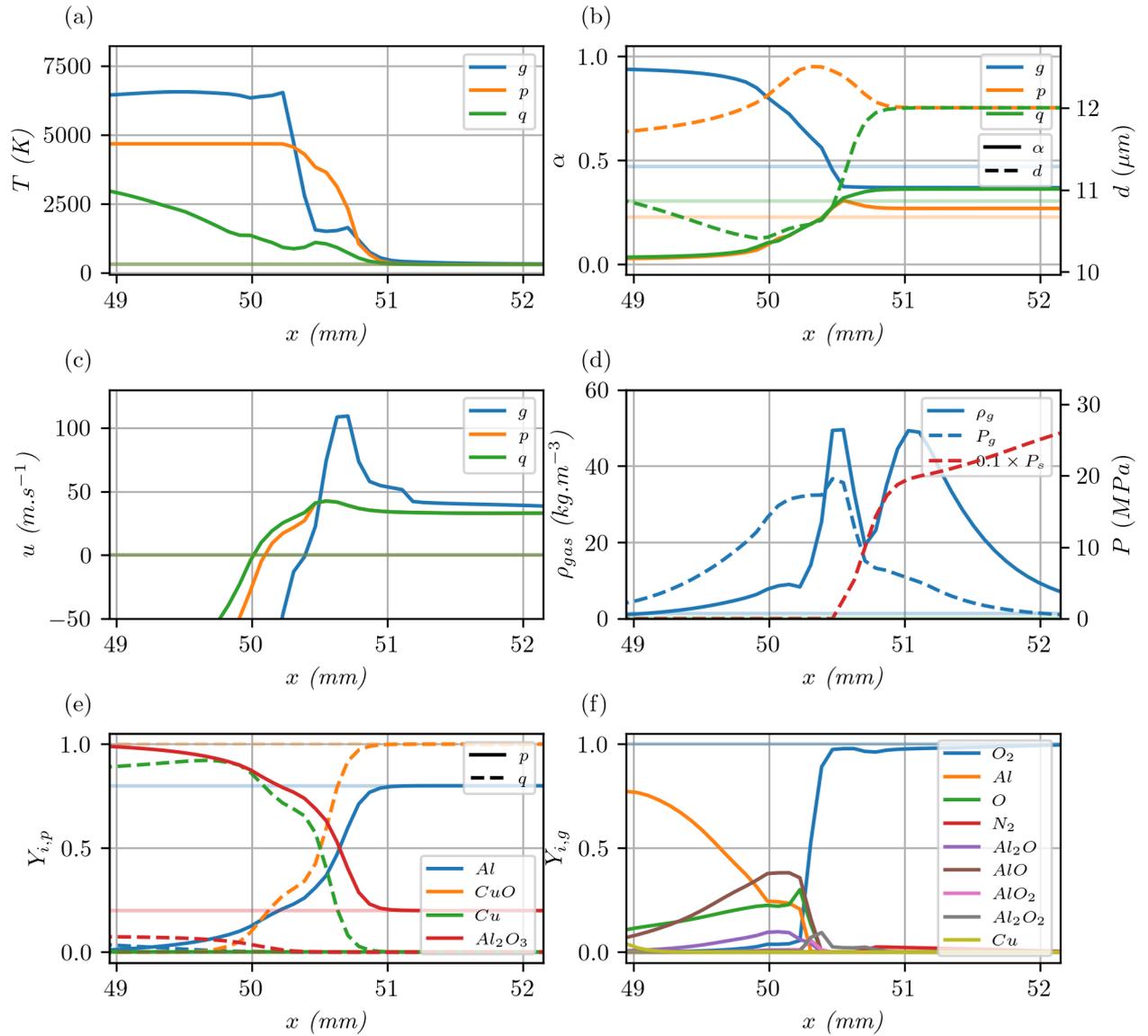


FIGURE 4.9 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du cas de référence au temps $t = 0.8$ ms

à la zone Ω_c , et est définie par $u_f^{\Omega_c} = u_f - u_{\Omega_c}$. La figure 4.10 montre que ces vitesses semblent tendre vers une valeur établie, qui serait alors la vitesse du front de réaction de la thermitite ou vitesse de flamme. Une étude approfondie de ces vitesses est présentée dans la sous-section 4.3.3.

4.3.2 Convergence numérique

Afin de valider la consistance du modèle, une étude de convergence est réalisée sur le pas de temps Δt et le pas d'espace Δx . Pour des raisons de coût de calcul, les études de convergence sont effectuées sur un domaine restreint avec $L_t = 40$ mm. La convergence est évaluée qualitativement en comparant les évolutions temporelles de u_f .

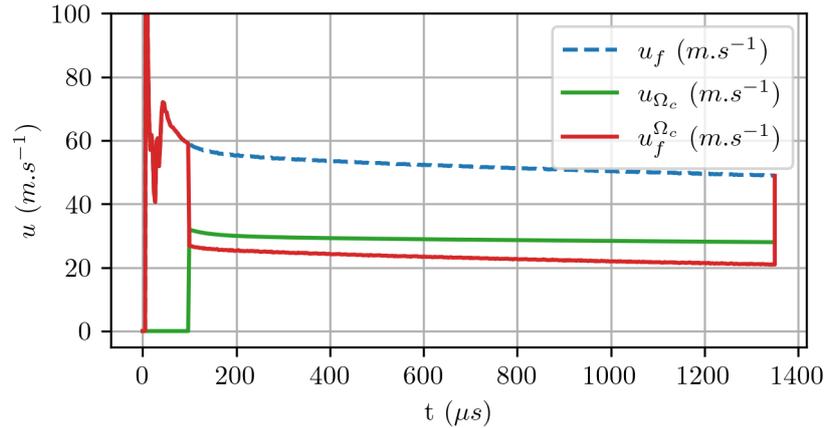


FIGURE 4.10 – Vitesses de propagation du front de réaction u_f et $u_f^{\Omega_c}$ ainsi que la vitesse u_{Ω_c} au cours du temps de la simulation de référence

4.3.2.1 Etude de la convergence temporelle

4.3.2.1.1 En considérant les réactions de la phase gazeuse, traitée via l'équilibre thermodynamique

La figure (4.11) présente l'évolution de la vitesse du front de réaction u_f pour 6 critères CFL_g sur le gaz différents : 0.3, 0.09, 0.03, 0.01, 0.003 et 0.0009 avec l'ensemble des mécanismes présentés aux chapitres 2 et 3, y compris le traitement du gaz à l'équilibre thermodynamique. Le pas d'espace Δx est fixé à 80 μm . La figure (4.11) montre qualitativement que la diminution du CFL conduit à une réduction de la vitesse de propagation ce qui implique *a priori* une non convergence de la solution avec le temps³.

Afin de valider la consistance de l'ensemble du modèle développé à l'exception du traitement à l'équilibre du gaz, qui *in fine* pourra être traité par la cinétique de Catoire [113] de manière analogue au cas "0D" en utilisant un calcul plus optimisé en temps de calcul, une étude de convergence sans équilibre est présentée.

4.3.2.1.2 Sans considération des réactions de la phase gazeuse

La figure 4.12 présente l'évolution temporelle de la vitesse du front de réaction u_f pour cinq critères CFL, les mêmes que dans le paragraphe précédent à l'exception de 0.0009, dans le cas où les réactions homogènes R15 dans la phase gazeuse ne sont pas prises en compte. Les différents sous-oxydes d'aluminium ne sont donc pas présents dans le gaz. La figure 4.12 montre que pour l'ensemble des critères de CFL testés, la solution est très sensiblement identique. Considérant que le CFL est l'un des critères sur le pas de temps considéré, il est nécessaire de vérifier que les cinq simulations ont bien été réalisées avec des pas de temps différents afin de valider la convergence. En effet, dans le cas où le pas de temps serait limité par un critère autre que le CFL, l'étude de convergence sur le pas de temps devrait être réalisée sur le critère limitant. La figure 4.13 montre que les cinq simulations ont bien été réalisées avec des pas de temps différents, et sont donc bien

3. L'étude des profils de combustion (voir annexe H) montre que l'ensemble des profils des différentes grandeurs présentées en figure 4.9 à un temps donné pour différents critères CFL reste sensiblement identique à l'exception des profils de pression et de densité du gaz.

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

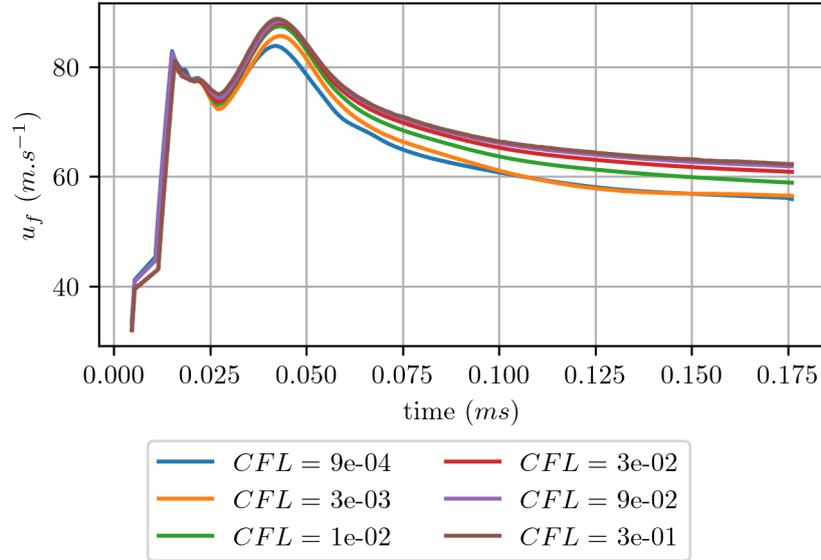


FIGURE 4.11 – Profils temporels des vitesses de réaction u_f en fonction du critère CFL des simulations avec le traitement des réactions homogènes via l'équilibre

limitées par le critère du CFL.

Cette étude confirme que la résolution et le couplage des différents termes des équations de conservation considérées à l'exception de la condensation des sous-oxydes d'aluminium (qui ne sont pas présents dans le cas où les réactions homogènes ne sont pas prises en compte) admet *a priori* une solution temporelle. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique dans le gaz implique un terme cinétique fonction du temps vu que l'équilibre est atteint pour n'importe quel pas de temps Δt , et par conséquent a un impact sur la solution finale en fonction de ce dernier. L'étude réalisée à la sous-section 2.3.2.5 montre que le temps caractéristique de la cinétique chimique est de l'ordre de $0.1 \mu\text{s}$ ce qui est un ordre de grandeur de plus que les pas de temps obtenus pour le CFL le plus élevé (voir figure 4.13). Lors des calculs réalisés via l'équilibre thermodynamique, les cinétiques des réactions gazeuses sont donc d'autant plus surévaluées que le pas de temps est réduit. Si cet impact peut être négligeable dans le cas du modèle de combustion “0D” présenté, ce n'est pas le cas pour le modèle propagatif : la dynamique globale du système est très sensible à la pression du gaz, qui elle-même est directement fonction de la manière dont les réactions gazeuses sont traitées. L'erreur induite se propage et se multiplie au cours de l'avancement de la simulation.

4.3.2.2 Convergence spatiale

La figure 4.14 présente l'évolution temporelle de la vitesse de propagation u_f , pour sept pas d'espace Δx différents : $160 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$. Le CFL du gaz est fixé à 0.09. Les profils de vitesse diminuent avec le pas d'espace mais semblent converger vers une solution définie.

La figure 4.15 présente la différence entre chacune des simulations réalisées de la vitesse obtenue au temps $t = 0.175 \text{ ms}$, relativement à la vitesse obtenue via la simulation au pas d'espace le plus petit $\Delta x = 2 \mu\text{m}$: $\varepsilon_c(\Delta x) = \frac{u_f^{t=175 \text{ ms}}(\Delta x) - u_f^{t=175 \text{ ms}}(2 \mu\text{m})}{u_f^{t=175 \text{ ms}}(2 \mu\text{m})}$. Dans le cas où les

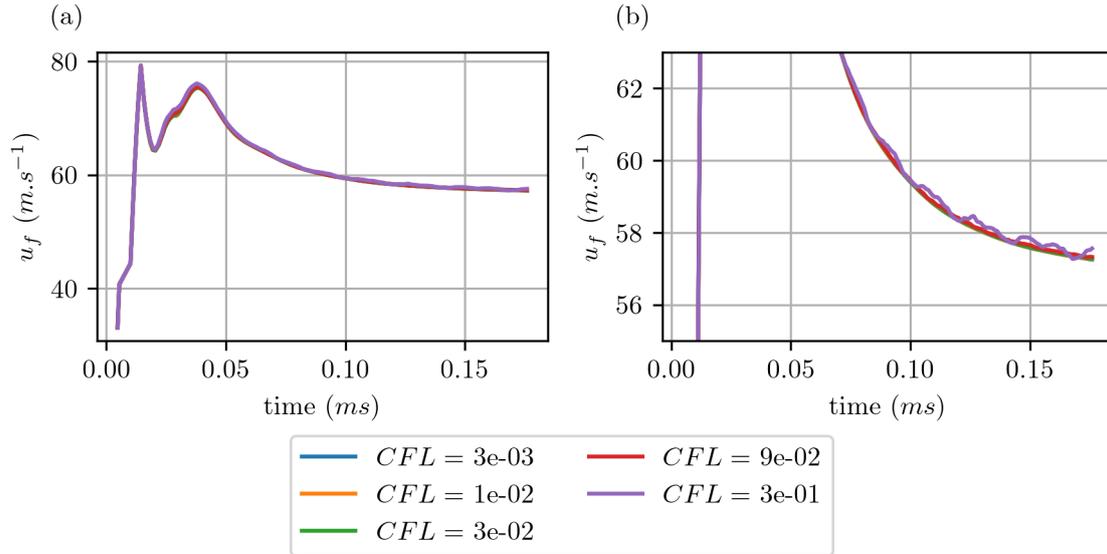


FIGURE 4.12 – Profils temporels des vitesses de réaction u_f en fonction du critère CFL des simulations sans traitement des réactions homogènes : a) profils complets, b) zoom sur la vitesse finale

réactions homogènes ne sont pas considérées, la figure 4.15 montre que la solution converge en espace⁴. La nécessité d’avoir un maillage très fin $\Delta x < 2.5 \mu m$ pour obtenir une solution proche de la solution supposée analytique ($\varepsilon_c < 5\%$) s’explique par des gradients importants qui découlent d’une dynamique rapide au niveau du front de réaction. Cette problématique (entre dynamique rapide / raffinement du maillage / temps de calcul / convergence) classique dans les modèles de combustion, pourrait à terme être partiellement réduite par un modèle d’épaississement de flamme tel que couramment utilisé dans les modèles de combustion gazeux [148].

* * *

Pour l’ensemble des simulations et résultats présentés dans le suite de ce manuscrit, Δx est fixé à $80 \mu m$ pour des raisons de coût de calcul, bien que l’étude de la convergence spatiale a montré que ce pas d’espace n’est pas assez petit pour saisir correctement les différents gradients mis en jeu. Ce pas d’espace est supposé suffisant pour réaliser une étude qualitative sur la compréhension des mécanismes intégrés et la sensibilité des paramètres du système.

4.3.3 Analyse des mécanismes de propagation du front de réaction en tenant compte des réactions gazeuses via l’équilibre thermodynamique

La figure 4.16 présente le zoom sur les profils de température, vitesse, fraction massiques d’espèce et volumique de phase, au niveau du front de réaction à $t = 1.3$ ms. Par

4. Voir annexe I pour les résultats de convergence obtenus avec le traitement des réactions homogènes par l’équilibre.

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

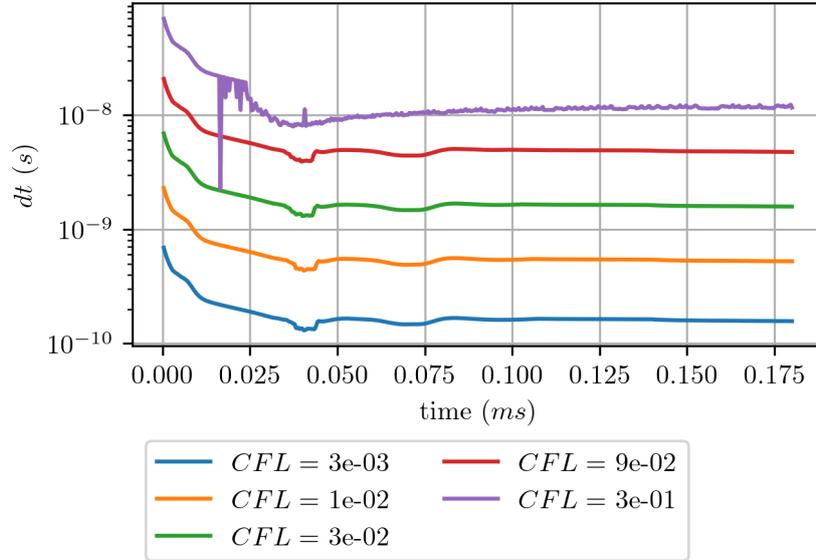


FIGURE 4.13 – Profils temporels des pas de temps Δt des simulations sans traitement des réactions homogènes en fonction du critère CFL

rapport à la figure 4.9 obtenue à $t = 0.8$ ms, les profils des différentes grandeurs sont très semblables, à l’exception de la densité du gaz, et dans une moindre mesure de sa pression (respectivement, courbe continue et pointillée bleue de la sous-figure d)).

Sur la figure 4.9, le point d’inflexion de la vitesse du gaz se situe à $x = 50.5$ mm : a gauche de ce point (voir sous-figure c)), le gaz se déplace à une vitesse inférieure à la vitesse u_{Ω_c} et entraîne les phases particulières vers la gauche. A l’inverse, la vitesse du gaz est supérieure à u_{Ω_c} à droite de ce point, et le gaz transmet de la quantité de mouvement à la matière de Ω_c . Ce point d’inflexion correspond à l’endroit où la pression est maximale, pression générée à la fois par la décomposition du CuO (augmentation de la densité du gaz) et par les réactions en phase gazeuse (augmentation de la température). La pression générée est alors la principale grandeur responsable du comportement dynamique du système, en transmettant :

- A droite du point d’inflexion, le transfert de quantité de mouvement augmente la pression particulière. Ce transfert de quantité de mouvement permet d’advecter les trois phases des régions chaudes vers les régions froides, assurant ainsi le transfert de l’énergie thermique nécessaire à la propagation de la réaction. En effet, à $x = 50.5$ mm, la température du gaz est relativement faible (≈ 1000 K), ce dernier étant refroidi par la décomposition du CuO (≈ 800 K). Cependant les particules d’aluminium p ont au même moment déjà atteint une température de 3900 K, et sont propulsées à une vitesse de 42 m s^{-1} vers Ω_c , qui se déplace à cet instant à 33 m s^{-1} . Ces particules chaudes, ainsi que l’advection du gaz, composé principalement d’oxygène, à travers Ω_c ($u_g > u_{\Omega_c}$ pour $x \in [50.5, 52 \text{ mm}]$) assure la propagation du front de combustion. C’est en effet pour $x \in [50.5, 51 \text{ mm}]$ que l’oxydation des particules d’aluminium a principalement lieu, comme en atteste : la sous-figure 4.9a) avec l’élévation de la température de la phase p ; le fort gradient de fraction massique d’aluminium au sein de la phase p sur la sous-figure e); et la faible densité du gaz dans cette même zone (sous-figure d)). Cependant, il existe un deuxième pic de densité du gaz à $x = 51$ mm (sous-figure d)), composé alors principalement

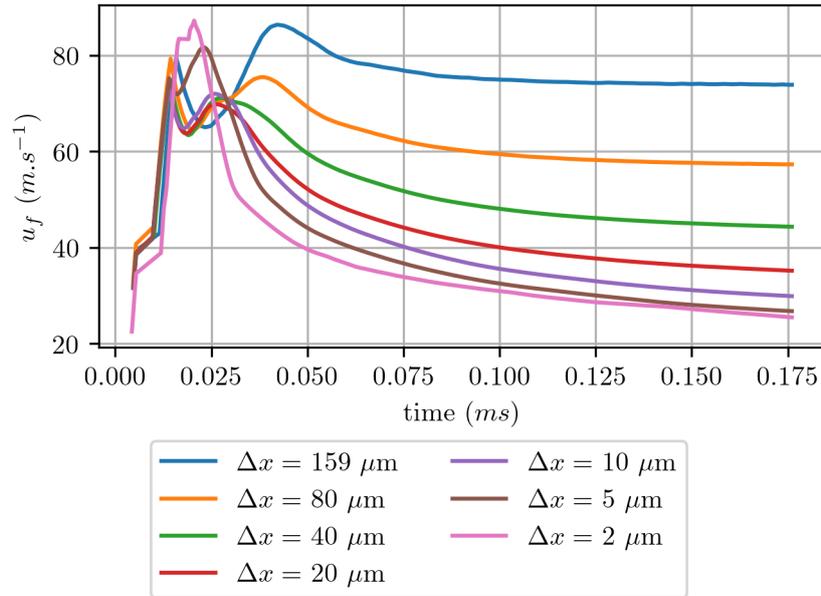


FIGURE 4.14 – Profils temporels des vitesses de réaction u_f en fonction du pas d'espace Δx des simulation sans traitement des réactions homogènes par l'équilibre

d'oxygène et d'azote résiduel ($Y_{N_2, gas} \approx 0.025$). Au fur et à mesure de la propagation du front de réaction, ce pic de densité augmente, passant de 49 kg m^{-3} à $t = 0.8 \text{ ms}$ (figure 4.9) pour atteindre 55 kg m^{-3} à $t = 1.3 \text{ ms}$. Ce pic de densité peut s'expliquer par deux mécanismes : d'une part, l'ensemble des espèces présentes à droite du point d'inflexion, si elles ne sont pas consommées par des termes sources, s'accumulent à droite du point d'inflexion tout au long de la simulation. C'est notamment le cas de l'azote, qui contrairement à l'oxygène absorbé par les particules d'aluminium, est conservé au cours de la simulation. D'autre part, la quantité d'énergie transmise vers la droite du point d'inflexion est insuffisante pour que l'ensemble de l'oxygène advecté oxyde l'aluminium présent dans la phase p . De l'oxygène non absorbé par les particules d'aluminium, ne contribuant donc pas à la réaction, s'accumule également à droite du point d'inflexion. L'augmentation de la densité du gaz présent au sein de l'objet Ω_c augmente la densité moyenne et réduit ainsi la vitesse de Ω_c , qui passe alors de 33.5 m s^{-1} à 32.85 m s^{-1} entre $t = 0.8 \text{ ms}$ et $t = 1.35 \text{ ms}$.

- A gauche du point d'inflexion, la pression du gaz diminue progressivement (sous-figure d)), bien que soutenue par l'augmentation de la température relative aux réactions homogènes dans le gaz (sous-figure f)). Cette diminution de la pression s'accompagne par une forte réduction de la densité et de la vitesse qui devient alors négative (sous-figures c)d)) à $x < 50.2 \text{ mm}$. La vitesse du gaz connaît alors un pic négatif allant jusqu'à -700 m s^{-1} avant de se stabiliser autour de -150 m s^{-1} . Pour $x \in [50, 50.5] \text{ mm}$, la température des particules p continue d'augmenter par phénomène d'oxydation jusqu'à atteindre une température suffisante pour la vaporisation de l'Al. Les sous-oxydes d'aluminium sont alors formés augmentant fortement la température du gaz et maintenant une pression élevée. Pour $x < 50 \text{ mm}$ Les différents sous-oxydes d'aluminium ainsi que l'oxygène finissent par réagir avec les particules, ne laissant dans le gaz que du cuivre et de l'aluminium gazeux ($x < 45 \text{ mm}$).

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

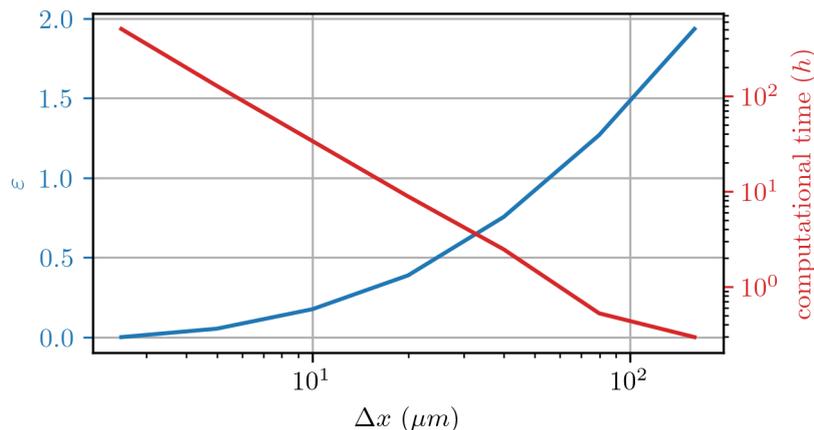


FIGURE 4.15 – Vitesses obtenues à 175 ms pour les différents pas d’espace relativement à la vitesse du pas d’espace $\Delta x = 5 \mu\text{m}$ (courbe bleue) ainsi que le temps de calcul nécessaire (rouge)

* * *

Il est intéressant également d’étudier l’impact de l’évolution du front de réaction sur sa vitesse de propagation u_f . Si l’évolution des vitesses de la figure 4.10 semble tendre vers une vitesse établie, le zoom sur la vitesse u_f de la figure 4.17 permet d’observer une légère dérive de u_f . L’étude comparative des fronts de réaction aux instants $t = 0.8 \text{ ms}$ et $t = 1.3 \text{ ms}$ a montré que c’est principalement le deuxième pic de densité, relatif à l’accumulation d’oxygène et d’azote qui diffère entre les deux instants. L’augmentation de la densité du gaz à droite du point d’inflexion augmente l’inertie de ce dernier, réduisant alors la vitesse du gaz et par la même occasion les grandeurs advectées découlant du pic de pression au point d’inflexion. La réduction des termes advectés (énergie et oxygène) nécessaires à la propagation du front de réaction, explique alors le ralentissement du front de réaction u_f .

Cette analyse concorde par ailleurs avec les résultats obtenus avec les calculs où l’équilibre n’est pas considéré : en effet, la vitesse de propagation u_f tend vers une valeur fixe de $u_f = 56.8 \text{ m s}^{-1}$ (voir la courbe orange de la figure (4.17)). L’évolution des profils au cours de la propagation (voir annexe J) aux temps $t = 0.8 \text{ ms}$ et $t = 1.3 \text{ ms}$ montre que l’ensemble des profils des différentes grandeurs reste identique, y compris le deuxième pic de densité du gaz (figures 31, 32 en annexe J). Ces résultats indiquent que dans le cas où l’équilibre n’est pas considéré, il n’y a pas d’accumulation d’oxygène à droite du point d’inflexion, et un équilibre s’établit entre le flux d’oxygène et d’énergie nécessaire à l’oxydation des particules d’aluminium p , soulignant par la même occasion l’importance de la présence des réactions gazeuses dans le processus réactif.

Enfin, la courbe verte de la figure 4.17 illustre l’évolution de la vitesse u_f avec un gaz composé initialement à 78% de N_2 et 22% de O_2 , également sans la prise en compte des réaction homogènes en phase gazeuse. La vitesse u_f ne se stabilise pas dans ce cas, et tend vers une décroissance linéaire de -5000 m s^{-2} . Les figures 33 et 34 en annexe J confirment que cette décroissance est liée à l’accumulation de N_2 à droite du point d’inflexion (sous-figures d) et f)), la densité et la fraction massique de N_2 augmentant au fur du temps.

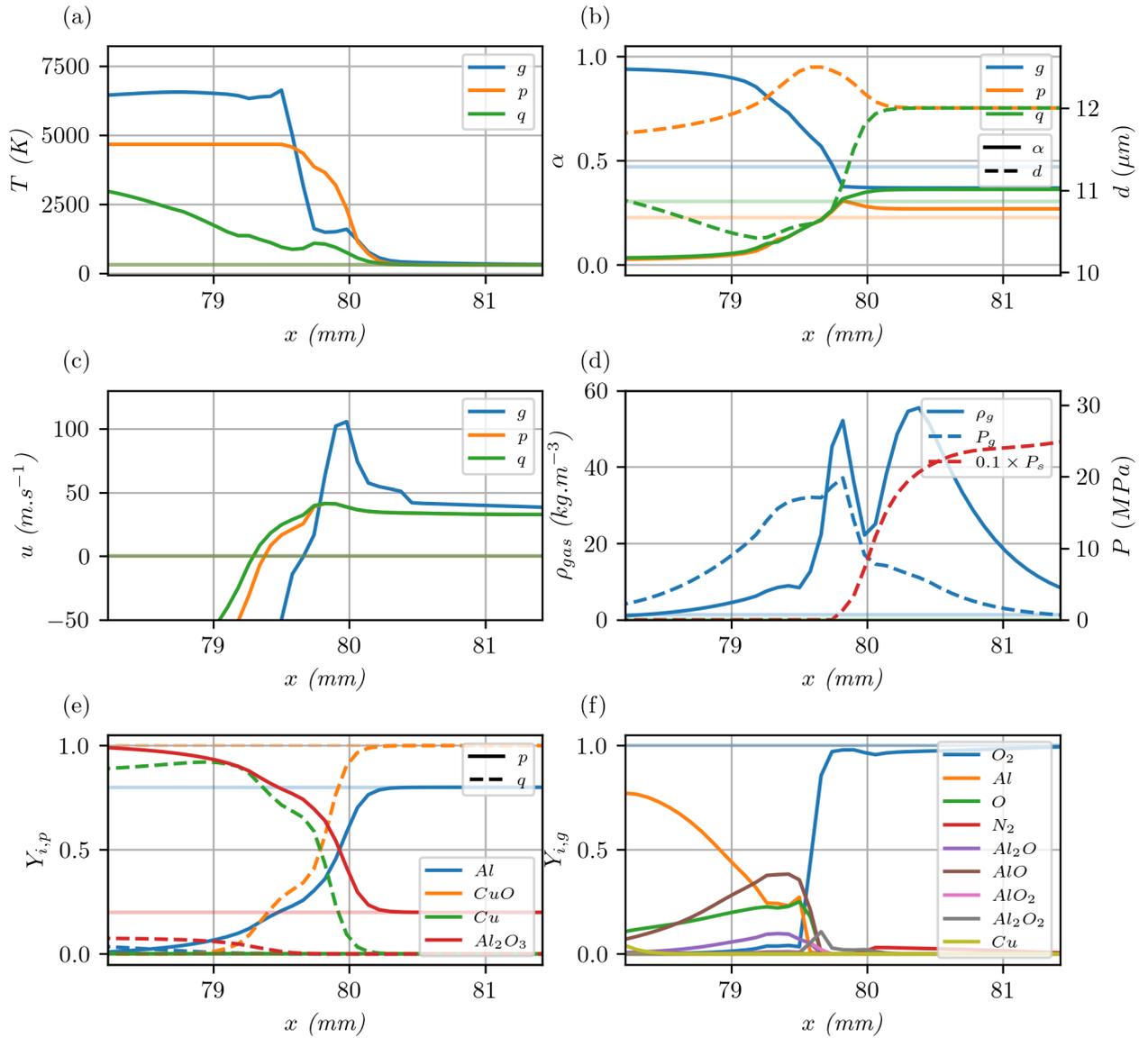


FIGURE 4.16 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du cas de référence au temps $t = 1.3$ ms

* * *

Pour conclure, cette analyse a montré que l'ensemble de la dynamique de propagation du modèle présenté est pilotée par le pic de pression généré au niveau de front de réaction. Ce pic de pression permet d'une part l'évacuation des produits de réaction vers la gauche du domaine simulé Ω , et d'autre part l'advection d'oxygène et d'énergie vers la droite, nécessaire au maintien de la propagation de la réaction. L'équilibre entre l'énergie et l'oxygène advecté vers les réactifs permet la stabilisation de la vitesse de propagation u_f . Si l'énergie transmise est insuffisante pour que l'ensemble de l'oxygène advecté soit absorbé par les particules, de l'oxygène s'accumule en amont de la réaction. Cette accumulation d'oxygène agit alors comme une résistance inertielle à la propagation, ralentissant cette dernière. Le même phénomène est observé lorsque des espèces inertes telles que le N_2 sont ajoutées dans le gaz.

Cet équilibre entre énergie et oxygène advecté est atteint dans la configuration où les

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

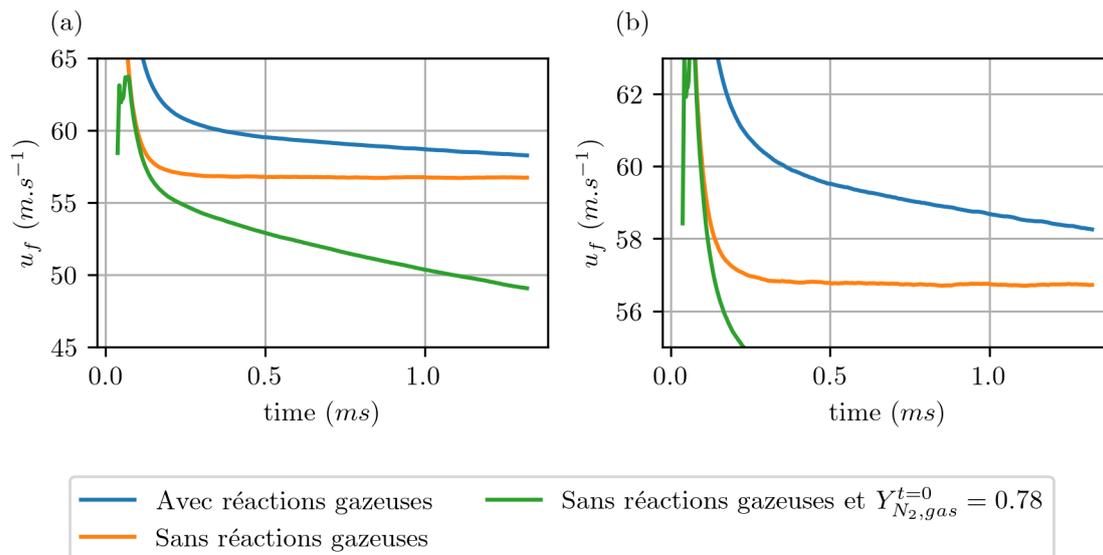


FIGURE 4.17 – Profils temporels des vitesses de réaction u_f , avec la considération des réactions homogènes via l’équilibre (courbes bleues), sans la considération des réactions homogènes (courbes oranges), sans la considération des réactions homogènes avec un gaz composé à 78% de N_2 initialement (courbes vertes) : a) profils complets, b) zoom sur la vitesse finale

réactions dans la phase gaz ne sont pas traités par l’équilibre et lorsque la composition initiale du gaz contient une quantité négligeable d’azote⁵. Afin de comparer des vitesses de propagation fixes, l’étude de sensibilité aux paramètres qui suit est par conséquent réalisée sans le traitement à l’équilibre de la phase gazeuse.

4.3.4 Etude de sensibilité aux paramètres physiques

L’étude présentée ci-après a pour objectif de valider la sensibilité du système aux paramètres physiques (incluant les conditions limites) et, lorsque possible, de comparer les résultats des simulations aux résultats expérimentaux de la littérature d’un point de vue qualitatif. Ici encore, une comparaison quantitative n’est pas réalisable pour quatre raisons :

1. De nombreuses approximations ont été considérées dans le cadre de ces travaux, et les différentes cinétiques impliquées ne reposent toujours pas sur des données validées.
2. Malgré la richesse bibliographique expérimentale existante, peu d’études ont été réalisées dans les conditions similaires du système de référence considéré ici, et la plupart d’entre elles ont été réalisées avec des particules nanométriques ($d < 1 \mu m$).
3. Les différents gradients sont fortement approximatés considérant le maillage grossier choisi pour des raisons de coût de calcul. Les résultats obtenus sont donc quantitativement différents des résultats obtenus pour un Δx plus petit⁶.

5. Les lois de diffusion de type Spalding ne permettent l’évaluation des flux gaz/particules dans le cas où le gaz serait composé uniquement d’une seule espèce. Il n’est donc pas possible de considérer un gaz composé uniquement de O_2 en condition initiale.

6. L’objectif de ces travaux de thèse est de mettre en place une preuve de concept d’un tel modèle, et

4. Cette étude est réalisée sans le traitement des réactions homogènes dans le gaz. Bien que négligeant les mécanismes relatifs à la production et réduction des oxydes métalliques, cette configuration converge *a priori* dans le temps et permet de comparer les différentes simulations indépendamment du pas de temps. En effet, les caractéristiques initiales des systèmes comparés ont un impact direct sur le calcul du pas de temps. Les résultats des simulations considérant les réactions gazeuses à l'équilibre étant fonction du pas de temps, leur comparaison qualitative ne permet pas d'évaluer la sensibilité des résultats aux paramètres initiaux⁷. De plus, elle admet une vitesse établie, et permet donc de comparer une vitesse de front de propagation déterminée, comme le montre la figure 4.17. Les simulations tenant compte des réactions gazeuses ont tout de même été réalisées (avec $CFL_g = 0.09$ et $CFL_p = 0.3$) et les résultats présentés en annexe M. Ces résultats montrent que la sensibilité aux paramètres ainsi que les ordres de grandeur de vitesse $u_f^{\Omega_c}$ diffèrent peu entre les deux approches.

Cinq paramètres de la combustion de thermites sont étudiés : les pertes thermiques aux parois, la condition de pression à gauche du domaine (sortie des produits de réaction), le diamètre des particules, la richesse du mélange et enfin la compaction initiale des particules. La grandeur comparée est la vitesse de propagation du front de réaction $u_f^{\Omega_c}$ dans le référentiel Ω_c . Cette vitesse est jugée plus intéressante par analogie avec les vitesses de front de réaction en phase gazeuse où la vitesse d'intérêt est obtenue relativement à celle des réactifs.

Pour chacun des paramètres étudié, les autres paramètres numériques et physiques restent ceux décrits en section 4.3.1.

4.3.4.1 Influence des pertes thermiques

Le modèle défini en sous-section 3.4.3 est basé sur les paramètres r_t , r_t^{ext} , λ_t et T_2^{ext} , qui déterminent les propriétés du tube. Dans le cadre de l'étude de sensibilité présentée, le tube a un rayon intérieur $r_t = 4.76$ mm, $r_t^{ext} = 10$ mm, $\lambda_t = 0.25$ W m⁻¹ et $T_2^{ext} = 298$ K. Le rayon intérieur et la conductivité correspondent à l'un des rayon utilisé par Sullivan [58] et à la conductivité du PMMA, matériau utilisé dans ces mêmes travaux. La température extérieure du tube est approximée à la température atmosphérique de référence. L'évaluation du rayon extérieur reste compliquée : en effet, un tube de faible épaisseur éloigne l'hypothèse permettant de supposer la température extérieure comme fixe. A l'inverse, un tube d'épaisseur importante ne permet pas de supposer que le flux thermique est stationnaire. En réalité, ces deux hypothèses sont probablement très approximatives et un modèle de pertes aux parois plus adéquat devra être mis en place dans le futur. Dans le cadre de l'analyse de sensibilité présentée ici, à défaut d'avoir le rayon extérieur du tube des travaux de Sullivan, celui-ci est arbitrairement fixé à $r_t^{ext} = 10$ mm.

Cinq cas sont évalués en faisant varier d'une part la conductivité du tube, et d'autre part en ajoutant un coefficient K_h devant le coefficient de transfert de chacune des phases, permettant ainsi de faire varier les deux conductions en série entre les phases et le tube, et

notamment présenter une structure de modèle innovante et modulaire. L'étude qualitative présentée est par conséquent jugée suffisante pour ce besoin.

7. La sensibilité étant dans ce cas à la fois fonction du pas de temps et des paramètres initiaux, il n'est alors pas possible d'évaluer la part de la sensibilité relative aux paramètres initiaux de celle relative à la variation du pas de temps.

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

au sein du tube lui-même. Les figures 4.18 et 4.19 présentent les vitesses $u_f^{\Omega_c}$ et les profils des différentes grandeurs évalués au temps $t = 1.3$ ms. La figure 4.20 présente le zoom sur le front de réaction. Le cas où $K_h = 0$ et $\lambda_t = N/A$ correspond au cas où il n’y a pas de pertes (courbes bleues).

Les vitesses de propagation ne varient pas avec la conductivité du matériau du tube (courbes bleue, orange, verte), et restent aux alentours de 26.75 m s^{-1} . La variation du coefficient multiplicateur devant les coefficients de transfert thermique entre les phases et la paroi intérieure du tube a quant à elle un impact, mais qui reste faible. La vitesse de propagation diminue seulement de 1.25 m s^{-1} alors que les échanges thermiques entre le tube et les différentes phases sont multipliés par 100. La réduction de la vitesse de propagation avec l’augmentation des pertes correspond aux observations expérimentales. Sullivan a observé que l’augmentation du diamètre intérieur du tube contenant la thermitite augmentait la vitesse de combustion [58] : l’augmentation du diamètre du tube de combustion étant équivalent à la réduction des pertes thermiques.

L’indépendance de la vitesse $u_f^{\Omega_c}$ à la conductivité du tube montre que les transferts thermiques sont principalement limités par la conductance entre les phases et l’intérieur du tube. La faible différence des profils de température des particules et du gaz, pour les cas où aucune perte thermique n’est considérée, $\lambda_t = 0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_t = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (courbes oranges et vertes des sous figures 4.19a)c)d), respectivement les températures du gaz, des particules p et q) confirme cette observation. Dans le cas où le transfert thermique entre les phases et la paroi intérieure du tube est augmenté (courbe rouge et violette respectivement pour $K_h = 10$ et $K_h = 100$), les températures des trois phases diminuent plus vite dans la partie du domaine Ω_b où les produits de réaction sont éjectés vers la gauche, réduisant ainsi la pression du gaz des produits de réaction (courbes continues de la sous-figure d)). Cette réduction de pression est d’autant plus importante que la densité du gaz diminue également. En effet, la diminution de la température des produits de réaction gazeux d’environ 3000 K entre la simulation sans perte (courbe bleue) et celle avec $K_h = 100$ (courbe violette) implique une condensation bien plus rapide des produits de réaction sur les deux phases condensées.

Néanmoins, les profils du front de réaction ne sont que très peu impactés (voir figure 4.20) par les pertes, à l’exception des profils :

- de température de la phase p (sous-figure e)),
- de densité du gaz (sous-figure d) pointillés),
- et de la quantité d’oxygène présent dans le gaz (sous-figure b)),

qui sont les grandeurs principales pilotant le phénomène d’oxydation de l’aluminium au sein des particules p permettant l’avancement du front.

Ces résultats permettent d’établir qu’au vu des cinétiques estimées dans le cadre de ce modèle, les pertes thermiques sont beaucoup plus lentes que la cinétique réactionnelle du système, questionnant les cinétiques implémentées au vu des résultats expérimentaux. Par conséquent, les pertes aux parois ont un impact faible sur la vitesse de propagation du front de réaction $u_f^{\Omega_c}$.

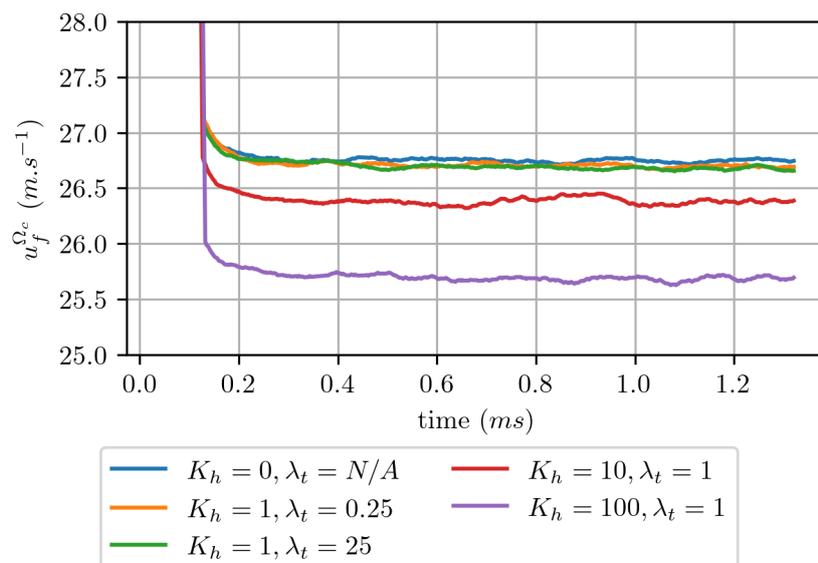


FIGURE 4.18 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ en fonction des pertes thermiques aux parois

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"

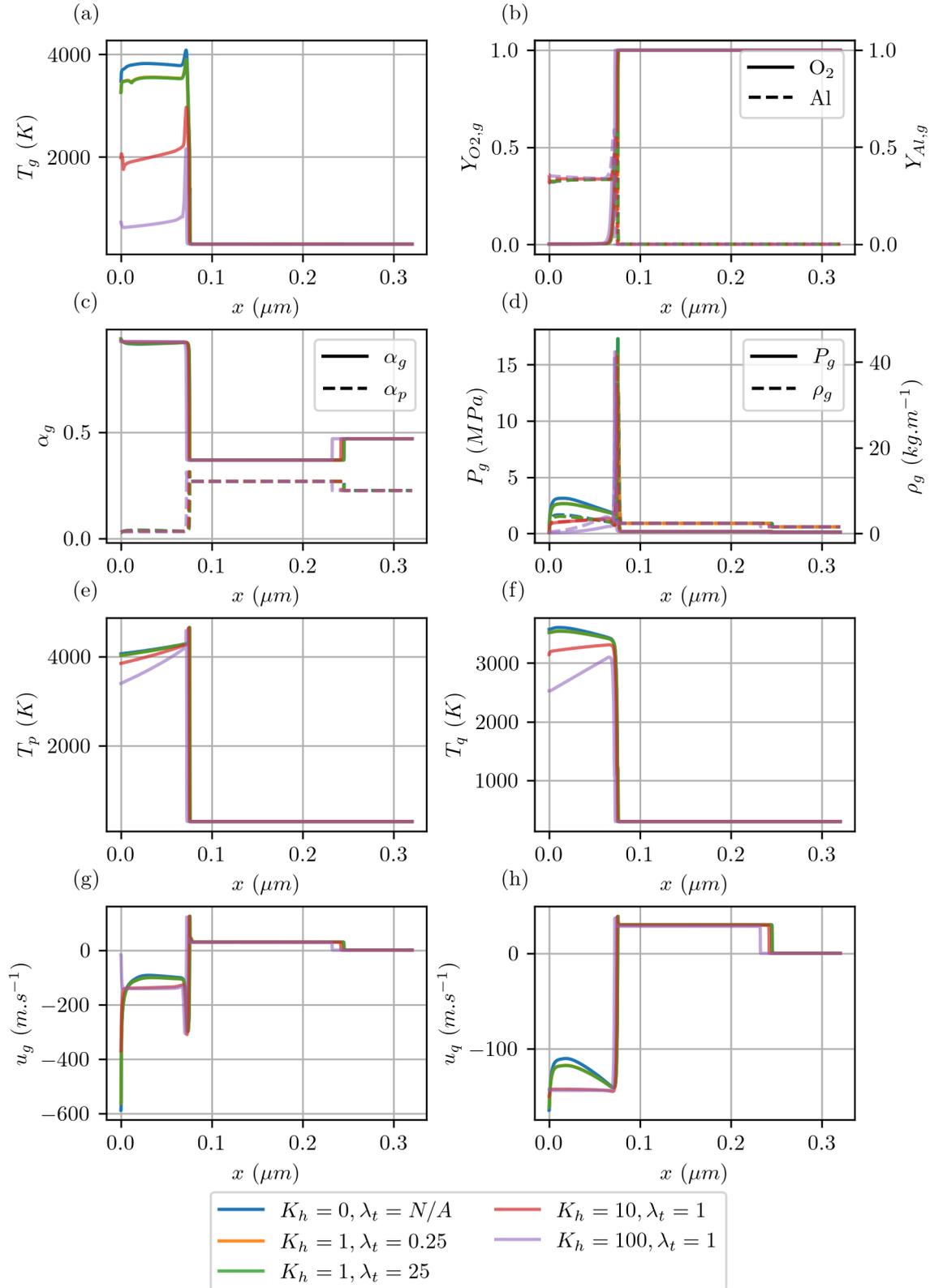


FIGURE 4.19 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3$ ms pour différents modèles de pertes

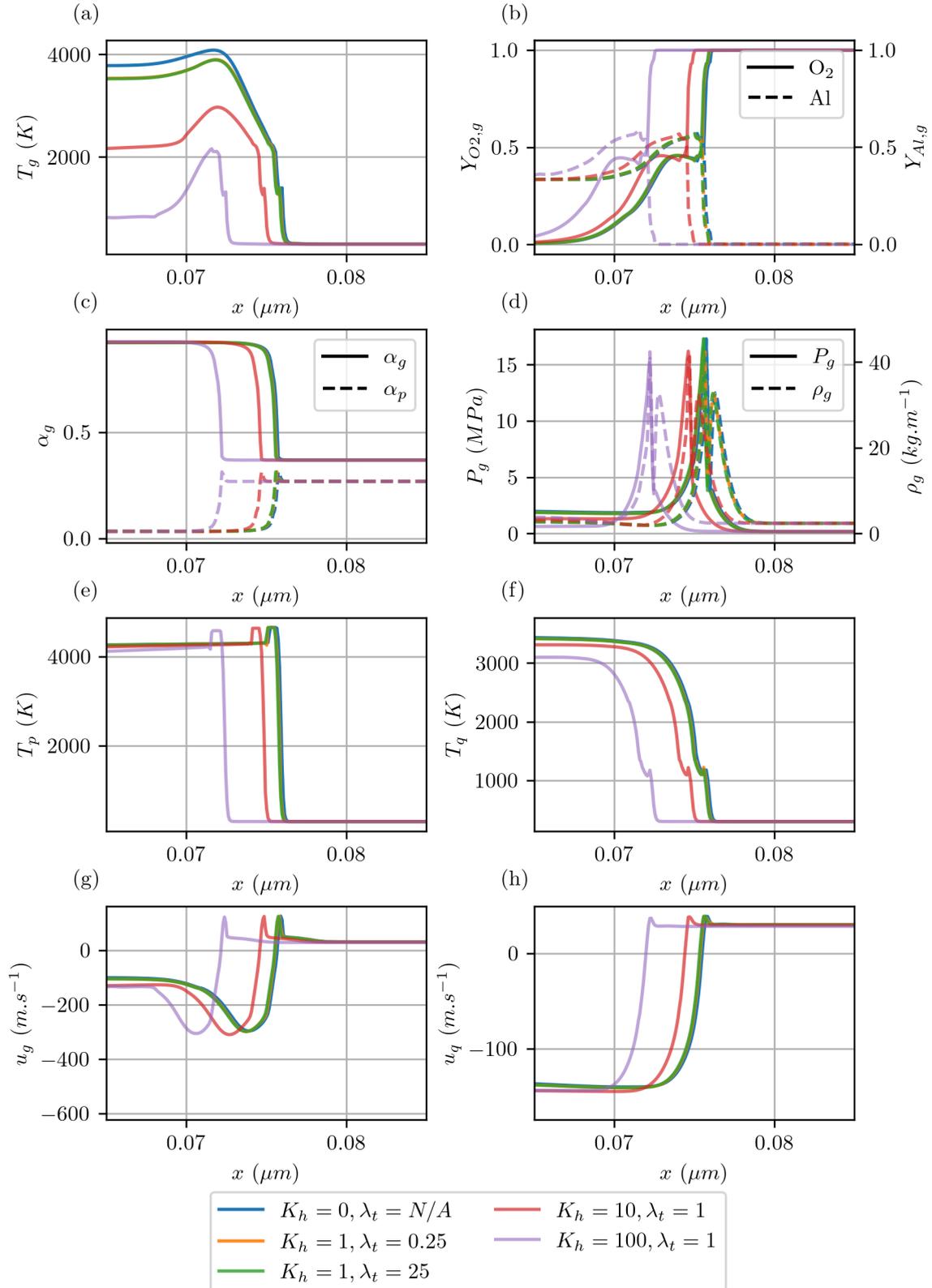


FIGURE 4.20 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3$ ms pour différents modèles de pertes (zoom)

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

4.3.4.2 Influence des conditions limites

Trois types de conditions aux limites sont étudiées : une pression imposée à 0.1 MPa, une condition de type “milieu poreux”, où la pression du gaz en condition limite est évaluée en fonction de la vitesse de sortie du gaz, et une condition ne permettant pas la sortie de matière du domaine de calcul⁸. Dans les deux premiers cas, la condition limite sur la vitesse des deux phases particulières p, q est une condition de Neumann vérifiant $\partial_x u_m = 0$. C’est alors la pression imposée à la condition limite qui pilote le flux de masse passant à travers la limite du domaine. Dans le troisième cas, les vitesses des trois phases g, p, q vérifient la condition de Dirichlet $u_m = 0$. L’implémentation des conditions limites est spécifiée dans la section 3.5.5. Trois cas de pertes de charges sont évalués, avec $L_{BC} = 0.2 \text{ mm}, 2 \text{ mm}, 20 \text{ mm}$. Les cas avec les pertes de charges constituant des cas intermédiaires entre la condition limite fermé et celle à pression constante. Les figures 4.21 et 4.22 présentent respectivement l’évolution de la vitesse $u_f^{\Omega_c}$ et les profils des grandeurs d’intérêt à $t = 1.3 \text{ ms}$.

La figure 4.21 montre que la vitesse $u_f^{\Omega_c}$ converge vers la même valeur de 26.75 m s^{-1} indépendamment de la condition limite. Il est cependant intéressant de noter que durant la période transitoire comprise entre 0 et 0.3 ms, la vitesse est relativement plus élevée dans le cas du système fermé que dans le cas du système ouvert. Il est assez évident que dans le cas du système fermé, la pression est plus élevée durant la période transitoire ; la matière d’aucune des trois phases ne pouvant sortir du domaine Ω .

La figure 4.22 montre que le front de réaction tend vers les mêmes profils quelque soit la condition limite appliquée une fois que ce dernier s’est suffisamment éloigné de la limite du domaine simulé. Par conséquent, le modèle présenté dans le cadre de ces travaux admet une propagation du front de réaction indépendante de la condition limite considérée du côté de l’initiation, et montre que, tout comme pour les pertes thermiques, la vitesse de propagation du front $u_f^{\Omega_c}$ est principalement fonction du front de réaction.

Les phénomènes physiques dont les temps caractéristiques sont élevés (pertes thermiques), ou ceux qui se situent géographiquement éloignés du front de réaction (limites du domaine) ont donc un faible impact sur le processus réactif du système, caractérisé par $u_f^{\Omega_c}$.

8. Cette condition permet également la validation de la conservation de la masse du modèle et de son implémentation présentée en annexe K.

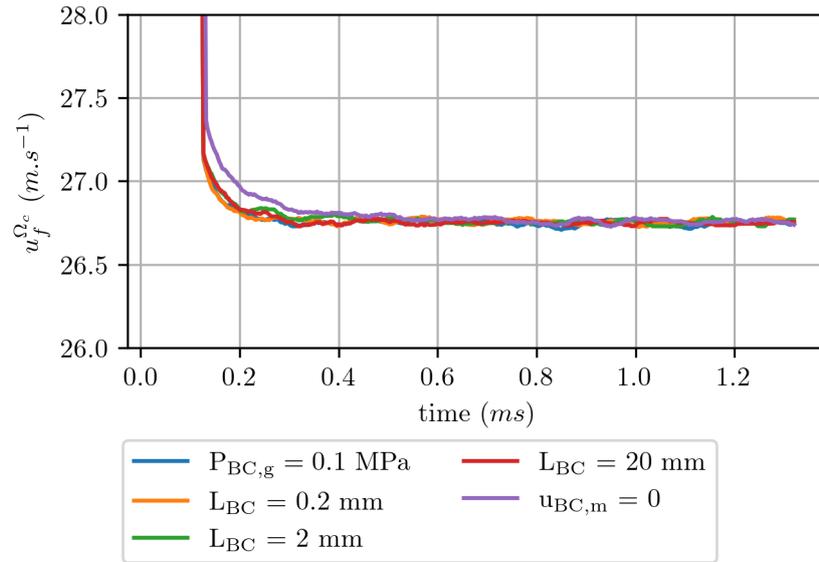


FIGURE 4.21 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes conditions limites

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"

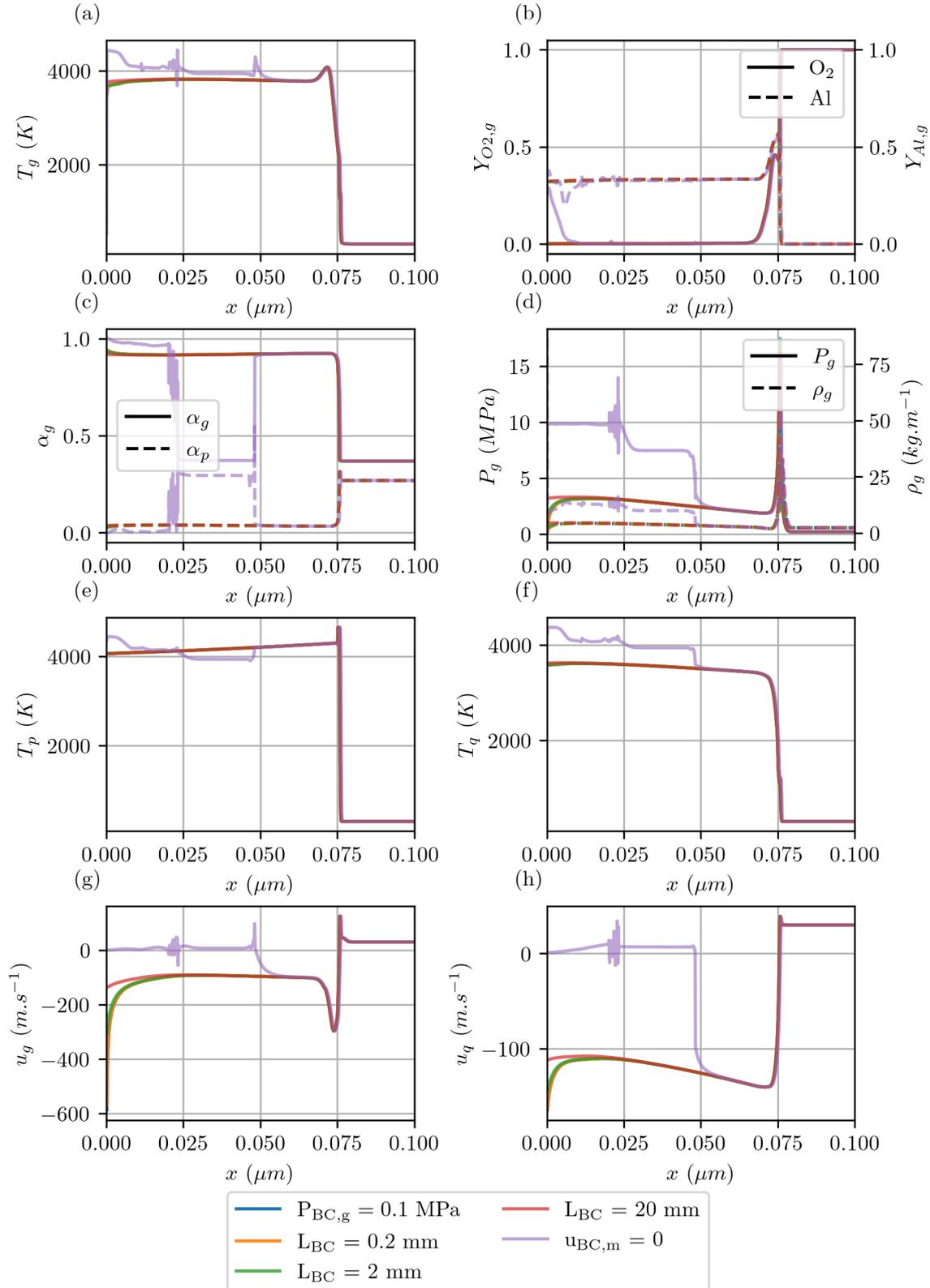


FIGURE 4.22 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3 \text{ ms}$ pour différentes conditions limites (zoom)⁹

9. voir annexe L pour retrouver les profils non zoomés de cette étude.

4.3.4.3 Influence des diamètres des particules

La figure 4.23 présente l'évolution temporelle des vitesses $u_f^{\Omega_c}$ pour trois diamètres de particules différents : 24 μm (vert), 12 μm (orange), 6 μm (bleu). La vitesse du front de réaction augmente avec la réduction de la taille des particules. En effet, les résultats obtenus dans la section 4.2 ont montré que le mécanisme limitant du système est l'oxydation de l'aluminium pour des particules supérieures à 5 μm . Ce mécanisme est surfacique : lorsque la surface d'échange augmente (en réduisant la taille des particules), la cinétique globale est alors accélérée. Dans les résultats dimensionnels présentés, cela se traduit directement par l'augmentation de la vitesse de propagation du front de réaction $u_f^{\Omega_c}$ comme observé sur la figure 4.23. La tendance décroissante de la vitesse en fonction du diamètre des particules est en accord avec les observations bibliographiques décrites dans le chapitre 1 et notamment dans la figure 1.8[55].

Il est intéressant de noter que malgré toutes les approximations et inconnues du modèle, les vitesses de propagation obtenues se comportent non seulement de manière analogue aux résultats expérimentaux, mais s'écartent seulement d'un seul ordre de grandeur des résultats expérimentaux.

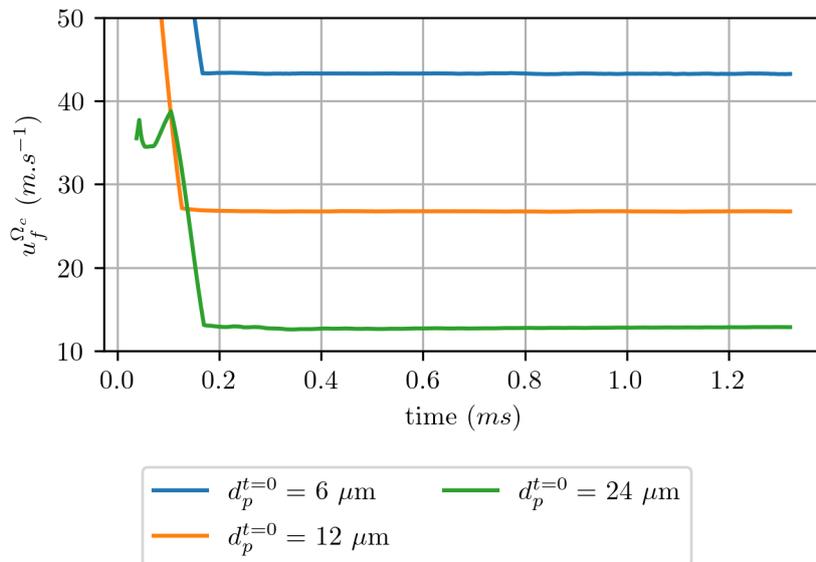


FIGURE 4.23 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différents diamètres de particules initiaux

4.3.4.4 Influence de la richesse du mélange

La figure 4.24 présente l'évolution temporelle de $u_f^{\Omega_c}$ pour un mélange pauvre ($\phi = 0.8$), un mélange stœchiométrique ($\phi = 1$) et un mélange riche ($\phi = 1.2$). Dans le cas du mélange pauvre, la durée de la simulation est insuffisante à l'atteinte d'une vitesse de propagation établie, le front de compression ayant atteint la frontière droite du domaine simulé Ω à $t = 1.25 \text{ ms}$. Ces résultats permettent cependant d'observer la vitesse du mélange pauvre tend vers une valeur supérieure ($\approx 39 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) aux vitesses de propagation des systèmes stœchiométrique et riche, dont les vitesses respectives sont $27.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $26.75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 4.25d) montre que le pic de pression est bien plus élevé dans le mélange

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion “1D”

pauvre (40 MPa pour le mélange pauvre contre 20 MPa pour les mélanges stœchiométrique et riche). En effet, l’oxygène étant en surplus par rapport à l’aluminium, celui-ci reste présent dans la phase gaz n’est pas intégralement absorbé par l’oxydation, contribuant ainsi au maintien d’une densité et pression du gaz élevées.

A l’exception d’un pic localisé d’aluminium à 0.78 mm, le gaz est exclusivement composé d’oxygène dans le mélange pauvre y compris parmi les produits de réaction (sous-figure b) - courbe bleue). Au contraire dans le mélange riche, l’oxygène est complètement absent des produits de réaction (principalement composé d’aluminium ; courbe pointillée verte de la sous figure b)). Dans le cas du mélange stœchiométrique, de l’oxygène et de l’aluminium co-existent dans la phase gazeuse parmi les produits de réaction soulignant l’importance de la prise en compte des réactions en phase gazeuse lorsque la richesse tend vers la stœchiométrie.

La température est maximale pour les phases *g* et *q* dans le cas du mélange stœchiométrique (courbes orange et verte des sous-figures a) et d)), ce qui n’est pas le cas de la phase *p*, dont la température maximale est atteinte pour le mélange pauvre (courbe bleue de la sous-figure e)).

Aucune information concernant le comportement propagatif des particules micrométrique en fonction de la richesse du mélange n’a été trouvé dans la littérature à ce jour. Granier et Pantoya [118] ont étudié l’impact de la richesse pour des particules nanométriques ($d_p \lesssim 100$ nm) d’une thermitte Al/CuO et ont observé que la vitesse de propagation est maximale pour une richesse de 1.2. Les précédents modèles développés au LAAS ([18, 92]) ont également démontré que la vitesse de propagation maximale d’une thermitte donnée est obtenue pour une richesse supérieure à 1. Cependant, les modèles et les expériences cités ont été réalisés avec des thermites de taille nanométrique (poudre, nanolaminés) où les chemins réactionnels sont certainement différents. En effet, l’aluminium a une conductivité supérieure à celle de l’oxyde de cuivre. Lorsque le transfert thermique est piloté par la conduction, il est normal qu’un mélange plus riche en aluminium conduise mieux la chaleur, et ait par conséquent une vitesse de propagation plus élevée.

Le transfert de chaleur dans le modèle présenté s’effectue principalement par advection, et est majoré lorsque la génération de gaz est la plus importante. Cela explique donc une tendance qui n’est pas en adéquation avec les observations réalisées pour des particules de taille nanométrique. Des résultats expérimentaux de la vitesse de propagation en fonction de la richesse du mélange pour des tailles de particules micrométriques sont donc nécessaires pour valider le comportement du modèle proposé. Dans le cas où la tendance du modèle ne serait pas vérifiée expérimentalement, il serait intéressant d’étudier la compétition du transfert thermique par advection et conduction pour déterminer l’ajustement nécessaire aux mécanismes implémentés afin de correspondre résultats expérimentaux.

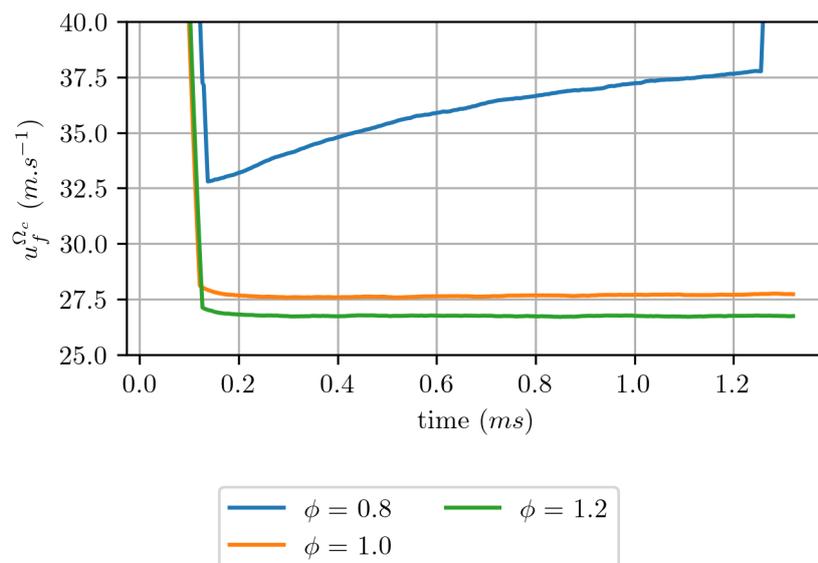
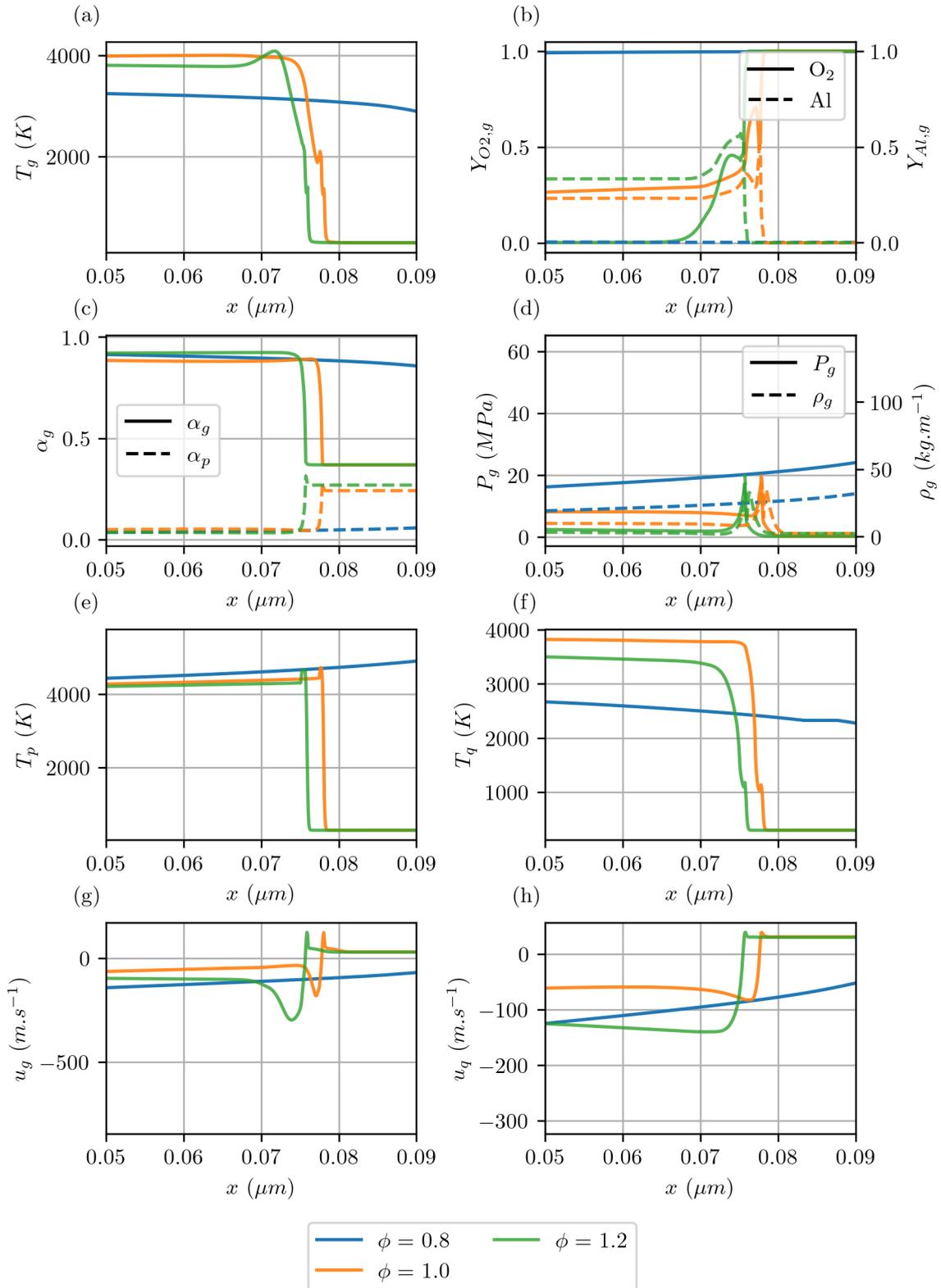


FIGURE 4.24 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes richesses du mélange

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"



q

FIGURE 4.25 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3 \text{ ms}$ pour différentes richesses (zoom)¹⁰

10. voir annexe L pour retrouver les profils non zoomés de cette étude.

4.3.4.5 Influence de la compaction de la poudre

La dernière étude de sensibilité concerne la compaction initiale des particules. Les figures 4.26 et 4.27 présentent les résultats relatifs aux compactations initiales $\alpha_s = 0.5, 0.53, 0.56$ ¹¹.

La figure 4.26 montre que la vitesse de propagation du front $u_f^{\Omega_c}$ est plus faible lorsque le mélange de poudre est plus dense, avec $u_f^{\Omega_c}$ respectivement égal à 24.2 m s^{-1} , 26.75 m s^{-1} et 28.9 m s^{-1} pour $\alpha_s = 0.5, 0.53, 0.56$.

La plupart des grandeurs observées restent du même ordre de grandeur sur la figure 4.27 à l'exception des vitesses (sous figures g)h)), de densité et de pression (sous figures d)) du gaz. Les profils de densité (sous figures d)) montrent une différence notable au niveau du deuxième pic de densité relatif à l'accumulation d'oxygène en amont du front de réaction, passant de 40 kg m^{-3} , à 32.5 kg m^{-3} et enfin 28 kg m^{-3} , respectivement pour les compactations initiales de 0.56, 0.53 et 0.5. Ces résultats confortent l'importance de l'équilibre entre l'énergie et l'oxygène advecté en amont de la réaction dans la propagation du front réactif. Un milieu plus compacté ralentit l'advection des différentes quantités, ralentissant alors le mécanisme global de propagation.

Cette compétition entre le transfert thermique (lent) par conduction et advection (rapide) a été le sujet des travaux de Bacciochini [56] qui montrent que la vitesse de propagation du front de réaction diminue avec la compaction du matériau. La tendance des résultats de simulation est donc en adéquation avec les résultats expérimentaux, et illustre bien la prise en compte des phénomènes advectifs dans le modèle.

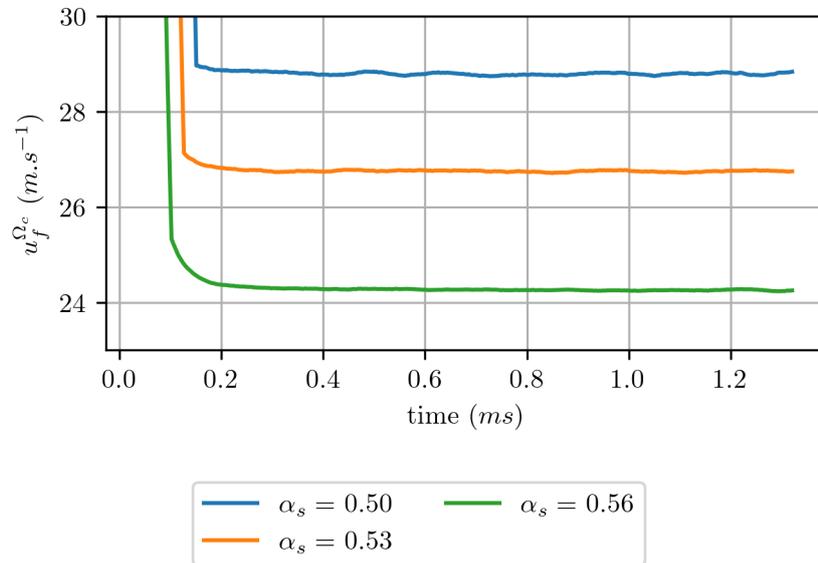


FIGURE 4.26 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes compactations

11. Ces compactations correspondent à un arrangement de particules sphériques dures aléatoires plus ou moins compactées. Une compaction $\alpha_s < 0.5$ est physiquement impossible, puisque les particules ne se toucheraient pas. En réalité, des agglomérats de particules peuvent apparaître permettant des compactations plus faibles.

4.3. Simulations de la combustion de poudres Al/CuO dans un tube avec le modèle de combustion "1D"

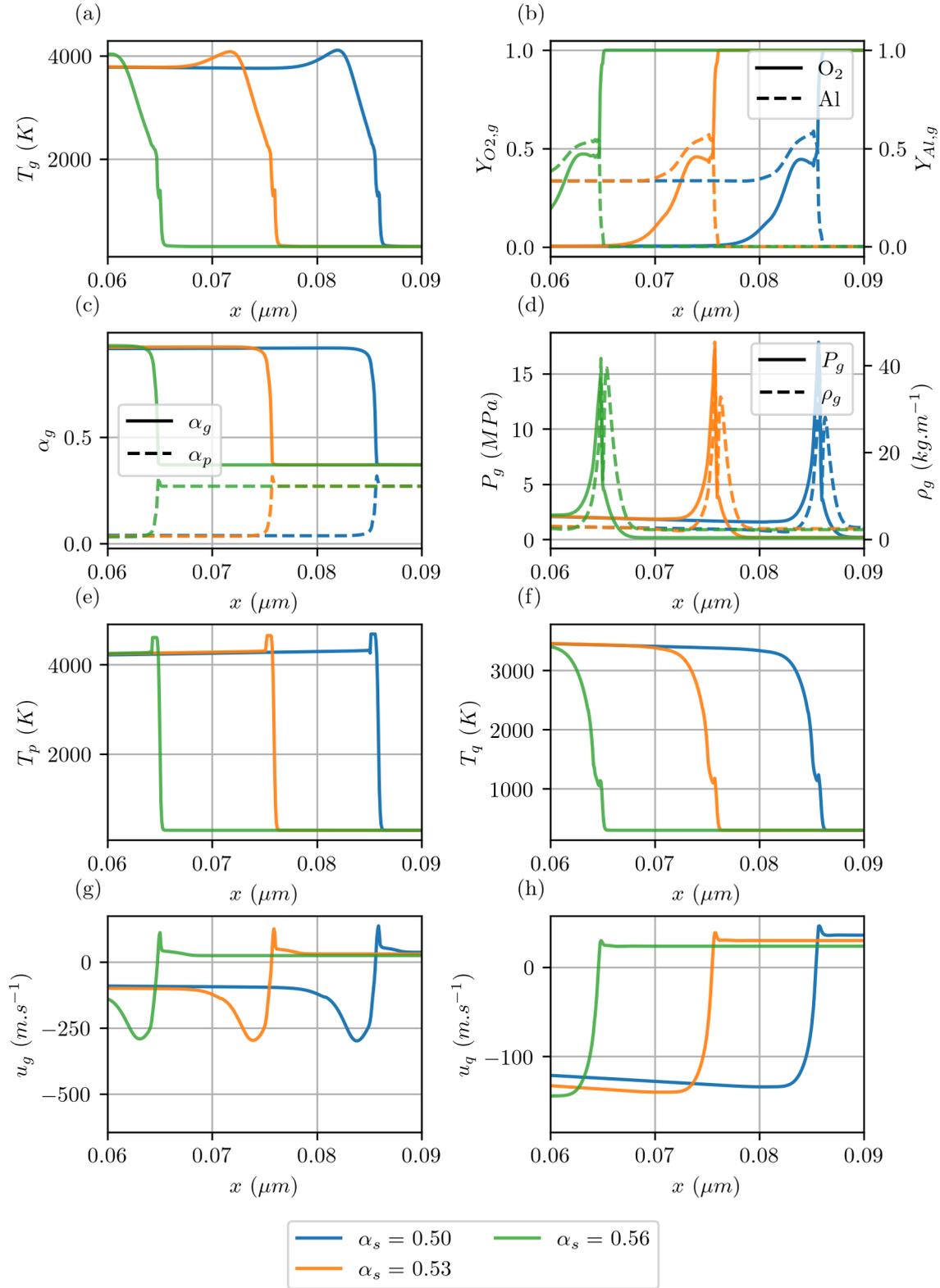


FIGURE 4.27 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3 \text{ ms}$ pour différentes compactions (zoom)¹²

12. voir annexe L pour retrouver les profils non zoomés de cette étude.

4.4 Conclusion

L'exploitation des modèles développés aux chapitres 2 et 3 a été présentée dans ce chapitre, en simulant deux expériences de caractérisation typiques de la combustion de thermites : une bombe manométrique et un tube de combustion. Elle a permis la validation à la fois de l'implémentation numérique et du comportement physique des modèles proposés.

Le modèle de combustion "0D" permet la simulation d'une bombe manométrique, où les effets de transport dimensionnels sont négligés.

Lorsque les particules sont de taille micrométrique ($\gtrsim 5 \mu\text{m}$), la cinétique globale est limitée par les mécanismes cinétiques surfaciques (conduction thermique, condensation, vaporisation, oxydation). La décomposition du CuO, dont la cinétique est volumique, est alors plus rapide que l'absorption de l'oxygène par oxydation de l'aluminium. Le gaz sert alors de réservoir d'oxygène le temps que tout le CuO soit décomposé, ou bien que la cinétique d'oxydation de l'aluminium soit suffisamment importante. Ce stockage d'oxygène crée un pic de pression pouvant dépasser 100 MPa. L'augmentation de la surface volumique par réduction de la taille des particules augmente la cinétique des mécanismes surfaciques, qui deviennent alors plus rapides que les mécanismes volumiques. Pour des particules de diamètre inférieur au micromètre, c'est donc la décomposition du CuO qui devient le mécanisme limitant de la réaction. L'oxygène généré par la décomposition du CuO oxyde instantanément l'aluminium en phase condensée. La pression du gaz ne connaît pas de pic aussi important que dans le cas des particules micrométriques et augmente de manière quasi-monotone au cours du temps.

La richesse du mélange joue aussi un rôle important sur la composition des produits de réaction. Un mélange pauvre a, par définition, un excédent d'oxygène qui reste dans le gaz et contribue à une pression finale élevée. La température la plus élevée est obtenue dans le cas d'un mélange stœchiométrique, dont le potentiel chimique est maximum. Dans le mélange riche il reste de l'aluminium non oxydé. En fonction de l'application désirée, l'utilisateur choisira donc un mélange pauvre pour la génération de gaz, et un mélange riche pour la génération de chaleur. En effet, l'aluminium conduit très bien la chaleur : le surplus d'aluminium du mélange riche à haute température améliore la transfert thermique avec l'extérieur.

Enfin, les résultats montrent que les temps caractéristiques des réactions homogènes peuvent être considérés comme très rapides dans le cas où les particules ont un diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$. Pour des diamètres inférieurs, les temps caractéristiques des réactions hétérogènes deviennent du même ordre de grandeur que les réactions homogènes et l'hypothèse de l'équilibre ne peut plus être appliquée. Cependant, la différence entre la considération à l'équilibre et cinétique reste négligeable sur l'évolution cinétique globale de la réaction.

A défaut d'une comparaison avec des résultats expérimentaux, ces différentes études ont permis :

- la mise en évidence de la compétition entre différents types de mécanismes et une meilleure compréhension de leur importance dans le processus réactionnel,
- la validation du comportement du système en comparant la tendance expérimentale observée et les résultats obtenus en faisant varier le diamètre initial des particules,
- et étudier l'importance des réactions en phase gazeuse et la manière dont elles sont

4.4. Conclusion

traitées sur les résultats finaux.

* * *

Le modèle de propagation du front de réaction “1D” a été testé sur des cas représentatifs de combustion de thermitite en tube ouvert, fermé, avec perte de charge aux extrémités, et en tenant compte des pertes thermiques aux parois. Ce modèle ne peut traiter aujourd’hui que des thermites particulières de taille micrométrique pour des raisons à la fois physiques et numériques. En effet, la modélisation dynamique de particules plus petites requiert des termes additionnels afin de tenir compte des effets de la discontinuité du milieu gazeux sur celles-ci. D’autre part, pour des raisons de coût de calcul, les critères de pas de temps ne permettent pas à ce jour de simuler la combustion de particules de taille inférieure.

L’étude de convergence a montré que le traitement des réactions dans le gaz via l’équilibre ne permet pas la convergence dans le temps de la solution en réduisant le pas de temps Δt . En effet, ce traitement induit des termes intemporels, qui *a priori* ne garantissent pas la convergence temporelle du front de réaction. En effet, les profils présentés pour différents critères CFL en annexe H laissent penser que l’équilibre entre l’oxygène et l’énergie transportés en amont du front dépend du pas de temps, la différence des profils des différentes grandeurs étant particulièrement importante pour le deuxième pic de densité. Cette non convergence n’a pas été observée dans le cas du modèle “0D”, où la pression et la densité ont un impact plus faible sur les résultats finaux : la pression jouant un rôle majeur sur la dynamique du modèle “1D”. Cependant lorsque les réactions homogènes du gaz ne sont pas considérées, le couplage des équations et de leur résolution numérique converge bien en temps et en espace. Cette convergence assure alors la consistance et la justesse de l’implémentation numérique de l’ensemble du modèle présenté à l’exception des réactions $\mathcal{R}_{\text{Al}_x\text{O}_y}$ et R15. Ces réactions pourront facilement être prises en compte dans le futur en optimisant la résolution numérique des cinétiques gazeuses.

L’analyse du front de réaction a permis une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant la propagation et leur impact sur la vitesse de propagation de la réaction u_f et $u_f^{\Omega_c}$. Au vu de l’état de l’art présenté, les résultats des simulations ont pour la toute première fois été en mesure de saisir l’importance des phénomènes d’advection à la fois des particules et du gaz dans la propagation du front, confortant ainsi les observations expérimentales de Kline[35]. L’observation des résultats a établi que la propagation de la réaction nécessite non seulement un transfert d’énergie vers l’amont de la réaction comme c’est le cas dans la majorité des phénomènes réactifs propagatifs, mais également un transfert d’oxygène. Cet oxygène provient de la décomposition des zones chaudes du front et est transporté en amont de la réaction pour initier l’aluminium, assurant alors la propagation spatiale de la celle-ci.

Enfin, l’analyse de sensibilité a montré que la vitesse du front de réaction est bien plus sensible aux paramètres pilotant les profils des grandeurs au niveau du front de réaction à l’échelle micrométrique (compaction, richesse du mélange, diamètre des particules) que des paramètres macroscopiques (métrique) relatifs au systèmes contenant la thermitite (pertes, conditions limites). Les variations de la vitesse de propagation du front de combustion $u_f^{\Omega_c}$ en fonction des paramètres physiques ont été comparés qualitativement avec l’expérimental. Bien que les valeurs expérimentales ont été principalement obtenues pour des thermites de taille nanométrique, la sensibilité des paramètres a permis de valider au premier ordre le comportement du modèle.

Conclusion générale & perspectives

Certains métaux tels que l'aluminium, le bore, ou encore le magnésium, mélangés à des oxydes généralement métalliques dans un volume relativement petit, peuvent réagir de manière exothermique et délivrer rapidement l'énergie chimique qu'ils stockent, entraînant alors l'augmentation de la température qui peut atteindre 5000 K. L'aluminium (Al), comme réducteur ainsi que l'oxyde de cuivre (CuO) et les oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) comme oxydant sont, de part leur abondance sur Terre et leurs propriétés physiques, les thermites les plus utilisés à ce jour. En effet, les thermites sont chimiquement stables et mécaniquement assez solides pour survivre à une manipulation brutale ou à un lancement spatial. Elles sont inoffensives pour l'environnement et ont des caractéristiques thermodynamiques particulièrement intéressantes pour la génération de chaleur ou de pression. Par apport d'énergie thermique, ces mélanges majoritairement fabriqués sous forme de poudres dont la taille des particules est communément comprise entre 100 nm à 100 μm peuvent s'initier en moins de 1 ms et délivrer l'énergie qu'ils contiennent même dans le vide, ce qui en fait un matériau énergétique particulièrement intéressant pour des applications spatiales. C'est dans ce contexte que l'entreprise ArianeGroup s'est intéressée aux thermites comme système de stockage d'énergie thermique pour désolidariser des pièces mécaniques lors des tirs des lanceurs, tout en minimisant le volume et la masse utilisés grâce à l'importante densité énergétique de ces matériaux.

L'état de l'art présenté dans le premier chapitre montre que de nombreuses études ont été réalisées sur la compréhension phénoménologique de la combustion des thermites, mais que celles-ci se sont principalement limitées à l'établissement de corrélations expérimentales et à la détermination de la présence de tel ou tel mécanisme réactionnel. Le transfert de technologie du laboratoire vers les industriels nécessite la mise en place d'outils de dimensionnement et de modélisation qui sont à ce jour quasi inexistantes.

Néanmoins, ces études ont pointé la complexité et l'interdépendance des processus physiques ayant lieu durant la combustion qui dépend de différents aspects physiques : mécaniques, cristallographiques, thermodynamiques, écoulements réactionnels et multiphasiques. Ces aspects dépendent intrinsèquement des caractéristiques de la thermite : composition (espèces principales considérées, richesse, pureté du métal initial), géométrie (géométrie, compaction, taille, arrangement cristallin), mais également de l'environnement dans lequel a lieu réaction. L'intrication des paramètres de la thermite et des mécanismes physiques rend l'isolation et la caractérisation par des lois mathématiques de ces mécanismes difficile. Ainsi, les rares travaux ayant tenté de modéliser la combustion de thermite se sont donc efforcés à développer des modèles simplifiés en se concentrant uniquement sur un nombre de mécanismes limités parmi l'ensemble de ceux identifiés. La plupart d'entre eux se restreignent aux processus en phase condensée (migration d'ions oxygènes

et métalliques), d'autres tiennent compte de l'advection du gaz dans un milieu considéré poreux et fixe. Cependant, l'ensemble de ces modèles simplifient les cinétiques chimiques par des variables d'avancement ou de réaction globales et négligent le déplacement de matière condensée (liquide ou solide). L'objectif de cette thèse a par conséquent été de proposer un modèle permettant d'intégrer l'ensemble des mécanismes connus (en phase condensée et gazeuse) mis en jeu lors de la combustion des thermites. Ces travaux étendus sur une période de trois ans, n'ont pas la prétention de présenter un modèle permettant de réaliser des simulations prédictives pour tout type de thermite, mais plutôt de proposer une structure mathématique générique basée sur la modélisation de chaque mécanisme de manière individuelle, dont les interactions sont prises en compte par l'intégration de ces mécanismes dans des équations bilans. La structure proposée basée sur deux modèles complémentaires, développés à titre d'exemple pour une thermite Al/CuO, est présentée aux deuxième et troisième chapitres.

Le modèle "0D" est détaillé dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. L'objectif est d'intégrer l'ensemble des mécanismes réactionnels prenant place lors de la combustion de la thermite Al/CuO, dont la décomposition chimique de l'oxyde de cuivre, l'oxydation de l'aluminium en phase condensée, les réactions homogènes en phase gazeuse et les transferts thermiques. L'implémentation des différents mécanismes est basée sur des lois cinétiques qui déterminent la vitesse à laquelle ont lieu ces mécanismes en fonction des paramètres de la thermite (température, pression, concentration d'espèces, compaction des particules). L'intégration temporelle de ces cinétiques selon les équations bilans de masse, d'énergie et d'espèce par des méthodes numériques permet d'obtenir l'évolution temporelle des grandeurs caractéristiques de la combustion de la thermite (température, pression, composition, géométrie). L'approche N -Euler utilisée détermine les équations bilans pour les trois phases notées g , p et q définissant les grandeurs relatives au gaz, aux particules d'aluminium et aux particules d'oxyde de cuivre respectivement. Ce modèle permet de simuler une expérience de type bombe manométrique remplie intégralement et de manière homogène de poudre de thermite.

Si le modèle "0D" a pour objectif la mise en place d'un modèle déterminant les échanges et cinétiques réactionnelles de la thermite, le modèle à une dimension, dit "1D", intègre la cinétique du "0D" présentée au deuxième chapitre dans des équations de propagation. L'objectif est alors de pouvoir caractériser la vitesse de propagation du front de réaction dans un tube rempli de thermite et tenant compte à la fois des propriétés chimiques et géométriques de la thermite ainsi que des propriétés du tube dans lequel a lieu la combustion. Ce modèle propagatif est néanmoins limité aux particules micrométriques à la fois pour des raisons physiques et numériques. En effet, l'ensemble des modèles développés considère le gaz comme un milieu continu par rapport aux particules. Cependant, lorsque les particules deviennent plus petites que le micromètre, leur taille approche le libre parcours moyen du gaz, qui ne peut plus alors être considéré comme un milieu continu. Sur un plan numérique, la réduction de la taille des particules a pour conséquence directe la réduction des temps caractéristiques des mécanismes "0D" augmentant alors la différence entre les cinétiques "0D" et dimensionnelles (conduction, advection). L'avancement de la simulation est drastiquement ralenti ne permettant donc pas l'obtention de résultats pour un coût de calcul acceptable.

De manière analogue à la structure du modèle "0D", les différents phénomènes physiques modélisés sont intégrés selon l'approche N -Euler dans les équations de conservation pour chacune des phases g , p et q . Ces équations tiennent cette fois-ci compte d'une di-

4.4. Conclusion

mension spatiale et sont au nombre de quatre pour le gaz : conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et des espèces. Chaque phase particulière est quant à elle déterminée par cinq équations : en plus des quatre équations analogues au gaz s'ajoute l'équation sur le nombre de particules. Cet ensemble de 14 équations permet de modéliser l'évolution thermique, chimique et cinématique non seulement du gaz, mais également des particules qui peuvent se déplacer dans le domaine considéré. Cette approche constitue donc une innovation majeure dans la manière de modéliser la combustion des thermites, où la matière condensée a toujours été considérée comme fixe jusqu'ici.

Les phénomènes physiques considérés tiennent compte des mécanismes présentés dans le modèle de combustion "0D" mais également de phénomènes dits dimensionnels (car ils sont fonction de caractéristiques spatiales) tels que l'advection, la diffusion (thermique et chimique) ainsi que des interactions spatiales entre les phases (force d'Archimède). En plus de la pression du gaz, un terme de pression particulière, assure l'incompressibilité des particules au delà d'un certain degré de compaction. Lorsque les particules sont comprimées, ce terme correspond alors à la contrainte hydrostatique d'un matériau solide. Il est intéressant de noter que cette approche permet de coupler la mécanique des solides (relations déformations / contraintes) et des fluides (relations écoulement / pression) au sein d'un même solveur. Des termes adimensionnels sont également ajoutés en plus de ceux du modèle "0D" pour tenir compte de transferts supplémentaires présents dans le modèle de propagation "1D" (forces de frottement, transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique).

Simple à première vue car unidimensionnel, ce modèle nécessite l'implémentation d'un schéma d'intégration numérique semi-implicite splitté complexe afin de tenir compte des termes très fortement non linéaires (pression particulière, taux de vaporisation) et aux mécanismes avec des temps caractéristiques dont les ordres de grandeurs varient beaucoup en fonction des paramètres d'entrée (cinétiques chimiques surfaciques, volumiques, lois d'Arrhenius). Afin de résoudre correctement le jeu d'équation hyperbolique des phases particulières, un schéma AUSM+up est implémenté de manière couplée pour les deux phases particulières. Cette approche est utilisée pour la première fois au vu de l'état de l'art actuel. Les grandeurs relatives au gaz sont intégrées via un schéma AUSM+up classique.

L'exploitation des deux modèles "0D" et "1D", implémentés en python¹³, est présentée dans le chapitre 4. Les résultats des simulations comparés, lorsque possible, avec des données expérimentales obtenues en bombe manométrique ("0D") ou en tube de combustion ("1D") ont permis non seulement de valider les cinétiques considérées mais également de mieux comprendre l'importance relative des mécanismes physiques intégrés en fonction des caractéristiques de la thermite (taille des particules, richesse, compaction). Cependant, les comparaisons entre les résultats de simulation et les données expérimentales ne peuvent être à ce jour que qualitatives car certaines lois cinétiques et interactions entre les phases ne sont pas encore bien caractérisées. C'est un travail à fournir dans le futur afin d'obtenir un modèle prédictif. Si cette caractérisation semble *a priori* difficile par des observations expérimentales pour les raisons évoquées auparavant, il existe des méthodes numériques permettant la caractérisation détaillée des cinétiques impliquées, en utilisant par exemple la résolution directe telle que décrite dans la sous-section 1.4.2. D'autre part, les résultats expérimentaux présents dans la littérature sont principalement réalisés avec des particules nanométriques ($\lesssim 1 \mu\text{m}$), ce qui ne correspond pas aux configurations pos-

13. Quelques fonctions relatives à cantera sont également implémentées en C++.

sibles du modèle “1D” ajoutant ainsi une dérive quantitative de la comparaison entre les résultats des simulations du modèle “1D” et expérimentaux.

Ce travail théorique a permis de mettre en évidence quelques tendances intéressantes :

- Pour le modèle “0D”, l’étude de sensibilité de la réaction en fonction du diamètre des particules et de la richesse du mélange confirme les tendances observées expérimentalement.
- L’évaluation des temps caractéristiques des différents mécanismes implémentés par le modèle “0D” a montré que les transferts par radiation sont négligeables comparativement aux transferts par conduction.
- L’état final du mélange (composition du gaz et des phases particulières, températures, pression) est indépendant de la taille initiale des particules, ce qui valide l’approche thermodynamique implémentée, puisque seul le chemin cinétique diffère. La variation de la richesse montre qu’un mélange pauvre accroît la capacité du mélange à générer du gaz, alors qu’un mélange riche favorise davantage le transfert thermique avec l’extérieur.
- Lorsque la thermité est micrométrique (diamètre initial des poudres supérieur à 700 nm), le gaz peut être traité à l’équilibre. Dans le cas où le diamètre est de 100 nm, le traitement des réactions gazeuses via l’équilibre n’est plus valable. En effet, la réduction de la taille des particules induit une réduction des temps caractéristiques des mécanismes d’échange interphases par l’augmentation des surfaces d’échange. Ainsi, lorsque les temps caractéristiques des mécanismes interphases deviennent du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques des réactions homogènes dans la phase gaz, le traitement des réactions gazeuses via l’équilibre n’est plus viable. Néanmoins, l’impact sur les observables globaux de la réaction (taux de pressurisation, temps de réaction, profils de température et de pression) reste négligeable.
- L’analyse approfondie des profils temporels de température, de pression et d’espèces a permis de mieux comprendre les interactions existantes entre les différents mécanismes, dont la compétition entre cinétiques volumiques (décomposition des oxydes) et surfaciques (conduction thermique, diffusion d’espèces) en fonction de la taille des particules.
- Les simulations réalisées avec le modèle “1D” ont souligné que lorsque les réactions homogènes sont considérées via l’équilibre, le modèle ne converge pas en temps. Le traitement de l’équilibre est en effet équivalent à un terme cinétique qui est fonction du pas de temps. Si dans le cas du modèle “0D”, l’impact de la manière dont étaient traitées les équations homogènes était relativement négligeable, ce n’est plus le cas dans le modèle “1D”. En effet, la sensibilité des relations entre la loi des gaz parfaits (directement fonction du traitement à l’équilibre), la pression et la dynamique globale du système implique une propagation et une multiplication non négligeable de l’erreur induite par le traitement de l’équilibre.
- Cependant, les simulations montrent que lorsque les réactions du gaz ne sont pas traitées, les résultats sont quasi-indépendants du pas de temps pour des CFL relatifs au gaz inférieurs à 0.3, et convergent avec le pas d’espace. Considérant les forts gradients et cinétiques rapides mis en jeu, cette convergence en espace nécessite tout de même un maillage fin (de l’ordre du μm) pour obtenir une solution proche de la solution supposée analytique. Ce maillage correspond à la taille nécessaire pour saisir les profils d’un front de réaction d’épaisseur de $\approx 100 \mu\text{m}$, correspondant

4.4. Conclusion

- à l'ordre de grandeur de l'épaisseur de flamme observée par Kline (figure 1.6) [35].
- Cette convergence en temps et en espace de l'ensemble du modèle à l'exception du traitement des réactions homogènes via l'équilibre de la phase gazeuse et de la condensation des sous-oxydes métalliques dans le gaz (non présents sans le traitement des réactions homogènes) valide la consistance du schéma numérique, du modèle proposé, de son implémentation, et du travail réalisé. En effet, le traitement des réactions en phase gazeuse n'est en réalité pas une difficulté en soi, et est commun dans le domaine de la combustion. Si ces résultats démontrent l'incohérence du traitement des réactions homogènes par l'équilibre dans un modèle multiphasique, l'implémentation d'une cinétique homogène consistante demeure simple, et n'aura pas été réalisée dans le cadre de ces travaux par manque de temps.
 - l'importance du transfert thermique advectif non seulement par le gaz mais également des particules d'aluminium vers l'amont de la réaction a été mis en évidence par les simulations de la propagation du front de réaction, corroborant des observations expérimentales [35], représentant un résultat majeur du travail réalisé.
 - Autre résultat majeur, l'importance de l'advection de l'oxygène provenant de la décomposition de l'oxyde métallique en parallèle de l'advection thermique vers les réactifs a également été mise en évidence, bien que non détectable expérimentalement. En effet, si il est possible d'observer la cinématique des particules au niveau du front de réaction, les moyens de diagnostics actuels ne permettent pas la détermination de la composition du gaz dans un milieu dense avec une résolution inférieure à l'épaisseur du front de réaction ($\approx 100 \mu\text{m}$) nécessaire à cette observation. Cet oxygène provient de la zone où la réaction est la plus forte, et permet d'initier la réaction en amont de cette dernière.
 - Le modèle ne permet pas aux espèces présentes en amont de la réaction de passer de l'autre côté du front. En effet, ces espèces sont perpétuellement chassées vers l'amont au fur et à mesure de l'avancement du front. Dans le cas où le gaz est initialement composé partiellement d'azote, qui est une espèce non réactive dans ce modèle, celui-ci s'accumule en amont du front de réaction au cours de la simulation, augmentant par la même occasion la densité du gaz. Cette accumulation finit par ralentir la vitesse de propagation du front de réaction à la fois par la réduction des cinétiques considérées et par l'augmentation de l'inertie du gaz en amont de la réaction. De la même manière, si l'énergie transportée en amont ne suffit pas à initier suffisamment la réaction d'oxydation des particules, l'oxygène s'accumule en amont de la réaction et peut ralentir la propagation du front.
 - La vitesse de propagation est bien sensible aux paramètres caractérisant le mélange initial (diamètre des particules, richesse, compaction) comme décrit par les observations expérimentales pour le diamètre des particules et la compaction. Néanmoins, les résultats diffèrent en ce qui concerne la sensibilité de la vitesse par rapport à la richesse. Cette différence s'explique aisément par la prépondérance des transferts thermiques advectifs dans la configuration de simulation proposée en comparaison des transferts thermiques par conduction mis en avant dans les expériences utilisées pour la comparaison.
 - La vitesse de propagation suit bien les tendances expérimentales en fonction des paramètres extérieurs à la thermitite (pertes aux parois, condition d'ouverture du tube). Cependant, elle reste bien moins sensible à ces paramètres comparativement aux expériences. Cette faible sensibilité suggère que les cinétiques implémentées sont très importantes comparativement à la réalité physique et l'impact des phénomènes

extérieurs est donc négligeable sur le comportement global du système.

* * *

Pour conclure, les travaux de cette thèse constituent une avancée dans le domaine de la modélisation de la combustion des thermites en aboutissant au développement de deux modèles de combustion complémentaires. L'innovation de ces modèles réside non seulement dans les phénomènes implémentés tels que la considération dynamique des particules, mais aussi dans leur structure, qui à terme permettra le dimensionnement de systèmes industriels. Cette nouvelle génération de modèles distingue les différents mécanismes physiques identifiés dans la combustion de thermite et permet un ajustement facile des lois utilisées en fonction de nouvelles données expérimentales ou lois physiques plus adéquates. Elle a également démontré, pour un certain nombre de configurations de thermites et des mécanismes physiques simplifiés, sa viabilité à la fois physique (en respectant les tendances expérimentales) et numérique (convergence temporelle et spatiale). Cette thèse a été valorisée par deux publications et une dernière en cours d'écriture. Il reste néanmoins beaucoup de travail à la fois expérimental et numérique pour obtenir un outil prédictif et générique à tout type de thermites particulières (composition, taille, compaction, richesse, etc.).

Pour la suite, il serait intéressant d'avoir une connaissance plus précise des cinétiques de décomposition des oxydes métalliques, ainsi que celle du mélange entre l'oxygène et l'aluminium. Si cette dernière dépend de plusieurs mécanismes physiques comme le montre l'état de l'art, la cinétique globale de mélange est alors la somme des cinétiques des différents mécanismes identifiés. Ces cinétiques étant à l'origine du processus de combustion de thermite, il est inenvisageable d'obtenir des résultats prédictifs sans leur caractérisation précise.

Bien que l'application industrielle proposée est développée pour des particules de taille micrométrique, aucune donnée expérimentale pertinente permettant la confrontation des résultats des modèles avec l'expérience n'a été trouvée dans la littérature. Il serait donc essentiel de réaliser des expériences en adéquation avec les systèmes modélisés.

Pour améliorer les modèles, la première chose à faire est d'implémenter la cinétique du gaz. Nécessitant certes des méthodes d'intégration complexes (BDF par exemple) et peu coûteuses en calcul, cette problématique usuelle dans le domaine de la combustion ne devrait pas être limitante pour le développement du modèle.

Si les résultats du modèle "1D" soulignent principalement le transfert d'énergie par advection, ce modèle permet *a priori* la propagation du front de réaction par conduction thermique dans certaines configurations, qui n'auront pas eu le temps d'être investiguées durant ces travaux. Une telle étude permettrait alors d'étudier les conditions dans lesquelles le transfert thermique passe d'un mode advectif à un mode conductif et vice versa.

L'objectif de ce travail étant le développement d'une preuve de concept d'une structure de modèle modulaire tenant compte de différents phénomènes physiques présents dans la combustion de thermite, de nombreux mécanismes ont été implémentés de manière simplifiée. La loi d'évaporation basée sur une chaleur latente indépendante de la température, les modèles de flux diffusif indépendants les uns des autres, l'absence de coalescence des particules, les réactions surfaciques des sous-oxydes d'aluminium ou encore l'indépendance des lois d'Arrhenius utilisées vis-à-vis de la pression sont les principales hypothèses dont les mécanismes relatifs nécessitent une étude approfondie.

4.4. Conclusion

L'équation sur l'agitation des particules et la prise en compte des transferts énergétiques entre l'énergie cinétique, d'agitation et thermique pour les particules permettrait également de mieux appréhender les effets visqueux, collisionnels et dissipatifs des phases particulaires.

Enfin, pour le traitement de particules plus petites ($\lesssim 1 \mu\text{m}$), le gaz ne peut plus être traité comme un milieu continu pour les particules, le diamètre des particules approchant le libre parcours moyen des molécules gazeuses. L'ensemble des interactions gaz/particule doit tenir compte de termes correctifs. Les phénomènes propres aux particules nanométriques tel que l'agglomération des particules par phénomène de "reactive sintering" devraient également être pris en considération. D'un point de vue numérique, les cinétiques interphases du 0D sont bien plus rapides que les cinétiques dimensionnelles (advection, conduction) pour les cas nanométriques, impliquant une réduction drastique du pas de temps. Ainsi, l'implémentation numérique doit également être ajustée pour les particules submicroniques.

Les différents axes de travail traités, ce modèle peut également être adapté pour traiter des cas multi-dimensionnels en deux ou trois dimensions avec des thermites de composition différentes.

Annexes

Annexe A : Définition de $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}$

La transition de la cinétique de diffusion de l'oxygène dans l'alumine à une cinétique d'oxydation instantanée lors de la liquéfaction de l'alumine est obtenue par le coefficient $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}$, qui est défini par la fonction continue suivante :

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq} = \left(\tanh \left[\frac{4}{\Delta T_{transit}} (T_p - 1 - T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq}) \right] + 1 \right) \frac{K_{0,\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq} - 1}{2} + 1 \quad (\text{A.1})$$

avec $K_{0,\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq} = 1 \times 10^6$ et $\Delta T_{transit} = 200$ K et $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{liq} = 2327$ K.

Annexe B : Relations entre les grandeurs de la phase solide s , de la phase particulaire p et de la phase particulaire q

$$\alpha_s = \sum_{m=p,q} \alpha_m \quad (\text{B.1})$$

$$\rho_s = \frac{\sum_{m=p,q} (\rho\alpha)_m}{\sum_{m=p,q} \alpha_m} \quad (\text{B.2})$$

$$P_s = F_0 \frac{(\alpha_s - \alpha_{s,min})^r}{(\alpha_{s,max} - \alpha_s)^s} \quad (\text{B.3})$$

$$c_s = c_p = c_q \quad (\text{B.4})$$

Pour toute grandeur $q_s \in [u_s, e_s, Y_{i,s}, \chi_s]$ où u_s , e_s , $Y_{i,s}$, χ_s représentent respectivement la vitesse, l'énergie, la fraction massique des espèces et le nombre de particules massique de la phase s :

$$q_s = \frac{\sum_{m=p,q} (\rho\alpha q)_m}{\sum_{m=p,q} (\rho\alpha)_m} \quad (\text{B.5})$$

Annexe C : Paramètres de la loi sur la pression particulaire

La table 1 présente les paramètres de la loi de la pression particulaire P_s .

TABLE 1 – Paramètres de la loi P_s

$\alpha_{s,min}$	0.5
$\alpha_{s,max}$	0.64
r	2
s	5
F_0	0.05

Annexe D : Modèle de conduction thermique développé

Dans le cas complexe, la conductivité normalisée de la cellule élémentaire k_c de Zenher *et al.* est définie par :

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 k_G k_p} \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{rad})]} + \frac{B + 1}{2B} \left[\frac{k_{rad}}{k_G} - B \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{rad} \right) \right] - \frac{B_1}{N k_G} \right\} \quad (D.1)$$

$$B = C_f [(1 - \alpha_g) \alpha_g]^{10/9} f(\zeta) \quad (D.2)$$

où :

— k_{rad} , est la conductivité radiative normalisée, définie par :

$$k_{rad} = \frac{\lambda_{rad}}{\lambda_g} = \frac{4\sigma}{(2/\epsilon) - 1} T^3 \frac{d_p}{\lambda_g} \quad (D.3)$$

— B , est un paramètre de déformation défini par :

$$B = C_f [(1 - \alpha_g) \alpha_g]^{10/9} f(\zeta) \quad (D.4)$$

— σ , la constante de Stefan-Boltzmann.

— $k_G = [1 + (l/d_p)]$, la correction relative à l'effet Smoluchowski. Si celui n'est pas pris en compte, $k_G = 1$. l est le libre parcours moyen d'une espèce gazeuse.

— ϵ est l'émissivité des particules. Dans le cadre du travail présenté, celle-ci est évaluée à 0.85 pour les deux types de particule.

— C_f est un facteur de forme, fixé à 1.25 dans le cadre du travail présenté.

— $f(\zeta)$ est une fonction de distribution, non considérée dans le travail présenté.

Annexe E : Détail du calcul de la conduction implicite

En définissant le vecteur X :

$$X = \begin{pmatrix} \delta(\rho\alpha\epsilon)_g \\ \delta(\rho\alpha\epsilon)_p \\ \delta(\rho\alpha\epsilon)_q \end{pmatrix} \quad (E.1)$$

En construisant la matrice A :

$$A = \begin{pmatrix} 1 + \frac{\sum_{n=p,q} H_{gn}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_g} & -\frac{H_{gp}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_p} & -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_q} \\ -\frac{H_{gp}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_g} & 1 + \frac{\sum_{n=g,q} H_{pn}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_p} & -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_q} \\ -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_g} & -\frac{H_{pq}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_p} & 1 + \frac{\sum_{n=g,p} H_{qn}^{cond} \Delta t}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_q} \end{pmatrix} \quad (E.2)$$

Note : $H_{mn}^{cond} = H_{nm}^{cond}$.

Puis le vecteur B :

$$B = \begin{pmatrix} V_{als,g} \Delta t + \sum H_{gn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_g^{(n)}) \Delta t \\ + \sum H_{gn}^{cond} \Delta t \left[\frac{-e_g \delta(\rho\alpha)_g - (\rho\alpha)_g [u_g \delta u_g + \sum e_i \delta Y_{i,g}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_g} \right. \\ \left. + \frac{e_n \delta(\rho\alpha)_n + (\rho\alpha)_n [u_n \delta u_n + \sum e_i \delta Y_{i,n}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_n} \right] \\ V_{als,p} \Delta t + \sum H_{pn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_p^{(n)}) \Delta t \\ + \sum H_{pn}^{cond} \Delta t \left[\frac{-e_p \delta(\rho\alpha)_p - (\rho\alpha)_p [u_p \delta u_p + \sum e_i \delta Y_{i,p}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_p} \right. \\ \left. + \frac{e_n \delta(\rho\alpha)_n + (\rho\alpha)_n [u_n \delta u_n + \sum e_i \delta Y_{i,n}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_n} \right] \\ V_{als,q} \Delta t + \sum H_{qn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_q^{(n)}) \Delta t \\ + \sum H_{qn}^{cond} \Delta t \left[\frac{-e_q \delta(\rho\alpha)_q - (\rho\alpha)_q [u_q \delta u_q + \sum e_i \delta Y_{i,q}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_q} \right. \\ \left. + \frac{e_n \delta(\rho\alpha)_n + (\rho\alpha)_n [u_n \delta u_n + \sum e_i \delta Y_{i,n}]}{\sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_n} \right] \end{pmatrix} \quad (E.3)$$

En résolvant $X = A^{-1}B$ les incréments d'énergie pour chaque phase $\delta(\rho\alpha)_m$ sont déterminés :

$$(\rho\alpha)_m^{(n+1)} = (\rho\alpha)_m^{(n)} + \delta(\rho\alpha)_m \quad (E.4)$$

Ecriture simplifiée :

Soit :

- $\zeta_{1,m} = \sum c_{v,i}(\rho\alpha Y_i)_m$
- $\zeta_{2,m} = e_m \delta(\rho\alpha)_m + (\rho\alpha)_m [u_m \delta u_m + \sum e_i \delta Y_{i,m}]$

A et B peuvent s'écrire :

$$A = \begin{pmatrix} 1 + \frac{\sum_{n=p,q} H_{gn}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,g}} & -\frac{H_{gp}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,p}} & -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,q}} \\ -\frac{H_{gp}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,g}} & 1 + \frac{\sum_{n=g,q} H_{pn}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,p}} & -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,q}} \\ -\frac{H_{gq}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,g}} & -\frac{H_{pq}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,p}} & 1 + \frac{\sum_{n=g,p} H_{qn}^{cond} \Delta t}{\zeta_{1,q}} \end{pmatrix} \quad (E.5)$$

$$B = \begin{pmatrix} V_{als,g} \Delta t + \sum H_{gn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_g^{(n)}) \Delta t + \sum H_{gn}^{cond} \Delta t \left(\frac{-\zeta_{2,g}}{\zeta_{1,g}} + \frac{\zeta_{2,n}}{\zeta_{1,n}} \right) \\ V_{als,p} \Delta t + \sum H_{pn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_p^{(n)}) \Delta t + \sum H_{pn}^{cond} \Delta t \left(\frac{-\zeta_{2,p}}{\zeta_{1,p}} + \frac{\zeta_{2,n}}{\zeta_{1,n}} \right) \\ V_{als,q} \Delta t + \sum H_{qn}^{cond} (T_n^{(n)} - T_q^{(n)}) \Delta t + \sum H_{qn}^{cond} \Delta t \left(\frac{-\zeta_{2,q}}{\zeta_{1,q}} + \frac{\zeta_{2,n}}{\zeta_{1,n}} \right) \end{pmatrix} \quad (E.6)$$

Annexe F : Détail de l'expression des différentes dérivées temporelles

$$d_t Y_{i,m} = \frac{d_t(\rho \alpha Y_i)_m - Y_{i,m} d_t(\rho \alpha)_m}{(\rho \alpha)_m} \quad (F.1)$$

14

$$d_t u_m = \frac{d_t(\rho \alpha u)_m - u_m d_t(\rho \alpha)_m}{(\rho \alpha)_m} \quad (F.2)$$

$$d_t e_{s,g} = \frac{d_t(\rho \alpha e)_g + 0.5 d_t(\rho \alpha u)_g - u_g d_t(\rho \alpha u)_g - (e_g - 0.5 u_g^2) d_t(\rho \alpha)_g}{(\rho \alpha)_g} \quad (F.3)$$

$$d_t T_m = \frac{d_t e_{s,m} - \sum d_t Y_{i,m} e_{i,m}}{\sum C_{v,i,m} Y_{i,m}} \quad (F.4)$$

$$d_t \rho_p = - \left(\sum_i \frac{Y_{i,p}}{\rho_{i,p}} \right)^{-2} \left(\sum_i \frac{d_t Y_{i,p}}{\rho_{i,p}} \right) \quad (F.5)$$

$$d_t \alpha_p = \rho_p^{-1} d_t(\rho \alpha)_p - \rho^{-2}(\rho \alpha)_p d_t(\rho_p) \quad (F.6)$$

$$d_t \alpha_s = \sum_{m=p,q} d_t \alpha_m \quad (F.7)$$

$$d_t c_s = 0.5(\rho_s d_{\alpha_s}(\alpha_s P_s))^{0.5} d_{\alpha_s}^2(\alpha_s P_s) d_t \alpha_s \quad (F.8)$$

14. Dans le cas de la phase gazeuse g , $d_t Y_{i,m}$ ne prend pas en compte les termes relatifs aux réactions homogènes R15 lorsque le gaz est traité à l'équilibre. Il en va de même pour les estimations de variation temporelles qui sont calculés à partir de $d_t Y_{i,m}$.

Annexe G : Implication de la perte de charge à la condition limite pour la résolution de l'équation bilan de quantité de mouvement sur la première cellule de Ω

Considérant des variations aux parois élevées de la pression et de la vitesse, le modèle de perte de charge est implicite. L'équation suivante présente la manière dont est calculée la variation de quantité de mouvement sur la première cellule discrétisée à gauche du domaine en calculant les forces de pression à l'interface du domaine Ω à l'itération $(n+1)$. Les indices "1" et "0.5" font référence aux grandeurs de la première cellule intégrée et de l'interface respectivement.

$$\frac{(\rho\alpha u)_{g,1}^{(n+1)} - \widetilde{(\rho\alpha u)_{g,1}}}{\Delta t} = - \sum_{\sigma} (\alpha_g P_g S V^{-1})_{\sigma}^{(n)} + \sum_m \frac{(\rho\alpha)_{m,1}^{(n+1)}}{\tau_{m,1}^{(n)}} (u_m - u_g)_1^{(n+1)} - [\alpha_{g,0.5}^{(n)} (P_{g,0.5}^{(n+1)} - P_{g,0.5}^{(n)}) S_{0.5} V_1^{-1}] \quad (\text{G.1})$$

où $P_{g,0.5}^{(n+1)}$ est obtenue par l'équation (3.117) à partir de la vitesse $u_{g,1}^{(n+1)}$.

Annexe H : Profils de convergence en temps avec équilibre thermodynamique

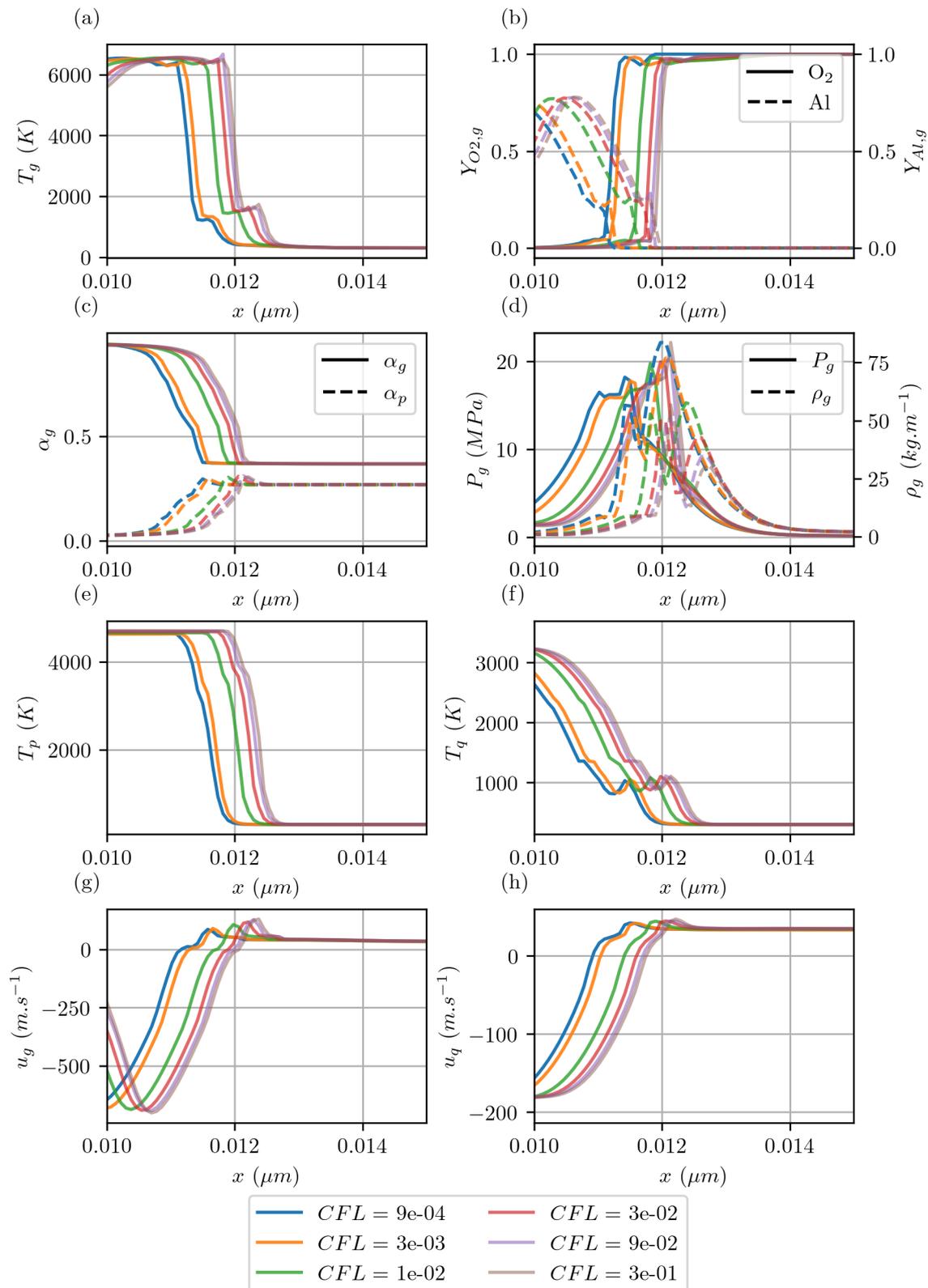


FIGURE 28 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 0.16$ ms pour différents critères de CFL en tenant compte des réactions homogènes traitées par l'équilibre thermodynamique (zoom)

Annexe I : Profils de vitesse obtenus pour l'étude de convergence en espace avec considération des réactions homogènes

La figure 29 montre les résultats obtenus pour la convergence en espace de la solution en considérant les réactions homogènes via l'équilibre thermodynamique. Les calculs de convergence en temps ont montré que la solution ne semble pas converger à première vue avec le traitement à l'équilibre des réactions homogènes. La figure 29 ne montre pas de tendance claire sur l'évolution de la solution en fonction du pas d'espace lorsque les réactions homogènes sont traitées à l'équilibre.

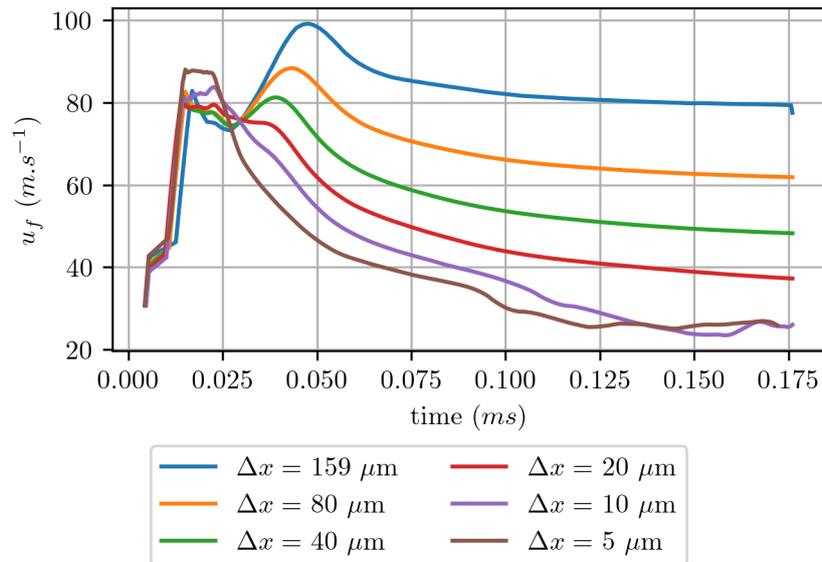


FIGURE 29 – Profils temporels des vitesses de réaction u_f en fonction du pas d'espace Δx des simulation avec traitement des réactions homogènes par l'équilibre

Annexe J : Evolution des profils sans la considération des réactions homogènes

Les figures suivantes présentent les profils des grandeurs d'intérêt dans le cas où les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées à différents instants. Dans ce cas, l'élévation de la température des phases est uniquement pilotée par les particules p , et dans une moindre mesure par les particules q lorsque l'aluminium s'étant condensé au préalable s'oxyde (voir la présence d'alumine sur les particules q sur la sous figure 30e) en pointillé rouge).

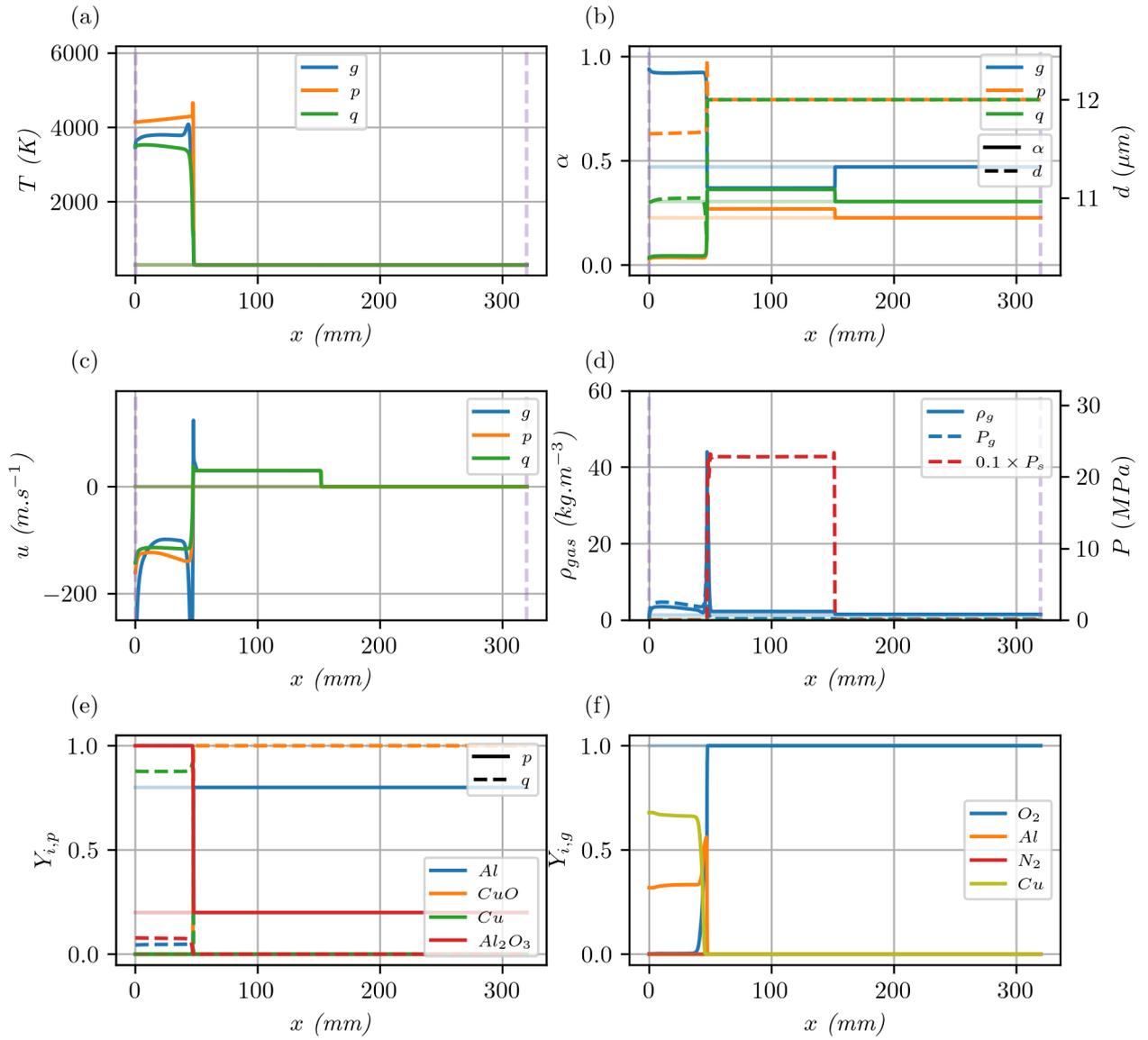


FIGURE 30 – Profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence sans la considération des réactions homogènes dans le gaz $t = 0.8$ ms

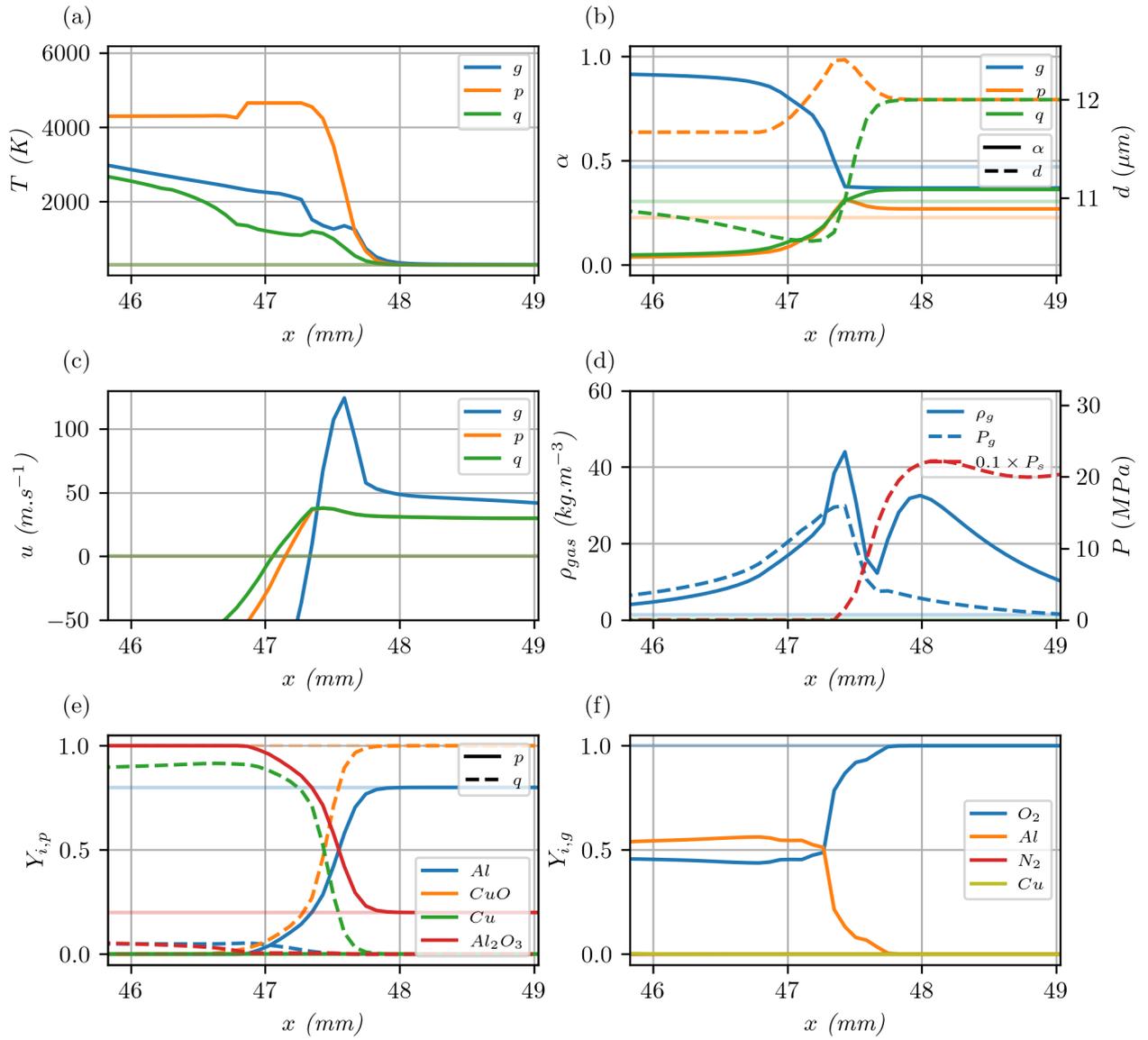


FIGURE 31 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence sans la considération des réactions homogènes dans le gaz $t = 0.8$ ms

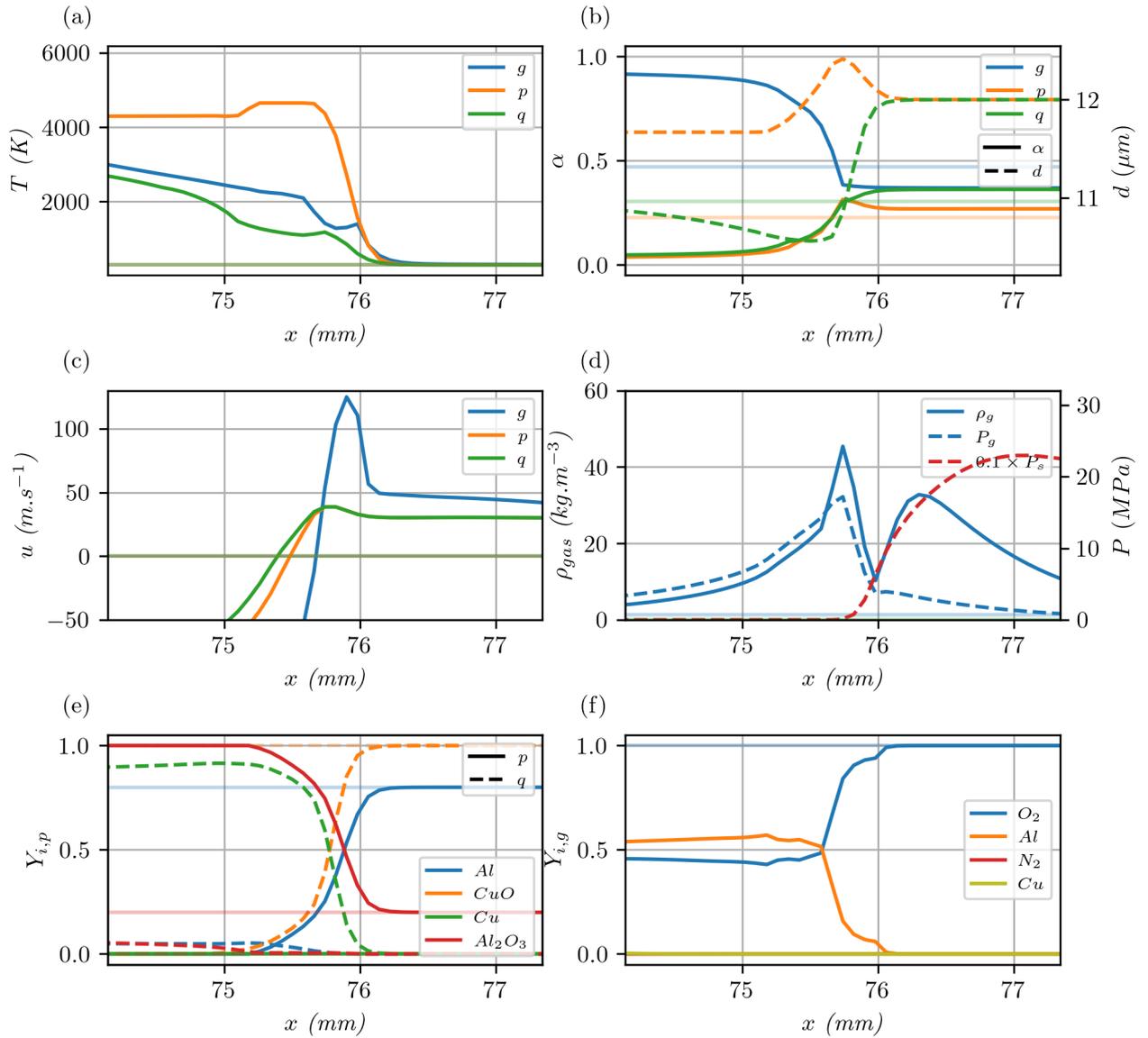


FIGURE 32 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence sans la considération des réactions homogènes dans le gaz $t = 1.3$ ms

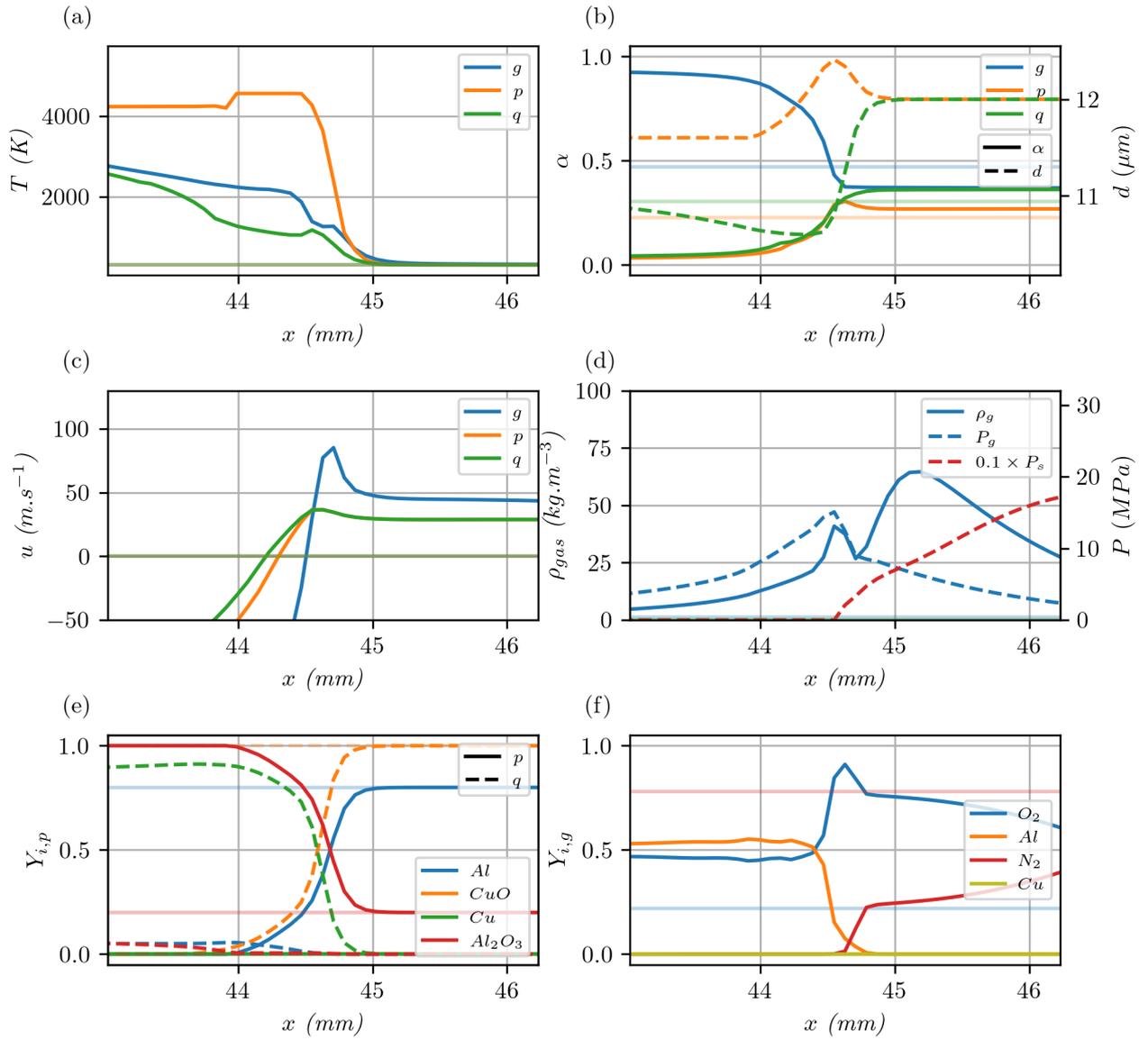


FIGURE 33 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence sans la considération des réactions homogènes dans le gaz $t = 0.8$ ms avec un gaz composé à 78% d'azote à l'état initial

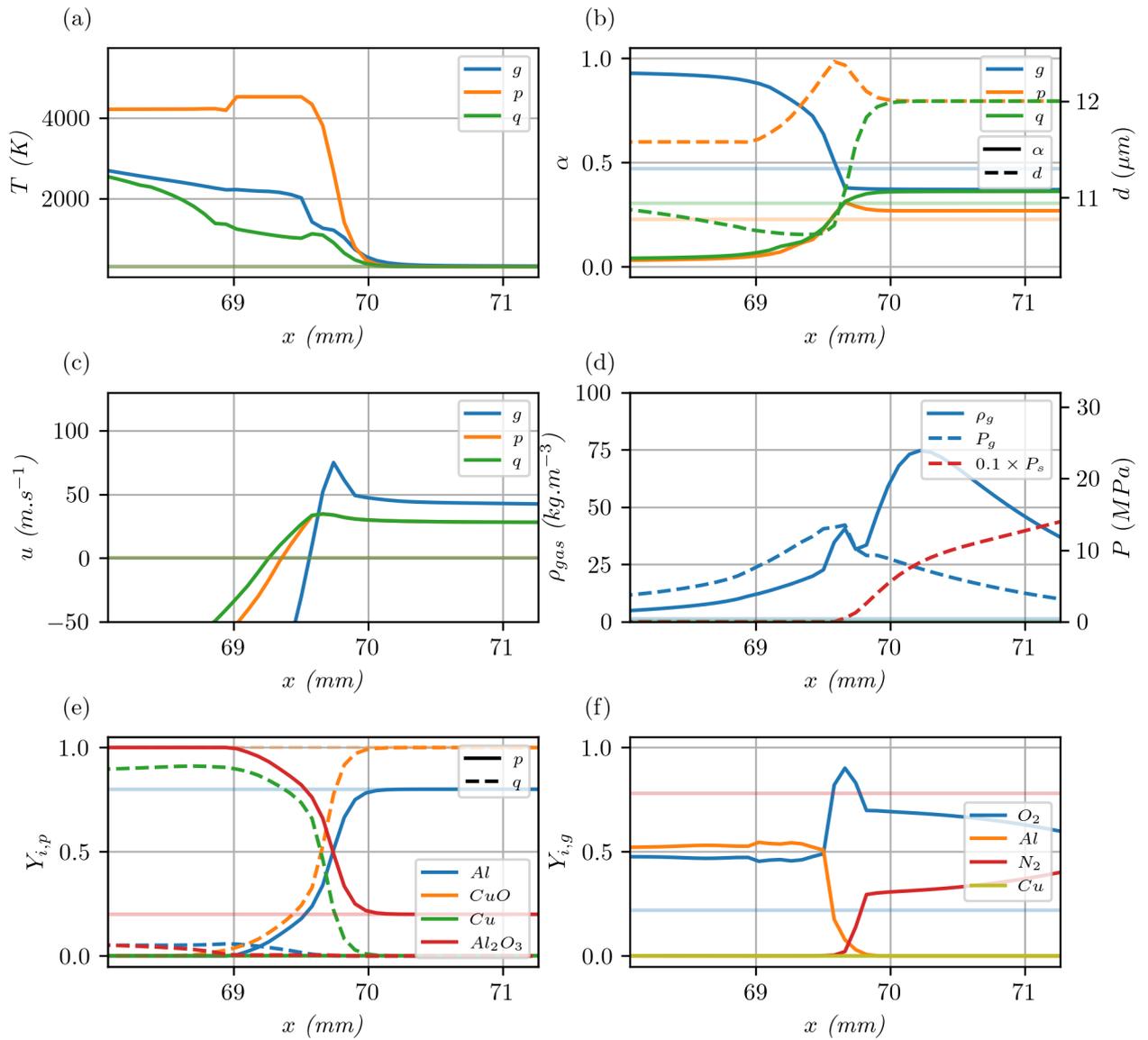


FIGURE 34 – Zoom des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt du système de référence sans la considération des réactions homogènes dans le gaz $t = 1.3$ ms avec un gaz composé à 78% d'azote à l'état initial

Annexe K : Conservation de la masse dans le cas d'un système fermé

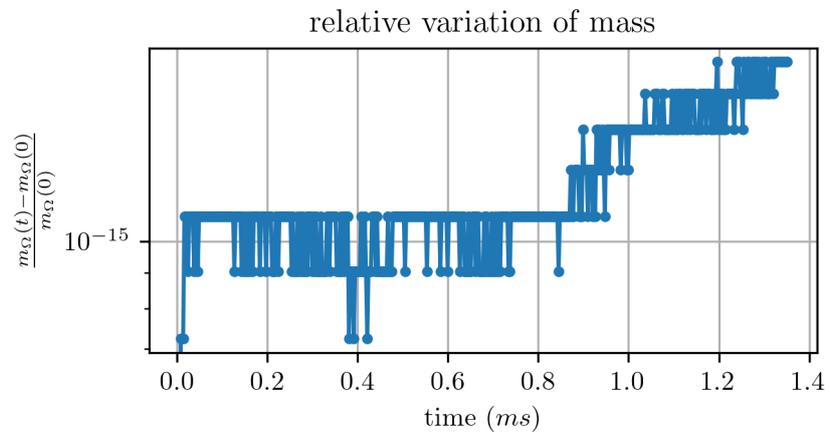


FIGURE 35 – Variation de la masse totale du système notée m_{Ω} au cours de la simulation lorsque les conditions limites sont fermées

Annexe L : Profils intégraux du domaine Ω obtenus l'étude de sensibilité

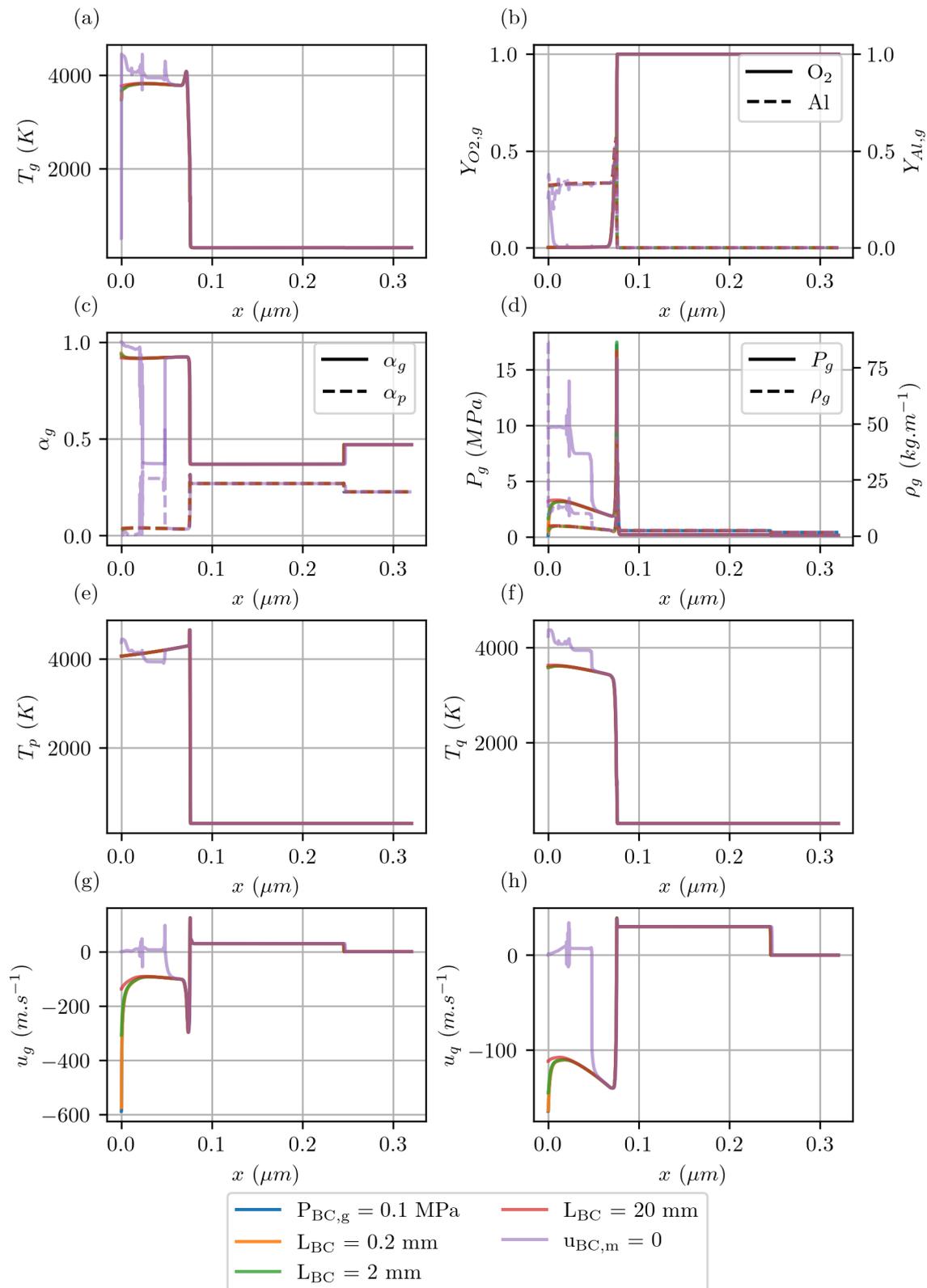


FIGURE 36 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3 \text{ ms}$ pour différentes conditions limites

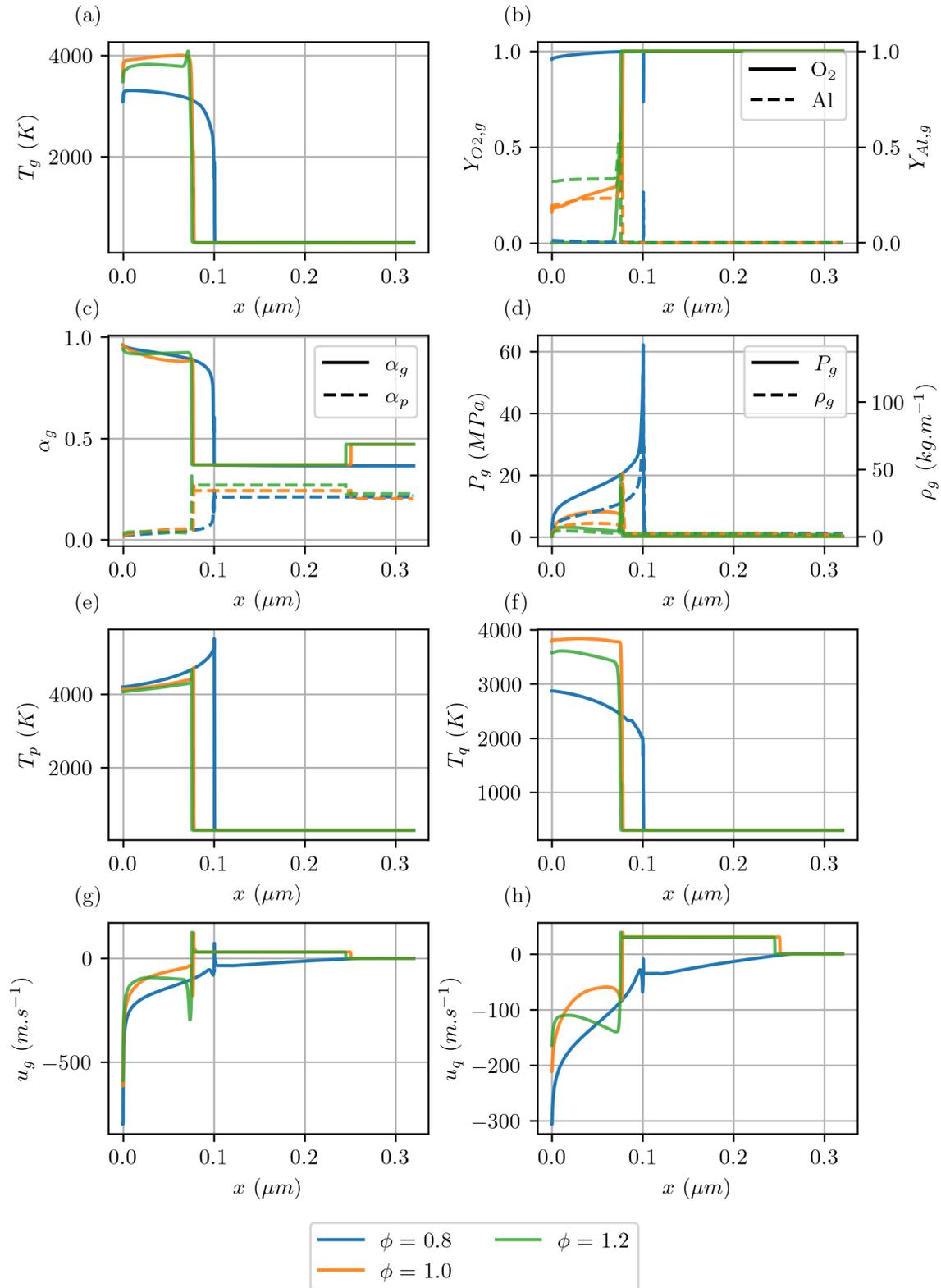


FIGURE 37 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3$ ms pour différentes richesses

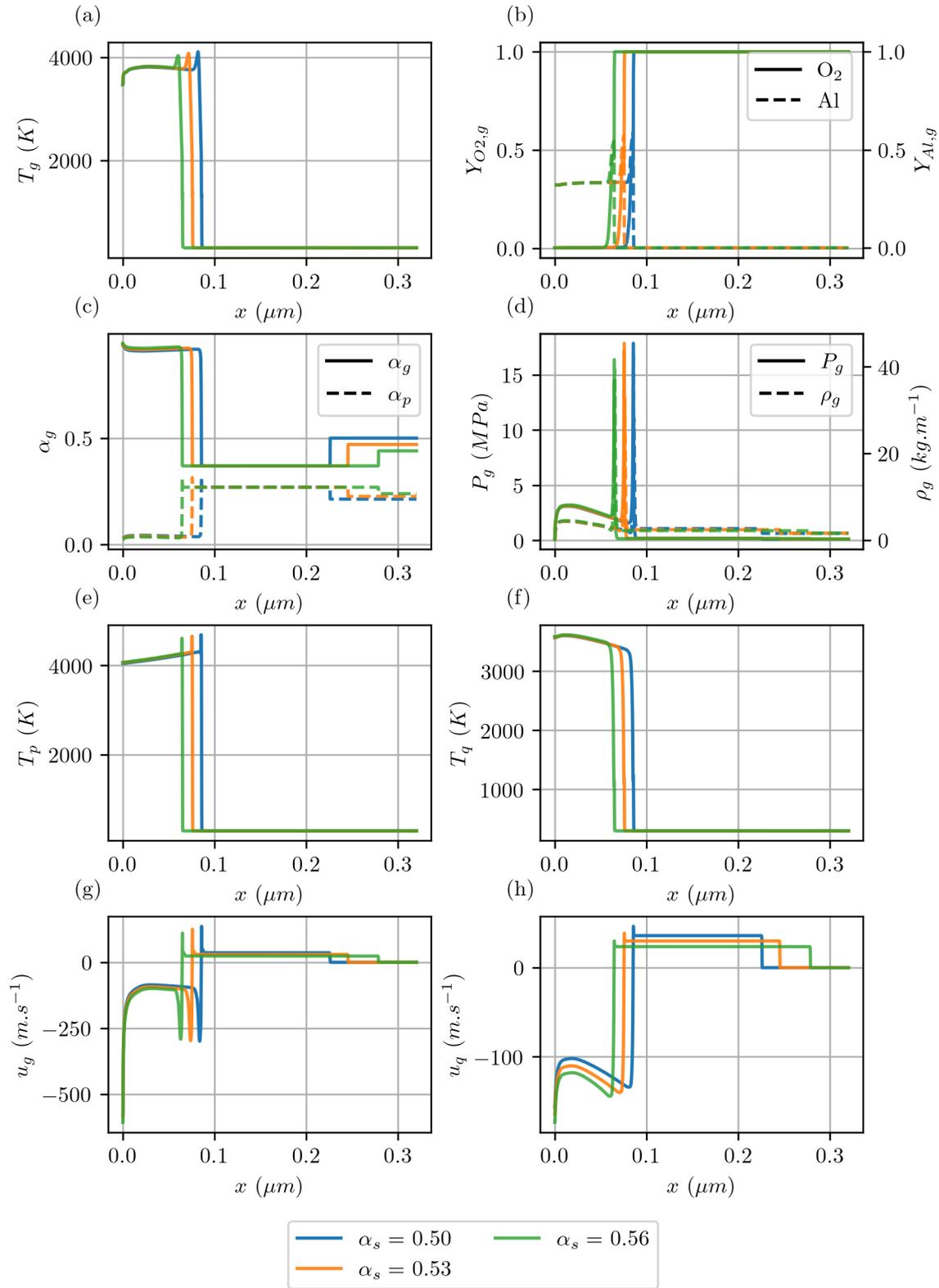


FIGURE 38 – Comparaison des profils spatiaux des grandeurs d'intérêt au temps $t = 1.3$ ms pour différentes compactions

Annexe M : Résultats de l'étude de sensibilité avec le traitement des réactions gazeuses via l'équilibre thermodynamique

M.1 Influence des pertes thermiques

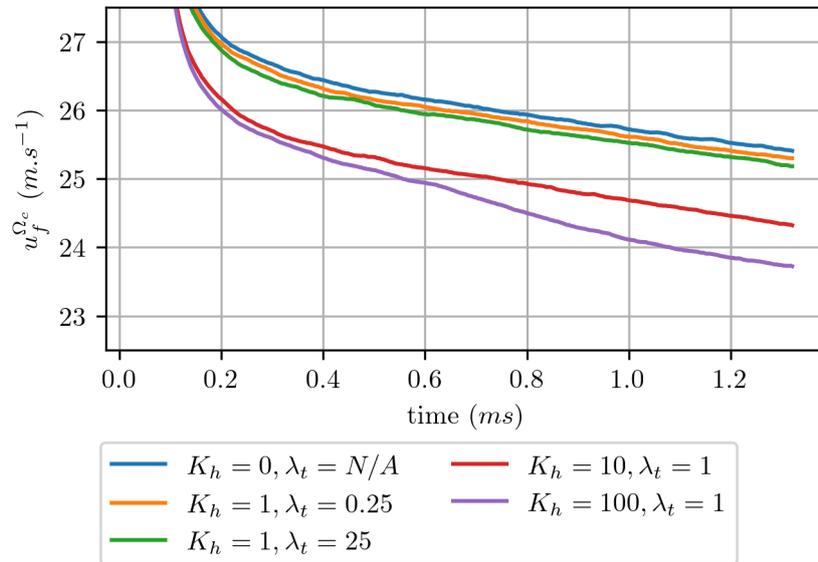


FIGURE 39 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ en fonction des pertes thermiques aux parois en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre

M.2 Influence des conditions limites

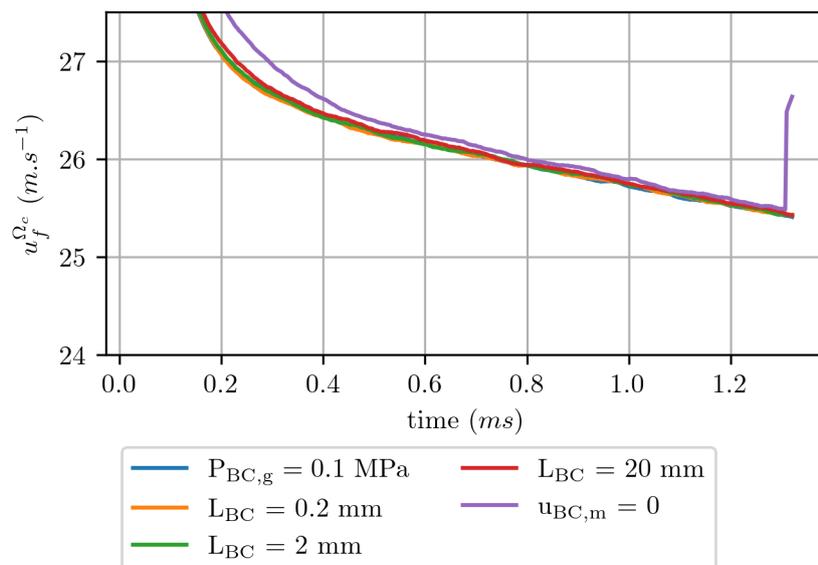


FIGURE 40 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes conditions limites en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre

M.3 Influence du diamètre des particules

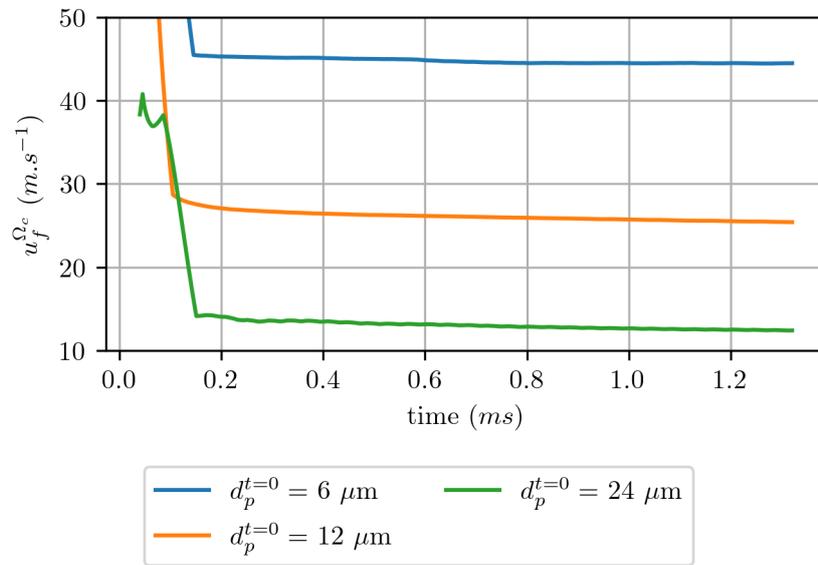


FIGURE 41 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différents diamètres de particules initial en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre

M.4 Influence de la richesse du mélange

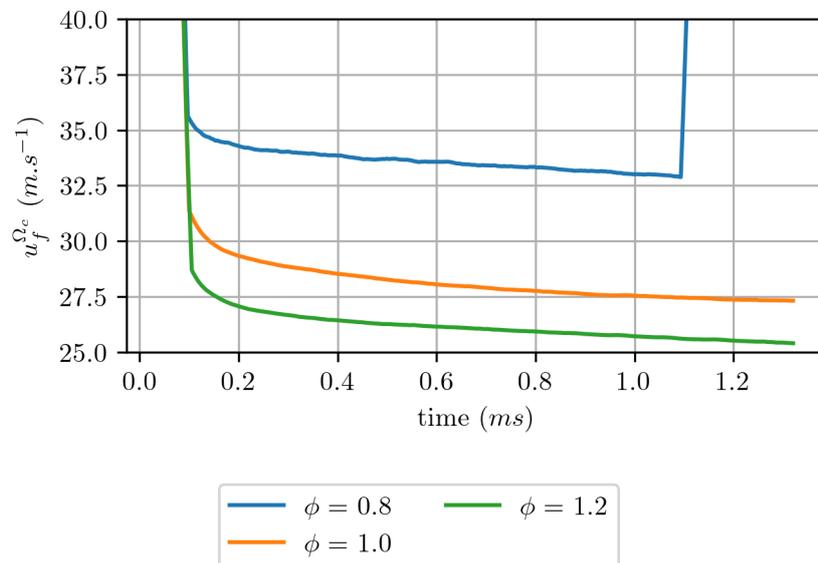


FIGURE 42 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes richesses du mélange en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre

M.5 Influence de la compaction de la poudre

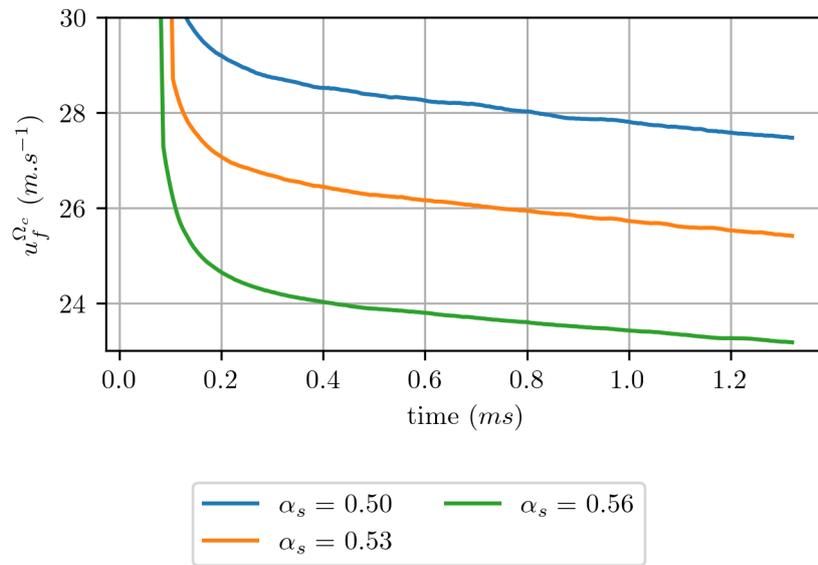


FIGURE 43 – Profils temporels des vitesses de réaction $u_f^{\Omega_c}$ pour différentes compactions en tenant compte des réactions gazeuses via l'équilibre

Bibliographie

- [1] S Fischer and Mark Grubelich. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications. page 3018, 1996. (Cité en pages 1 et 11.)
- [2] A Chaalane, C Rossi, and D Esteve. The formulation and testing of new solid propellant mixture (db+ x% bp) for a new mems-based microthruster. *Sensors and Actuators A : Physical*, 138(1) :161–166, 2007. (Cité en page 1.)
- [3] Andréa Nicollet, Ludovic Salvagnac, Vincent Baijot, Alain Estève, and Carole Rossi. Fast circuit breaker based on integration of al/cuo nanothermites. *Sensors and Actuators A : Physical*, 273 :249–255, 2018. (Not cited.)
- [4] Florent Sevely, Tao Wu, Felipe Sodre Ferreira de Sousa, Lionel S guier, Vincent Brossa, Samuel Charlot, Alain Estève, and Carole Rossi. Developing a highly responsive miniaturized security device based on a printed copper ammine energetic composite. *Sensors and Actuators A : Physical*, 346 :113838, 2022. (Not cited.)
- [5] Jean-Laurent Pouchairet and Carole Rossi. Pyromems as future technological building blocks for advanced microenergetic systems. *Micromachines*, 12(2) :118, 2021. (Cité en page 1.)
- [6] Hamid Reza Ghorbani et al. A review of methods for synthesis of al nanoparticles. *Orient. J. chem*, 30(4) :1941–1949, 2014. (Cité en page 1.)
- [7] Sulekh Chandra, Avdhesh Kumar, and Praveen Kumar Tomar. Synthesis of al nanoparticles : Transmission electron microscopy, thermal and spectral studies. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92 :392–397, 2012. (Not cited.)
- [8] P Sen, Joyee Ghosh, Alqudami Abdullah, and Prashant Kumar. Preparation of cu, ag, fe and al nanoparticles by the exploding wire technique. *Journal of Chemical Sciences*, 115 :499–508, 2003. (Not cited.)
- [9] Arash Baladi and Rasoul Sarraf Mamoory. Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256(24) :7559–7564, 2010. (Not cited.)
- [10] Mark Paskevicius, J Webb, MP Pitt, TP Blach, BC Hauback, E MacA Gray, and CE Buckley. Mechanochemical synthesis of aluminium nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2 kbar. *Journal of alloys and compounds*, 481(1-2) :595–599, 2009. (Not cited.)

- [11] Thakur Prasad Yadav, R Manohar Yadav, and D Pratap Singh. Mechanical milling : a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3) :22–48, 2012. (Not cited.)
- [12] Ji Young Ahn, Ji Hoon Kim, Jong Man Kim, Deug Woo Lee, Jong Kweon Park, Donggeun Lee, and Soo Hyung Kim. Combustion characteristics of high-energy al/cuo composite powders : The role of oxidizer structure and pellet density. *Powder technology*, 241 :67–73, 2013. (Not cited.)
- [13] Ji Young Ahn, Whi Dong Kim, Kuk Cho, Donggeun Lee, and Soo Hyung Kim. Effect of metal oxide nanostructures on the explosive property of metastable intermolecular composite particles. *Powder Technology*, 211(1) :65–71, 2011. (Cité en page 13.)
- [14] Xiang Zhou, Mohsen Torabi, Jian Lu, Ruiqi Shen, and Kaili Zhang. Nanostructured energetic composites : synthesis, ignition/combustion modeling, and applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(5) :3058–3074, 2014. (Not cited.)
- [15] Daniel Prentice, Michelle L Pantoya, and Alexander E Gash. Combustion wave speeds of sol- gel-synthesized tungsten trioxide and nano-aluminum : the effect of impurities on flame propagation. *Energy & fuels*, 20(6) :2370–2376, 2006. (Not cited.)
- [16] Mehdi Bahrami, Guillaume Taton, Véronique Conédéra, Ludovic Salvagnac, Christophe Tenailleau, Pierre Alphonse, and Carole Rossi. Magnetron sputtered al-cuo nanolaminates : effect of stoichiometry and layers thickness on energy release and burning rate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(3) :365–373, 2014. (Not cited.)
- [17] Guillaume Lahiner. *Etude théorique du vieillissement des nanolaminés Al/CuO*. PhD thesis, UPS Toulouse-Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2021. (Not cited.)
- [18] Guillaume Lahiner, Andrea Nicollet, James Zapata, Lorena Marín, Nicolas Richard, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Estève. A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(15) :155105, October 2017. (Cité en pages 26 et 147.)
- [19] Ludovic Glavier, Guillaume Taton, Jean-Marie Ducéré, Vincent Baijot, Stéphane Pinon, Theo Calais, Alain Estève, Mehdi Djafari Rouhani, and Carole Rossi. Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers : Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ nanothermites and Al/PTFE. *Combustion and Flame*, 162(5) :1813–1820, May 2015. Number : 5. (Not cited.)
- [20] Iman Abdallah, James Zapata, Guillaume Lahiner, Benedicte Warot-Fonrose, Jeremy Cure, Yves Chabal, Alain Esteve, and Carole Rossi. Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers. *ACS Applied Energy Materials*, 1(4) :1762–1770, April 2018. Number : 4 Publisher : American Chemical Society. (Not cited.)
- [21] Tao Wu, Vidushi Singh, Baptiste Julien, Christophe Tenailleau, Alain Estève, and Carole Rossi. Pioneering insights into the superior performance of titanium as a fuel in energetic materials. *Chemical Engineering Journal*, 453 :139922, 2023. (Not cited.)

- [22] Vidushi Singh, Tao Wu, Erik Hagen, Ludovic Salvagnac, Christophe Tenailleau, Alain Estève, Michael R Zachariah, and Carole Rossi. How positioning of a hard ceramic TiO_2 layer in Al/CuO multilayers can regulate the overall energy release behavior. *Fuel*, 349 :128599, 2023. (Cité en page 1.)
- [23] S H Fischer and C Grubelich. THEORETICAL ENERGY RELEASE OF THERMITE, COQFTM9807 INTERMETALLICS, AND CO₂ IMPERMEABLE METALS+. page 58. (Cité en page 1.)
- [24] Emelian Tichtchenko, V Folliet, Olivier Simonin, Benoît Bédard, L Glavier, Alain Estève, and Carole Rossi. Combustion model for thermite materials integrating explicit and coupled treatment of condensed and gas phase kinetics. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(3) :3637–3645, 2023. (Cité en page 2.)
- [25] Emilian Tichtchenko, Benoit Bedat, Olivier Simonin, Ludovic Glavier, David Gauchard, Alain Estève, and Carole Rossi. Comprehending the influence of the particle size and stoichiometry on Al/CuO thermite combustion in close bomb : A theoretical study. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, page e202200334, 2023. (Cité en page 2.)
- [26] JM Bergthorson, S Goroshin, MJ Soo, P Julien, J Palecka, DL Frost, and DJ Jarvis. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power. *Applied Energy*, 160 :368–382, 2015. (Cité en page 7.)
- [27] S Rafi Ahmad and Michael Cartwright. *Laser ignition of energetic materials*. John Wiley & Sons, 2014. (Cité en page 10.)
- [28] EV Chernenko, LF Afanas'eva, VA Lebedeva, and VI Rozenband. Inflammability of mixtures of metal oxides with aluminum. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24(6) :639–646, 1988. (Cité en page 10.)
- [29] L L Wang, ZA Munir, and Yu M Maximov. Thermite reactions : their utilization in the synthesis and processing of materials. *Journal of Materials Science*, 28 :3693–3708, 1993. (Cité en page 11.)
- [30] Volker Weiser, Evelin Roth, Angelika Raab, Maria del Mar Juez-Lorenzo, Stefan Kelzenberg, and Norbert Eisenreich. Thermite type reactions of different metals with iron-oxide and the influence of pressure. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(3) :240–247, 2010. (Cité en page 11.)
- [31] Jennifer L Gottfried, Elliot R Wainwright, Sidi Huang, Yue Jiang, and Xiaolin Zheng. Probing boron thermite energy release at rapid heating rates. *Combustion and Flame*, 231 :111491, 2021. (Cité en page 11.)
- [32] Suresh Mathew, CGR Nair, and KN Ninan. Thermal decomposition studies on amine complexes of copper (ii) nitrate in solid state. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64(10) :3207–3209, 1991. (Cité en page 11.)
- [33] TD George and WW Wendlandt. The thermal decomposition of metal complexes—ii some ammine and ethylenediamine complexes of nickel (ii). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(4) :395–405, 1963. (Not cited.)

- [34] Anna Migdał-Mikuli, Edward Mikuli, Roman Dziembaj, Dorota Majda, et al. Thermal decomposition of [mg (nh₃)₆](no₃)₂, [ni (nh₃)₆](no₃)₂ and [ni (nd₃)₆](no₃)₂. *Thermochimica acta*, 419(1-2) :223–229, 2004. (Cité en page 11.)
- [35] Dylan J Kline, Zaira Alibay, Miles C Rehwoldt, Alexander Idrogo-Lam, Spencer G Hamilton, Prithwish Biswas, Feiyu Xu, and Michael R Zachariah. Experimental observation of the heat transfer mechanisms that drive propagation in additively manufactured energetic materials. *Combustion and Flame*, 215 :417–424, 2020. (Cité en pages 11, 12, 126, 153 et 159.)
- [36] V Eric Sanders, Blaine W Asay, Timothy J Foley, Bryce C Tappan, Adam N Pacheco, and Steven F Son. Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (al/moo₃, al/wo₃, al/cuo, and b12o₃). *Journal of Propulsion and Power*, 23(4) :707–714, 2007. (Cité en pages 12 et 15.)
- [37] Tao Wu, Florent Sevely, Baptiste Julien, Felipe Sodre, Jérémy Cure, Christophe Tenailleau, Alain Esteve, and Carole Rossi. New coordination complexes-based gas-generating energetic composites. *Combustion and Flame*, 219 :478–487, 2020. (Cité en page 13.)
- [38] Tao Wu, Guillaume Lahiner, Christophe Tenailleau, Benjamin Reig, Teresa Hungría, Alain Estève, and Carole Rossi. Unexpected enhanced reactivity of aluminized nanothermites by accelerated aging. *Chemical Engineering Journal*, 418 :129432, 2021. (Not cited.)
- [39] Edward L. Dreizin. Metal-based reactive nanomaterials. *Progress in energy and combustion science*, 35(2) :141–167, 2009. ISBN : 0360-1285 Publisher : Elsevier. (Not cited.)
- [40] Michelle L. Pantoya and John J. Granier. Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites : Nano versus Micron Composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30(1) :53–62, 2005. Number : 1 _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.200400085>. (Not cited.)
- [41] Mehnaz Mursalat, Ci Huang, Baptiste Julien, Mirko Schoenitz, Alain Estève, Carole Rossi, and Edward L Dreizin. Low-Temperature Exothermic Reactions in Al/CuO Nanothermites Producing Copper Nanodots and Accelerating Combustion. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4) :3811–3820, 2021. Publisher : ACS Publications. (Cité en page 13.)
- [42] Marine Petrantoni, Carole Rossi, Véronique Conédéra, David Bourrier, Pierre Alphonse, and Christophe Tenailleau. Synthesis process of nanowired al/cuo thermite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(2) :80–83, 2010. (Cité en page 13.)
- [43] Iman Abdallah, James Zapata, Guillaume Lahiner, Benedicte Warot-Fonrose, Jeremy Cure, Yves Chabal, Alain Esteve, and Carole Rossi. Structure and chemical characterization at the atomic level of reactions in al/cuo multilayers. *ACS Applied Energy Materials*, 1(4) :1762–1770, 2018. (Cité en page 13.)
- [44] Guillaume Lahiner, Andrea Nicollet, James Zapata, Lorena Marín, Nicolas Richard, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Estève. A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in al/cuo multilayered thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(15), 2017. (Not cited.)

- [45] Haiyang Wang, Baptiste Julien, Dylan J Kline, Zaira Alibay, Miles C Rehwoldt, Carole Rossi, and Michael R Zachariah. Probing the reaction zone of nanolaminates at μ s time and μ m spatial resolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(25) :13679–13687, 2020. (Not cited.)
- [46] Ludovic Salvagnac, Sandrine Assie-Souleille, and Carole Rossi. Layered al/cuo thin films for tunable ignition and actuations. *Nanomaterials*, 10(10) :2009, 2020. (Not cited.)
- [47] Baptiste Julien, Jérémy Cure, Ludovic Salvagnac, Claudie Josse, Alain Estève, and Carole Rossi. Integration of gold nanoparticles to modulate the ignitability of nanothermite films. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3) :2562–2572, 2020. (Not cited.)
- [48] Tao Wu, Baptiste Julien, Haiyang Wang, Sylvain Pelloquin, Alain Estève, Michael R Zachariah, and Carole Rossi. Engineered porosity-induced burn rate enhancement in dense al/cuo nanothermites. *ACS Applied Energy Materials*, 5(3) :3189–3198, 2022. (Not cited.)
- [49] Vidushi Singh, Baptiste Julien, Ludovic Salvagnac, Sylvain Pelloquin, Teresa Hungria, Claudie Josse, Mohamed Belhaj, and Carole Rossi. Influence of process parameters on energetic properties of sputter-deposited al/cuo reactive multilayers. *Nanotechnology*, 33(46) :465704, 2022. (Not cited.)
- [50] Carole Rossi. Engineering of Al/CuO Reactive Multilayer Thin Films for Tunable Initiation and Actuation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(1) :94–108, 2019. Number : 1 _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.201800045>. (Cité en page 13.)
- [51] Florent Sevely, Xuwen Liu, Tao Wu, Fabien Mesnilgrete, Bernard Franc, Sandrine Assie-Souleille, Xavier Dollat, and Carole Rossi. Effect of process parameters on the properties of direct written gas-generating reactive layers. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(8) :3972–3980, 2021. (Cité en page 13.)
- [52] Fabrice Severac, Pierre Alphonse, Alain Estève, Aurélien Bancaud, and Carole Rossi. High-energy Al/CuO nanocomposites obtained by DNA-directed assembly. *Advanced Functional Materials*, 22(2) :323–329, 2012. ISBN : 1616-301X Publisher : Wiley Online Library. (Not cited.)
- [53] Théo Calais, Vincent Baijot, Mehdi Djafari Rouhani, David Gauchard, Yves J. Chabal, Carole Rossi, and Alain Estève. General Strategy for the Design of DNA Coding Sequences Applied to Nanoparticle Assembly. *Langmuir*, 32(37) :9676–9686, 2016. ISBN : 0743-7463 Publisher : ACS Publications. (Not cited.)
- [54] Ségolène Palussière, Jérémy Cure, Andréa Nicollet, Pierre Fau, Katia Fajerweg, Myrtil L. Kahn, Alain Estève, and Carole Rossi. The role of alkylamine in the stabilization of CuO nanoparticles as a determinant of the Al/CuO redox reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(29) :16180–16189, 2019. Publisher : Royal Society of Chemistry. (Cité en page 13.)
- [55] Kyle T Sullivan, Joshua D Kuntz, and Alexander E Gash. The role of fuel particle size on flame propagation velocity in thermites with a nanoscale oxidizer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(3) :407–415, 2014. (Cité en pages 14, 16 et 146.)

- [56] Antoine Bacciochini, Matei Ioan Radulescu, Mohammed Yandouzi, Geoffrey Maines, JJ Lee, and Bertrand Jodoin. Reactive structural materials consolidated by cold spray : Al-cuo thermite. *Surface and Coatings Technology*, 226 :60–67, 2013. (Cité en pages 15 et 150.)
- [57] Ludovic Glavier, Andrea Nicollet, Fabien Jouot, Bernard Martin, Jeremy Barberon, Laurent Renaud, and Carole Rossi. Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42(3) :308–317, 2017. Number : 3 _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prep.201600154>. (Cité en page 16.)
- [58] Kyle T Sullivan, Octavio Cervantes, John M Densmore, Joshua D Kuntz, Alexander E Gash, and John D Molitoris. Quantifying dynamic processes in reactive materials : an extended burn tube test. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(3) :394–401, 2015. (Cité en pages 16, 138 et 139.)
- [59] M. W. Beckstead, R. L. Derr, and C. F. Price. A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames. *AIAA Journal*, 8(12) :2200–2207, December 1970. (Cité en page 19.)
- [60] TL Jackson and J Buckmaster. Heterogeneous propellant combustion. *AIAA journal*, 40(6) :1122–1130, 2002. (Cité en page 19.)
- [61] Merrill W Beckstead, Karthik Puduppakkam, Piyush Thakre, and Vigor Yang. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients. *Progress in Energy and combustion Science*, 33(6) :497–551, 2007. (Cité en page 20.)
- [62] Thomas L Jackson. Modeling of heterogeneous propellant combustion : A survey. *AIAA journal*, 50(5) :993–1006, 2012. (Cité en pages 19 et 20.)
- [63] L Massa, TL Jackson, and M Short. Numerical solution of three-dimensional heterogeneous solid propellants. *Combustion Theory and Modelling*, 7(3) :579, 2003. (Cité en page 19.)
- [64] J.M. Seitzman. Rocket propulsion ; solid propellants : Composition, fabrication, burning, March 2019. (Cité en page 20.)
- [65] MW Beckstead, BR Newbold, et al. A summary of aluminum combustion. *Published in The Research and Technology Organisation of NATO-EN-023, Rhode-Saint-Genèse, Belgium*, 2002. (Cité en page 20.)
- [66] Edward L Dreizin. On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion. *Combustion and flame*, 117(4) :841–850, 1999. (Cité en page 21.)
- [67] Alexandre Braconnier, Stany Gallier, Fabien Halter, and Christian Chauveau. Aluminum combustion in co₂-co-n₂ mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(3) :4355–4363, 2021. (Cité en page 21.)
- [68] MW Beckstead, Y Liang, and KV Pudduppakkam. Numerical simulation of single aluminum particle combustion. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 41 :622–638, 2005. (Cité en pages 21 et 23.)

- [69] Edward L Dreizin. Experimental study of stages in aluminium particle combustion in air. *Combustion and Flame*, 105(4) :541–556, 1996. (Cité en page 21.)
- [70] Yi Chen, Daniel R Guildenbecher, Kathryn NG Hoffmeister, Marcia A Cooper, Howard L Stauffacher, Michael S Oliver, and Ephraim B Washburn. Study of aluminum particle combustion in solid propellant plumes using digital in-line holography and imaging pyrometry. *Combustion and Flame*, 182 :225–237, 2017. (Cité en page 21.)
- [71] DS Sundaram, V Yang, and Vladimir E Zarko. Combustion of nano aluminum particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 51 :173–196, 2015. (Cité en pages 22 et 69.)
- [72] Valery I Levitas, Blaine W Asay, Steven F Son, and Michelle Pantoya. Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites. *Applied Physics Letters*, 89(7), 2006. (Cité en pages 22 et 23.)
- [73] OA Rai, K Park, L Zhou, and MR Zachariah. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion theory and modelling*, 10(5) :843–859, 2006. (Cité en pages 22 et 23.)
- [74] Dilip Srinivas Sundaram, Puneesh Puri, and Vigor Yang. A general theory of ignition and combustion of nano-and micron-sized aluminum particles. *Combustion and Flame*, 169 :94–109, 2016. (Cité en page 23.)
- [75] Mikhaylo A Trunov, Mirko Schoenitz, and Edward L Dreizin. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics : An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 30(1) :36–43, 2005. (Cité en page 23.)
- [76] V I Rozenband and N I Vaganova. A strength model of heterogeneous ignition of metal particles. page 7, 1992. (Cité en page 23.)
- [77] Vincent Baijot, Djafari-Rouhani Mehdi, Carole Rossi, and Alain Esteve. A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions. *Combustion and Flame*, 180 :10–19, 2017. (Cité en pages 23 et 68.)
- [78] Stéphane Vincent, Jorge C sar Br ndle De Motta, Arthur Sarthou, Jean-Luc Estivalezes, Olivier Simonin, and Eric Climent. A lagrangian vof tensorial penalty method for the dns of resolved particle-laden flows. *Journal of Computational Physics*, 256 :582–614, 2014. (Cité en page 24.)
- [79] Hervé Neau, Maxime Pigou, Pascal Fede, Renaud Ansart, Cyril Baudry, Nicolas M rigoux, J rome Laviéville, Yvan Fournier, Nicolas Renon, and Olivier Simonin. Massively parallel numerical simulation using up to 36,000 cpu cores of an industrial-scale polydispersed reactive pressurized fluidized bed with a mesh of one billion cells. *Powder Technology*, 366 :906–924, 2020. (Cité en page 24.)
- [80] Rui Sun and Heng Xiao. Sedifoam : A general-purpose, open-source cfd–dem solver for particle-laden flow with emphasis on sediment transport. *Computers & Geosciences*, 89 :207–219, 2016. (Cité en page 24.)

- [81] Shengyao Jiang, Jiyuan Tu, Xingtuan Yang, and Nan Gui. A review of pebble flow study for pebble bed high temperature gas-cooled reactor. *Experimental and Computational Multiphase Flow*, 1 :159–176, 2019. (Cité en page 23.)
- [82] Arafat A Bhuiyan, Aaron S Blicblau, AKM Sadrul Islam, and Jamal Naser. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace. *Journal of the Energy Institute*, 91(1) :1–18, 2018. (Cité en page 23.)
- [83] Sung Real Son and Sang Done Kim. Chemical-looping combustion with nio and fe₂o₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8) :2689–2696, 2006. (Cité en page 23.)
- [84] Chris H Rycroft, Gary S Grest, James W Landry, and Martin Z Bazant. Analysis of granular flow in a pebble-bed nuclear reactor. *Physical review E*, 74(2) :021306, 2006. (Cité en page 23.)
- [85] YS Shen, Bao-Yu Guo, AB Yu, Peter R Austin, and Paul Zulli. Three-dimensional modelling of in-furnace coal/coke combustion in a blast furnace. *Fuel*, 90(2) :728–738, 2011. (Not cited.)
- [86] Ziad Hamidouche, Enrica Masi, Pascal Fede, Olivier Simonin, Karl Mayer, and Stefan Penthor. Unsteady three-dimensional theoretical model and numerical simulation of a 120-kw chemical looping combustion pilot plant. *Chemical Engineering Science*, 193 :102–119, 2019. (Cité en page 23.)
- [87] Martin Maxey. Simulation methods for particulate flows and concentrated suspensions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 49 :171–193, 2017. (Cité en page 24.)
- [88] Hamid Reza Norouzi, Reza Zarghami, Rahmat Sotudeh-Gharebagh, and Navid Mostoufi. *Coupled CFD-DEM modeling : formulation, implementation and application to multiphase flows*. John Wiley & Sons, 2016. (Cité en page 24.)
- [89] Yann Dufresne, Vincent Moureau, Ghislain Lartigue, and Olivier Simonin. A massively parallel cfd/dem approach for reactive gas-solid flows in complex geometries using unstructured meshes. *Computers & Fluids*, 198 :104402, 2020. (Cité en page 25.)
- [90] Ainur Nigmatova, Enrica Masi, Olivier Simonin, Yann Dufresne, and Vincent Moureau. Three-dimensional dem-cfd simulation of a lab-scale fluidized bed to support the development of two-fluid model approach. *International Journal of Multiphase Flow*, 156 :104189, 2022. (Cité en page 25.)
- [91] Shankar Subramaniam. Lagrangian–eulerian methods for multiphase flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(2-3) :215–245, 2013. (Cité en page 25.)
- [92] Emelian Tichtchenko, Alain Estève, and Carole Rossi. Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media : Application to al/cao thermite. *Combustion and Flame*, 228 :173–183, 2021. (Cité en pages 25, 26 et 147.)
- [93] Petr Petrovich Budnikov and Arkadii Mikhailovich Ginstling. *Principles of solid state chemistry : reactions in solids*. Maclaren, 1968. (Cité en page 25.)

- [94] AP Aldushin and BI Khaikin. Combustion of mixtures forming condensed reaction products. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 10(3) :273–280, 1974. (Cité en page 25.)
- [95] Stephen B Margolis. An asymptotic theory of condensed two-phase flame propagation. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 43(2) :351–369, 1983. (Cité en page 25.)
- [96] ROBERT ARMSTRONG. Models for gasless combustion in layered materials and random media. *Combustion Science and Technology*, 71(4-6) :155–174, 1990. (Cité en page 25.)
- [97] AB Mann, AJ Gavens, ME Reiss, D Van Heerden, G Bao, and TP Weihs. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils. *Journal of applied physics*, 82(3) :1178–1188, 1997. (Cité en page 26.)
- [98] Ryan D Murphy, Robert V Reeves, Cole D Yarrington, and David P Adams. The dynamics of al/pt reactive multilayer ignition via pulsed-laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 107(23) :234103, 2015. (Not cited.)
- [99] Swaminathan Jayaraman, Adrian B Mann, Michael Reiss, Timothy P Weihs, and Omar M Knio. Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils. *Combustion and flame*, 124(1-2) :178–194, 2001. (Not cited.)
- [100] Aleksandr Sergeevich Rogachev. Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms. *Russian Chemical Reviews*, 77(1) :21, 2008. (Cité en page 26.)
- [101] Maher Salloum and Omar M Knio. Simulation of reactive nanolaminates using reduced models : Ii. normal propagation. *Combustion and Flame*, 157(3) :436–445, 2010. (Cité en page 26.)
- [102] Kesiany M de Souza and Marcelo JS de Lemos. Detailed numerical modeling and simulation of fe₂o₃- al thermite reaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 46(5) :806–824, 2021. (Cité en page 26.)
- [103] Joseph Mark Epps, Jean-Pierre Hickey, and John Z. Wen. Modelling reaction propagation for Al/CuO nanothermite pellet combustion. *Combustion and Flame*, 229 :111374, July 2021. (Cité en page 26.)
- [104] Guillaume Lahiner, James Zappata, Jeremy Cure, Nicolas Richard, Mehdi Djafari-Rouhani, Alain Estève, and Carole Rossi. A redox reaction model for self-heating and aging prediction of al/cuo multilayers. *Combustion Theory and Modelling*, 23(4) :700–715, 2019. (Cité en page 26.)
- [105] Sarah Brotman, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Estève. A condensed phase model of the initial al/cuo reaction stage to interpret experimental findings. *Journal of Applied Physics*, 125(3), 2019. (Cité en page 26.)
- [106] Sarah Brotman, Mehdi Djafari Rouhani, Samuel Charlot, Alain Estève, and Carole Rossi. A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model. *Applied Sciences*, 11(14) :6553, 2021. (Cité en page 26.)

- [107] Vincent Baijot, Djafari-Rouhani Mehdi, Carole Rossi, and Alain Esteve. A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions. *Combustion and Flame*, 180 :10–19, 2017. Publisher : Elsevier. (Cité en page 26.)
- [108] Vincent Baijot, Ludovic Glavier, Jean-Marie Ducéré, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Esteve. Modeling the pressure generation in aluminum-based thermites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(3) :402–412, 2015. (Cité en page 26.)
- [109] P.J. Linstrom and W.G. Mallard. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899, national institute of standards and technology edition, 2017. (Cité en page 27.)
- [110] David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004. (Cité en page 28.)
- [111] Bonnie J McBride. *NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species*. National Aeronautics and Space Administration, John H. Glenn Research Center . . . , 2002. (Cité en page 28.)
- [112] Jr Malcolm W. Chase. *NIST-JANAF thermochemical tables*. Fourth edition. Washington, DC : American Chemical Society ; New York : American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998., 1998. (Cité en page 28.)
- [113] Mark T. Swihart and Laurent Catoire. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from Ab Initio molecular orbital calculations. *Combustion and Flame*, 121(1-2) :210–222, April 2000. (Cité en pages 28, 38, 47, 48, 68 et 130.)
- [114] David G. Goodwin, Raymond L. Speth, Harry K. Moffat, and Bryan W. Weber. Cantera : An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. 2021. Version 2.5.1. (Cité en pages 29, 60 et 99.)
- [115] Roger A Svehla. *Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures*, volume 132. National Aeronautics and Space Administration, 1963. (Cité en page 29.)
- [116] Olivier Orlandi. Modélisation et simulation numérique de la combustion d’une goutte isolée d’aluminium. 2002. Publisher : Orléans. (Cité en page 29.)
- [117] V. P. Filippova, S. A. Kunavin, and M. S. Pugachev. Calculation of the parameters of the Lennard-Jones potential for pairs of identical atoms based on the properties of solid substances. *Inorganic Materials : Applied Research*, 6(1) :1–4, January 2015. (Cité en page 29.)
- [118] John J Granier and Michelle L Pantoya. Laser ignition of nanocomposite thermites. *Combustion and Flame*, 138(4) :373–383, 2004. (Cité en pages 38 et 147.)
- [119] Vincent Baijot. DOCTORAT DE L’UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. page 175, 2017. (Cité en pages 38, 45 et 46.)
- [120] OA Rai, K Park, L Zhou, and MR Zachariah. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion theory and modelling*, 10(5) :843–859, 2006. Publisher : Taylor & Francis. (Cité en pages 38 et 42.)

- [121] Kyle W Watson, Michelle L Pantoya, and Valery I Levitas. Fast reactions with nano- and micrometer aluminum : A study on oxidation versus fluorination. *Combustion and Flame*, 155(4) :619–634, 2008. (Not cited.)
- [122] AH Heuer. Oxygen and aluminum diffusion in α -al₂o₃ : how much do we really understand? *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7) :1495–1507, 2008. (Cité en page 42.)
- [123] Julien Glorian, Stany Gallier, and Laurent Catoire. On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion. *Combustion and Flame*, 168 :378–392, 2016. (Cité en page 45.)
- [124] George Keith Batchelor and RW O’Brien. Thermal or electrical conduction through a granular material. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 355(1682) :313–333, 1977. (Cité en page 50.)
- [125] M Moscardini, Y Gan, S Papeschi, and M Kamlah. Discrete element method for effective thermal conductivity of packed pebbles accounting for the smoluchowski effect. *Fusion Engineering and Design*, 127 :192–201, 2018. (Cité en pages 50 et 51.)
- [126] JA Dodds. The porosity and contact points in multicomponent random sphere packings calculated by a simple statistical geometric model. *Journal of colloid and interface science*, 77(2) :317–327, 1980. (Cité en page 51.)
- [127] M Necati Ozisik. *Heat transfer : a basic approach*, volume 1. McGraw-Hill New York, 1985. (Cité en page 52.)
- [128] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2016. (Cité en page 52.)
- [129] D.J. Gunn. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21(4) :467–476, April 1978. (Cité en pages 54 et 78.)
- [130] Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Evgeni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, St fan J. van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, C J Carey, İlhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E. A. Quintero, Charles R. Harris, Anne M. Archibald, Ant nio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa, Paul van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0 : Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 17 :261–272, 2020. (Cité en page 62.)
- [131] Kenji Saita, Kenichi Karimine, Masaharu Ueda, Katsuya Iwano, T Yamamoto, and K Hiroguchi. Trends in rail welding technologies and our future approach. *Nippon steel & sumitomo metal technical report*, 105 :84–92, 2013. (Cité en page 69.)
- [132] John Desmond Bernal and J_ Mason. Packing of spheres : co-ordination of randomly packed spheres. *Nature*, 188(4754) :910–911, 1960. (Cité en page 72.)

- [133] Paul C Johnson and Roy Jackson. Frictional–collisional constitutive relations for granular materials, with application to plane shearing. *Journal of fluid Mechanics*, 176 :67–93, 1987. (Cité en page 72.)
- [134] Ren e Gatignol et al. The Fax en formulae for a rigid particle in an unsteady non-uniform Stokes flow. 1983. (Cité en page 73.)
- [135] CY Wen and YH Yu. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, 12(3) :610–612, 1966. (Cité en page 74.)
- [136] Sabri Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, 48 :89–94, 1952. (Cité en page 74.)
- [137] Nils Frossling. Uber die verdunstung fallender tropfen. *Beitr. geophys. gerlands*, 52 :170–216, 1938. (Cité en page 78.)
- [138] P Zehner and EU Schlünder. Wärmeleitfähigkeit von schüttungen bei m aigen temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(14) :933–941, 1970. (Cité en pages 67, 79, 80, 83 et 84.)
- [139] Matthias Neubronner, Thomas Bodmer, Christof Hübner, Paul Bernd Kempa, Evangelos Tsotsas, Axel Eschner, Günther Kasperek, Fabian Ochs, Hans M ller-Steinhagen, Hans Werner, and Martin H. Spitzner. *D6 Properties of Solids and Solid Materials*, pages 551–614. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. (Cité en page 79.)
- [140] Samuel Sumin Sih and Joel W Barlow. The prediction of the emissivity and thermal conductivity of powder beds. *Particulate science and technology*, 22(4) :427–440, 2004. (Cité en pages 67 et 82.)
- [141] Svein Rosseland. *Astrophysik und atom-theoretische Grundlagen*. Springer Berlin, Heidelberg, 1st ed edition, 1931. (Cité en page 82.)
- [142] Yanan Qian, Zhennan Han, Jin-Hui Zhan, Xiaoxing Liu, and Guangwen Xu. Comparative evaluation of heat conduction and radiation models for CFD simulation of heat transfer in packed beds. *International journal of heat and mass transfer*, 127 :573–584, 2018. (Cité en page 84.)
- [143] Meng-Sing Liou. A sequel to AUSM, part II : AUSM+–up for all speeds. *Journal of computational physics*, 214(1) :137–170, 2006. (Cité en pages 87 et 88.)
- [144] Victor Boniou, Rodney O Fox, and Fr d rique Laurent. A kinetic-based model for high-speed, monodisperse, fluid–particle flows. *Monodisperse, Fluid–Particle Flows*, 2023. (Cité en page 90.)
- [145] Ludovic Glavier. *Conception et développement d’un micro d tonateur électrique intégrant des nanothermites pour l’amorage par impact d’explosifs secondaires*. PhD thesis, Universit  Paul Sabatier-Toulouse III, 2017. (Cité en pages 115 et 116.)
- [146] Andréa Nicollet, Ludovic Salvagnac, Vincent Baijot, Alain Estève, and Carole Rossi. Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites. *Sensors and Actuators A : Physical*, 273 :249–255, 2018. ISBN : 0924-4247 Publisher : Elsevier. (Cité en page 116.)

- [147] Yasser Sami, Nicolas Richard, David Gauchard, Alain Estève, and Carole Rossi. Selecting machine learning models to support the design of al/cuo nanothermites. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(7) :1245–1254, 2022. (Cité en page 118.)
- [148] O Colin, Frédéric Ducros, D Veynante, and Thierry Poinso. A thickened flame model for large eddy simulations of turbulent premixed combustion. *Physics of fluids*, 12(7) :1843–1863, 2000. (Cité en page 132.)

