



HAL
open science

Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d'une thermitte composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion

Vincent Baijot

► **To cite this version:**

Vincent Baijot. Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d'une thermitte composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017. Français. NNT: . tel-01680928

HAL Id: tel-01680928

<https://laas.hal.science/tel-01680928>

Submitted on 11 Jan 2018

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *22/11/2017* par :

VINCENT BAIJOT

**Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion
d'une thermitte composée de nanoparticules Al/CuO : des
phénomènes microscopiques à la simulation du système en
combustion.**

JURY

M. LAURENT CATOIRE	ENSTA - Palaiseau	Rapporteur
M. GILLES DAMAMME	CEA/DAM - Gramat	Rapporteur
M. ERIC LAFONTAINE	DGA/MRIS - Bagneux	Examineur
MME. VANESSA COULET	MADIREL - Marseille	Examineur
M. ALAIN ESTÈVE	LAAS - Toulouse	Directeur Thèse
MME. CAROLE ROSSI	LAAS - Toulouse	Directrice Thèse

École doctorale et spécialité :

GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de Recherche :

Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS)

Directeur(s) de Thèse :

M. Alain Estève et MME. Carole Rossi

Rapporteurs :

M. Laurent Catoire et M. Gilles Damamme

Remerciements

Ce manuscrit résume l'aventure de ces trois années de thèse au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des systèmes du CNRS, dans l'équipe NEO. Pour commencer, je souhaite remercier tous ceux qui m'ont accompagné.

Tout d'abord, je remercie Messieurs Jean Arlat et Liviu Nicu, directeurs successifs du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années. Je remercie aussi la DGA qui a financé mes travaux de thèses.

Ensuite, je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit et de participer à ma soutenance. Merci à Laurent Catoire et Gilles Damamme d'avoir accepté de lire et juger mon manuscrit de thèse. Merci à Eric Lafontaine et Vanessa Coulet qui ont accepté d'assister et de prendre part à ma soutenance de thèse.

Je suis reconnaissant envers celles et ceux qui m'ont guidé pendant ce périple. Merci à mon directeur de thèse, Alain Estève d'avoir supervisé ma thèse, d'avoir été à l'écoute, disponible et investi. La liberté, les conseils et l'encadrement que tu m'as offert m'ont permis de m'épanouir durant ces trois ans. Je te suis aussi reconnaissant pour le temps passé sur mon manuscrit de thèse et la large amélioration que tu y as apporté. Je remercie aussi ma co-directrice de thèse Carole Rossi qui m'a poussé à donner le meilleur de moi-même, m'a permis de maintenir le lien avec la réalité en me rapprochant des expériences réalisées au laboratoire et a fortement contribué à mettre en valeur mes travaux. Je souhaite aussi remercier Mehdi Djafari-Rouhani pour sa disponibilité, son engagement, pour ses explications qui ont toujours été éclairantes et pour les mille et un bouts de papier et coins de tableau qui ont été autant d'aide précieuse pour comprendre et résoudre les difficultés que nous avons pu rencontrer durant cette thèse. Merci à Daniel Estève pour ses conseils et son aide pour la rédaction de mon manuscrit.

Je veux aussi remercier les collaborateurs que j'ai eu la chance d'avoir. Andrea pour son énergie débordante, les innombrables échanges que nous avons eu et les essais auxquels j'ai pu participer. Lorena la maman que nous avons partagée et qui est maintenant une heureuse maman. Ludo le rameur que je remercie pour les très nombreuses expériences qu'il a pu partager que ce soit avec des thermites ou un cerf. Théo dont l'humour et l'amour des gâteaux me manquent déjà. Mathilde qui a égaillé ces longues semaines de rédaction par des conversations rafraîchissantes. Marion qui m'a « forcé » à prendre l'air et me nourrir. Hajer pour son écoute, son investissement et sa gentillesse durant ces deux stages, je te souhaite le meilleur pour la suite. Andrès l'électronicien que nous avons détourné vers la pyrotechnie.

Je ne saurai pas remercier chacune des personnes qui ont fait de ces trois années une expérience aussi enrichissante, tant elles ont été pleines de péripéties, pardon d'avance pour ceux que j'oublierai. Mais je vais essayer, merci à : Ségolène, James, Guillaume, Stéphane, Rémi, Jean-Laurent, Jeremy, Benjamin et Benattou pour ces perudos endiablés, Ruth, Lyne, Amani, Iman, Sarah, Bishal et Miléna.

Enfin, je ne pourrai pas avoir des mots assez forts pour exprimer à quel point je suis reconnaissant envers celle qui partage mon quotidien Alicia, merci pour ton soutien, tu me donnes tous les jours la force d'avancer.

Liste des symboles

- Q chaleur de réaction (J/mol)
 P pression totale (pascal)
 V volume (m^3)
 n quantité de matière totale (mol)
 R constante des gaz parfait ($8,314\,462\text{ J}/(\text{mol K})$)
 T température en (K)
 n_i quantité de matière de l'espèce i (mol)
 μ_i potentiel chimique molaire de l'espèce i (J/mol)
 g énergie libre de Gibbs (J)
 ΔH_f enthalpie de formation (J/mol)
 ΔH_r enthalpie de réaction (J/mol)
 C_p capacité thermique molaire à pression constante (J/(mol K))
 ΔH_{eb} enthalpie d'évaporation (J/mol)
 ε avancement de réaction
 P_i pression partielle de l'espèce i (Pa)
 K_i facteur pré-exponentielle du calcul de la pression de vapeur saturante, voir équation 2.6 ($\text{Pa}/\text{K}^{1/3}$)
 m_i masse moléculaire de l'espèce i (kg)
 s_i aire occupée par une molécule en phase condensée (m^2)
 k_B constante de Boltzmann ($1,380\,649 \times 10^{-23}\text{ m}^2\text{ kg}/(\text{s}^2\text{ K})$)
 h constante de Plank ($6,626\,07 \times 10^{-34}\text{ m}^2\text{ kg}/\text{s}$)
 T_{eb} température ébullition (K)
 V_{tot} volume de la chambre de combustion (m^3)
 V_{cond} volume occupé par le mélange particules (m^3)
 V_{gaz} volume disponible pour la phase gazeuse (m^3)
 ρ_{mix} masse volumique de la thermitte (kg/m^3)
 ρ_{TMD} la densité maximale théorique, donc la densité de la phase condensée (kg/m^3)
 $\%TMD$ la fraction de la densité maximale théorique (%)
 C_v capacité thermique à volume constant (J/(mol K))
 D coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'alumine en (m^2/s)
 P° pression de référence (0,1 MPa)
 G°_i énergie libre de gibbs du gaz i (J/mol)
 α et β multiplicateurs de Lagrange
 Φ_D flux de diffusion d'aluminium par particule Φ_D en (mol/s)
 d_{Al} diamètre du coeur d'aluminium (m)
 d_p diamètre total de la nanoparticule (m)
 $e_{Al_2O_3}$ épaisseur de la couche d'alumine (m)
 ρ_{Al} masse volumique aluminium ($2,7\text{ g}/\text{cm}^3$)
 $\rho_{Al_2O_3}$ masse volumique aluminium ($3,97\text{ g}/\text{cm}^3$)
 C° limite de solubilité de l'aluminium dans l'alumine (mol/mol)

C_s concentration de surface d'aluminium métallique sur les nanoparticules d'aluminium (mol/mol)
 $V_{m_{Al_2O_3}}$ volume molaire de l'alumine (m^3/mol)
 E_i flux de décomposition ou d'évaporation de l'espèce i ($mol/(m^2 s)$)
 M_i masse molaire de l'espèce i (kg/mol)
 ϕ_i flux de molécules de gaz i ($mol/(m^2 s)$)
 s_i surface des nanoparticules (m^3)
 r_i rayon des nanoparticules (m)
 n_{pi} nombre de nanoparticules de i
 $\frac{d[c_i]}{dt}$ variation de la quantité de matière de l'espèce i (mol/s)
 $P_{tot_{Al}}$ pression totale d'aluminium (Pa)
 $P_{tot_{O}}$ pression totale d'aluminium (Pa)
 G° énergie de gibbs totale du système à la pression de référence P° (J)
 H° enthalpie totale du système à la pression de référence P° (J)
 S° entropie totale du système à la pression de référence P° (J/K)
 $\frac{dQ}{dt}$ variation de quantité de chaleur (J/s)
 $\frac{dT}{dt}$ variation de température (K/s)
 γ coefficient adiabatique, rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
 $T_{enc}[i]$ température de l'enceinte métallique sur la section i , voir figure 3.8 (K)
 $r[i]$ position radiale de la section i de l'enceinte métallique, voir figure 3.8 (m)
 $Q_{surface}(j)$ quantité de chaleur échangée pour que le cylindre le plus proche de la chambre de combustion soit à la température du gaz $T(j)$ (J)
 ρ_{acier} masse volumique de l'acier ($8000 kg/m^3$)
 Cv_{acier} capacité thermique de l'acier ($490 J/(kg K)$)
 $\phi_{conv}(j)$ flux de chaleur se propageant du gaz vers la surface intérieure de la chambre de combustion (W)
 h coefficient de convection thermique en $W/(m^2 K)$
 $L(j)$ longueur du volume considéré (m)
 $\phi_{diff}[i](j)$ flux de chaleur sortant par les surfaces extérieures de chacune des sections cylindriques de l'enceinte métallique (W)
 λ conductivité thermique de l'acier ($30 W/(m K)$)
 $\phi_{lat}i$ flux de chaleur échangé par les surfaces latérales de chacune des sections cylindriques de l'enceinte métallique (W)

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte scientifique & État de l'art	7
1.1 Introduction	7
1.2 Généralités et définition du périmètre d'étude	8
1.3 Les propriétés des nanothermites	10
1.3.1 Effet de la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans le mélange	10
1.3.2 Impact du confinement et de la compaction du mélange (%TMD)	12
1.3.3 Influence des dimensions des particules sur les caractéristiques de combustion	15
1.4 Modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels	19
1.4.1 NASA-CEA : Chemical equilibrium with applications	19
1.4.2 Modélisation de la combustion des compositions propulsives solides	22
1.5 Les modèles de combustion des nanothermites	25
1.5.1 La combustion des nanoparticules d'aluminium	25
1.5.2 Modèles par diffusion d'espèces dans la couche d'alumine	30
1.5.3 « Melt Dispersion Mechanism » : mécanisme mécano-chimique de combustion	34
1.6 Conclusions	37
2 Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression	39
2.1 Comparaison des caractéristiques thermiques par S. Fisher et M. Grubelich	40
2.2 Développement d'un modèle thermodynamique à l'équilibre local	42
2.3 Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local	47
2.3.1 Etude du cas de référence de la thermitite Al/CuO	47
2.3.2 Application à d'autres compositions de thermites	52
2.4 Validation expérimentale et discussion	55
2.5 Conclusion	57
3 Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion d'une thermitite Al/CuO	59
3.1 Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO	60
3.1.1 Diffusion des atomes d'aluminium dans la structure coeur-coquille des nanoparticules d'aluminium	60

3.1.2	Réactions en surface des particules	62
3.1.3	Étude de la composition de la phase gazeuse lors de la combustion	64
3.1.4	Méthodologie pour un calcul efficace de l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse	65
3.2	Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites	69
3.2.1	Diffusion à travers la couche d'alumine	70
3.2.2	Echanges à la surface des particules	71
3.2.3	Calcul de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique	74
3.2.4	Calcul de la variation de température	76
3.2.5	Bilan	77
3.3	Modélisation des pertes thermiques dans une chambre de combustion cylindrique	79
3.4	Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA	83
3.4.1	Choix du langage de programmation et structuration du programme	84
3.4.2	Résolution numérique et procédure algorithmique	88
3.5	Conclusion	90
4	Validation et application de notre modèle cinétique	93
4.1	Validation du modèle phénoménologique de combustion	94
4.1.1	Caractéristiques de l'expérience de référence et valeurs des paramètres de simulation	94
4.1.2	Résultats de simulation dans les conditions de référence	96
4.1.3	Correction de la procédure d'initiation	97
4.1.4	Comparaison des résultats de simulation avec des mesures de pression pour différents %TMD	100
4.2	Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion	101
4.2.1	Evolution de la pression et de la température en fonction du temps	101
4.2.2	Variation des résultats avec les grandeurs physiques du système	103
4.3	Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques	112
4.3.1	Applications du modèle de transfert de chaleur quasi-statique	113
4.3.2	Initiation de la réaction de combustion	115
4.3.3	Etude de l'impact de la diffusion thermique	116
4.3.4	Echange de chaleur par convection entre gaz et enceinte	119
4.4	Conclusion	121
	Conclusions Générales et perspectives	123
	A Modèle thermodynamique : Transitions de phases	129

Table des matières

B Ajustement du coefficient de diffusion de l'aluminium	131
C Valeurs d'énergies de Gibbs calculées pour les différentes espèces de la phase gaz	133
D Modèle cinétique : Système d'équations différentielles	135
E Détermination de la composition du gaz à l'équilibre	139
F Modèle Cinétique : Variations de chaleur	143
G Etapes clés du logiciel ALICKIA	145
H Proposition de description de la mécanique de la phase gazeuse	149
Bibliographie	153

Introduction

Les matériaux énergétiques sont connus et employés depuis le IX^{ème} siècle avec l'invention de la poudre noire en chine, mélange de charbon de bois et de salpêtre (nitrate de potassium et de soufre). Ce type de matériau a la capacité de stocker de l'énergie et de la libérer sous l'impulsion d'un stimulus qui peut être de différentes natures : électrique, thermique, optique ou mécanique principalement. Si ce stimulus possède suffisamment d'énergie, des réactions chimiques exothermiques sont initiées dans le matériau énergétique, on parle alors d'initiation de celui-ci. Si ces réactions initiales sont auto-entretenues, on parle alors de combustion.

Les matériaux énergétiques conventionnels sont fabriqués suivant deux procédés principaux [1] :

- Par intégration, dans une même molécule, d'agents oxydants et réducteurs, ce qui produit des matériaux énergétiques dits mono-moléculaires, comme la nitrocellulose (NC), la nitroglycérine (NG), le trinitrotoluène (TNT) et la cyclotriméthylènetrinitramine (RDX).
- Par mélange de poudres d'agents oxydants et réducteurs, ces matériaux énergétiques sont appelés composites, comme la poudre noire ou les thermites.

Lors de leur combustion, les matériaux énergétiques mono-moléculaires se décomposent en de nombreuses espèces chimiques réactives qui conduisent à la formation de produits de réaction de plus grande stabilité. La différence d'enthalpie entre le réactif et les produits de réaction est l'énergie libérée sous forme de chaleur de réaction. Il faut donc agir, par des manipulations complexes au niveau moléculaire, sur la structure de la molécule de réactif pour modifier l'énergie libérée lors de la réaction. Au contraire, dans le cas des matériaux composites et particulièrement des thermites, les caractéristiques thermiques du matériau peuvent être contrôlées en agissant sur des paramètres physiques du système tels que la taille des particules, le taux de compaction ou la composition, par exemple, qui sont des caractéristiques aisément manipulables.

Dans un premier temps, les matériaux énergétiques ont été majoritairement employés dans les domaines de l'armement et de la pyrotechnie. Mais depuis le XX^{ème} siècle, la découverte des réactions aluminothermiques par H. Goldschmidt [2] a permis leur utilisation dans de nouveaux domaines industriels avec une première application à la soudure des rails de chemins de fer [3, 4]. Dans ce procédé, un mélange d'aluminium et d'oxyde métallique (oxyde de fer) est placé dans un creuset où il est chauffé jusqu'à l'initiation de la réaction, provoquant la production de fer en fusion. Le fer liquide est alors déversé dans un moule placé autour des rails de chemin de fer et réalise leur soudure, en se solidifiant. Cette technique est toujours employée à l'heure actuelle.

Depuis, les matériaux énergétiques se sont imposés dans de nombreuses applications industrielles telles que la micro-propulsion, la micro-initiation, la génération de gaz pour l'actionnement, la libération de molécules via une onde de pression, l'inactivation d'agents biologiques, la production d'hydrogène ... [5–12].

Comme on peut le voir sur la Figure 1, si les thermites et les matériaux énergétiques organiques conventionnels possèdent des chaleurs de réaction massiques du même ordre de grandeur, la chaleur de réaction volumique des thermites est très supérieure à celle des matériaux énergétiques conventionnels. Ainsi, les thermites intéressent des applications liées aux microsystèmes où les contraintes dimensionnelles sont d'une importance cruciale (couches minces, volumes sous-millimétriques ...).

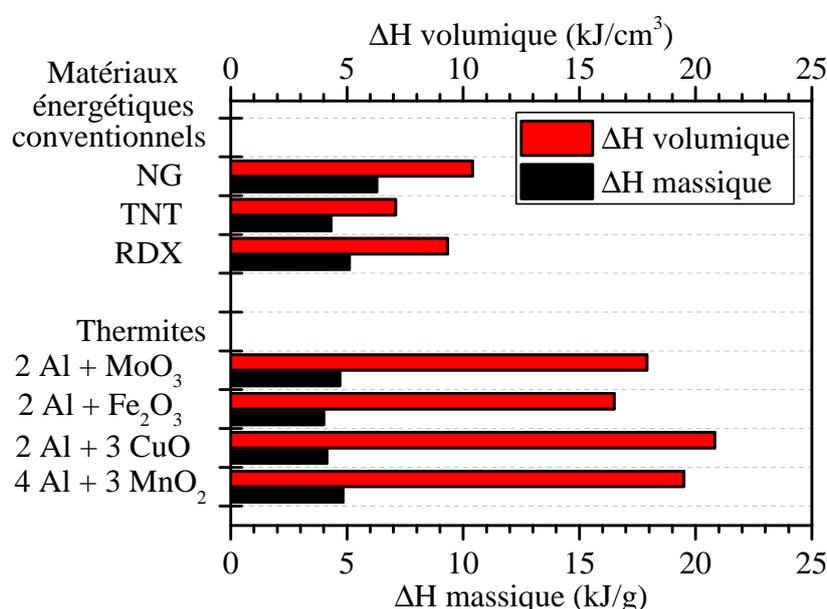


FIGURE 1 – Chaleurs de réaction massique et volumique pour quelques matériaux énergétiques conventionnels et quelques compositions de thermites [13].

L'émergence d'applications des matériaux énergétiques dans les hautes technologies, comme on peut l'observer au LAAS-CNRS depuis 1995 avec leur intégration au sein de microsystèmes [14–17], impose une maîtrise toujours plus poussée de leurs performances, leurs sensibilité à l'initiation (la facilité d'initier la réaction) et des espèces chimiques libérées par la réaction. Des efforts importants sont donc déployés afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques régissant la réaction de combustion. Ces efforts passent en grande partie par le développement de modèles de combustion.

L'étude théorique de la réaction de combustion, et le développement de modèles prédisant les propriétés des matériaux énergétiques, ont initialement porté sur les matériaux les plus communément employés, tels la NG, la NC, le RDX, le TNT, ... qui sont des matériaux énergétiques organiques [18–22]. Des modèles de combustion d'une particule unique d'aluminium dans différentes atmosphères gazeuses

oxydantes (O_2 , CO_2 et H_2O) ont ensuite été décrits [23] permettant de mieux comprendre les phénomènes associés à cette combustion. Enfin, un travail important est en cours afin de comprendre comment la réaction de combustion des particules d'aluminium s'initie et plusieurs modèles ont été proposés. Mais il n'existe pas, à ce jour, de consensus dans la mesure où il est difficile d'observer expérimentalement les phénomènes, qu'il s'agisse de l'initiation ou bien de la combustion, du fait de leurs cinétiques très rapides (quelques ns) et des hautes températures où ils ont lieu (> 1000 K).

En l'absence de certitudes sur les phénomènes gouvernant la combustion des thermites, l'évaluation de leurs performances est actuellement, et principalement réalisée par des calculs thermodynamiques à l'équilibre [24]. Ces calculs se fondent sur la connaissance de données thermodynamiques basiques du système telles que les enthalpies, capacités calorifiques ou pressions de vapeur saturante des phases condensées. L'état final du système est déterminé à partir de son état initial, en supposant que la réaction de combustion est totale. De tels calculs sont très performants pour comparer intrinsèquement l'énergie maximale que peut dégager une composition de thermite. En revanche, ils sont limités par l'hypothèse d'une réaction de combustion totale et ne peuvent pas décrire l'évolution temporelle de la réaction.

A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour, de modèle permettant de décrire le déroulement de la combustion d'une thermite, en particulier pour déterminer la pression générée durant la réaction, ni d'expliquer les évolutions des caractéristiques de combustion de ce mélange en fonction de la taille des particules d'aluminium, de la taille des particules d'oxyde métallique, de la compaction du mélange ou de la proportion de ces composés introduits dans le mélange.

Ma thèse vise à pallier ce manque. Pour cela, les objectifs que nous nous sommes fixés sont de :

- Tenir compte, autant que possible, des phénomènes macroscopiques et microscopiques tels que les fusions, évaporations, décompositions, oxydations, condensations, diffusions... ayant lieu sur la gamme de température et de pression parcourue lors de la combustion. Dans ce cadre, nous avons été amené à utiliser des outils DFT (Density Functional Theory) afin d'étudier des phénomènes mal connus ou qui nécessitent une description plus précise.
- Réunir tous les phénomènes inventoriés dans un modèle unique permettant de décrire la combustion en fonction des paramètres du mélange : la taille des différentes particules, la compaction et la proportion d'aluminium et d'oxyde. Ce modèle doit rendre compte de la pression générée ainsi que de l'évolution de la température et de la composition du mélange lors de la combustion. Ces caractéristiques thermiques seront comparées autant que possible à des mesures expérimentales afin de valider et de mettre en évidence les limites du modèle.
- Implémenter ce modèle dans un logiciel qui permette de simuler la combustion avec un coût raisonnable en temps de calcul et en ressources informatiques.

Ce programme sera utile et accessible à l'ensemble de la communauté des matériaux énergétiques.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons, dans un premier temps, développé une représentation thermodynamique à l'équilibre local de la combustion qui donne l'évolution de la pression, de la température et de la composition du mélange en fonction de l'avancement de la réaction de combustion. Ce modèle très générique permet une comparaison aisée et rapide de la pression générée lors de la combustion de mélanges réalisés avec divers oxydes métalliques. Cependant, l'évolution du système est décrite à l'aide du paramètre « avancement de réaction » qui n'est pas équivalent au temps et qui ne représente donc pas l'évolution réelle de la réaction. Nous avons ensuite développé, pour compléter notre vision, un modèle cinétique de combustion qui repose principalement sur les échanges, condensations, évaporations et décompositions, ayant lieu aux interfaces entre les particules composant le mélange et la phase gazeuse. Dans la mesure où nous avons l'ambition de prédire la pression générée, ce modèle cinétique résulte globalement du couplage de deux niveaux de modélisation. Le premier portant sur la phase condensée du mélange, et le second sur la phase gazeuse et ses interactions. Nous avons donc étudié la composition de cette phase gazeuse en nous appuyant sur des calculs ab-initio. Pour finir, nous avons établi un modèle couplant la représentation cinétique de la combustion avec une description simplifiée, quasi-statique, du transfert de chaleur au sein d'une chambre de combustion typique, nous permettant d'aborder l'effet des pertes thermiques sur la pression générée.

Mon manuscrit de thèse présentera les résultats de mes travaux en quatre différents chapitres.

Un premier chapitre sera consacré à l'état de l'art. Nous commencerons par détailler les propriétés de combustion des thermites à base d'aluminium observées expérimentalement et l'influence de différents paramètres : la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans la composition, la compaction du mélange et les dimensions des particules. Ces propriétés observées serviront de base de validation des résultats de nos simulations. Ensuite, nous inventorierons les modèles de combustion habituellement appliqués aux matériaux énergétiques classiques, qui ont montré leur utilité et leur robustesse. Nous nous en inspirerons donc pour développer notre modélisation. Enfin nous présenterons les modèles de combustion de nanoparticules d'aluminium exposées à une atmosphère oxydante, et de thermites sous forme de nanoparticules, ce qui constituera le socle de connaissance à partir duquel nous bâtirons notre modèle.

Dans le second chapitre, nous présenterons une première approche thermodynamique de modélisation de la combustion de thermites. Nous commencerons par décrire la méthodologie classique de détermination de la température adiabatique et de la pression produite. Puis nous analyserons les insuffisances de cette méthodologie et nous établirons alors un modèle thermodynamique à l'équilibre local qui permet

une description plus précise de la pression générée en enceinte fermée grâce au calcul des pressions de vapeur saturante et à l'introduction de la notion d'avancement de réaction dans le modèle. Enfin, nous montrerons que ce modèle permet de classer les compositions de thermitite en fonction de la pression générée durant leur combustion, et nous verrons que les résultats de ce modèle sont en bon accord avec des mesures de pressions effectuées au LAAS-CNRS.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'avancement de réaction ne représente pas l'évolution réelle de la réaction. Pour décrire cette évolution nous détaillerons, dans le troisième chapitre, les différents phénomènes qui ont été observés durant la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO . Nous verrons comment ces phénomènes peuvent être représentés, avant de tous les regrouper dans un modèle cinétique de combustion. Par la suite, nous verrons comment coupler ce modèle cinétique à une description du transfert thermique dans l'enceinte de combustion, pour étudier l'effet des pertes thermiques. Nous terminerons par discuter de l'implémentation de notre modèle dans un logiciel de simulation de la combustion, que nous avons baptisé ALICKIA (ALuminothermite Ignition and Combustion Kinetic Algorithm).

Dans un quatrième chapitre, nous utiliserons le modèle cinétique précédemment établi pour simuler la combustion de thermites Al/CuO . Dans des conditions de référence, nous pourrions voir que la pression simulée correspond à la pression mesurée expérimentalement. Puis nous détaillerons l'influence des variations des paramètres du mélange sur la combustion. Ensuite, nous nous intéresserons à la description quasi-statique des transferts thermiques dans la chambre de combustion, ce qui nous permettra d'aborder la modélisation de l'initiation de la réaction et des pertes thermiques.

En conclusion, nous synthétiserons les avancées que nos travaux ont permis d'accomplir dans la compréhension de l'initiation et de la combustion des thermites. Ensuite, nous verrons dans quelle mesure le modèle de combustion et le logiciel de simulation que nous avons développés permettent de prédire leurs performances. Puis nous conclurons par quelques perspectives remarquables qu'ils restent à explorer d'une part au niveau de la compréhension des phénomènes fondamentaux se déroulant pendant la combustion, et d'autre part au niveau des améliorations pouvant être apportées à notre modèle.

Contexte scientifique & État de l'art

Sommaire

1.1	Introduction	7
1.2	Généralités et définition du périmètre d'étude	8
1.3	Les propriétés des nanothermites	10
1.3.1	Effet de la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans le mélange	10
1.3.2	Impact du confinement et de la compaction du mélange (%TMD)	12
1.3.3	Influence des dimensions des particules sur les caractéristiques de combustion	15
1.4	Modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels	19
1.4.1	NASA-CEA : Chemical equilibrium with applications	19
1.4.2	Modélisation de la combustion des compositions propulsives solides	22
1.5	Les modèles de combustion des nanothermites	25
1.5.1	La combustion des nanoparticules d'aluminium	25
1.5.2	Modèles par diffusion d'espèces dans la couche d'alumine	30
1.5.3	« Melt Dispersion Mechanism » : mécanisme mécano-chimique de combustion	34
1.6	Conclusions	37

1.1 Introduction

Les thermites sont des compositions énergétiques dégageant de grandes quantités d'énergie lors de leur combustion. Elles sont employées industriellement, depuis le XXème siècle, et représentent une solution attrayante pour de nombreuses applications dans le domaine des microsystèmes. Dans ce cadre, leur utilisation nécessite un contrôle fin de leurs performances énergétiques, c'est à dire au niveau de la chaleur dégagée, de la pression générée et des espèces chimiques produites par la réaction. Cependant, la combustion des thermites est affectée par de nombreux paramètres et il n'existe pas de modèle capable de prédire et quantifier leurs effets avec précision.

L'objectif de ce premier chapitre est de donner l'état de l'art des principaux paramètres influençant les performances énergétiques des thermites et leurs impacts. Il s'agit également de présenter les modèles de combustion existant, afin d'identifier leurs insuffisances. Enfin, il s'agit de motiver le développement de nouveaux outils de modélisation décrivant la combustion de thermites sous forme de nanoparticules.

Nous donnerons d'abord la définition d'une thermite. Nous présenterons les composants qu'elle peut contenir et les différentes structures qu'elle peut adopter. Ceci nous donnera l'occasion de définir le cadre de notre étude, restreint au mélange de nanoparticules. Puis nous verrons les caractéristiques de combustion d'une thermite et les effets de variation de sa composition, de son confinement, de la compaction du mélange et de modification de la taille des particules. Nous ferons ensuite l'inventaire des modèles les plus employés dans le domaine et montrerons que, si ils simulent bien la combustion des matériaux énergétiques usuels, ce n'est pas le cas pour les thermites. Nous étudierons ensuite les modèles décrivant la combustion de microparticules d'aluminium, et remarquerons que les phénomènes gouvernant la combustion de nanoparticules possèdent des caractéristiques propres. Enfin, nous détaillerons l'état des connaissances sur l'initiation et la combustion de thermites sous forme de nanoparticules, qui serviront de base au développement de notre modèle de combustion appliqué au mélange Al/CuO .

1.2 Généralités et définition du périmètre d'étude

Commençons par noter qu'une thermite est constituée d'un métal réducteur, généralement de l'aluminium, et d'un oxydant. La réaction d'oxydation du métal par l'oxydant est un processus chimique fortement exothermique, qui est habituellement résumé de la manière suivante :



Avec M le métal, A le réducteur correspondant à l'oxydant AO et MO l'oxyde métallique correspondant au métal M . Q est la chaleur dégagée par la réaction (typiquement exprimée en kJ/mol).

On voit, dans cette définition, que les thermites désignent une variété de matériaux assez large puisque de nombreuses espèces métalliques ont une tendance naturelle à l'oxydation. Le plus couramment utilisé est l'aluminium (Al), mais le magnésium, le zinc, le lithium, le titane et le bore sont également des métaux qui sont en mesure de libérer une forte densité d'énergie par oxydation. Les oxydants qui peuvent composer une thermite sont encore plus variés, allant des oxydes métalliques les plus usuels (oxyde de cuivre CuO , oxyde de fer Fe_2O_3 , oxyde de bismuth Bi_2O_3) jusqu'aux iodates métalliques ($Bi(IO_3)_3$, $Cu(IO_3)_2$, $Fe(IO_3)_3$) [25] en passant par les pérovskites ($LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$) [26] entre autres.

1.2. Généralités et définition du périmètre d'étude

Afin de recenser les propriétés énergétiques des différentes compositions possibles, un inventaire comparatif des chaleurs de réaction, des températures de réaction, des productions de gaz et des densités d'un grand nombre de compositions a été entrepris par S. Fisher et M. Grubelich [27]. Les résultats de cette étude montrent que parmi tous les métaux possibles, l'aluminium permet d'obtenir les chaleurs de réaction les plus élevées, à l'opposé du titane, par exemple, qui donne les chaleurs de réaction massique comme volumique les plus faibles. Pour ces raisons, l'aluminium s'est donc imposé dans les applications requérant de fortes densités d'énergie et notre étude sera focalisée sur ce matériau.

Au-delà de la première composition employée historiquement, Al/Fe_2O_3 [4], d'autres mélanges sont aujourd'hui utilisés, tel qu' Al/CuO . Cette dernière composition est particulièrement intéressante. D'une part pour sa forte densité d'énergie ($20,8 \text{ kJ/cm}^3$), et d'autre part car le CuO , tout comme l'aluminium, sont couramment exploités dans les procédés de fabrication collective au sein des centrales de technologies. C'est un atout considérable qui ouvre des perspectives importantes quant à l'utilisation des matériaux énergétiques dans les applications dévolues aux microsystèmes. Cette voie technologique a été développée au LAAS-CNRS depuis 2010 avec la thèse de Marine Petrantoni [28]. Nos travaux s'appuieront logiquement sur ces matériaux, étant donnée l'expertise du laboratoire dans ce domaine [29–32].

Le développement des nanotechnologies ces dernières années a ouvert d'autant plus les perspectives d'utilisation des thermites, en palliant à leur défaut principal, leur faible cinétique de réaction. L'apport de la nanostructuration vis à vis de la cinétique de réaction a été largement démontrée [33–35]. De plus, l'introduction de particules de taille nanométrique dans les thermites permet d'agir sur des paramètres comme la sensibilité, la stabilité, la capacité à générer des gaz et la chaleur de réaction [36, 37].

Il est possible de réaliser des mélanges de réactifs de structures différentes à l'échelle nanométrique. Citons, à titre d'exemples, l'utilisation de nanoparticules d'aluminium, et d'oxydes métalliques sous forme de nanoparticules sphériques [11], ou bien sous forme de nanofilaments [38, 39]. Des procédés de synthèse plus sophistiqués permettent d'obtenir d'autres structures, tels la synthèse par procédé sol-gel [40] où les deux matériaux sont synthétisés conjointement en solution, ou bien le broyage à réaction stabilisée [41] que nous détaillerons ultérieurement. Au LAAS-CNRS, des couches minces d'aluminium et d'oxyde de cuivre sont déposées par pulvérisation cathodique sur un support permettant de réaliser des dispositifs que nous appelons multicouches, et qui sont, par exemple, employés pour la réalisation d'initiateurs pyrotechniques [16].

Chacune de ces structurations possède des caractères thermiques spécifiques souvent très marqués, permettant de répondre à des cahiers des charges très diversifiés. Nous restreindrons notre étude aux compositions réalisées par mélange de nanoparticules dans un solvant. Cette méthode, assez simple dans sa mise en oeuvre,

est applicable à un grand nombre de thermites. Elle permet de réaliser de grandes quantités de matériaux énergétiques répondant à des besoins de systèmes capables de générer de grandes quantités d'énergie. C'est également un domaine de recherche important au sein duquel de nombreuses études expérimentales ou théoriques vont pouvoir nourrir notre démarche de modélisation prédictive.

Il est à noter que les nanoparticules d'aluminium employées habituellement pour réaliser les mélanges sont sphériques et possèdent une structure coeur-coquille. Le coeur sphérique d'aluminium est invariablement couvert d'une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 se formant naturellement par oxydation. Cette couche d'oxyde native possède une épaisseur de 2 à 5 nm et joue un rôle crucial dans les mécanismes d'initiation de la combustion [42, 43].

Nous avons maintenant défini le cadre de notre étude et, dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux propriétés de thermites réalisées à partir d'un mélange de particules d'aluminium et d'oxyde métallique.

1.3 Les propriétés des nanothermites

Les grandeurs caractéristiques de la combustion des thermites sont : la vitesse de combustion, le délai d'initiation et la pression générée. Elles dépendent de nombreux paramètres. Nous allons nous intéresser ici à certains d'entre eux, particulièrement pertinents dans les applications requérant des dispositifs miniaturisés : la composition et plus précisément la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans le mélange, la compaction du mélange, la taille des différentes particules et leurs morphologies. Il est important de noter que nous nous concentrons sur des compositions constituées de particules nanométriques, c'est à dire dont au moins l'un des composants est d'une taille inférieure à 1 μm .

1.3.1 Effet de la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans le mélange

Un premier paramètre à considérer dans l'étude de la composition des thermites est la proportion d'aluminium introduite dans la composition par rapport à la quantité d'oxyde métallique présente. Pour cela, une grandeur appelée rapport à la stoechiométrie est classiquement introduite. Dans une réaction chimique, on dit que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques quand les quantités de matière de tous les réactifs sont proportionnelles à leurs nombres stoechiométriques dans la réaction. Si la réaction est totale, la totalité des réactifs est alors consommée. Le rapport à la stoechiométrie, dans le cadre des thermites, est défini comme le rapport entre les quantités de métal réducteur et d'oxyde métallique dans le mélange considéré, divisé par le rapport que l'on aurait dans les proportions stoechiométriques.

1.3. Les propriétés des nanothermites

Pour étudier l'influence du rapport à la stoechiométrie, des mesures de temps d'initiation et de vitesses de propagation ont été réalisées sur des pastilles compressées de thermitite Al/MoO_3 [44], réalisées à partir de particules de MoO_3 rectangulaires de $1\ \mu\text{m}$ de longueur, $20\ \text{nm}$ de largeur et $10\ \text{nm}$ d'épaisseur et de nanoparticules d'aluminium dont le diamètre peut varier entre $20\ \text{nm}$ et $200\ \text{nm}$. La pastille de thermitite est posée sur un support en contact avec l'air ambiant. C'est ce que nous appelons une configuration expérimentale ouverte, par opposition à une configuration confinée où le mélange de particules est placé dans une enceinte close. La thermitite est initiée par un laser dont le faisceau fait $4\ \text{mm}$ de diamètre, et le temps d'initiation est défini comme le temps entre l'émission laser et la première émission de lumière infrarouge ou visible enregistrée par une caméra rapide.

L'influence de la proportion d'aluminium dans le mélange ainsi que de la taille des nanoparticules d'aluminium sur le délai d'initiation est reportée sur la Figure 1.1.

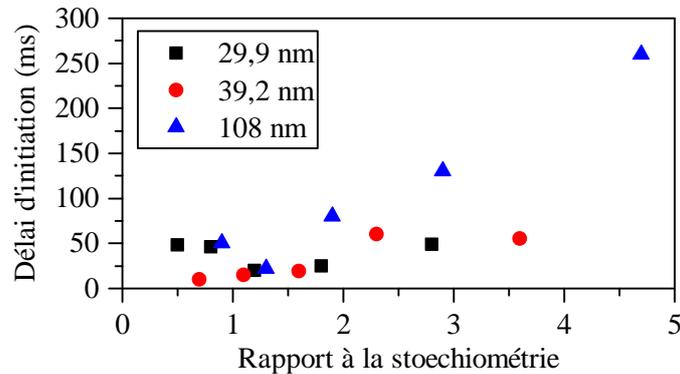


FIGURE 1.1 – Temps d'initiation en fonction du rapport à la stoechiométrie pour une thermitite Al/MoO_3 [44]. La légende fait référence au diamètre des particules d'aluminium.

Le temps d'initiation le plus court n'est pas obtenu pour un rapport à la stoechiométrie de 1, mais pour des rapports compris entre 1 et 1,5, suivant la taille des nanoparticules d' Al utilisées. Les propriétés de combustion optimales ne sont donc pas obtenues lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, mais plutôt lorsque l'on a un excès d'aluminium dans le mélange (nanoparticules de $29\ \text{nm}$ et $108\ \text{nm}$).

Ce même dispositif permet, à l'aide d'une caméra rapide, de déterminer la vitesse de flamme de la réaction de combustion (Figure 1.2). Tout comme précédemment, la vitesse de flamme de la réaction n'est pas maximale pour un rapport à la stoechiométrie de 1 mais pour une gamme riche en aluminium, le rapport à la stoechiométrie étant là encore compris entre 1 et 1,5.

D'autres mesures de vitesses de flamme ont corroboré ces observations lors de la combustion d'une thermitite Al/WO_3 , déposée dans une encoche [45]. La vitesse de flamme la plus élevée étant obtenue pour un rapport à la stoechiométrie de 1,4.

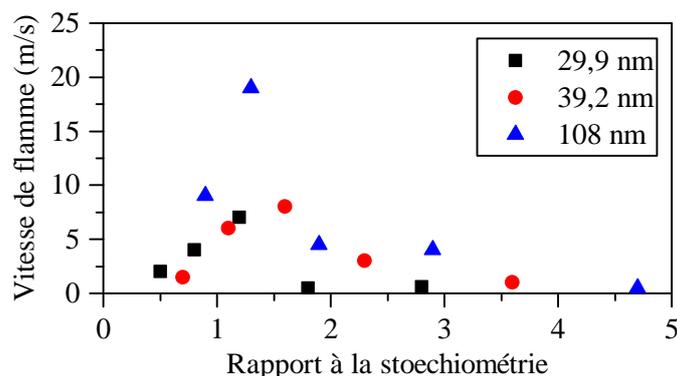


FIGURE 1.2 – Vitesse de flamme en fonction du rapport à la stoechiométrie en masse pour une composition de thermitite Al/MoO_3 [44]. La légende fait référence au diamètre des particules d'aluminium.

Ainsi, les mesures expérimentales montrent que la vitesse de flamme la plus importante et le délai d'initiation le plus court sont obtenus pour des compositions riches en aluminium, c'est à dire des rapports à la stoechiométrie supérieurs à 1, dans des configurations ouvertes. Il n'existe pas, dans la littérature, de consensus quant à la raison qui pourrait expliquer ce phénomène, et peu d'études ont été réalisées sur ce sujet [44–46]. Il est à noter, qu'aucune étude n'a été faite sur l'impact du rapport à la stoechiométrie en configuration confinée. Pourtant nous allons voir que le confinement et la compaction de la composition ont un effet important sur la combustion.

1.3.2 Impact du confinement et de la compaction du mélange (%TMD)

Une fois synthétisés, les divers constituants d'une thermitite doivent être mis en forme et intégrés dans un dispositif fonctionnel. Le mélange peut, par exemple, être placé dans une chambre de combustion, déposé sur un substrat, agrégé autour d'un fil ou comprimé sous forme de pastille. Dans les configurations confinées, les poudres sont compactées, et, afin de caractériser cette compaction, la densité de la poudre obtenue est comparée à la densité théorique maximale (TMD : Theoretical Maximum density) qui est la moyenne pondérée des densités des réactifs solides (Al et WO_3 par exemple pour une composition idéale du mélange Al/WO_3). Ainsi on définit le %TMD comme la densité de poudre en pourcentage de la densité théorique.

L'étude de E. Sanders *et al.* [47] illustre bien les effets du confinement et de la compaction des thermites. Dans ces travaux, des mesures de vitesses de flamme ont été réalisées pour quatre compositions (Al/MoO_3 , Al/WO_3 , Al/CuO et Al/Bi_2O_3), dans les configurations ouverte et confinée, pour deux compactations différentes. A noter que des nanoparticules d'oxyde métallique ont été utilisées pour toutes les compositions sauf pour Bi_2O_3 , dans la mesure où le mélange devient beaucoup trop réactif, s'initiant dès l'étape de préparation.

1.3. Les propriétés des nanothermites

Deux configurations expérimentales ont été utilisées pour caractériser la vitesse de flamme. La première est une configuration ouverte, où le mélange est déposé de manière homogène, sans compaction, dans une fente découpée dans une plaque d'acier inoxydable. Une fois le système mis en place, un dispositif d'initiation par décharge électrique est placé à une extrémité de la fente, et une photodiode est disposée à l'autre extrémité. La vitesse de flamme est déterminée par la détection d'un signal lumineux au niveau de la photodiode et en filmant la combustion à grande vitesse à l'aide d'une caméra rapide. La seconde configuration étudiée est une configuration confinée. Un tube d'acrylique, équipé de six capteurs de pression et de six fibres optiques est rempli de thermites. Le remplissage est effectué soit en plaçant le tube sur un support vibrant, puis en le chargeant jusqu'à obtenir un remplissage homogène sans compaction mécanique, soit en remplissant le tube de pastille de thermites préalablement réalisée afin d'obtenir un taux de compaction plus élevé. Un initiateur pyrotechnique est positionné à une extrémité du tube tandis que l'autre extrémité est laissée ouverte. La vitesse de flamme est déterminée par la mesure des temps auxquels les signaux optiques et les pressions atteignent 5 % de leurs valeurs maximales.

Les vitesses de flamme moyennes obtenues dans les deux configurations et pour les quatre compositions de thermites sont reportées dans le Tableau 1.1. Quelle que soit la composition, la vitesse de flamme est toujours de l'ordre de la centaine de mètre par seconde. On peut tout d'abord remarquer que les vitesses de flamme obtenues dans la configuration confinée à bas taux de compaction, sont, pour toutes les compositions, de 1,5 à 3 fois plus grandes que celles obtenues en configuration ouverte.

Tableau 1.1 – Vitesses de flamme mesurées lors des expériences de combustion de quatre thermites Al/MoO_3 , Al/Bi_2O_3 , Al/WO_3 et Al/CuO en configurations ouverte et confinée, pour deux taux de compaction [47].

Composition	Configuration ouverte (m/s)	Configuration confinée	
		Vitesse et (%TMD) (m/s)	Vitesse à 47 %TMD (m/s)
Al/MoO_3	320	950 (11)	580
Al/Bi_2O_3	425	646 (17)	560
Al/WO_3	365	925 (9)	X
Al/CuO	525	802 (6)	X

La vitesse de flamme est très dépendante de la nature de la thermites, avec des comportements différents suivant les configurations étudiées. En effet, dans la configuration ouverte, la composition Al/CuO possède la plus grande vitesse de flamme et Al/MoO_3 la plus faible. A l'inverse, dans la configuration confinée à bas taux de compaction, c'est la composition Al/MoO_3 qui possède la plus grande vitesse de flamme et Al/Bi_2O_3 la plus faible.

De plus, on observe que l'influence de la taille des particules n'est pas négligeable. Elle est particulièrement notable dans la configuration confinée à faible taux de compaction. La vitesse de flamme est ainsi moitié moins élevée dans le cas de la composition Al/Bi_2O_3 , réalisée avec des particules de Bi_2O_3 micrométrique, comparativement aux autres compositions, réalisées avec des particules nanométrique.

Enfin, lorsque le taux de compaction augmente, en configuration confinée, la vitesse de flamme diminue. Dans le cas de la composition Al/MoO_3 par exemple, lorsque le %TMD passe de 11 à 47 %, la vitesse de flamme est divisée par 1,5.

L'étude de l'influence du taux de compaction sur les performances énergétiques des thermites est donc déterminant pour les applications. Dans notre travail, nous nous intéressons particulièrement à la génération de pression, et, comme pour la vitesse de flamme, on doit s'attendre à des variations importantes de la pression en fonction de la compaction.

Dans ce cadre et au LAAS-CNRS, Ludovic Glavier a réalisé des expériences de mesure de pression pour différentes thermites à divers taux de compaction [11]. Pour ce faire, des mélanges sont placés dans une enceinte métallique dont la chambre de combustion mesure 4 mm de diamètre et 0,7 mm de long (volume 9 mm³). La chambre est équipée respectivement d'un capteur de pression et d'un système d'initiation aux deux extrémités de la chambre .

Dans cette étude, trois compositions sont produites par mixage ultrasonique dans l'hexane : Al/CuO , Al/Bi_2O_3 et Al/MoO_3 . Les dimensions et formes des particules utilisées pour réaliser les mélanges sont résumées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Formes et dimensions des particules utilisées pour réaliser les mélanges Al/Bi_2O_3 , Al/MoO_3 et Al/CuO dans les expériences de Glavier et al. [11].

Particule	Forme	Dimensions
Al	Sphérique	80-150nm
Bi_2O_3	Ovoïde	100-500nm
MoO_3	Aléatoire	90-6000nm
CuO	Aléatoire	240 nm \pm 50 nm

Les pressions maximales mesurées pour différents %TMD et pour chacune des compositions sont reportées sur la Figures 1.3.

Globalement, on peut voir une augmentation de la pression maximale avec le %TMD. Cependant cette augmentation est beaucoup plus importante dans le cas de la thermite Al/CuO comparativement aux deux autres compositions. En effet, à 10 et 30 %TMD, la combustion d' Al/Bi_2O_3 génère la plus forte pression, mais inversement, à 50 %TMD, la combustion d' Al/CuO génère quasiment deux fois plus de pression qu' Al/Bi_2O_3 .

1.3. Les propriétés des nanothermites

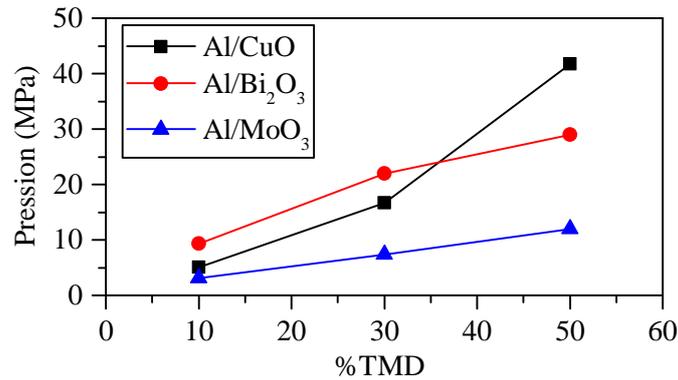


FIGURE 1.3 – Pression maximale mesurée durant la combustion d’Al/CuO, Al/Bi₂O₃ et Al/MoO₃ pour différents %TMD [11].

Pour résumer, le confinement des thermites, à faible taux de compaction, conduit à une augmentation de leurs vitesses de flamme. Et nous observons un comportement croisé des vitesses de flamme et pressions générées en fonction de la compaction : lorsque le taux de compaction augmente, la vitesse de flamme diminue alors que la pression générée augmente. Ces résultats particuliers sont à relativiser dans la mesure où d’autres paramètres impactent les vitesses de flamme, comme les dimensions des particules, que nous allons à présent détailler.

1.3.3 Influence des dimensions des particules sur les caractéristiques de combustion

Nous avons déjà vu (Tableau 1.1) que la taille des particules d’oxyde métallique impacte les propriétés des thermites. Cet effet a été étudié plus en détail par l’équipe de K. S. Martirosyan [48]. Les auteurs considèrent des nanoparticules d’oxyde de bismuth Bi₂O₃ de différents diamètres allant de 20 à 100 nm. Ces particules sont synthétisées dans un premier temps, puis mélangées avec des nanoparticules d’aluminium de 100 nm en moyenne, entourées d’une couche d’oxyde d’aluminium de 4 nm. Le mélange est ensuite placé dans une enceinte fermée cylindrique en acier inoxydable, équipée d’un détecteur de pression et d’un fil chauffé par effet joule pour l’initiation de la réaction. L’évolution de la pression maximale mesurée dans l’enceinte en fonction du diamètre des particules de Bi₂O₃ est reportée en Figure 1.4.

Notons qu’à cause du procédé de synthèse, les particules de Bi₂O₃ dont le diamètre est inférieur à 40 nm possèdent une structure amorphe tandis que les particules de plus de 40 nm ont une structure cristalline. On peut voir (Figure 1.4) que la pression générée lors de la combustion est quasiment deux fois plus faible lorsque les particules possèdent une structure amorphe. Une explication de ce phénomène, avancée par les auteurs [48], est que les nanoparticules cristallines ont une conductivité électronique/ionique plus importante, d’où une cinétique de réaction plus élevée. Au delà de 40 nm, les particules synthétisées possèdent toutes une struc-

ture cristalline. On peut remarquer que la pression dégagée par la thermité diminue globalement quand la taille des particules de Bi_2O_3 augmente.

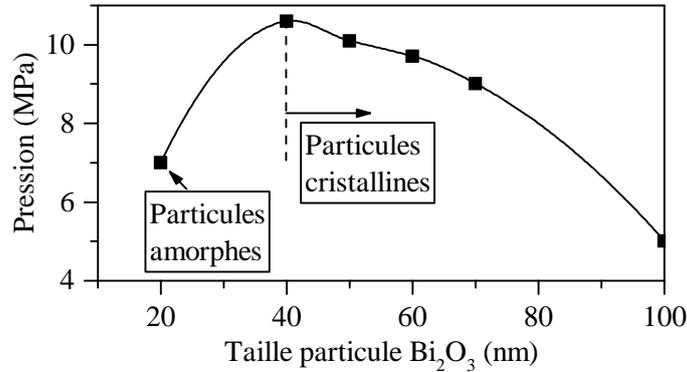


FIGURE 1.4 – Evolution de la pression en fonction de la taille des particules d'oxyde de bismuth [48].

La taille des particules d'aluminium influence aussi la vitesse de flamme, ce qui a été confirmé par l'équipe de M. L. Pantoya *et al.* [49]. Dans ce dernier travail, un tube d'acrylique est rempli d'un mélange de nanoparticules de MoO_3 rectangulaires, de 1 μm de longueur et 20 nm d'épaisseur, avec des nanoparticules d'aluminium dont le diamètre varie de 40 à 110 nm. Les tubes sont ensuite soumis à des vibrations. Un faible taux de compaction est alors obtenu, de l'ordre de 5 à 10 %TMD environ. Ils sont ensuite équipés à une extrémité d'une tête d'allumage électrique, et ouverts à l'autre extrémité pour être équipés de six capteurs de pression disposés tous les cm, et de fibres optiques placées en opposition des capteurs de pression. La vitesse de flamme de la réaction est déterminée à partir des signaux optiques de chaque fibre optique et a été reportée en Figure 1.5.

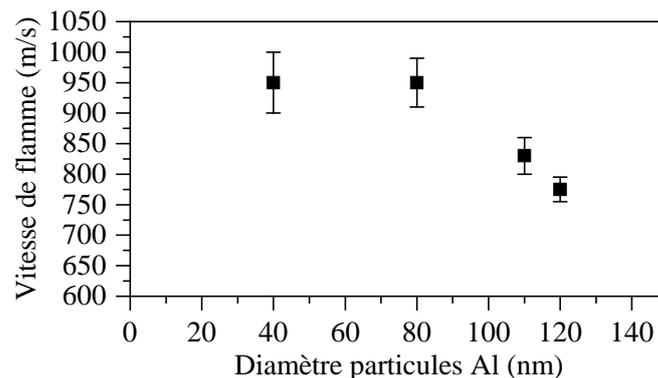


FIGURE 1.5 – Vitesse de flamme d'Al/ MoO_3 en fonction du diamètre d'Al [49].

Les vitesses de flamme varient entre 700 et 1000 m/s. Ces valeurs sont proches de celles mesurées dans [47] (Tableau 1.1), où les conditions expérimentales sont équivalentes à la configuration confinée. Il est à noter que la vitesse de flamme est identique pour les deux compositions réalisées avec des nanoparticules d'aluminium de 45 et 80 nm. En revanche, elle diminue au-delà de 80 nm.

1.3. Les propriétés des nanothermites

Ainsi, la vitesse de flamme diminue lorsque la taille des particules, oxyde métallique ou aluminium, augmente. On peut se poser la question de l'influence relative de la taille des particules d'oxyde et d'aluminium.

Afin d'élucider cette question, l'équipe de M. R. Weismiller *et al.* [50] a réalisé des compositions de thermites en mélangeant des particules d'aluminium nanométriques (38 nm) ou micrométriques (2 μm) avec des particules de *CuO* également nanométriques (33 nm) ou micrométriques (2,92 μm). Des mélanges à base de particules de *MoO₃* nanométriques (50 nm) ou micrométriques (50 μm) sont également considérés. Ces différentes compositions sont préparées par sonication dans l'hexane puis placées dans un tube en acrylique sans compaction, ce qui conduit à des masses de matériau introduit et des %TMD variables. Les quantités introduites dans le tube sont de 200 à 300 mg pour les compositions réalisées avec des nanoparticules uniquement et de 510 à 890 mg pour les compositions à base de particules micrométriques. La réaction est ensuite initiée par un arc électrique. Pour chacune des huit compositions considérées, les vitesses de flamme mesurées, moyennées sur trois expériences, ainsi que les masses moyennes de mélange introduites dans le tube, sont résumées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Masses moyennes de mélange introduites et vitesses de flamme mesurées dans les expériences de M. R. Weismiller *et al.* [50].

Composition	Masse moyenne (g)	Vitesse de flamme (m/s)
Nano <i>Al</i> /Nano <i>CuO</i>	0,31	980
Micro <i>Al</i> /Nano <i>CuO</i>	0,58	660
Nano <i>Al</i> /Micro <i>CuO</i>	0,53	200
Micro <i>Al</i> /Micro <i>CuO</i>	0,89	180
Nano <i>Al</i> /Nano <i>MoO₃</i>	0,23	680
Micro <i>Al</i> /Nano <i>MoO₃</i>	0,34	360
Nano <i>Al</i> /Micro <i>MoO₃</i>	0,24	150
Micro <i>Al</i> /Micro <i>MoO₃</i>	0,89	47

Pour les deux oxydes *CuO* et *MoO₃*, les vitesses de flamme les plus élevées sont obtenues pour les compositions réalisées intégralement avec des nanoparticules, ce qui est cohérent avec les résultats présentés précédemment (Figure 1.5). De la même manière, les vitesses de flamme les plus faibles sont obtenues pour des mélanges réalisés avec des microparticules uniquement. En régime mixte Nano/Micro, on observe que c'est la taille des particules d'oxyde qui pénalise le plus les propriétés de combustion. Dans le cas de la composition *Al/CuO*, par exemple, la vitesse de flamme est trois fois plus importante pour le mélange Micro *Al*/Nano *CuO* comparativement au mélange Nano *Al*/Micro *CuO* (Tableau 1.3).

L'épaisseur de la couche d'oxyde entourant les particules d'aluminium a aussi un effet sur le délai d'initiation, ce qui a été étudié dans la référence [51] par l'équipe de

M. Zachariah *et al.*. Pour cela, des nanoparticules d'aluminium de 50 nm, possédant une coquille d'alumine de 2 nm d'épaisseur initialement, sont oxydées dans un four porté à 500 °C jusqu'à avoir une couche d'oxyde de 3 nm ou 4 nm. Ces nanoparticules d'aluminium sont ensuite mélangées avec des particules d'oxyde de cuivre de moins de 100 nm. Le mélange est déposé sur un fil fin de platine, chauffé par effet joule pour initier la thermité. L'initiation est mesurée par l'apparition d'un signal optique et simultanément par l'apparition d'un signal correspondant à la détection de cuivre par un spectromètre de masse (mesure réalisée par T-jump/TOFMS, Temperature jump/time-of-flight mass spectrometry décrit en 1.5.2).

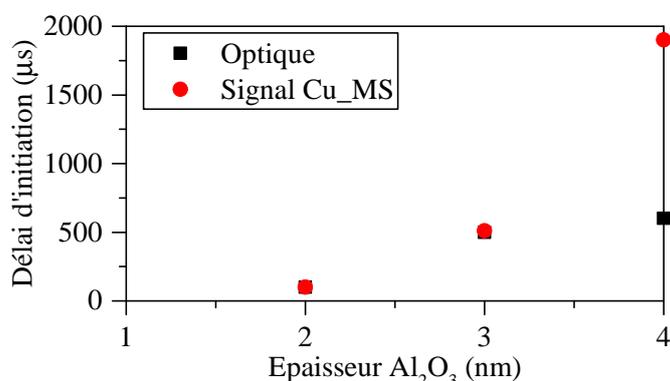


FIGURE 1.6 – Délai d'initiation en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde [51].

On peut voir que le délai d'initiation augmente quasi-linéairement avec l'épaisseur de la couche d'alumine, pour des épaisseurs de 2 à 4 nm (Figure 1.6).

En conclusion de ces diverses études, on observe que les pressions et les vitesses de flamme obtenues sont plus élevées pour des mélanges à base de nanoparticules. Par ailleurs, lorsque les tailles des nanoparticules d'aluminium et d'oxyde métallique diminuent, les vitesses de flamme mesurées augmentent, jusqu'à une limite en taille à partir de laquelle une pression et une température maximale peuvent être atteintes. Ensuite, l'influence de la taille des particules sur la vitesse de flamme est plus importante pour l'oxyde métallique que pour l'aluminium. Enfin, le délai d'initiation augmente avec l'épaisseur de la couche d'alumine entourant les particules.

Ces nombreux résultats mis bouts à bouts montrent que la combustion est impactée par de nombreux paramètres : composition de la thermité, taille et structure des particules, ainsi que confinement et compaction du mélange, ce qui complexifie grandement la tâche des ingénieurs de conception. Ceci plaide en faveur de la mise au point de modèles qui vont permettre de rationaliser ces divers effets et générer des outils de conception permettant un contrôle optimal des matériaux et dispositifs à base de thermites. Nous abordons, dans ce qui suit, un état de l'art des modèles couramment proposés dans la littérature.

1.4 Modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels

Comme nous l'avons déjà évoqué, la modélisation de la combustion des matériaux énergétiques s'est d'abord appuyée sur des calculs thermodynamiques à l'équilibre. Elle s'est poursuivie avec des techniques plus complexes de modélisation pour traiter de la combustion des matériaux énergétiques organiques.

Notons dès à présent que nous ne détaillerons pas, dans ce manuscrit, de résultats de simulations par Dynamique Moléculaire. En effet, il existe une littérature importante en la matière, particulièrement pour les matériaux organiques [52–54] et pour les composés bi-métalliques, avec de nombreux travaux sur des systèmes Al/Ni [55–57]. Les développements des potentiels à charges variables pour les oxydes à ouvert la voie à de nombreux travaux sur les thermites, parmi eux on trouve quelques travaux sur Al/Fe_2O_3 [58], dont ceux de l'équipe de P. Vashishta [59] pour lesquels la Dynamique Moléculaire a également été utilisée dans le cadre des premiers principes.

De manière générale, les simulations par Dynamique Moléculaire donnent une vision mécanistique des processus d'initiation et combustion. Cependant, ils se limitent à un cadre relativement étroit. Les durées d'expériences simulées sont de quelques nanosecondes. Or les processus lents, qui limitent les phénomènes cinétiques, ne sont pas visibles ni quantifiables sur de si courte durée. La justesse des potentiels d'interaction classiques est aussi discutable. La plupart des processus identifiés par Dynamique Moléculaire sont donc majoritairement très rapides, typiquement considérés comme spontanés dans nos simulations macroscopiques, où les paramètres les plus importants sont plutôt relatifs au transport de matière, à l'exception des mécanismes de décomposition, qui n'ont pas été abordés dans les travaux publiés et pour les matériaux qui nous intéressent ici.

Nous nous concentrerons ici, dans un premier temps, sur le modèle thermodynamique à l'équilibre sur lequel repose le code informatique très couramment employé : NASA-CEA (chemical equilibrium with applications) [24,60]. Puis nous détaillerons quelques modèles proposés pour décrire la combustion de matériaux énergétiques organiques usuels.

1.4.1 NASA-CEA : Chemical equilibrium with applications

Le logiciel NASA-CEA permet de calculer la composition et la température, à l'équilibre thermodynamique, de compositions énergétiques complexes. Il est utilisé, par exemple, pour déterminer la température adiabatique et la quantité de gaz produites lors de la combustion de particules d'aluminium avec différentes quantités d'air [61], ou lors de la combustion de thermites [62–64]. Il est aussi employé pour déterminer la composition, en fin de réaction, d'une thermite, incluant la pression générée [65].

L'équilibre thermodynamique est habituellement décrit de deux manières équivalentes : soit en calculant les constantes d'équilibre de toutes les réactions présentes dans le système, soit en minimisant son énergie libre. Le logiciel NASA-CEA adopte une description par minimisation de l'énergie libre, cette dernière se définissant comme la simple somme des énergies libres de chaque espèce chimique considérée. Cette description permet d'obtenir une méthode très générale de calcul de l'équilibre thermodynamique applicable à n'importe quelle composition chimique, dans la mesure où il n'est pas nécessaire de connaître ou de faire des hypothèses sur les réactions chimiques intermédiaires ayant lieu durant la combustion.

L'énergie libre du système peut être minimisée de trois manières différentes :

- Soit en minimisant l'énergie libre de Gibbs, ce qui est particulièrement adapté dans le cas où les variables décrivant naturellement le système sont la température et la pression.
- Soit en minimisant l'énergie libre de Helmholtz, ce qui est particulièrement adapté dans le cas où les variables décrivant naturellement le système sont la température et le volume.
- Soit en maximisant l'entropie, ce qui est particulièrement adapté dans le cas d'un système isolé.

Dans le logiciel NASA-CEA, tous les gaz sont supposés parfaits et les interactions entre la phase gazeuse et la phase condensée sont négligées. Ainsi, l'équation d'état du mélange est la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \tag{1.2}$$

Où P est la pression, V le volume, n la quantité de matière, R la constante des gaz parfaits et T la température. La quantité de matière est la somme des quantités de matière de chaque gaz présent dans le système.

Afin d'illustrer la démarche adoptée dans le logiciel, nous allons détailler la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs [60].

Dans un système composé de NS espèces chimiques, dont NG espèces chimiques gazeuses ($NG \leq NS$), l'énergie libre de Gibbs du système g (J) s'écrit comme la somme des potentiels chimiques molaires μ_i (J/mol) multipliés par les quantités de matière n_i (mol) des NS espèces chimiques :

$$g = \sum_{i=1}^{NS} n_i \mu_i \tag{1.3}$$

Sachant que le potentiel chimique est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \tag{1.4}$$

1.4. Modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels

Généralement, la détermination de l'équilibre chimique est soumise à certaines contraintes telle que la conservation de la masse, qui peut s'exprimer par :

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{ij}n_i - b_j^\circ = 0 \quad (1.5)$$

Avec a_{ij} le coefficient stoechiométrique, c'est à dire le nombre d'atomes j par molécules de i ; $j \in [1, l]$ avec l le nombre d'éléments chimiques présents dans le système; b_j° est le nombre total d'atomes j par mole de réactif.

Un terme G (J) est alors défini comme :

$$G = g + \sum_{j=1}^l \lambda_j \left(\sum_{i=1}^{NS} a_{ij}n_i - b_j^\circ \right)$$

Avec λ_j des multiplicateurs de Lagrange qui représentent les contraintes de conservation de la masse. Il est alors possible d'écrire la condition d'équilibre comme :

$$\partial G = \sum_{i=1}^{NS} \left(\mu_i + \sum_{j=1}^l \lambda_j a_{ij} \right) \partial n_i + \sum_{j=1}^l \left(\sum_{i=1}^{NS} a_{ij}n_i - b_j^\circ \right) \partial \lambda_j = 0 \quad (1.6)$$

Puis en traitant indépendamment les variations de ∂n_i et $\partial \lambda_j$, on retrouve à la fois l'équation 1.5 et :

$$\mu_i + \sum_{j=1}^l \lambda_j a_{ij} = 0 \quad (1.7)$$

En sachant que $\mu_j = \mu_j^\circ$ pour les phases condensées et que $\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln\left(\frac{n_j}{n}\right) + RT \ln(P)$ pour les phases gazeuses. μ_j° est le potentiel chimique dans l'état standard, c'est à dire le potentiel chimique du gaz parfait, du liquide ou du solide à une pression de 1 bar.

Nous avons ainsi établi le système d'équations (Equations 1.5 et 1.7) qui permet de déterminer les valeurs de n_j et λ_i et donc l'équilibre thermodynamique.

De plus, au cours des calculs, il est possible de considérer que des espèces chimiques en phase condensée, initialement absentes, puissent se former par la suite. Pour cela, une fois le système initial à l'équilibre thermodynamique, la variation d'énergie libre de Gibbs causée par l'ajout de cette nouvelle espèce est calculée. Si l'énergie libre de Gibbs diminue, alors l'espèce est ajoutée.

Enfin, les espèces en phase condensée peuvent subir des transitions de phase. Dans le logiciel CEA-NASA, les fusions et évaporations des espèces solides sont implémentées en considérant des seuils de température. Par exemple, la fusion est traitée de la manière suivante :

1. Si une phase liquide est présente et que la température (T) est inférieure à sa température de fusion (T_{fus}) :
 - Si $T_{fus} - T > 50K$, alors toute la phase liquide devient une phase solide.

- Si $T_{fus} - T \leq 50K$, alors on inclut la phase liquide et la phase solide.
- 2. Si une phase solide est présente et que la température (T) est supérieure à sa température de fusion (T_{fus}) :
 - Si $T - T_{fus} > 50K$, alors toute la phase solide devient une phase liquide.
 - Si $T - T_{fus} \leq 50K$, alors on inclut la phase liquide et la phase solide.

Au delà de toutes ces considérations fondamentales, une valeur du logiciel CEA-NASA provient d'une base de données thermodynamiques riche de plus de 2000 espèces chimiques. Dans cette base de données, la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie des espèces en fonction de la température ont été approximées par des polynômes de degrés 7.

Maintenant que nous avons décrit le fonctionnement global du logiciel CEA-NASA, nous pouvons aborder la question de ses limites. La plus fondamentale est celle liée à l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse ne permet que de déterminer l'état final du système en supposant que la réaction de combustion est complète. Il n'est par conséquent pas possible d'avoir des informations sur le déroulement de la combustion. De plus, l'hypothèse d'une réaction complète peut être remise en question, en particulier dans le cas des thermites. En effet dans l'hypothèse d'une réaction complète, si les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, alors tout l'aluminium est oxydé en alumine et tout l'oxyde métallique est réduit en métal en fin de réaction. Nous avons pourtant vu que les performances optimales des compositions de thermites sont obtenues pour des compositions riches en aluminium, ce qui peut se traduire par l'existence d'espèces oxydantes dans le système en fin de réaction. Ensuite, ce type de calcul ne repose que sur les quantités de réactifs présents, or nous avons vu que les dimensions des particules influencent fortement les propriétés des thermites. Un raisonnement similaire peut être mené pour ce qui concerne les effets de compaction. Afin d'étudier l'influence de ces divers paramètres d'importance pour guider le technologue, il est nécessaire d'étudier la combustion hors équilibre et de détailler les phénomènes physico-chimiques se déroulant durant la combustion.

1.4.2 Modélisation de la combustion des compositions propulsives solides

Au sein des matériaux énergétiques, les compositions propulsives solides sont les plus largement employées et étudiées. Citons par exemple des compositions de type simple base comme la nitrocellulose (NC) ou double base avec l'ajout de nitroglycérine (NG), largement utilisées comme charge propulsive dans de nombreuses munitions [66]. Les nitramines (RDX et HMX) sont aujourd'hui les propulsifs solides les plus employés ; on compte 1400 dépôts de brevets contenant les termes RDX et explosif depuis 2014.

1.4. Modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels

La compréhension et la modélisation de la combustion de ce type de matériaux est donc un enjeu d'importance afin de prédire et d'optimiser leurs performances. Nous ne détaillerons pas tous les enjeux de modélisation des compositions propulsives solides, ni la manière dont la combustion peut être modélisée dans les détails, mais nous allons voir de manière générale comment la combustion est décrite. Pour cela, nous nous appuyerons sur la revue réalisée par M. Becksteads *et al.* [67] qui résume bien les enjeux de la modélisation de la combustion, ainsi que les différents types de modèles qui ont été développés.

Toutes les compositions propulsives solides conduisent à la formation d'une onde de combustion ayant une structure qui peut être décomposée en trois régions :

- Une phase solide dans laquelle la température est faible (environ 500 K) et qui n'est soumise qu'à des phénomènes de diffusion de chaleur.
- Une région constituée d'une phase liquide dans laquelle des bulles de gaz se forment. La température y est plus élevée (environ 600 K). Cette région diphasique est soumise à de nombreux phénomènes physico-chimiques. Elle est la région la moins bien comprise du système global. Les principaux mécanismes qui animent cette région sont des décompositions thermiques, des évaporations, des formations de bulles, des réactions en phase gaz au sein des bulles et des phénomènes de transport aux interfaces entre les bulles et la phase liquide.
- La troisième région est la phase gazeuse dans laquelle la majorité des réactions se déroulent. Sa température est la plus élevée (environ 3000 K).

Ces trois régions sont représentées sur la Figure 1.7.

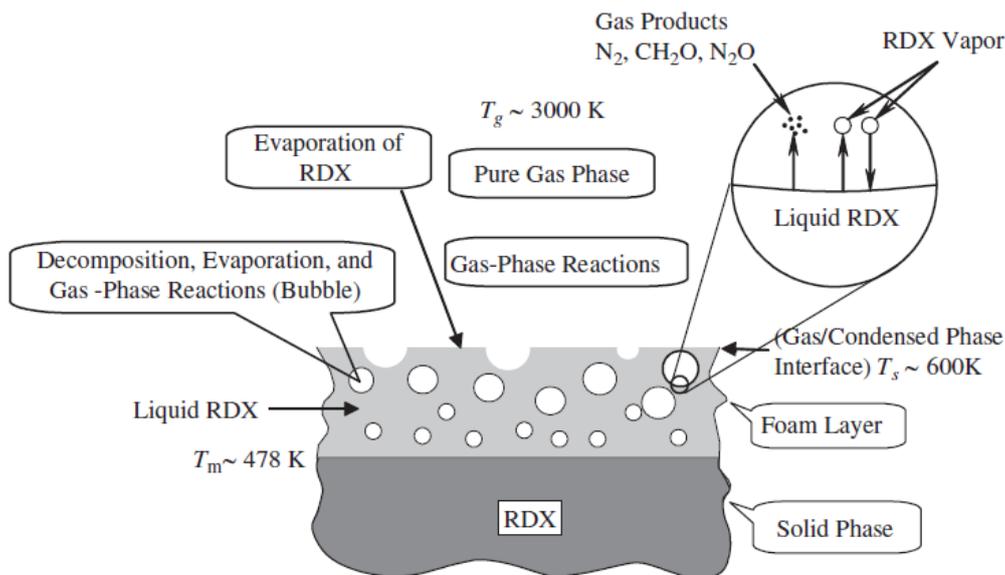


FIGURE 1.7 – Illustration de la structure de la flamme lors de la combustion de RDX [67].

La région diphasique possède une épaisseur variable, d'une dizaine à plusieurs centaines de μm , qui dépend principalement de la pression de combustion. On est amené à adopter des hypothèses simplificatrices afin de pouvoir traiter la combustion globale du matériau. Ces hypothèses donnent lieu à diverses classes de modèles : modèles simples de combustion, modèles basés sur la cinétique globale de réaction et modèles cinétiques détaillés.

Les modèles simples de combustion des compositions propulsives solides permettent principalement de prédire la vitesse de flamme en fonction de la pression et de la température. Dans ces modèles, la phase condensée est décrite par une équation de conservation de la masse et une équation de conservation de l'énergie en considérant une ou plusieurs évaporations et/ou décompositions à la surface de la phase condensée. La phase gazeuse est également décrite par une équation de conservation de la masse et une équation de conservation de l'énergie en considérant que les réactions chimiques produisent des quantités d'énergie proportionnelles à la masse de réactifs présents dans le gaz. Les cinétiques des réactions se déroulant dans la phase gazeuse comme dans la phase condensée sont décrites sous la forme d'une loi d'Arrhenius dont les paramètres sont ajustés à l'aide de mesures expérimentales. Ces modèles permettent d'obtenir une bonne évaluation de la vitesse de flamme en fonction de la pression. Cependant, ils sont limités par le grand nombre de paramètres ajustés à partir des mesures. D'une part, ces lois ne peuvent être appliquées que dans les conditions dans lesquelles les paramètres ont été ajustés. D'autres part, ces paramètres empiriques ne permettent pas d'établir de relation entre les équations décrites et les phénomènes microscopiques qui dirigent effectivement l'initiation/combustion.

Dans les modèles basés sur la cinétique globale de réaction, la combustion est décomposée en plusieurs sous-réactions, et les vitesses de toutes ces réactions sont déterminées explicitement. Chacune des réactions chimiques considérée représente un phénomène physico-chimique observé expérimentalement, ou la formation d'un intermédiaire de réaction identifié durant la combustion. Le nombre de réactions considéré est beaucoup plus faible que dans le cas d'une cinétique détaillée. Ce type de modèle est employé pour traiter des problèmes multidimensionnels. En effet, les équations cinétiques y sont couplées à des équations décrivant l'évolution spatiale du système. Celui-ci est donc discrétisé temporellement et spatialement. A chaque pas de temps et d'espace, toutes les équations doivent être résolues, ce qui engendre un coup de calcul d'autant plus grand que le nombre d'équations est important.

Enfin, les modèles cinétiques détaillés sont basés sur un inventaire aussi exhaustif que possible des mécanismes réactionnels. Par exemple, dans le cas de la modélisation de la combustion du RDX, les modèles de combustion détaillés considèrent jusqu'à 70 espèces chimiques dans la phase gazeuse, jusqu'à 500 réactions chimiques élémentaires, 5 décompositions à l'interface solide/gaz, 2 évaporations et cinq réactions ayant lieu dans les bulles formées dans la zone biphasée. La difficulté de leur

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

mise en oeuvre réside dans la capacité d'identifier ces mécanismes, et dans leur implémentation lorsqu'ils sont nombreux. Cette recherche des mécanismes est un travail long et complexe, nécessitant une mise en synergie théorie/expérience et des dispositifs expérimentaux de caractérisation très précis, en mesure de fournir des données à l'échelle atomique ou moléculaire. Un autre verrou réside dans la complexité des mécanismes élémentaires ; leur tri et leur hiérarchisation est parfois nécessaire afin de ne pas accroître de façon rédhibitoire le temps de calcul, à cause d'une multiplication du nombre d'équations à considérer. Le très grand nombre d'équations à résoudre rend l'utilisation de ce type de modèle, pour l'étude de problèmes multidimensionnels, extrêmement coûteuse, et possiblement rédhibitoire, en ce qui concerne le temps de calcul.

Dans les modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels considérés, les réactions chimiques, ainsi que la chaleur dégagée par le matériau, sont principalement concentrées dans la phase gazeuse. Les produits de la combustion des compositions propulsives solides se retrouvant quasi intégralement sous forme de gaz, ils sont particulièrement bien adaptés et efficaces. A l'inverse, dans les thermites à base d'aluminium, le principal produit de réaction est l'alumine qui est en phase condensée jusqu'à de hautes températures.

Nous avons pu voir qu'il existe plusieurs types de modèles de combustion : des modèles simples qui permettent d'étudier l'influence de quelques paramètres sur une ou plusieurs caractéristiques du matériau ; des modèles de cinétique globale qui permettent de décrire la combustion pour un coût de calcul raisonnable, rendant possible leur extension à l'échelle du réacteur ; enfin, des modèles cinétiques détaillés qui, pour un coût de calcul souvent important, donnent une description aussi précise que possible de la combustion.

1.5 Les modèles de combustion des nanothermites

Avec l'exploration des matériaux de tailles nanométriques dans les thermites, de nouvelles propriétés ainsi que des performances énergétiques accrues ont vu le jour. Les technologies s'en sont trouvées bouleversées et de nouveaux domaines applicatifs ont émergés. L'augmentation de réactivité en présence de nanoparticules d'aluminium était déjà connue [33–35], mais le passage à l'échelle du nanomètre pour les thermites a aussi permis la découverte de propriétés de sensibilité et de réactivité modifiées par la nanostructuration, en étroite relation avec les technologies d'élaboration [68].

1.5.1 La combustion des nanoparticules d'aluminium

Afin de mesurer les phénomènes intervenant durant la combustion de nanothermites, il est important de s'intéresser à la combustion des particules d'aluminium

en général. Bien sûr, du fait des nombreuses études spécifiquement dédiées à leur combustion, mais aussi dans la mesure où l'aluminium est le composant de choix de très nombreuses compositions usuelles de thermites. On trouve, dans la littérature scientifique, de nombreuses études sur la combustion de l'aluminium sous forme particulaire, aussi bien au niveau théorique qu'expérimental [69–73]. On peut, par exemple, citer le travail de modélisation réalisé par M. Beckstead *et al.* [23, 74, 75]. Le modèle, dont le principe est résumé dans [23], simule la combustion d'une particule unique d'aluminium, après initiation, tombant librement dans une atmosphère oxydante. Ce modèle vise, en particulier, à décrire la combustion de particules d'aluminium ajoutées à une composition propulsive dans le but d'augmenter l'énergie dégagée par la composition lors de sa combustion. C'est une représentation de la combustion à deux dimensions, en coordonnées sphériques (une dimension radiale et une angulaire), contrôlée par les cinétiques d'évaporation et de diffusion. Nous allons passer en revue les phénomènes considérés dans ce modèle, représentés sur la Figure 1.8.

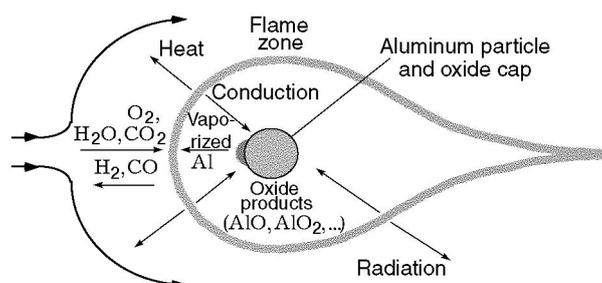


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du modèle de combustion d'une particule d'aluminium tombant librement dans une atmosphère oxydante [23].

Tout d'abord, on suppose que l'initiation a eu lieu. La température de la surface de la particule est considérée égale à la température d'évaporation de l'aluminium. Puis, le flux d'oxydant dirigé vers la particule et le flux d'aluminium hors de la particule se rencontrent pour former des sous-oxydes d'aluminium gazeux, en suivant un mécanisme de réaction que nous allons détailler. Enfin, les sous-oxydes d'aluminium sont redirigés vers la particule où ils se condensent uniformément en alumine liquide, avant de fusionner sous la forme d'une calotte sphérique dirigée en aval de l'écoulement des gaz.

Le mécanisme réactionnel est constitué de :

- 2 réactions en surface de l'aluminium : son évaporation et la réaction avec $AlO_{(g)}$ pour former du $Al_2O_{(g)}$.
- 7 réactions de condensations des espèces $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$ et $AlO_{2(g)}$.
- 7 réactions en phase gazeuse entre les sous oxydes d'aluminium gazeux $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$ et $AlO_{2(g)}$ et les gaz $O_{2(g)}$, $O_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $N_{(g)}$ et $NO_{(g)}$.
- Une réaction de décomposition de l'alumine $Al_2O_{3(l)} \Rightarrow 2AlO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$.

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

Les réactions de condensation des espèces $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$ et $AlO_{2(g)}$ sont décrites en deux étapes : la réaction entre les espèces de la phase gazeuse pour former $Al_2O_{3(g)}$, puis la condensation d' $Al_2O_{3(g)}$ en $Al_2O_{3(l)}$.

La réaction de décomposition de l'alumine $Al_2O_{3(l)} \Rightarrow 2AlO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ n'est pas décrite par une cinétique de réaction mais impose un maximum de température, celle de la dissociation de l'alumine, et une relation complexe à été établie entre la température de flamme et la constante cinétique de dissociation qui assure la continuité de la quantité d' $AlO_{(g)}$ dans la simulation.

Enfin, les auteurs font remarquer que les réactions en phase gaz sont des réactions globales. En effet, l'état des connaissances au moment de la publication n'était pas suffisant pour appréhender de manière homogène la complexité de l'ensemble des mécanismes élémentaires et de leurs cinétiques associées.

Toutefois, ce modèle permet de calculer les températures de flamme obtenues dans une atmosphère contenant 79 % d'argon et 21 % d'oxydant, l'oxydant étant $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$ ou $H_2O_{(g)}$. Les résultats obtenus montrent aussi que la durée de combustion de la particule est proportionnelle à leur diamètre porté à la puissance 1,9 pour de grosses particules ($> 200 \mu\text{m}$), et à la puissance 1,2 pour des particules plus petites ($< 200 \mu\text{m}$).

Cependant, la cinétique des réactions en phase gaz n'est pas suffisamment détaillée pour que les effets de la concentration d'oxydant et de la température initiale de la surface, sur la température de flamme et la durée de combustion puissent être étudiés.

Par la suite, ce modèle a été couplé à une étude détaillée des réactions se déroulant dans la phase gazeuse (voir E. Washburn *et al.* dans [22]). L'étude cinétique prend en considération 33 espèces constituant un système chimique composé d'aluminium, de chlore, d'oxygène, de carbone et d'oxygène et s'appuie sur 89 réactions chimiques élémentaires.

Assembler un modèle cinétique de combustion détaillé est un véritable défi car toutes les réactions élémentaires pouvant être responsables d'une transformation chimique doivent être rigoureusement considérées. De plus, les données thermodynamiques et les vitesses de chacune des réactions sont requises. Ceci est d'autant plus problématique dans le cas de l'aluminium, où la part d'inconnue est encore très importante [22]. A titre d'exemple, les données thermodynamiques des espèces chimiques du système Al/HCl sont totalement inconnues. Les auteurs ont proposé la détermination des données thermodynamiques manquantes via des calculs ab-initio, en utilisant une méthode composite de chimie quantique : la méthode Gaussian-2 (G2), de haute précision, mais très consommatrice en temps de calcul. De même, les constantes de vitesses des réactions sont à la fois très difficiles à mesurer et rares dans la littérature. Pour les déterminer, les auteurs ont eu recours aux outils théoriques

tels que la théorie de l'état de transition pour les réactions élémentaires bimoléculaires indépendantes de la pression, et la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) pour les réactions élémentaires monomoléculaires.

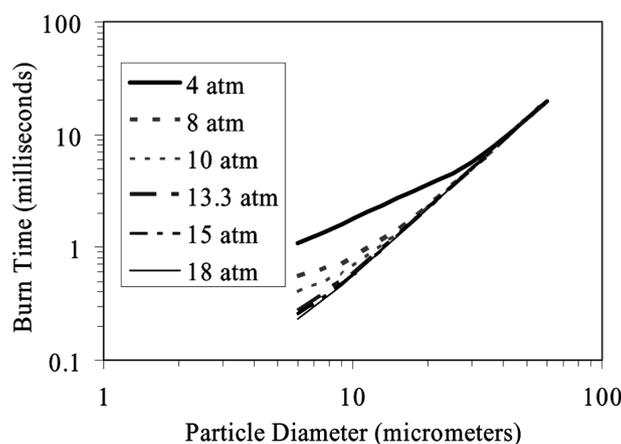


FIGURE 1.9 – Durée de combustion calculée en fonction du diamètre des particules d'aluminium pour différentes pressions [22].

En couplant le modèle de combustion des particules d'aluminium avec les mécanismes cinétiques détaillés, les auteurs ont montré que la température de flamme et la vitesse de réaction diminuent quand la concentration d'oxydant diminue, ce qui entraîne une augmentation non linéaire de la durée de combustion. De plus, ils ont étudié l'effet de la taille des particules et de la pression sur la durée de combustion, ces résultats sont présentés sur la Figure 1.9.

Dans un premier temps, les auteurs font remarquer que pour des particules de taille supérieure à 30 μm , la durée de combustion est la même quelle que soit la pression, de 4 à 18 atm. Ensuite, pour une pression de 18 atm, la durée de combustion est proportionnelle au diamètre des particules porté à la puissance 1,9. Dans toutes ces conditions, la combustion est dans un régime contrôlé par la diffusion [22].

Lorsque le diamètre des particules est inférieur à 30 μm , la durée de combustion augmente avec la diminution de la pression. Pour des particules de 6 μm , la durée de combustion est de 1,3 ms à 4 atm et elle diminue jusque 0,2 ms à 18 atm. Pour les auteurs, cela montre que la combustion passe d'un régime de combustion contrôlé par la diffusion à un régime contrôlé par la cinétique.

Le modèle de combustion décrit par E. Washburn *et al.* donne une durée de combustion d'une particule unique d'aluminium proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 1,9. Les mesures expérimentales disponibles dans la littérature et reportées dans la Figure 1.10 montrent que cette loi de variation décrit bien l'évolution de la durée de combustion pour des particules d'un diamètre supérieur à 10 μm . Cependant, pour des particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm , la durée de combustion est proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 0,3 ce qui est en désaccord avec le modèle.

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

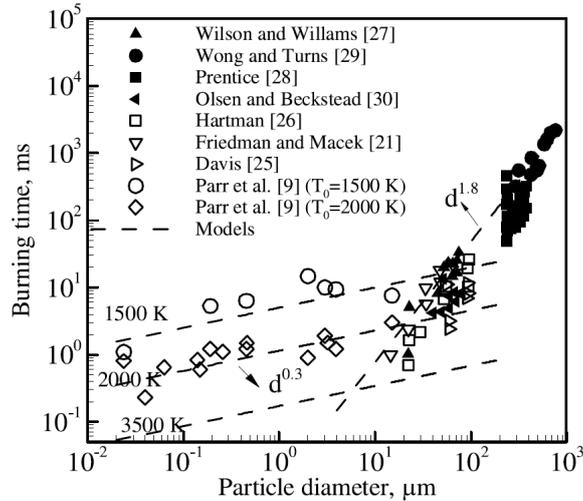


FIGURE 1.10 – Durée de combustion expérimentale de particules d'aluminium dans l'air en fonction de leurs diamètres [76].

De plus, dans le cadre des études de la combustion des microparticules d'aluminium, la température d'initiation de la réaction est communément supposée être la température de fusion de l'alumine (2315 K), ce qui est cohérent avec les observations expérimentales (Figure 1.11). Cependant, quand les particules d'aluminium possèdent des diamètres inférieurs à $100\ \mu\text{m}$, la température d'initiation de la combustion diminue avec la taille des particules.

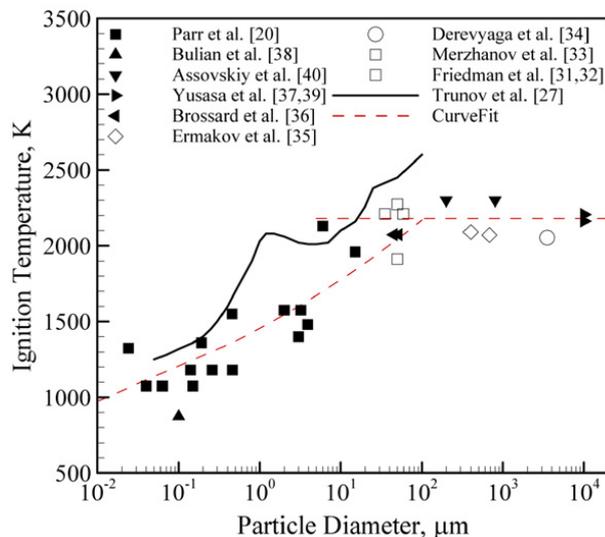


FIGURE 1.11 – Température d'initiation de la combustion de particules d'aluminium dans un milieu contenant de l'oxygène, en fonction de leurs diamètres [77].

Ces résultats ont amené la communauté scientifique à travailler sur des modèles d'initiation adaptés au cas des nanoparticules, ce que nous abordons dans la section suivante.

1.5.2 Modèles par diffusion d'espèces dans la couche d'alumine

M. Zachariah *et al.* [42] ont proposé un mécanisme d'initiation reposant sur la diffusion conjointe d'aluminium et d'oxygène à travers la coquille d'alumine entourant les nanoparticules d'aluminium. Lors de l'échauffement, un gradient de pression apparaît, causé par la différence de coefficient de dilatation thermique de l'aluminium et de l'alumine ; l'aluminium subit une dilatation plus importante que l'alumine, ce qui génère une contrainte mécanique au coeur de la nanoparticule. Ce gradient de pression provoque un flux de matière dirigé vers la zone de plus basse pression. Ainsi le flux total de matière est égal au flux diffusif auquel s'ajoute le flux convectif.

Le flux d'oxygène peut donc s'écrire de la manière suivante (le flux d'aluminium s'écrit de manière équivalente) :

$$w_O = -D \frac{\partial c}{\partial r} + cv_{ox} \quad (1.8)$$

Avec v_{ox} la vitesse de l'oxygène provenant du gradient de pression, c la concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde, et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'alumine (dépendant du gradient de pression dans cette couche).

Dans le détail, le mécanisme de diffusion développé par M. Zachariah *et al.* dans [42] repose sur plusieurs hypothèses :

- Les phénomènes de transport sont supposés être les facteurs limitant la cinétique de combustion. La vitesse de réaction est donc supposée infinie.
- Le flux initial d'oxygène réagissant avec l'aluminium obéit à la cinétique de collision dans le régime des molécules libres.
- La couche d'oxyde croît, en-deçà de la couche native, autour du coeur d'aluminium pur. Avec l'élévation de la température, cette couche d'oxyde provoque un gradient de pression au sein des nanoparticules. Les espèces Al et O diffusent et interagissent dans la couche d'alumine en croissance.

Sur la surface de réaction, il est supposé que les concentrations d'aluminium et d'oxygène sont nulles, correspondant à une vitesse de réaction infinie. Les flux sont supposés à l'état stationnaire pour les deux espèces, ce qui est illustré par la Figure 1.12. En considérant l'énergie générée par la réaction d'oxydation de l'aluminium, l'énergie dissipée par conduction et l'énergie dissipée par évaporation de l'aluminium, l'équation de conservation de l'énergie permet de calculer la température du système.

Ce modèle donne une évolution de la réaction d'oxydation au cours du temps. Il permet également d'expliquer les augmentations de réactivité et de cinétique d'oxydation des particules d'aluminium de taille nanométrique par rapport à celles de taille microscopique.

Aux vues de ce modèle, il nous paraît opportun de discuter de l'étude expérimentale effectuée par l'équipe de M-V. Coulet *et al.* dans [78]. On peut voir, sur

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

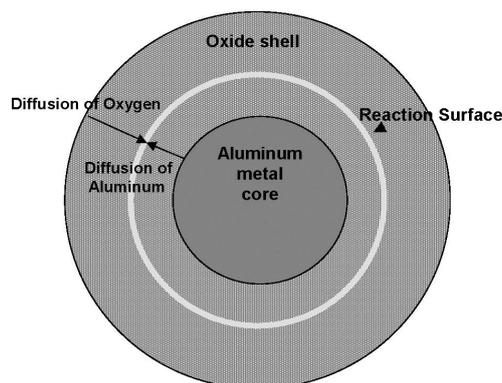


FIGURE 1.12 – Schéma d'une particule d'aluminium couverte d'une couche d'alumine et indication des dynamiques de diffusion et de réaction [42].

les images d'EFTEM (microscopie électronique à transmission filtrée en énergie) présentées dans cette publication (Figure 1.13), que pour les particules ayant été chauffées jusqu'à 595 °C, l'aluminium métallique, en blanc sur l'image (d'), demeure présent dans le coeur de la nanoparticule, entouré par une couche d'alumine en gris. Lorsque la température augmente au delà de 900 °C, l'aluminium du coeur n'est plus présent, un vide est visible sur l'image (e') au centre de la particule et une couche d'aluminium pur est présente en surface des particules. Ce qui est une preuve indirecte de la diffusion préférentielle de l'aluminium vers l'extérieur de la nanoparticule dans les gammes de température et pression appliquées.

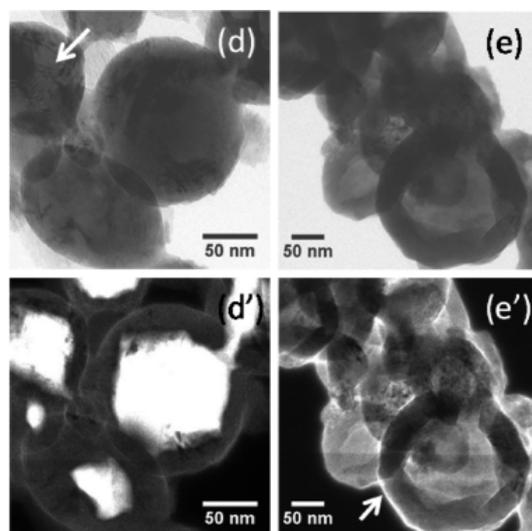


FIGURE 1.13 – Image TEM (d et e) et EFTEM (d' et e') de particules d'aluminium oxydées jusqu'à 595 °C (d et d'), 2 % environ de l'aluminium est oxydé. A plus de 900 °C (e et e'), 68 % environ de l'aluminium est oxydé [78].

Cette diffusion d'aluminium, démontrée par l'équipe de M-V. Coulet *et al.* avec des nanoparticules ayant un diamètre moyen de 50 nm, a été confirmée ultérieurement par l'équipe d'E. Dreizin *et al.* pour des particules de plus grand diamètre mais toujours submillimétriques (200 nm [69]).

Conceptuellement, le modèle de M. Zachariah est tout à fait compatible avec le phénomène décrit ci-dessus, si le coefficient de diffusion de l'aluminium est très supérieur au coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alumine. Nous discuterons plus en détails les valeurs de ces coefficients de diffusion dans le chapitre suivant (Section 3.1.1).

Dans cette vision du processus de combustion, on peut anticiper que le flux d'oxygène amené au contact de la nanoparticule d'aluminium revêt une grande importance. C'est tout particulièrement le cas pour les thermites, où la source d'oxygène dépend de la nature de l'oxydant et de sa capacité à libérer ses atomes d'oxygène. La présence ou non d'une atmosphère extérieure à teneur en oxygène est également à considérer. Des travaux ont été effectués dans ce sens pour étudier l'impact de l'oxygène gazeux sur l'initiation et la combustion de nanothermites, ainsi que sur le dégagement d'oxygène gazeux à partir de nanoparticules d'oxyde métallique [79–81].

Afin de réaliser cette étude fondamentale, l'équipe de M. Zachariah *et al.* [82], a élaboré une technique de caractérisation *in situ* très performante, appelé « T-jump/TOFMS » (Temperature jump/time-of-flight mass spectrometry). Dans cette technique, un fil fin, sur lequel les particules ont été préalablement déposées, est chauffé de manière brutale (6×10^5 K/s typiquement). Ce dispositif est placé au niveau de la zone d'extraction des ions d'un spectromètre de masse ce qui permet la récupération des produits dégagés durant l'initiation et la combustion du matériau. Cette récupération est résolue en temps, une mesure étant effectuée toutes les 100 μ s.

Grâce à ce dispositif, la décomposition de six oxydes métalliques a été étudiée : CuO , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , WO_3 et ZnO [79]. Les différents spectres réalisés pendant la chauffe du matériau permettent d'identifier l'instant à partir duquel du dioxygène gazeux est détecté et d'en déduire la température à partir de laquelle les oxydes métalliques commencent à se décomposer. Le même dispositif est utilisé pour étudier la réaction de la thermite, la détection de l'espèce Al_2O , qui est typiquement un produit résultant de la décomposition de l'alumine, étant un marqueur de l'initiation de la réaction de combustion. Dans ces expériences, les températures d'initiation des thermites réalisées en mélangeant des nanoparticules d'aluminium aux six oxydes métalliques cités précédemment, ont été comparées aux températures de début de dégagement de dioxygène lors de la chauffe des oxydes métalliques, ces températures sont reportées dans le Tableau 1.4.

Dans le cas des compositions Al/CuO et Al/Fe_2O_3 , la température de décomposition de l'oxyde (1050 K pour CuO et 1400 K pour Fe_2O_3) et la température d'initiation des thermites (1040 K pour Al/CuO et 1410 K pour Al/Fe_2O_3) sont du même ordre de grandeur. Ceci confirme que l'initiation de ces compositions nécessite tout d'abord la décomposition de l'oxyde métallique.

Dans le cas du ZnO , la température de décomposition a été mesurée aux alentours de 1900 K, ce qui est supérieur à la température de flamme adiabatique de la

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

Tableau 1.4 – Températures d’initiation de différentes thermites listées par type d’oxyde métallique, comparées aux températures de dégagement d’oxygène depuis ces oxydes métalliques. [79, 80].

Thermite (Al + oxyde métallique)	Température d’initiation (K)	Température de dégagement de O_2 (K)
CuO	1040	1050
Fe_2O_3	1410	1400
Bi_2O_3	850	930
MoO_3	850	-
WO_3	1030	-
ZnO	-	1900

thermite Al/ZnO (1822 K). De ce fait, dans l’hypothèse où l’oxyde est chauffé jusqu’à une température suffisante pour réaliser sa décomposition, la chaleur dégagée par la thermite ne sera pas suffisante pour maintenir le processus de décomposition, ce qui a bien été observé expérimentalement.

Pour la thermite Al/Bi_2O_3 , la température d’initiation est inférieure à la température de décomposition de l’oxyde (930 K). Pour les oxydes MoO_3 et WO_3 , aucun dégagement d’oxygène n’a pu être détecté jusqu’à 1900 K, alors que les thermites Al/MoO_3 et Al/WO_3 s’initient dès 850 K et 1030 K respectivement. Les auteurs en déduisent que l’initiation de ces réactions a lieu en phase condensée.

En conclusion, le modèle d’initiation/combustion par diffusion conjointe d’aluminium et d’oxygène dans la couche d’alumine semble tout à fait intéressant. Il est compatible avec des caractérisations fines en imagerie électronique. Sa complexité de mise en oeuvre réside surtout dans notre connaissance limitée des paramètres de diffusion de l’aluminium ou de l’oxygène à travers la couche d’alumine. Nous avons également vu que les processus de production d’oxygène pour venir oxyder l’aluminium sont complexes, et variables suivant le type d’oxyde métallique considéré.

Pour compléter cette description, détaillons un modèle de combustion développé pour décrire la combustion de particules préparées par « broyage à réaction stabilisée » (Reactive Arrested Milling ARM) [41]. Cette méthode permet d’obtenir des poudres micrométriques de matériaux denses, contenant des inclusions d’oxydes métalliques de tailles nanométriques dans une matrice d’aluminium. Cette structure est illustrée en Figure 1.14. Elle est particulièrement remarquable car, après synthèse, l’épaisseur de la couche d’alumine séparant l’inclusion d’oxyde de la matrice métallique est de moins de 1 nm [83].

Pour décrire les phénomènes se produisant dans ce matériau, un modèle de combustion a été formulé par l’équipe de E. Dreizin. Ce modèle s’appuie sur une oxydation initiale rapide de l’aluminium suivant le modèle de Cabrera-Mott [85], c’est à dire la diffusion des espèces à l’état d’ions, accélérés par le champ électrique généré

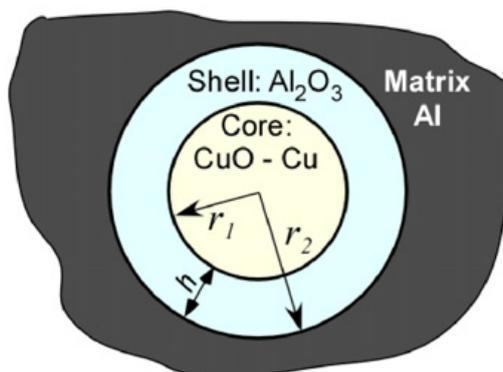


FIGURE 1.14 – Schéma de l'inclusion d'une particule d'oxyde métallique dans une matrice d'aluminium obtenue par « broyage à réaction stabilisée » (Reactive Arrested Milling ARM) [84].

par la différence de mobilité entre les ions et les électrons dans le métal. L'intensité de ce champ électrique diminue exponentiellement avec l'épaisseur de la couche d'alumine, si bien qu'à partir d'une épaisseur de 3 nm, il n'a plus d'effet significatif sur l'oxydation.

Ce modèle de combustion est alors composé des étapes suivantes :

- La croissance initiale d'alumine amorphe suit le mécanisme de Cabrera-Mott, jusqu'à une épaisseur de la couche d'alumine de quelques nm.
- La transformation d'alumine amorphe en alumine γ .
- La croissance d'alumine γ gouvernée par un mécanisme de diffusion activée thermiquement, sa résistance à la diffusion étant faible.
- La transformation d'alumine γ en alumine α .
- La croissance lente d'alumine α gouvernée par un mécanisme de diffusion activée thermiquement.

Ce modèle décrit bien l'oxydation de particules d'aluminium contenant des inclusions d'oxydes métallique. Cependant, il n'est pas adapté pour décrire l'oxydation de particules d'aluminium à la structure coeur coquille. D'une part les épaisseurs d'oxyde sont initialement assez épaisses pour annuler l'effet Cabrera-Mott. D'autre part, le gradient de pression qui apparaît lors de l'échauffement de ces particules est tout à fait spécifique à cette structuration. Un mécanisme différent d'initiation des particules d'aluminium soumises à ce gradient de pression, mais exprimé de manière beaucoup plus violent va être maintenant discuté. Il est basé sur la rupture brutale de la couche d'alumine et appelé « Melt Dispersion Mechanism ». Il a été proposé sensiblement à la même période.

1.5.3 « Melt Dispersion Mechanism » : mécanisme mécano-chimique de combustion

Lors de l'échauffement de nanoparticules d'aluminium de 38 nm de diamètre, entourées d'une couche d'oxyde de 3 nm, il a été calculé qu'à 934 K, la pression à

1.5. Les modèles de combustion des nanothermites

l'intérieur de la nanoparticule est d'environ 1 GPa [43]. Cette importante pression à conduit l'équipe de V. Levitas *et al.* [86] à proposer un mécanisme de rupture brutale de la couche d'alumine amorphe à la surface des nanoparticules, provoquant ainsi l'éjection à haute vitesse d'agrégats d'aluminium fondus (100 à 250 m/s).

Afin d'avoir des preuves de l'existence de ce régime de combustion par Melt Dispersion Mechanism (MDM), une étude de la répartition des tailles de nanoparticules avant et après combustion a été entreprise [87]. D'après le MDM, chaque particule d'aluminium se disperse en de multiples particules de plus petits diamètres, ce qui est en opposition au modèle de diffusion où la taille des particules augmente, via l'apport en oxygène et le gonflement relatif au rapport de densité entre alumine et aluminium (25% d'augmentation de volume), ou bien par frittage [88].

Dans cette expérience [87], la combustion d'une thermitte Al/MoO_3 avec un rapport à la stoechiométrie de 1,2 a été étudiée dans deux configurations. Une configuration ouverte où la thermitte est placée sur une plaque d'acier, et une configuration confinée. La thermitte est chargée dans un cylindre, à 7%TMD environ. Les particules ont initialement des diamètres de 80 nm pour l'aluminium et de 370 nm pour MoO_3 . Les tailles des particules avant et après combustion sont comparées sur la Figure 1.15.

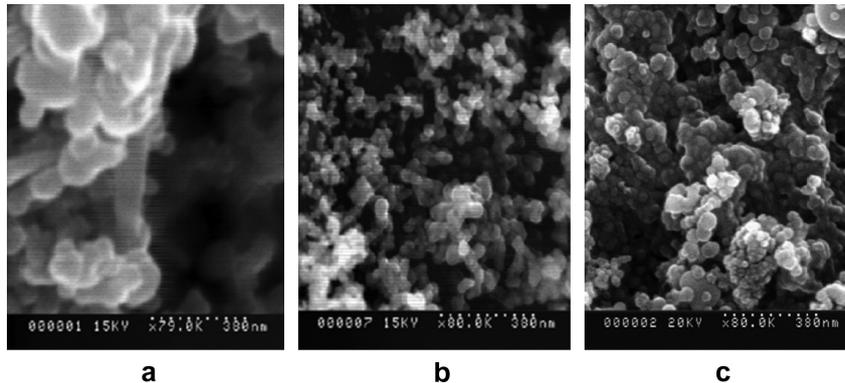


FIGURE 1.15 – Images MEB de nanoparticules d'un mélange d'Al (80 nm) avec du MoO_3 (370 nm) (a) avant combustion, (b) après combustion en milieu confiné et (c) après combustion dans un système ouvert [87].

Une réduction du diamètre moyen des nanoparticules, d'un facteur 3,7, est observée sur la Figure 1.15, ce qui correspond à une réduction par 50 du volume des particules. Ce résultat est cohérent avec les prédictions du modèle MDM. Cependant, quelques particules de tailles comparables ou plus importantes que la taille des particules initiales sont également observées. D'après [87], ce sont soit des particules n'ayant pas réagi, soit des particules ayant réagi via un mécanisme de diffusion.

Des expériences similaires ont été publiées plus récemment, en 2015 [89]. Trois thermites dont les comportements sont très différents y sont analysées : Al/CuO , Al/WO_3 et Al/Bi_2O_3 . Le mélange est déposé sur un fil de platine qui est soumis à un pulse de courant provoquant l'initiation. Deux substrats ont été positionnés

afin de récupérer les produits de combustion de la thermite, l'un « proche » de la thermite, à 1 mm du fil, et l'autre « éloigné », à 3 mm du fil. Les morphologies et la répartition des tailles des nanoparticules ont été étudiées sur les différents substrats. Pour simplifier, nous ne rapportons que le cas de la thermite Al/CuO en Figure 1.16. Les particules d'aluminium ont initialement un diamètre de 50 nm et les particules de CuO , un diamètre de 100 nm.

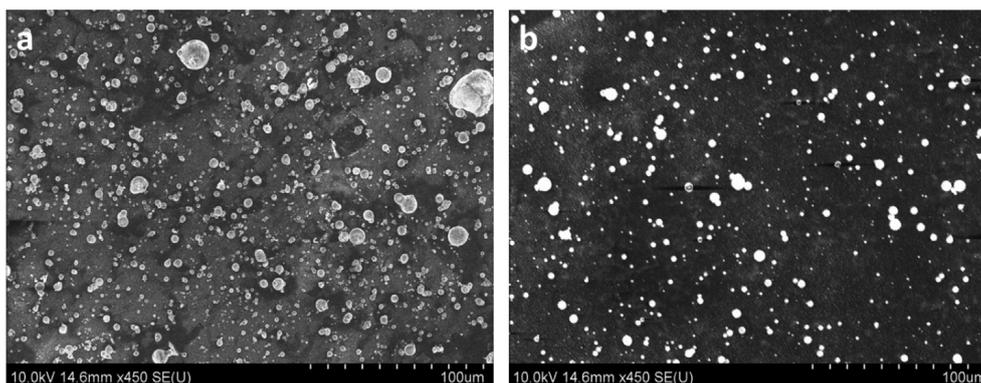


FIGURE 1.16 – Images MEB des produits de combustion d' Al/CuO collectés à différentes distances : (a) temps avant impact $90 \mu s$ (distance du substrat 1 mm), (b) temps avant impact $350 \mu s$ (distance du substrat 3 mm) [89].

On peut voir sur la Figure 1.16, que de nombreuses particules plus larges que les réactifs ont été formées, certaines atteignant $20 \mu m$. En observant dans le détail les particules de grandes tailles (plusieurs μm), celles-ci ont des morphologies différentes sur le substrat « proche » et sur le substrat « éloigné » (Figure 1.17).

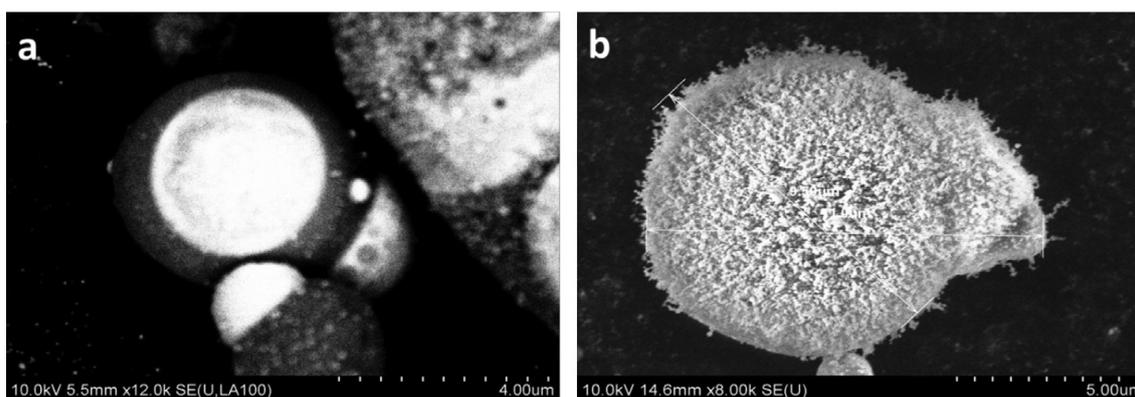


FIGURE 1.17 – Images MEB à haute résolution des électrons rétrodiffusés par une particule collectée sur (a) le substrat proche (1 mm), et sur (b), le substrat lointain (3 mm) [89].

Sur le substrat proche (Figure 1.17), on peut observer le cuivre en blanc (car sa masse atomique est plus élevée que celle de l'aluminium) et l'aluminium en gris. Certaines particules de cuivre sont entourées d'une couche formée d'aluminium. Nous pensons que l'oxyde de cuivre a été réduit par l'aluminium l'entourant. Sur le

1.6. Conclusions

substrat lointain (Figure 1.17.b), on observe une large particule entourée de nanoparticules plus petites. Celles-ci sont composées d'un alliage $Cu_xAl_yO_z$. Les auteurs proposent une structure en mélange de $CuAl_2O_4$ et d'alumine Al_2O_3 [89]. Ces nanoparticules ont une structure coeur coquille, des analyses EDX ont en effet permis de déterminer que ces nanoparticules sont composées d'un coeur de cuivre entouré par un alliage d'aluminium, d'oxygène et de cuivre.

A l'aide d'une analyse d'image, on observe que les grosses particules ont un diamètre moyen de $2,5\ \mu\text{m}$, alors que les nanoparticules ont un diamètre moyen de $50\ \text{nm}$. 85 % du volume des particules étant composé de grosses particules. Ces résultats contredisent la théorie MDM qui prédit la génération d'une majorité de particules de plus petite taille que les réactifs. Du fait de ces derniers résultats, nous avons considéré, par la suite, que l'échauffement des nanoparticules d'aluminium ne provoque pas de rupture brutale de la couche d'alumine les entourant.

1.6 Conclusions

Pour conclure, nous avons vu, dans un premier temps ; que les propriétés de combustion des nanothermites à base d'aluminium sont principalement influencées par quatre paramètres : la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans le mélange, le confinement et la compaction du mélange, ainsi que les dimensions des particules. Un maximum de vitesse de flamme et un minimum du délai d'initiation sont obtenus conjointement dans des configurations ouvertes, pour des compositions dont le rapport à la stoechiométrie est compris entre 1 et 1,5, donc des mélanges riche en aluminium. A faible taux de compaction, lors de la combustion de thermites en configuration confinée, la vitesse de flamme mesurée est supérieure à celle mesurée en configuration ouverte. Par contre, l'augmentation de la compaction du mélange entraîne la diminution de la vitesse de flamme. En revanche, elle augmente la pression générée. Enfin, la pression et la vitesse de flamme dans les mélanges de nanoparticules toutes deux surpassent celles obtenues pour des mélanges de microparticules. Enfin, les effets de taille des nanoparticules sur la vitesse de flamme sont essentiellement observés pour les particules d'oxyde.

Dans un second temps, nous avons vu qu'il existe différents types de modèles de combustion des matériaux énergétiques usuels. Les modèles les plus basiques sont basés sur l'équilibre thermodynamique et permettent d'obtenir des informations générales sur l'état final du système. Ils sont cependant limités dans la description du déroulement de la combustion, et ne considère que des schémas de combustion totale. On trouve ensuite des modèles cinétiques détaillés, qui font état d'une connaissance aussi exhaustive que possible des mécanismes réactionnels et de diffusion qui animent la combustion du matériau.

Dans cet élan, nous avons détaillé les deux visions de la combustion des nanoparticules d'aluminium les plus couramment débattues dans la littérature ces dernières

années : un modèle essentiellement basé sur la diffusion et un modèle par rupture de la couche d'alumine, le modèle MDM. Le modèle de diffusion, qui semble s'imposer dans les plus récentes observations expérimentales, retiendra notre attention lorsqu'il s'agira de développer notre modèle de combustion.

Dans les chapitres suivants, nous allons détailler les modèles que nous avons développés au cours de cette thèse, en nous appuyant sur l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, avec comme ambition originale, une volonté de prédiction de la pression générée lors de la combustion d'une thermitte.

Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

Sommaire

2.1	Comparaison des caractéristiques thermiques par S. Fisher et M. Grubelich	40
2.2	Développement d'un modèle thermodynamique à l'équilibre local	42
2.3	Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local	47
2.3.1	Etude du cas de référence de la thermite Al/CuO	47
2.3.2	Application à d'autres compositions de thermites	52
2.4	Validation expérimentale et discussion	55
2.5	Conclusion	57

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté un logiciel de détermination des propriétés énergétiques de compositions complexes, CEA-NASA (Section 1.4.1), qui s'appuie sur des calculs à l'équilibre thermodynamique. Il est très employé dans le domaine des thermites et permet l'étude de la composition, la température adiabatique et la quantité de gaz généré lors de la combustion. Nous avons identifié la principale limite de ce logiciel, qui est l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Cependant cette approche universelle est intuitive et, du fait de la disponibilité de données sur une large famille de composés, permet l'étude de systèmes complexes et leur comparaison systématique, là où d'autres techniques seraient difficiles dans la mise en oeuvre, pour un système donné. C'est la raison pour laquelle nous nous attardons, dans ce chapitre, sur une voie d'amélioration potentielle de cette technique, dans le sens d'une introduction de l'évolution de la réaction.

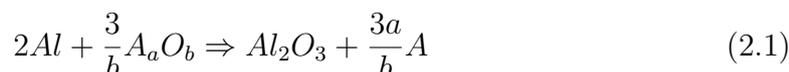
Nous commencerons par détailler la mise en oeuvre d'un modèle thermodynamique à l'équilibre, pour la comparaison des caractéristiques thermiques d'un grand nombre de thermites, réalisé par S. Fisher et G. Grubelich. Ce qui nous permettra d'en illustrer les insuffisances. Nous nous inspirerons de cette méthodologie pour

développer un modèle à l'équilibre local qui, grâce à l'introduction de la notion d'avancement de réaction, introduit cette notion d'évolution de la réaction, même si celle-ci n'est pas rigoureusement corrélable au temps. Puis nous mettrons en application ce modèle et comparerons les résultats obtenus à des mesures expérimentales.

2.1 Comparaison des caractéristiques thermiques par S. Fisher et M. Grubelich

Les compositions de thermites peuvent être employées pour de multiples applications, répondant à des besoins d'apport de quantité de chaleur, de gaz ou bien d'espèces chimiques spécifiques. Pour déterminer quelle composition de thermite est la plus adaptée à un cahier des charges, il est nécessaire de quantifier avec précision la chaleur et les gaz produits par chaque composition. C'est dans cette optique que S. Fischer et M. Grubelich [27] ont réalisé une comparaison de la température adiabatique, de l'état des produits de réaction, de la quantité de gaz et de la quantité de chaleur produites par plus de 150 compositions énergétiques différentes, à partir de calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Pour cela, S. Fischer et M. Grubelich ont, dans un premier temps, calculé la chaleur de réaction de la combustion à partir des énergies libres des produits et des réactifs, en supposant la combustion complète d'un mélange stoechiométrique. A partir de la réaction de combustion :



supposant connues les enthalpies de formation ΔH_f de toutes les espèces, on peut écrire l'enthalpie ΔH_r de la réaction 2.1 comme :

$$\Delta H_r = \Delta H_f(Al_2O_3) + \frac{3a}{b}\Delta H_f(A) - \frac{3}{b}\Delta H_f(A_aO_b) - 2\Delta H_f(Al). \quad (2.2)$$

Cette enthalpie de réaction, habituellement donnée en J/mol, représente la quantité d'énergie libérée (ou consommée) Q , par la réaction de production d'une mole d' Al_2O_3 . Une fois l'énergie dégagée par la réaction déterminée, en considérant la capacité thermique des produits de réaction, il est possible de déterminer la température maximale du système, appelée température adiabatique, dans la mesure où les pertes sont négligées.

Si la capacité thermique de l'espèce A est $Cp(A)$, la capacité thermique totale des produits de réaction est alors $Cp_{tot} = \frac{3a}{b}Cp(A) + Cp(Al_2O_3)$. La température initiale du système dans cette étude étant la température ambiante (300 K), la température adiabatique est donnée par :

2.1. Comparaison des caractéristiques thermiques par S. Fisher et M. Grubelich

$$T_{ad} = 300 + \frac{Q}{Cp_{tot}} \quad (2.3)$$

De plus, si l'énergie dégagée par la réaction est suffisante pour atteindre la température de changement de phase de l'un des produits, alors cette transition de phase est prise en considération dans le calcul de la température finale. Les changements de phase considérés sont les transitions solide-solide, solide-liquide et liquide-gaz. Lorsque la température calculée atteint la température de changement de phase d'un des produits du système, l'énergie de changement de phase de ce produit est retranchée de l'énergie de réaction Q . Le cas des évaporations est traité avec une attention particulière, les énergies de transition liquide-gaz étant les plus élevées parmi les transitions considérées.

La quantité de gaz produite est ainsi calculée simplement à partir de la connaissance de la température T_{eb} d'ébullition ou de décomposition des produits de réaction. Si la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour atteindre la température d'ébullition d'un des produits, $Q > (Cp_{tot})T_{eb} - 300$, alors la quantité de chaleur restante après échauffement $Q - (Cp_{tot})T_{eb}$ est comparée à l'énergie nécessaire pour évaporer ce composé ΔH_{eb} :

- Si $Q - (Cp_{tot})T_{eb} > \Delta H_{eb}$, alors tout le composé est évaporé en phase gazeuse et la température continue d'augmenter.
- Si $Q - (Cp_{tot})T_{eb} < \Delta H_{eb}$, on calcule la fraction du composé évaporée $\frac{Q - (Cp_{tot})T_{eb}}{\Delta H_{eb}}$ (mol/mol) et la température finale est alors T_{eb} .

Ainsi, le modèle permet d'obtenir la quantité maximale de gaz que peut dégager une thermité. De plus cette méthode de calcul simple et ne se basant que sur la connaissance des données thermodynamiques basiques des réactifs et des produits, permet de comparer rapidement les caractéristiques de combustion d'un très grand nombre de thermites. A titre d'exemple, considérons les thermites que nous avons déjà citées précédemment, Al/CuO , Al/Bi_2O_3 et Al/MoO_3 . Les caractéristiques de combustion obtenues sont reportées sur le Tableau 2.1 [27] :

Tableau 2.1 – Caractéristiques de combustion des trois thermites Al/CuO , Al/Bi_2O_3 et Al/MoO_3 obtenues par les calculs réalisés par S. Fischer et M. Grubelich [27].

Composition	Température Adiabatique	Gaz produit	Chaleur
Al/CuO	2843 K	5,4 mmol/g	4078 J/g
Al/Bi_2O_3	3253 K	4,7 mmol/g	2119 J/g
Al/MoO_3	3253 K	2,4 mmol/g	4706 J/g

Si nous considérons maintenant les résultats de l'expérience réalisée par Ludovic Glavier au LAAS-CNRS, décrite dans la section 1.3.2, on s'aperçoit d'une très large surestimation de la pression générée par le modèle. En effet, prenons un %TMD de 30, par exemple, le calcul de la pression attendue pour chacune des compositions, d'après les données du Tableau 2.1, donne 320 MPa, 394 MPa et 107 MPa pour les

compositions Al/CuO , Al/Bi_2O_3 et Al/MoO_3 respectivement. Ces pressions sont très largement surestimées, comparées respectivement aux 17 MPa, 22 MPa et 7 MPa mesurées (voir section 1.3.2). De plus, cette méthode de calcul ne donne aucune information quant au déroulement de la combustion. Nous avons donc décidé d'élaborer un modèle thermodynamique à l'équilibre local afin de décrire plus précisément ce déroulement pour en mesurer les effets sur la génération de pression appliqué à une enceinte fermée.

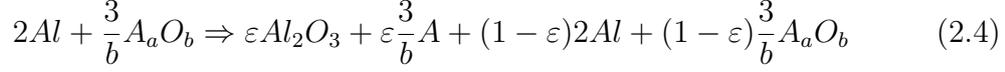
L'une des approximations les plus pénalisantes de ce modèle est la détermination de la capacité thermique, qui n'est calculée qu'en considérant les produits finaux. Or, durant la combustion, la composition du système, et donc sa capacité thermique, est en constante évolution. L'erreur de détermination de la capacité thermique n'est pas inhérente à ce modèle, ni même à la modélisation. On la retrouve fréquemment, notamment en DSC (Differential Scanning Calorimetry). Dans ces expériences, la définition d'une ligne de base, linéaire ou non, permet de pallier partiellement à ce défaut. Nous n'insisterons pas d'avantage sur les aspects expérimentaux. En ce qui concerne la modélisation, l'introduction d'un paramètre d'avancement de réaction permet de tenir compte des réactifs se transformant progressivement en produits de réaction, ce qui a pour effet de corriger sensiblement ce défaut

2.2 Développement d'un modèle thermodynamique à l'équilibre local

Nous avons vu que le traitement de la réaction globale de combustion telle qu'écrite précédemment (Equation 2.1) n'est que très schématique, ne prenant pas en compte les multiples étapes intermédiaires et les espèces chimiques pouvant être formées durant la réaction. Cependant, dans l'optique d'une approche systématique au sein de laquelle il est rigoureusement impossible d'inventorier l'ensemble des phénomènes complexes intermédiaires de combustion, nous proposons ici une première approche. Elle permet d'éviter l'introduction des phénomènes complexes qui régissent la combustion. Pour cela, on définit la notion d'avancement de la réaction ε , qui représente la quantité de réactif ayant réagi relativement à son nombre stoechiométrique. Cette grandeur est comprise entre 0 et 1, 0 représentant l'état initial du système chimique et 1 son état final. Nous considérons ensuite la réaction d'un mélange stoechiométrique et supposons que l'équilibre thermodynamique est atteint pour toutes les valeurs d'avancement de réaction, ce qui est équivalent à l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, habituellement utilisée dans le traitement des processus irréversible. A noter, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, que les nanoparticules d'aluminium sont habituellement entourées d'une couche d'alumine. Dans le calcul des capacités thermiques, nous avons pris en considération cette quantité, que nous avons déterminée à 20 % de la quantité d'aluminium. Ainsi, en introduisant l'avancement de réaction ε dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique

2.2. Développement d'un modèle thermodynamique à l'équilibre local

local, il est possible de réécrire l'Equation 2.1 comme suit :



La composition du système chimique évolue donc maintenant en fonction de l'avancement de réaction, les quantités de matières relatives des espèces chimiques étant données par l'Equation 2.4. Pour un avancement de réaction donné, on détermine l'enthalpie de réaction relative à l'équation 2.4 :

$$\Delta H_r(\varepsilon) = \varepsilon \Delta H_f(Al_2O_3) + \varepsilon \frac{3a}{b} \Delta H_f(A) - \varepsilon 2 \Delta H_f(Al) - \varepsilon \frac{3}{b} \Delta H_f(A_aO_b) \quad (2.5)$$

La quantité de chaleur produite par la réaction est $Q(\varepsilon) = \Delta H_r(\varepsilon)$. La température atteinte par le système est également fonction de l'avancement de réaction. Il est alors possible de considérer les transitions de phase pouvant se produire en fonction de l'avancement de la réaction de combustion. Nous avons considéré les transitions suivantes : les fusions de toutes les espèces chimiques communément admises ainsi que les décompositions ou évaporations des oxydes métalliques. En plus des réactifs et des produits de réactions, pour chaque composition, nous avons aussi considéré les espèces chimiques qui peuvent être formées par décomposition des oxydes présents dans le système. Toutes les transitions considérées sont résumées dans l'Annexe A.

Notre étude se concentrant sur la pression générée lors de la combustion des thermites et sachant que les expériences sur lesquelles nous nous appuyons pour valider nos résultats sont réalisées en configuration confinée, nous avons pris l'option de calculer les pressions partielles de chacun des composés de la phase gazeuse à partir des pressions de vapeur saturante. Or, dans la littérature, les pressions de vapeur saturante ainsi que les températures d'ébullition sont, en général, données à la pression atmosphérique. Afin de déterminer les points d'ébullition à plus haute pression, ce qui est notre cas, nous avons extrapolé ces valeurs à partir de l'expression :

$$P_i(T) = K_i T^{(\frac{3}{2})} \exp\left(\frac{-\Delta H_{eb}(i)}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Avec $P_i(T)$, la pression partielle de l'espèce gazeuse i à la température T (exprimée en Pa), ΔH_{eb} son énergie d'ébullition en J/mol, R la constante des gaz parfaits 8,314 462 J/(mol K) et K_i un facteur pré-exponentiel qui contient, en particulier, tous les termes d'entropie. L'équation 2.6 peut être déduite soit à partir de la théorie cinétique des gaz, soit en écrivant l'égalité des potentiels chimiques des espèces dans la phase gazeuse et dans la phase condensée. Ces deux méthodes conduisent à une valeur théorique du coefficient pré-exponentiel K_i de :

$$K_i = \frac{\sqrt{2\pi m_i (k_B)^3}}{s_i h} \quad (2.7)$$

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

Avec m_i la masse moléculaire de l'espèce i , s_i l'aire occupé par une molécule prise dans la phase condensée, h la constante de Plank, k_B la constante de Boltzmann. La valeur du coefficient pré-exponentiel K_i peut aussi être déterminée expérimentalement à partir de la température d'ébullition T_{eb} à pression atmosphérique $P_i(T_{eb})$. En effet, l'énergie d'ébullition ΔH_{eb} peut être calculée par les méthodes de chimie quantique, mais sa valeur expérimentale est aussi présente dans les manuels de référence. Connaissant la valeur expérimentale de la température d'ébullition, le pré-facteur est calculé, à partir de l'Equation 2.6, comme :

$$K_i = \frac{P_i(T_{eb})}{(T_{eb})^{\frac{2}{3}} \exp\left(\frac{\Delta H_{eb}}{RT_{eb}}\right)} \quad (2.8)$$

Le Tableau 2.2 présente la comparaison des valeurs du facteur pré-exponentiel obtenues via la formule théorique (Equation 2.7) ou via l'expérience (Equation 2.8), et cela pour cinq réactions : pour les évaporations de l'aluminium et du cuivre, pour les décompositions des oxydes de cuivre, CuO et Cu_2O , et pour la décomposition de l'alumine.

Tableau 2.2 – Comparaison des valeurs du facteur pré-exponentiel obtenues via la formule théorique (Equation 2.7) et via la formule expérimentale (Equation 2.8) pour l'évaporation d'Al, de Cu, et pour les décompositions de CuO , Cu_2O et Al_2O_3 .

Evaporation de	Valeurs de K	
	Théoriques	Expérimentales
<i>Al</i>	$2,44 \times 10^5$	$2,15 \times 10^5$
<i>Cu</i>	$1,12 \times 10^6$	$1,11 \times 10^6$
Décomposition de	Valeurs de K	
	Théoriques	Expérimentales
<i>CuO</i>	$6,03 \times 10^5$	$5,96 \times 10^5$
<i>Cu₂O</i>	$5,28 \times 10^5$	$8,69 \times 10^2$
<i>Al₂O₃</i>	$5,17 \times 10^5$	$1,04 \times 10^{27}$

Si les valeurs théoriques et expérimentales de K_i sont en bon accord pour les évaporations d'Al et Cu, il n'en va pas de même pour les décompositions des oxydes métalliques où les écarts sont importants, notamment pour Cu_2O et Al_2O_3 . Cet écart est intéressant au plan fondamental. En effet, l'expression théorique de K_i (Equation 2.7) est une expression particulièrement bien adaptée à la description des réactions d'évaporation, qui sont des réactions élémentaires en une seule étape et sans intermédiaire de réaction. En revanche, cette expression ne convient pas lorsque la chimie des processus se complexifie, composée de multiples étapes élémentaires ou bien produisant de multiples espèces, ce qui est probablement le cas de la décomposition des oxydes considérés ici. Enfin le bon accord entre les valeurs théorique et expérimentale de K_i pour la décomposition de CuO laisse penser que cette décomposition à lieu en une seule étape.

2.2. Développement d'un modèle thermodynamique à l'équilibre local

Les valeurs de K_i que nous utiliserons par la suite sont donc les valeurs expérimentales, qui permettent de décrire des réactions complexes, sans avoir toutefois à déterminer les détails des mécanismes chimiques gouvernant chaque décomposition.

Une fois les pressions partielles de chaque espèce déterminées, la quantité de matière évaporée peut être calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits $c_i = \frac{P_i V_{gaz}}{RT}$, avec V_{gaz} le volume du gaz. Ce volume, dans le cas d'une combustion en configuration confinée, peut être déterminé à partir du %TMD. En effet lorsque le mélange est compacté dans une enceinte fermée, la densité du mélange est $\rho_{mix} = \frac{m_{mix}}{V_{tot}}$, avec m_{mix} la masse de la thermitte et V_{tot} le volume total de la chambre de combustion. La densité maximale peut être exprimée par $\rho_{TMD} = \frac{m_{mix}}{V_{cond}}$, avec V_{cond} le volume occupé par le mélange. Le %TMD s'écrit alors, pour une enceinte fermée :

$$\%TMD = \frac{\rho_{mix}}{\rho_{TMD}} = \frac{m_{mix}}{V_{tot}} \frac{V_{cond}}{m_{mix}} = \frac{V_{cond}}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - V_{gaz}}{V_{tot}} \quad (2.9)$$

Dans notre étude, nous considérons la réaction d'une mole de mélange stoechiométrique. Le volume du mélange V_{cond} peut donc être calculé à partir des densités de l'aluminium et de l'oxydant. La connaissance du %TMD du mélange permet ensuite de déterminer le volume total de la chambre de combustion V_{tot} , à partir de l'Equation 2.9.

Finalement, pour un %TMD, un avancement de réaction et une température donnés, il nous est possible de calculer la composition du système. A partir de cette composition nous déterminons l'énergie nécessaire à l'évaporation des gaz considérés $h_{vap}(T) = \Delta H_{eb} \times c_i$, ainsi que la chaleur consommée lors de la fusion des espèces condensées $h_{fus}(T)$, dans le cas où la température est supérieure à leur température de fusion. La quantité de chaleur nécessaire pour chauffer le système depuis la température initiale T_0 , à la température T est alors :

$$q(T) = \int_{T_0}^T Cv(T)dT + h_{vap}(T) + h_{fus}(T) \quad (2.10)$$

avec $Cv(T)$ la capacité thermique de tout le système.

Nous avons ainsi calculé toutes les valeurs nécessaires à la détermination de l'état du système pour tout %TMD et tout avancement de réaction ε . Nous allons maintenant détailler la procédure algorithmique que nous avons suivie, Figure 2.1.

L'organigramme propose la séquence d'actions suivante. Pour réaliser nos simulations dans un cadre réaliste, nous commençons par choisir un %TMD. Il est communément inférieur à 50 %, le mélange de nanoparticule étant difficile à compacter au delà. Connaissant le volume d'une mole de mélange V_{cond} , le %TMD nous permet de déterminer le volume total de la chambre de combustion V_{tot} (Equation 2.9). Ensuite nous assignons les valeurs 0 à l'avancement de réaction ε et T_0 à la température, c'est à dire que nous considérons le système dans son état initial.

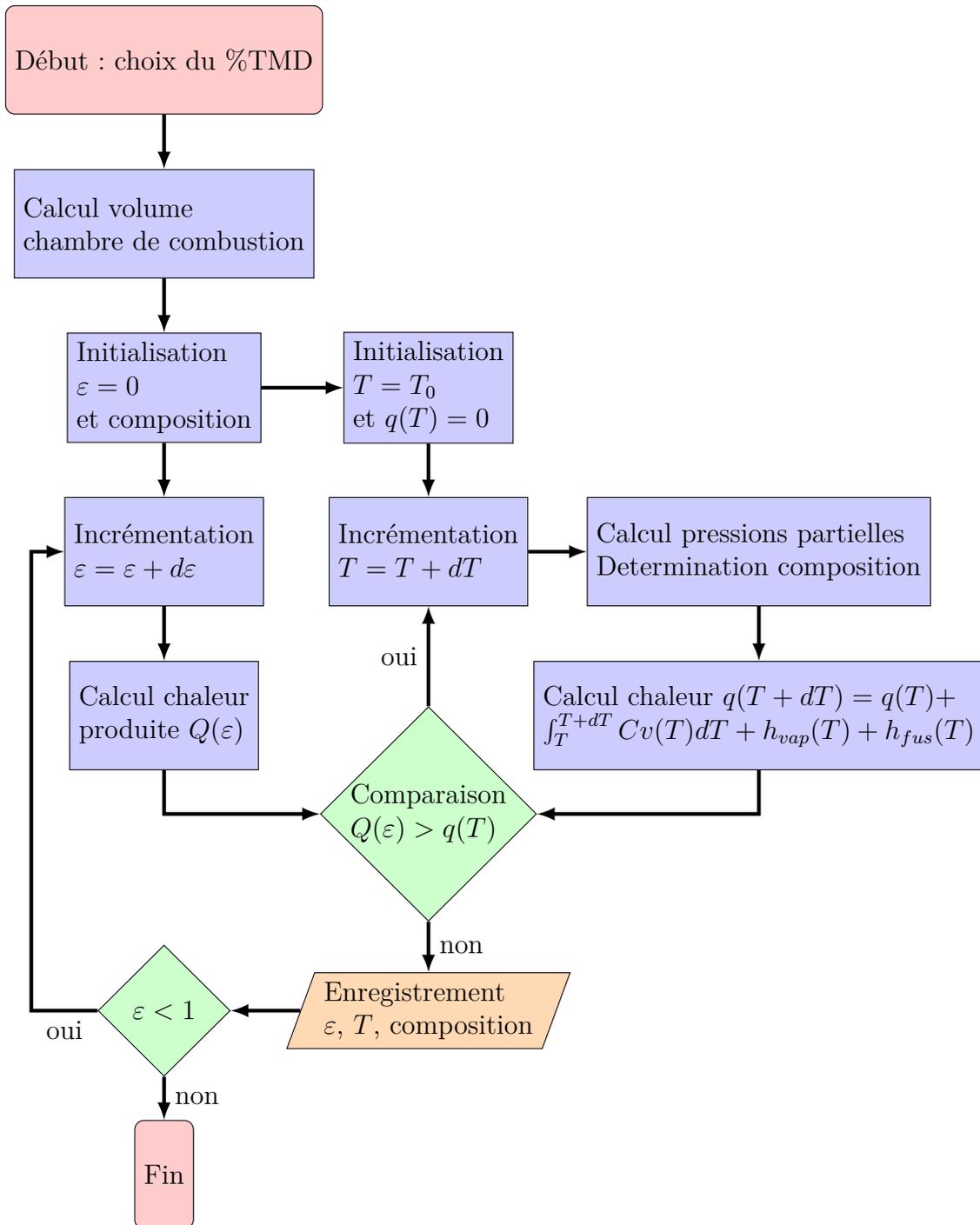


FIGURE 2.1 – Organigramme de programmation résumant le fonctionnement du modèle thermodynamique à l'équilibre thermodynamique local présenté en section 2.

Puis nous augmentons graduellement l'avancement de réaction. Pour chaque avancement de réaction, nous déterminons la quantité de chaleur produite par la réaction exothermique de combustion $Q(\varepsilon) = \Delta H_r(\varepsilon)$ et nous cherchons la température atteinte.

2.3. Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local

Pour cela, nous augmentons la température par pas de dT , en plusieurs étapes. Le pas dT est fixé d'avance et correspond à la précision souhaitée. A chaque pas de température, nous calculons la pression partielle de toutes les espèces gazeuses pouvant être présentes. On en déduit la quantité de matière de chacun des gaz avec la loi des gaz parfaits, puis les quantités de matière des espèces dans la phase condensée, par soustraction.

Il est à noter que le volume de la phase condensée dans la chambre de combustion est non négligeable et que la variation de ce volume due aux différentes évaporations et condensations doit être prise en considération lors du calcul du volume de la phase gazeuse V_{gaz} .

Une fois la composition déterminée, nous calculons de manière incrémentale la quantité de chaleur $q(T)$ nécessaire pour chauffer le système de la température initiale T_0 à la température $T + dT$ comme expliquée précédemment.

Nous comparons alors $Q(\varepsilon)$ à $q(T)$: tant que $Q(\varepsilon) > q(T)$, nous continuons d'augmenter la température T par incrément de dT . De cette façon, nous obtenons la température, la composition et les pressions partielles du système à l'équilibre thermodynamique pour la valeur de ε donnée.

On augmente ensuite graduellement l'avancement de réaction jusqu'à atteindre l'état final du système ($\varepsilon = 1$).

2.3 Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local

2.3.1 Etude du cas de référence de la thermitite Al/CuO

La thermitite Al/CuO , comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, est la plus employée dans les applications, et la plus étudiée au point de vue recherche. Par conséquent, nous commençons par appliquer notre modèle à cette thermitite, avant d'envisager d'autres compositions. Nous allons détailler toutes les transitions de phase que nous avons considérées dans le cas de la combustion d'une composition Al/CuO . Pour faire cette description, nous adoptons les notations suivantes :

- Al représente l'espèce chimique aluminium quelle que soit sa phase.
- $Al_{(s)}$ représente l'aluminium en phase solide.
- $Al_{(l)}$ représente l'aluminium en phase liquide.
- $Al_{(c)}$ représente l'aluminium en phase condensée (soit liquide soit solide, suivant la température).
- $Al_{(g)}$ représente l'aluminium en phase gazeuse.
- $Al_{(l)} \rightleftharpoons Al_{(g)}$ représente la réaction réversible d'évaporation de l'aluminium.
- $Al_{(c)} + O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(s)}$ représente la réaction irréversible de condensation du dioxygène sur l'aluminium, produisant de l'alumine.

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

Toutes les transitions de phases, ainsi que leurs températures et énergies d'activation sont résumées dans le Tableau 2.3. Ces valeurs sont tirées de la littérature [81, 90–93].

Tableau 2.3 – Transitions de phases, températures et énergies d'activation associées, pour la combustion d'Al/CuO.

Transition de phase	Température K	Energie kJ/mol
$Al_{(s)} \Rightarrow Al_{(l)}$	933	10,71
$Al_{(l)} \Leftrightarrow Al_{(g)}$	2792	293,7
$CuO_{(s)} \Leftrightarrow \frac{1}{2}Cu_2O_{(l)} + \frac{1}{4}O_{2(g)}$	1300	135,4
$Cu_2O_{(s)} \Rightarrow Cu_2O_{(l)}$	1517	65,6
$Cu_2O_{(l)} \Leftrightarrow 2Cu_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	2070	115,2
$Cu_{(s)} \Rightarrow Cu_{(l)}$	1358	13,26
$Cu_{(l)} \Leftrightarrow Cu_{(g)}$	2835	337,6
$Al_2O_3_{(s)} \Rightarrow Al_2O_3_{(l)}$	2315	118
$Al_2O_3_{(s)} \Leftrightarrow Al_2O_{(g)} + O_{2(g)}$	3250	1697,12

La température, la composition et la pression à l'équilibre peuvent maintenant être calculées pour chaque valeur d'avancement de réaction ε . Afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues par simulation à des résultats expérimentaux, nous faisons varier le taux de compaction, avec des %TMD de 50, 30 et 10 %, ce qui correspond aux expériences réalisées par Ludovic Glavier, dont les résultats sont présentés en Figure 1.3. Les pressions et températures obtenues lors des simulations en fonction de l'avancement de réaction sont présentées en Figure 2.2.

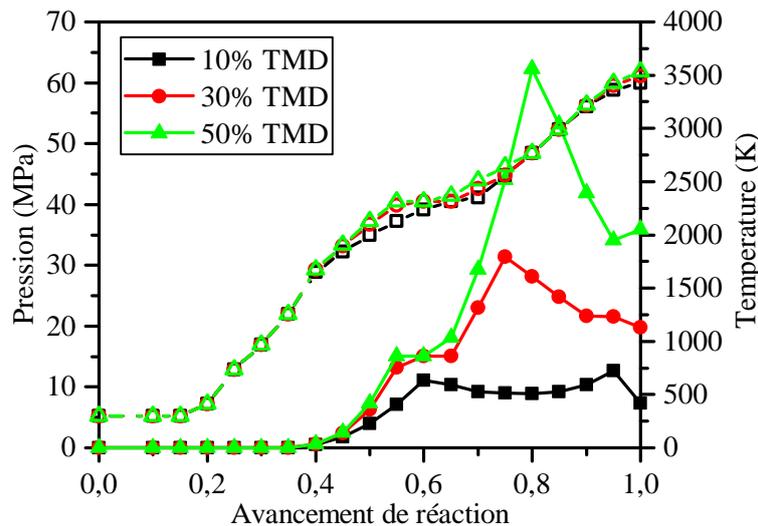


FIGURE 2.2 – Evolution de la pression totale et de la température avec l'avancement de réaction ε . Le mélange Al/CuO est stoechiométrique pour trois %TMD, 50, 30 et 10 %TMD. Les courbes en lignes continues et symboles pleins représentent la pression, les courbes en tirets et symboles vides représentent la température.

2.3. Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local

On observe que jusqu'à un avancement de réaction $\varepsilon = 0,4$, les différences entre les pressions et les températures pour les trois %TMD étudiés sont très faibles. Lorsque l'avancement de réaction dépasse $\varepsilon = 0,4$, les pressions et les températures se différencient : plus élevées à haut %TMD et plus faibles à plus bas %TMD. De plus, la pression varie en fonction du %TMD.

A 10 %TMD, la pression augmente jusqu'à atteindre 11 MPa, à un avancement de $\varepsilon = 0,6$. Puis la pression diminue entre $\varepsilon = 0,6$ et $\varepsilon = 0,8$ où la pression est 8,9 MPa. Enfin la pression augmente juste avant la fin de la réaction, $\varepsilon = 0,95$, avant de chuter à 7,3 MPa à $\varepsilon = 1$.

A 30 %TMD, la pression augmente jusqu'à un maximum de 31 MPa à un avancement de $\varepsilon = 0,75$. Puis elle diminue jusqu'à la fin de la réaction où la pression est 20 MPa.

Finalement à 50 %TMD, la pression augmente jusqu'à un maximum de 62 MPa à un avancement de $\varepsilon = 0,8$. Puis elle diminue jusqu'à la fin de la réaction, pour finalement augmenter à 35,9 MPa à $\varepsilon = 1$.

Dans la première phase de la réaction ($\varepsilon = 0,4$) où l'effet du %TMD sur la pression et la température n'est pas notable, la capacité thermique du système $Cv(T)$ émane majoritairement du mélange de nanoparticules, la capacité thermique de l'air étant négligeable. De plus, la chaleur produite par unité de matière de mélange $Q(\varepsilon)$ est la même quel que soit le %TMD. La variation de température avec le %TMD est donc uniquement liée à la quantité de chaleur consommée par les réactions d'évaporation. Cependant, la température atteinte à $\varepsilon = 0,4$, environ 1650 K, n'est pas suffisante pour évaporer ou décomposer une part significative de la phase condensée et donc pour avoir un impact visible sur les valeurs de température et de pression. Les quantités de toutes les espèces considérées pour un avancement de $\varepsilon = 0,4$ sont données dans le Tableau 2.4, pour les trois %TMD étudiés. On peut voir dans un premier temps que 4 % au maximum de l'oxyde de cuivre est décomposé et que moins de 1 % des autres espèces de la phase condensée est décomposé ou évaporé.

Cependant, on peut aussi remarquer que les quantités d'aluminium, de cuivre et d'oxygène dans la phase gazeuse sont trois fois plus importantes à 30 %TMD qu'à 10 %TMD et huit fois plus importantes à 50 %TMD. Cette variation est principalement liée au fait que le volume disponible pour la phase gazeuse diminue linéairement avec le %TMD. Pour une valeur de pression partielle donnée, la quantité de matière en phase gazeuse, issue de la loi des gaz parfaits $c_i = \frac{P_i V_{gaz}}{RT}$, est d'autant plus grande que le %TMD est faible. Ainsi, l'énergie consommée $h_{vap}(T)$ pour atteindre une pression partielle P_i est d'autant plus grande que le %TMD est petit, augmentant ainsi la chaleur consommée et diminuant la température finale du système lorsque le %TMD diminue. Ce qui explique les différences de températures, pour un avancement de réaction $\varepsilon = 0,4$, entre les simulations réalisées à différents %TMD.

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

Tableau 2.4 – Température T en K et composition relative en mol par mol de mélange Al/CuO pour un avancement de réaction $\varepsilon = 0,4$, et pour des %TMD de 10, 30 et 50 %TMD.

%TMD	10	30	50
T (K)	1652	1671,9	1676,6
$Al_{(c)}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-1}$
$Cu_{(c)}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-1}$
$CuO_{(c)}$	$3,44 \times 10^{-1}$	$3,56 \times 10^{-1}$	$3,58 \times 10^{-1}$
$Cu_2O_{(c)}$	$7,68 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-4}$
$Al_2O_3_{(c)}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$
$Al_{(g)}$	$5,48 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-8}$	$7,62 \times 10^{-9}$
$Cu_{(g)}$	$1,96 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-5}$
$O_{2(g)}$	$3,91 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-4}$
$Al_2O_{(g)}$	$1,11 \times 10^{-30}$	$1,22 \times 10^{-30}$	$6,90 \times 10^{-31}$

Quand l'avancement de la réaction augmente, l'impact de ces différences de quantités de matières évaporées sur la pression devient notable, tant et si bien qu'à partir d'un avancement de $\varepsilon = 0,65$, la pression diminue pour un %TMD de 10 mais augmente pour des %TMD de 30 et 50. En effet à 10 %TMD la pression atteint tout d'abord un maximum local à un avancement ($\varepsilon = 0,6$) pour diminuer ensuite car la totalité du $CuO_{(c)}$ est décomposée. A plus haute compaction (30 et 50 %TMD), le $CuO_{(c)}$ n'est totalement décomposé qu'à des avancements de réaction plus importants ($\varepsilon = 0,75$ et de $\varepsilon = 0,8$ respectivement).

Afin d'y voir plus clair, nous avons tracé l'évolution de la composition et des pressions partielles de chacun des gaz en fonction de l'avancement de réaction pour le taux de compaction de 10 %TMD, qui présente le profil le plus notable, avec la présence d'un maximum de pression à quasi complétion de la réaction de combustion (voir la Figure 2.3).

On observe (Figure 2.3) qu'à partir d'un avancement de réaction de 0,4 la quantité de $CuO_{(c)}$ dans la composition décroît fortement et la pression d'oxygène augmente conjointement. Ce qui correspond, comme évoqué précédemment, à la décomposition rapide du $CuO_{(c)}$, libérant de l'oxygène. Puis à un avancement de 0,6, la totalité du $CuO_{(c)}$ est décomposée, la pression d'oxygène atteint alors un maximum local de 10,7 MPa. Au delà, la pression partielle d'oxygène chute linéairement, car celui ci est consommé par oxydation de l'aluminium, et que la pression partielle d'oxygène en présence de $Cu_2O_{(c)}$ reste faible. On remarque aussi que la pression partielle d' $Al_{(g)}$ due à l'évaporation de l'aluminium liquide augmente avec l'avancement de réaction. Cependant, la valeur atteinte n'est pas suffisamment importante pour impacter de manière significative la pression totale. Il en va de même pour l'évaporation du cuivre. Cette dernière devient toutefois significative à partir d'un avancement de 0,8. Pour un avancement de réaction de 1, la pression partielle d'aluminium devient nulle car le système ne contient plus d'aluminium (Equation 2.4). Par ailleurs, la réaction de décomposition de l'alumine que nous avons considérée

2.3. Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local

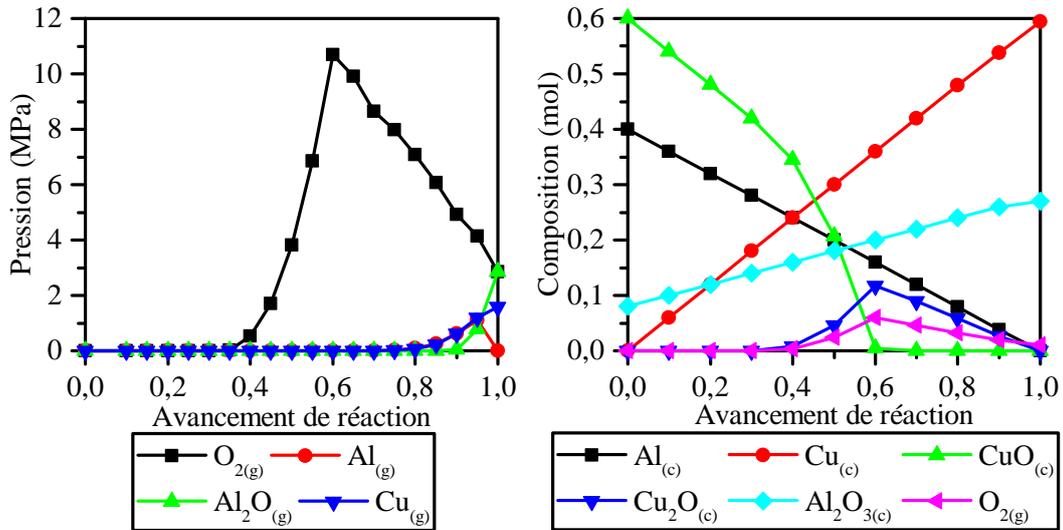


FIGURE 2.3 – Evolution des pressions partielles d' $Al_{(g)}$, $O_{2(g)}$ et $Al_2O_{(g)}$ (à gauche) et de la composition par mole de thermite (à droite), en fonction de l'avancement de réaction ε , lors de la réaction d'un mélange stoechiométrique d'aluminium et d'oxyde de cuivre à 10 %TMD.

n'implique pas la formation d'aluminium en phase gazeuse (Tableau 2.3). Enfin la pression partielle d' $Al_2O_{(g)}$ devient largement significative à compter d'un avancement de 0,9. Les températures d'évaporation de l'aluminium, du cuivre et de l'alumine étant très élevées, 2792 K, 2835 K et 3250 K, ces réactions n'ont lieu de manière notable qu'en fin de réaction, lorsque la température du système devient suffisamment élevée. Dans ce contexte, les évaporations d'alumine et de cuivre contribuent significativement à la génération de pression lorsque la réaction est proche de son achèvement.

Les mêmes phénomènes sont à l'origine de l'évolution de la pression en fonction de l'avancement de réaction, à 30 et 50 %TMD. Dans un premier temps la pression augmente car la décomposition du $CuO_{(c)}$ libère de l'oxygène dans la phase gazeuse, puis, une fois le $CuO_{(c)}$ décomposé, la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse, et donc la pression, diminue. En fin de réaction, les pressions partielles de $Cu_{(g)}$ et $Al_2O_{(g)}$ augmentent, augmentant ou au moins stabilisant le niveau de pression totale.

La pression totale est donc gouvernée par deux processus distincts lors de la combustion d'une thermite Al/CuO . A température modérée, la pression est gouvernée par le dégagement d'oxygène par décomposition du $CuO_{(c)}$. Puis, lorsque la réaction de combustion avance, avec augmentation de la température du système, les effets des évaporations d'aluminium, et de cuivre, ainsi que la décomposition de l'alumine deviennent significatifs. La combinaison de ces différentes réactions explique l'évolution complexe de la pression avec l'avancement de réaction.

2.3.2 Application à d'autres compositions de thermites

Après avoir étudié en détail l'application du modèle thermodynamique à l'équilibre local au cas de la composition Al/CuO , nous allons maintenant l'appliquer à d'autres compositions d'usage : Al/Sb_2O_3 , Al/Bi_2O_3 , Al/MoO_3 et Al/WO_3 . Comme précédemment, nous nous appuyons sur un certain nombre de transitions de phases documentées, au cours de la réaction. Ces transitions, pour toutes les compositions étudiées, sont résumées dans l'Annexe A.

La Figure 2.4 présente l'évolution de la pression et de la température en fonction de l'avancement de réaction des compositions précédemment retenues, pour des %TMD de 10, 30 et 50 %.

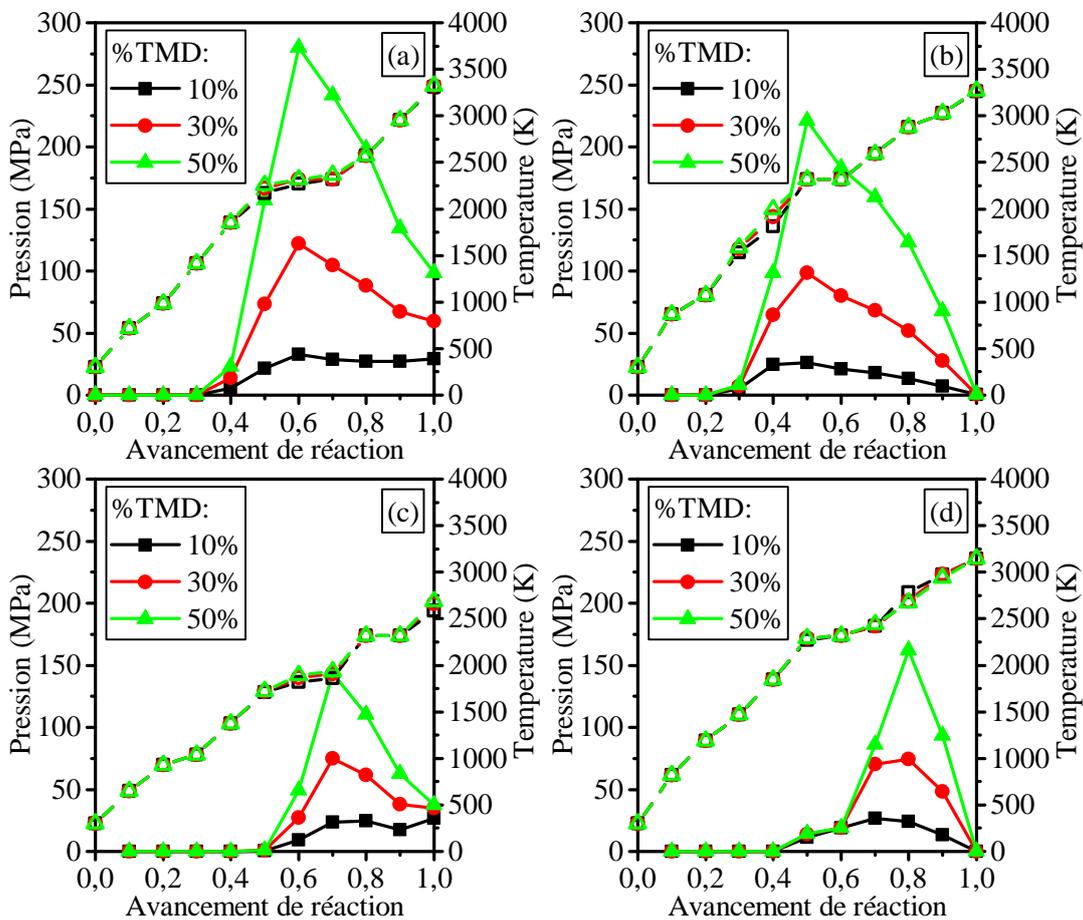


FIGURE 2.4 – Evolution de la pression totale et de la température avec l'avancement de réaction ε , lors de la réaction d'un mélange stoichiométrique d' Al/Bi_2O_3 (a), d' Al/MoO_3 (b), d' Al/Sb_2O_3 (c) et d' Al/WO_3 (d), pour des %TMD de 50, 30 et 10 %. Les courbes en lignes continues et symboles pleins représentent la pression totale générée et les courbes en tirets et symboles vides représentent la température.

Pour toutes les compositions considérées, les variations de température sont globalement similaires. La température croît linéairement avec la présence de quelques

2.3. Applications du modèle thermodynamique à l'équilibre local

plateaux. Pour chacune des compositions, la température augmente depuis la température ambiante à un avancement nul (298 K), jusqu'à une température d'environ (3000 K) en fin de réaction où tous les réactifs sont consommés. On peut observer de manière systématique un plateau de température à 2300 K environ. Celui-ci correspond à la température de fusion de l'alumine (2315 K), qui a lieu à un avancement de réaction élevé, et pour lequel une large portion de l'aluminium a été transformé en alumine. De plus, l'énergie de fusion de l'alumine étant la plus élevée du système (1697,12 kJ/mol), son impact sur l'évolution de la température du système est très important et à l'origine du plateau de température.

Au delà de ces similitudes générales, les températures atteintes varient largement suivant la composition. Ainsi, en fin de réaction, les températures les plus élevées sont atteintes pour les thermites possédant la plus grande chaleur de combustion, c'est à dire Al/CuO et Al/Bi_2O_3 . Elles atteignent respectivement des températures adiabatiques de 3500 K et de 3300 K environ. Le mélange Al/Sb_2O_3 , quant à lui, possède une chaleur de réaction plus faible, il n'atteint qu'une température adiabatique de 2684 K.

S'agissant de la pression totale, nous observons un comportement globalement similaire pour toutes les thermites. Notons cependant, sur la Figure 2.4, que si toutes les compositions considérées génèrent de la pression, la pression maximale n'est pas atteinte, comme attendu, lorsque la température est également maximale, c'est à dire en fin de réaction. En effet, la réaction de combustion est souvent largement incomplète au maximum de pression ($\varepsilon < 1$), et ce, pour des raisons différentes suivant la composition considérée. Les pressions totales les plus élevées sont atteintes à 50 %TMD. La composition Al/Bi_2O_3 avec 280 MPa de pression à un avancement de $\varepsilon = 0,6$ surclasse Al/MoO_3 avec 220 MPa de pression générée à un avancement de $\varepsilon = 0,5$. Les compositions Al/WO_3 et Al/Sb_2O_3 , quant à elles, génèrent des pressions moindres, de 150 MPa environ.

Considérons tout d'abord la composition Al/Bi_2O_3 (Figure 2.4a). La pression commence à augmenter à partir d'un avancement de réaction de $\varepsilon = 0,4$, la température dépassant 1850 K. A cette température, le bismuth s'évapore (1837 K) et son oxyde se décompose à 1890 K, libérant de l'oxygène dans la phase gazeuse et produisant du bismuth liquide. L'addition de ces deux phénomènes conduit à un maximum de pression pour un avancement de $\varepsilon = 0,6$. La valeur atteinte dépend du %TMD (de 32 MPa à 280 MPa). La pression partielle d'oxygène diminue par la suite car tout le $Bi_2O_{3(c)}$ a été décomposé. Ceci a pour effet de diminuer la pression totale au delà d'un avancement de réaction $\varepsilon = 0,6$. En fin de réaction, la phase gazeuse est principalement composée de bismuth, d'oxygène et d' $Al_2O_{(g)}$. Les pressions totales sont alors 26,4, 46 et 70 MPa pour 10, 30 et 50 %TMD, respectivement.

Pour Al/MoO_3 (Figure 2.4b), la température d'évaporation du $MoO_{3(c)}$ est assez faible, 1155 K. En conséquence, la pression de $MoO_{3(g)}$ augmente aussitôt que la réaction atteint un avancement $\varepsilon = 0,3$. Cette évaporation conduit à un maximum

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

de pression dès $\varepsilon = 0,5$, avec une pression de 221 MPa à 50 %TMD, où tout le $MoO_{3(c)}$ est évaporé en $MoO_{3(g)}$. Lorsque l'avancement de la réaction dépasse $\varepsilon = 0,5$, plus de la moitié du $MoO_{3(c)}$ est décomposé en $Mo_{(l)}$ et en oxygène qui réagit avec l'aluminium pour former de l'alumine (Equation 2.4). La quantité de $MoO_{3(c)}$ présente dans le système est donc moindre. Les produits de réaction $Mo_{(c)}$ et $Al_2O_{3(c)}$ ayant des températures d'évaporation très élevées (4912 K et 3250 K respectivement) comparativement à la température maximale atteinte par le système, (3260 K), seule une fraction négligeable de $Mo_{(c)}$ et une fraction faible d' $Al_2O_{3(c)}$ peut s'évaporer jusqu'à la fin de la réaction. La pression en fin de réaction est donc très faible, seulement de 0,5 MPa à 50 %TMD. La génération de pression pour ce mélange résulte donc principalement de l'évaporation de $MoO_{3(c)}$ en $MoO_{3(g)}$.

Pour Al/Sb_2O_3 (Figure 2.4c), la température d'évaporation du $Sb_{(l)}$ (1587 K) et la température de décomposition du $Sb_2O_{3(l)}$ (1698 K) sont non seulement très proches, mais de plus, l'évaporation du $Sb_{(l)}$ a lieu à une température inférieure à la décomposition du $Sb_2O_{3(l)}$. Ainsi quasiment tout le $Sb_{(l)}$ formé par décomposition du $Sb_2O_{3(l)}$ s'évapore immédiatement. De ce fait, la pression totale augmente dans un premier temps à cause de la quantité d'oxygène et d'antimoine libérée en phase gazeuse, tant que l'avancement est inférieur à $\varepsilon = 0,7$. Ensuite la pression diminue avec la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse, consommée par la réaction d'oxydation de l'aluminium. La température adiabatique de ce mélange n'étant que de 2684 K, l'alumine ne se décompose pas et la phase gazeuse n'est finalement composée que de $Sb_{(g)}$. L'évaporation de tout l'antimoine conduit à une pression finale de 37 MPa à 50 %TMD.

Enfin, pour la composition Al/WO_3 (Figure 2.4d), les décompositions successives du $WO_{3(l)}$ en $WO_{2(l)}$ à 1898 K et du $WO_{2(l)}$ en $W_{(s)}$ à 2003 K sont les réactions motrice pour la génération pression, pression induite par le dégagement d' $O_{2(g)}$ lors de ces deux décompositions. En effet, la pression commence à augmenter lorsque la température atteint 2273 K, pour un avancement de $\varepsilon = 0,5$. La pression augmente tant que du $WO_{2(c)}$ est présent, c'est à dire jusqu'à un avancement de 0,8. Comme dans le cas de la composition Al/MoO_3 , les produits de réaction possèdent des températures d'évaporation très élevées comparées à la température maximale atteinte par le système (3150 K), avec 5936 K pour $W_{(l)}$ et 3250 K pour $Al_2O_{3(l)}$. Ces deux espèces ne s'évaporent donc pas. Il en résulte que la pression en fin de réaction est quasi nulle, 0,06 MPa à 50%TMD.

Pour conclure, nous avons pu voir que la thermitte générant le plus de pression n'est pas le mélange possédant la plus grande enthalpie de réaction, ici Al/CuO , mais celle pour laquelle le métal associé à l'oxyde métallique s'évapore le plus facilement, tout en ayant une chaleur de réaction importante, ici Al/Bi_2O_3 .

2.4 Validation expérimentale et discussion

Afin d'évaluer le modèle, des mesures de pression ont été effectuées en considérant la combustion de quatre mélanges : Al/CuO , Al/Bi_2O_3 , Al/MoO_3 , et Al/WO_3 . Nous avons comparé ces mesures avec les résultats théoriques détaillés précédemment. Pour cela, les mélanges ont été préparés au laboratoire par mixage sous ultrason. Les matériaux ainsi préparés sont placés dans une enceinte fermée équipée d'un capteur de pression et d'un dispositif d'initiation. La pression est alors déterminée à chaque instant de la combustion. Les fournisseurs, dimensions et formes des nanoparticules utilisées pour réaliser les mélanges peuvent être consultés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 – Dimension et forme des particules utilisées pour réaliser les mélanges Al/CuO , Al/Bi_2O_3 et Al/Mo_2O_3 et Al/WO_3 dans les expériences de validation du modèle thermodynamique à l'équilibre local.

Particule	Fournisseur	Dimension	Forme
Al	Novacentrix	80-150nm	Sphérique
Bi_2O_3	SigmaAldrich	100-500nm	Ovoïde
MoO_3	SigmaAldrich	90-6000nm	Aléatoire
CuO	SigmaAldrich	240 nm \pm 50 nm	Aléatoire
Sb_2O_3	SigmaAldrich	120-4200nm	Aléatoire

Afin de réaliser les mélanges, une première étape consiste à mesurer les masses d'aluminium et d'oxyde métallique afin de se placer dans des proportions stoechiométriques. Ces nanoparticules sont ensuite suspendues dans de l'hexane et mixées à l'aide d'un transducteur ultrasonique cylindrique, sur une durée de 4,5 min. afin d'éviter les initiations non désirées du mélange réactif, on applique un temps de repos de 1 s toutes les 2 s de sonication. Ainsi préparé, le mélange est séché à 70 °C sous un vide de 20 kPa, dans un support cylindrique. Suite à cette étape de séchage, le mélange est placé dans un réacteur en acier inoxydable de 4 mm de diamètre intérieur et de 0,7 mm de long. Le volume total est donc de 9 mm³. Ce réacteur est équipé d'un capteur de pression à haute fréquence (Kistler 601H) à une extrémité et d'un dispositif d'initiation équipé d'une puce composée de multicouches Al/CuO , de l'autre côté. Il est à noter que la masse de thermites Al/CuO présente sur la puce d'initiation est de 10 µg et que la masse de thermites chargée dans la chambre varie de 10 à 50 mg. La masse de matériau énergétique sur la puce d'initiation ne représentant qu'un millième de la masse totale de matériau disposé dans le réacteur, son influence sur la combustion est négligée.

Pour chacune des compositions considérées, trois mesures de pression sont réalisées pour chacun des %TMD, 10, 30 et 50 %TMD. Les pressions maximales mesurées expérimentalement ont été comparées avec les pressions obtenues théoriquement en fin de réaction, $\varepsilon = 1$. Ce choix arbitraire est basé sur le degré de confiance que l'on

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

a sur les valeurs intermédiaires de pression. En effet, les évolutions de la température et de la pression, lorsque la combustion est incomplète, dépendent fortement, d'une part des espèces chimiques intermédiaires pouvant se former pendant la combustion, et, d'autre part, des évolutions respectives de chacune de ces espèces, et de leur cinétique propre. On peut rappeler ici que l'avancement de réaction n'est qu'une pseudo-cinétique, qui n'est en aucun cas représentative de ces diverses espèces intermédiaires, ni réellement du déroulement temporel de la réaction. Par conséquent, et nous verrons, à raison, qu'il n'est opportun de comparer la pression expérimentale générée au cours du temps directement avec les pressions générées suivant notre critère d'avancement de réaction. Les pressions maximales mesurées expérimentalement ainsi que les pressions obtenues en fin de réaction par notre modèle thermodynamique à l'équilibre sont résumées dans la Tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Comparaison des pressions maximales mesurées expérimentalement (exp.) en MPa et des pressions obtenues en fin de réaction par notre modèle thermodynamique à l'équilibre local (calc.) pour les compositions Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/Sb₂O₃ et Al/MoO₃ et pour des taux de compaction de 10, 30 et 50 %TMD.

%TMD	Al/CuO		Al/Bi ₂ O ₃		Al/Sb ₂ O ₃		Al/MoO ₃	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
10	5,1 ± 0,7	7,3	9,3 ± 0,2	29	4,4 ± 0,3	26,5	3,1 ± 0,4	0,4
30	16,7 ± 0,1	19,8	22,0 ± 0,5	59,5	9,6 ± 0,4	34,9	7,4 ± 0,4	0,5
50	41,7 ± 0,5	35,9	29,0 ± 3,5	98,5	15,0 ± 0,4	37,6	12,0 ± 0,5	0,5

Comme c'est le cas dans nos résultats de simulations, les mesures de pressions indiquent que toutes les compositions de thermites considérées génèrent de la pression. On peut distinguer les pressions maximales obtenues à bas taux de compaction, 10 et 30 %TMD, des pressions obtenues à 50 %TMD. En effet, aux bas taux de compaction, les pressions les plus élevées mesurées et calculées correspondent toutes deux au mélange Al/Bi₂O₃. Les plus faibles sont obtenues pour la thermite Al/MoO₃. A 50 %TMD, la pression mesurée pour la thermite Al/CuO est supérieure à la pression calculée et correspond à la pression la plus grande mesurée parmi toutes les compositions étudiées. La composition Al/MoO₃ générant, comme pour les bas taux de compaction, la pression la plus faible. Ainsi, le meilleur accord théorie/expérience est obtenu pour Al/CuO, avec un écart de valeur de pression d'un facteur inférieur à 1,5. Ceci peut être lié au fait que la chimie de sa combustion est parmi les mieux connues et documentées. En revanche, les pressions calculées pour les compositions Al/Bi₂O₃ et Al/Sb₂O₃ sont surestimées par le calcul. Cette surestimation peut être due à l'hypothèse que les espèces présentes dans la phase gazeuses sont constituées de Bi_(g) et Sb_(g) sous forme atomique. Il est possible que ces atomes forment des molécules en phase gazeuse, comme des molécules diatomiques Bi_{2(g)} et Sb_{2(g)} ou d'autres plus complexes, diminuant par conséquent drastiquement la quantité de molécules et donc la pression.

2.5. Conclusion

Contrairement à tous les autres cas, la pression mesurée dans le cas de la composition Al/MoO_3 est supérieure à la pression calculée. Il est important de noter que, contrairement aux autres oxydes métalliques étudiés, le MoO_3 ne se décompose pas en libérant de l'oxygène, mais s'évapore sous forme de molécules $MoO_3(g)$ [94,95]. La réaction d'oxydation de l'aluminium ne se fait donc pas par réaction de $O_{2(g)}$ mais par réaction avec cette molécule. Cette réaction d'oxydation d' $Al_{(l)}$ par $MoO_3(g)$ est très certainement associée à une énergie d'activation supérieure à la réaction $Al_{(l)} - O_{2(g)}$. Ceci aura pour effet de diminuer la cinétique d'oxydation. Ainsi, on peut imaginer que, pour ces raisons cinétiques, la réaction de combustion d' Al/MoO_3 pourrait ne pas être complète.

Nous avons vu que les différences entre les pressions maximales mesurées expérimentalement et les pressions obtenues en fin de réaction par notre modèle thermodynamique à l'équilibre local sont liées à quelques facteurs principaux :

- La composition de la phase gazeuse. Nous n'avons considéré que la formation d'espèces atomiques, lorsque les données étaient manquantes ; nous avons considéré $Al_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Cu_{(g)}$, $Sb_{(g)}$, $Bi_{(g)}$, $W_{(g)}$, $Mo_{(g)}$ et $MoO_3(g)$, quand la formation d'agrégats $Bi_{2(g)}$ et $Sb_{2(g)}$ voire même d'espèces plus complexes comme $Sb_2O_{4(g)}$ [96], peuvent être attendus.
- Les phénomènes réactionnels d'oxydation. Nous avons vu que certains oxydes métalliques peuvent se décomposer en molécules complexes, ce qui pose la question des mécanismes d'oxydation de l'aluminium en leur présence.
- Les phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans la phase condensée. A titre d'exemple, nous avons vu, dans le premier chapitre, que les particules d'aluminium possèdent une structure coeur coquille qui influence fortement le déroulement de la combustion.
- Enfin les effets cinétiques. Pour toutes les mesures de pression réalisées, la pression maximale est atteinte moins de 1 ms après l'initiation. L'approximation de l'équilibre thermodynamique local n'est donc qu'une approximation grossière et l'étude de l'évolution de la pression nécessite une approche de la cinétique réelle du système chimique.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle thermodynamique à l'équilibre décrivant la pression générée durant la combustion de différentes compositions de thermites. Ce modèle a été appliqué à quelques compositions usuelles, Al/CuO , Al/Bi_2O_3 , Al/Sb_2O_3 , Al/Mo_2O_3 et Al/WO_3 , ce qui a permis de confirmer que la composition Al/Bi_2O_3 génère la pression la plus importante, essentiellement grâce à une chaleur de réaction importante, couplée à une température d'évaporation assez faible du Bi . Dans ce modèle, l'évolution du déroulement de la combustion est représentée par une variable unique, l'avancement de la réaction. L'avancement de réaction est une variable monotone croissante, comme le temps. On peut donc la

Chapitre 2. Une première approche à l'équilibre thermodynamique local appliquée à la génération de pression

substituer au temps pour des considérations qualitatives, dans la mesure où elle permet l'utilisation d'une gamme de données thermodynamiques très large et une souplesse d'utilisation au sein d'un algorithme simple de calcul. Les résultats de simulation comparés à des mesures de pressions expérimentales ont montré qu'un bon accord est obtenu à l'endroit où les données de base pour nourrir le modèle sont suffisantes, comme dans le cas de la composition Al/CuO . La gestion explicite des pressions partielles apportent un éclairage intéressant sur les processus fondamentaux de combustion sans pour autant les préciser dans leurs fondements atomistiques, ni permettre une comparaison sereine avec l'expérience.

Ceci souligne l'importance de considérer, pour une étude qualitative plus poussée, une modélisation cinétique de la combustion, au sein de laquelle le séquençage des diverses réactions impliquées dans le processus de combustion devra être décrit de manière explicite. C'est l'objet du chapitre suivant.

Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion d'une thermite Al/CuO

Sommaire

3.1 Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO	60
3.1.1 Diffusion des atomes d'aluminium dans la structure coeur-coquille des nanoparticules d'aluminium	60
3.1.2 Réactions en surface des particules	62
3.1.3 Étude de la composition de la phase gazeuse lors de la combustion	64
3.1.4 Méthodologie pour un calcul efficace de l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse	65
3.2 Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites	69
3.2.1 Diffusion à travers la couche d'alumine	70
3.2.2 Echanges à la surface des particules	71
3.2.3 Calcul de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique	74
3.2.4 Calcul de la variation de température	76
3.2.5 Bilan	77
3.3 Modélisation des pertes thermiques dans une chambre de combustion cylindrique	79
3.4 Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA	83
3.4.1 Choix du langage de programmation et structuration du programme	84
3.4.2 Résolution numérique et procédure algorithmique	88
3.5 Conclusion	90

Nous avons vu une première approche de la combustion des thermites basée sur un modèle thermodynamique à l'équilibre local. Ce modèle nous donne l'évolution de la pression et de la température lors de la combustion en fonction de l'avancement

de la réaction. Nous avons cerné les limites d'une telle approche. En particulier, la prédiction de la pression générée nécessite de disposer d'un modèle où seront traités l'ensemble des espèces générées et leurs interactions. Ce traitement explicite n'est plus compatible avec le concept d'avancement de réaction global, étant donné que chacune des réactions considérées possède son propre avancement de réaction. Seule une modélisation cinétique va permettre de remplir ce nouveau cahier des charges. C'est un travail de large ampleur et complexe dans la mesure où les phénomènes à envisager sont nombreux, et pour la plupart, d'une grande complexité. Ainsi, nous nous focaliserons sur le couple Al/CuO , à la fois documenté dans la littérature et d'intérêt pour les technologies et applications. Pour ce faire, nous allons tout d'abord détailler l'ensemble des phénomènes qui ont pu être observés, leur caractérisation, leur analyse (incluant les informations relatives aux produits de combustion), permettant de proposer une liste de mécanismes potentiels pour notre modélisation.

Sur cette base, nous établirons un modèle micro-cinétique. Nous verrons que ce modèle décrit un ensemble de phénomènes au sein des phases et aux interfaces solide-liquide-gaz. Sur le plan méthodologique, nous verrons que cela se traduit par l'utilisation d'une modélisation classique par cinétique chimique de la phase condensée du système, couplée à un traitement des réactions en phase gazeuse via un équilibre thermodynamique local. Par la suite, ce modèle sera couplé à une description du transfert de la chaleur dans une chambre fermée, afin de simuler l'influence des pertes thermiques sur la pression générée pendant la combustion.

3.1 Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO

Dans cette section, nous concentrons notre effort sur le mélange Al/CuO qui demeure aujourd'hui le plus étudié, le plus employé et pour lequel la chimie est la mieux connue et documentée. Dans un premier temps, nous allons inventorier les différents phénomènes gouvernant sa combustion. Ensuite, nous détaillerons les connaissances relatives à la composition de la phase gazeuse, puis nous proposerons une modélisation de son évolution au cours de la combustion.

3.1.1 Diffusion des atomes d'aluminium dans la structure coeur-coquille des nanoparticules d'aluminium

Les nanoparticules d'aluminium possèdent une structure coeur-coquille où un coeur d'aluminium pur est séparé du milieu extérieur par une coquille d'alumine. Par conséquent, pour que l'aluminium du coeur puisse réagir, l'aluminium ou les espèces oxydantes présentes dans le milieu extérieur doivent pouvoir migrer l'une vers l'autre à travers la couche d'alumine. Le comportement en température de ces particules à la structure coeur-coquille a été largement débattu mais demeure encore

3.1. Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules *Al/CuO*

aujourd'hui assez controversé. Les deux mécanismes principalement discutés dans la littérature ont été présentés dans le Chapitre 1. Les observations expérimentales tendent largement en faveur d'un mécanisme de migration, thermiquement activé, d'espèces dans la couche d'alumine, sur lequel nous nous appuierons par la suite.

Dans le modèle de diffusion développé par M. Zachariah *et al.* [42], il est considéré que l'aluminium et l'oxygène diffusent conjointement dans la couche d'alumine. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alumine disponibles dans la littérature. Ces coefficients de diffusion sont habituellement caractérisés par une loi d'Arrhénius :

$$D = D^\circ \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.1)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'aluminium ou de l'oxygène dans l'alumine, les deux paramètres D° et Ea étant déterminés par des mesures de coefficients de diffusion à différentes températures.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène comme de l'aluminium dans l'alumine dépendent de la structure cristalline de l'alumine, et du type de diffusion considéré. De plus la microstructure et la présence de défauts ponctuels (présence de lacunes ou de dopants ...) ou étendus impactent largement le processus de diffusion. Une revue des coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alumine dans différentes conditions a été réalisée par A.H. Heuer [97]. De très nombreuses valeurs des paramètres D° et Ea sont données dans cette publication. Globalement, on note que le coefficient de diffusion de l'aluminium est de 5 à 1000 fois plus grand que celui de l'oxygène pour toutes les conditions étudiées.

De plus, lorsque les nanoparticules d'aluminium sont chauffées, la dilatation thermique de l'aluminium provoque l'apparition d'une pression dans le coeur d'aluminium [43]. Cette pression contribue à accélérer la diffusion de l'aluminium au sein de la couche d'alumine, que ce soit par fracturation de l'alumine ou en provoquant des flux convectifs de matière. Ainsi, un coefficient de diffusion d'aluminium supérieur à celui de l'oxygène et la pression induite par la dilatation de l'aluminium expliquent que la migration d'aluminium puisse amener à vider le coeur métallique des particules et à former progressivement une couche d'aluminium en surface, comme cela a pu être observé expérimentalement (voir la Figure 1.13).

A la lumière de ces données, nous avons décidé de considérer, dans notre scénario de combustion, que seul l'aluminium migre à travers la couche d'alumine. Nous nous intéressons maintenant aux valeurs des coefficients de diffusion données dans la littérature dans l'optique de paramétrer D° et Ea dans notre modèle.

La diffusion d'aluminium dans l'alumine a été étudiée par plusieurs équipes [42, 98, 99]. Cependant, les contextes expérimentaux et les coefficients de diffusion sont très différents dans ces études. Mentionnons les travaux des équipes de A. Paladino *et al.* [98] et de M. Garcia-Mendez *et al.* [99] qui ont respectivement étudié

la diffusion d'aluminium au travers d'un disque plat et d'une couche d'alumine. Dans ces deux cas, les géométries étudiées sont éloignées de la structure coeur coquille des nanoparticules que nous étudions. Citons enfin l'équipe de M. Zachariah *et al.* [42], dans le cadre du modèle de diffusion d'aluminium et d'oxygène dans la couche d'alumine décrit dans le Chapitre 1, qui considère que les coefficients de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène dans l'alumine sont égaux et ajusté suivant des expériences d'oxydation de nanoparticules d'aluminium.

Pour notre part, et à la lumière des observations expérimentales récentes (voir la Figure 1.13), nous choisissons de considérer la diffusion préférentielle de l'aluminium vers l'extérieur des nanoparticules. Nous négligeons de fait toute diffusion de l'oxygène. Nous avons ajusté le coefficient de diffusion à partir d'expériences d'oxydation de nanoparticules d'aluminium dans une atmosphère contenant du dioxygène gazeux [100]. L'objectif étant d'obtenir un coefficient de diffusion le plus vraisemblable et adapté à notre système. Notons que nous ne nous sommes pas appuyés sur des expériences impliquant directement une thermitite, ceci afin de bien différencier les phénomènes.

La procédure d'ajustement et les détails des mesures sur lesquelles nous nous sommes appuyés sont donnés dans l'annexe B. Nous avons déterminé des valeurs de $D^\circ = 1 \times 10^{-8}$ et $Ea = 110$ kJ/mol. Ces valeurs sont similaires aux valeurs obtenues récemment par analyse de données thermogravimétriques [69].

3.1.2 Réactions en surface des particules

L'étude de la morphologie post-combustion des particules est un outil précieux dans la compréhension du déroulement de la combustion des mélanges de nanoparticules d'aluminium et d'oxyde de cuivre. Nous résumons ici les arguments forts que nous retenons pour appuyer notre choix d'un processus réactionnel d'oxydation de l'aluminium à la surface des nanoparticules, après celui de la migration des atomes d'aluminium au travers de la coquille d'alumine.

Nous nous appuyons ici sur des études qui combinent des analyses effectuées pendant la combustion et post-combustion de la morphologie et de la composition du mélange. Parmi elles, le travail réalisé par E. Dreizin *et al.* [69] est particulièrement éclairant sur le processus de combustion. Les nanoparticules d'aluminium sont préparées par électro-explosion de fil chaud dans un environnement à basse pression d'oxygène afin de contrôler l'épaisseur de la couche de passivation entourant les particules. La distribution en taille des particules d'aluminium obtenue par analyse des images TEM via le logiciel ImageJ est représenté en Figure 3.1. Les particules d'aluminium possèdent une distribution de taille gaussienne centrée autour d'une valeur de 150 nm, 83% des particules possèdent une taille comprise entre 80 nm et 300 nm. De plus ces particules sont toutes couvertes d'une couche d'alumine de 2 à 4 nm d'épaisseur.

3.1. Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO

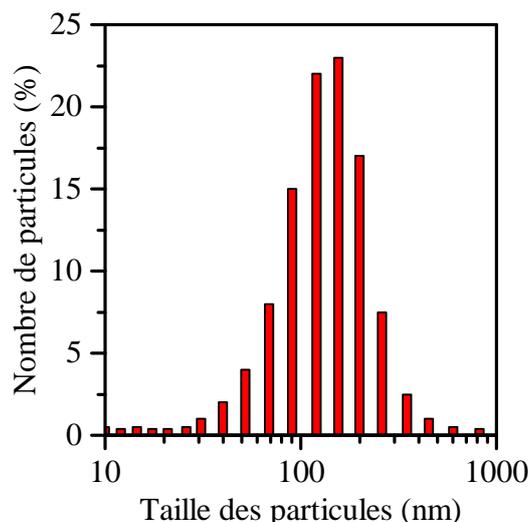


FIGURE 3.1 – Distribution de la taille des particules d'aluminium synthétisées par électro-explosion d'un fil chaud, mesuré par analyse systématique d'images TEM à l'aide du logiciel ImageJ [69].

Des mesures thermogravimétriques (ATG) de combustion des nanoparticules dans l'air sont ensuite effectuées, jusqu'à une température de 1183 K. La variation de masse mesurée est due à l'oxydation de l'aluminium, la masse augmentant de 24 g par mole d'aluminium oxydée. Ainsi on peut juger de la croissance de la couche d'alumine lors de l'oxydation des particules d'aluminium. Après ATG les particules sont collectées et observées au TEM. Les observations sont en accord avec les expériences montrées précédemment en Figure 1.13. On observe la formation d'une couche d'alumine d'épaisseur environ 20 nm, supérieure à l'épaisseur initiale, qui entoure un vide laissé par la migration d'aluminium vers la surface des nanoparticules. L'étude montre que toutes les tailles de particules présentent le même comportement.

Dans une autre étude que nous avons déjà mentionnée dans le chapitre 1, la nature chimique des particules post-combustion d'une composition Al/CuO est discutée [89]. Les auteurs observent que des particules de taille micrométrique et nanométrique ayant une structure coeur coquille sont formées durant la combustion. Sur la Figure 1.17a, on peut voir un coeur de cuivre métallique (révélé par analyse EDX) de quelques micromètres en blanc, entouré par une couche de composé apparaissant gris sur ces images. La composition de la couche entourant le coeur de cuivre est un alliage du type $Cu_xAl_yO_z$. La formation de ce type de particules n'étant ni décrite, ni expliquée dans la littérature, nous proposons qu'elles peuvent se former via l'oxydation directe d'atomes d'aluminium de la phase gazeuse au contact des particules d'oxyde de cuivre. L'aluminium gazeux peut en effet réagir sur la surface des particules de CuO et Cu_2O pour produire de l'alumine. La formation d'espèces ternaires, type $CuAl_2O_4$ est alors un processus bien identifié, à haute température, lorsque de l'alumine et du Cu_2O sont en contact.

En résumé, sur la base de nos analyses, nous retenons deux réactions chimiques se déroulant en surface des nanoparticules.

- L'oxydation d'aluminium par l'oxygène de la phase gazeuse, phénomène qui se déroule à la surface des particules d'aluminium, après migration de celui-ci au travers de la couche d'alumine.
- L'oxydation d'atomes d'aluminium de la phase gazeuse à la surface des particules de CuO et Cu_2O pour former une couche d'alumine en surface.

3.1.3 Étude de la composition de la phase gazeuse lors de la combustion

La composition chimique de la phase gazeuse est une donnée essentielle, indispensable pour appréhender la modélisation de la génération de pression des thermites. Historiquement, de nombreux travaux se sont intéressés à la décomposition de l'alumine à haute température, essentiellement via l'analyse par spectroscopie de masse de systèmes $Al - Al_2O_3$, voir la référence [101], et les références qui y sont citées. Ces études montrent que de tels systèmes, chauffés entre 1500 °C et 2300 °C, génèrent de multiples espèces gazeuses : $Al_{(g)}^+$, $AlO_{(g)}^+$, $Al_2O_{(g)}^+$, $Al_2O_{2(g)}^+$ et $O_{(g)}^+$. Par la suite, d'autres études théoriques et expérimentales [22, 51, 102–104] ont nourri un débat sur la composition exacte de la phase gazeuse avec, comme point focal, l'identification de l'espèce majoritairement présente dans la phase gazeuse lors de la combustion : les mesures par spectre d'émission du front de flamme indique la présence majoritaire d' $AlO_{(g)}$ [105], là où les analyses par spectroscopie de masse indiquent une présence majoritaire d' $Al_2O_{(g)}$ [65].

Plus proches encore de notre problématique des expériences de spectroscopie de masse in-situ résolues en temps « T-jump/TOFMS », sont réalisées sous vide ($\approx 1,33 \times 10^{-4}$ Pa), sur des mélanges de nanoparticules d'aluminium de 50 nm et d'oxydes métalliques. Ce mélange est porté à 1727 K avec une vitesse de chauffe de 1×10^5 K/s. On y confirme la présence de nombreuses espèces : $Al_{(g)}^+$, $Al_2O_{(g)}^+$, $AlO_{(g)}^+$ et $Al_2O_{2(g)}^+$ [65]. Les spectres de masse obtenus en fonction du temps lors de la combustion d'un mélange Al/CuO riche en aluminium sont présentés en Figure 3.2. Sur ces spectres, on peut voir qu'au cours de la réaction, une grande quantité d'aluminium gazeux est détectée sous la forme $Al_{(g)}^+$. A 1,5 ms, on observe le premier composé d'aluminium oxydé $Al_2O_{2(g)}^+$. A 1,6 ms, la présence de cuivre dans la phase gazeuse est détectée ce qui est révélateur de la réaction de combustion de la thermitte Al/CuO . Dans le même temps, les signaux correspondant à la détection d' $Al_2O_{(g)}^+$ et $AlO_{(g)}^+$ sont visibles. On peut remarquer que l'intensité du signal correspondant à $Al_2O_{(g)}^+$ est légèrement plus élevée que celle relative à $AlO_{(g)}^+$.

Ainsi, la phase gazeuse possède une composition complexe et dynamique lors de la combustion, cette phase peut contenir les espèces $Al_{(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ comme observé par M.G. Ingram *et al.* [101] et par G. Jian *et al.* [65] et $AlO_{2(g)}$ comme observé par T. Piehler *et al.* [106].

3.1. Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO

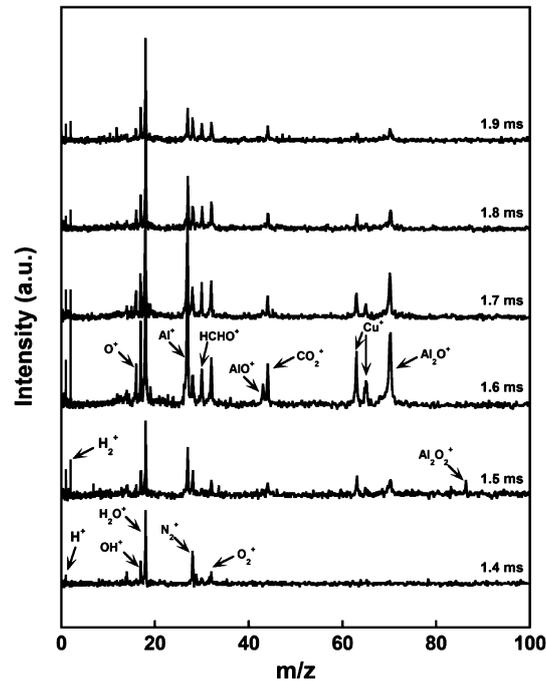


FIGURE 3.2 – Spectres de masses obtenus en fonction du temps lors de la combustion d'un mélange Al/CuO riche en aluminium [65].

Afin de traduire cette complexité avec suffisamment de précision, étant donné notre objectif de prédire la pression générée au cours de la combustion, nous avons travaillé à l'élaboration d'une méthode que nous allons maintenant décrire.

3.1.4 Méthodologie pour un calcul efficace de l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse

Une méthode de détermination théorique de la composition de la phase gazeuse durant la combustion de particules d'aluminium a été proposée dans la littérature [71]. Les calculs sont effectués à pression constante, via les enthalpies de formation $\Delta_f H$, par des méthodes DFT, et ce, pour de nombreux gaz, $AlH_{(g)}$, $AlH_{2(g)}$, $AlH_{3(g)}$, $AlCl_{(g)}$, $AlCl_{2(g)}$, $AlCl_{3(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $AlO_{2(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$, $OAlCl_{(g)}$, $AlHCl_{(g)}$, $AlHCl_{2(g)}$, $AlH_2Cl_{(g)}$, $Al_2O_{3(g)}$, $OAlH_{(g)}$, $Al_2OH_{(g)}$, $AlC_{(g)}$, $AlN_{(g)}$, $AlNC_{(g)}$; autant de molécules observées durant la combustion d'aluminium dans des atmosphères variées pouvant contenir diverses espèces gazeuses : $CO_{2(g)}$, $HCl_{(g)}$, $CO_{(g)}$, $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$ [71]. Au delà de l'examen instructif des mécanismes, nous ne pouvons pas, en l'état, réutiliser directement ces résultats. En effet, dans les systèmes sous forte pression, la contribution de l'entropie est importante et la fonction d'état est l'énergie libre G . De plus, dans la mesure où une thermitite peut générer des espèces particulièrement complexes et a priori non connues, nous nous sommes attachés à développer une méthodologie flexible qui nous permettra facilement de considérer des espèces additionnelles sans avoir à reformuler en profondeur un système d'équations (comme par exemple l'ajout de composés $Al_xO_yCu_z$). Enfin, cette

méthodologie pour la phase gazeuse doit être facilement adaptable aux divers mécanismes de combustion ayant lieu dans la phase condensée.

Nous allons décrire cette méthode en détails en nous focalisant uniquement, dans un premier temps, sur son application à la combustion de particules d'aluminium. Ceci nous permettra certaines comparaisons avec des données de la littérature tout en nous restreignant à un cas plus simple que celui des mélanges thermites.

Nous commençons par définir un ensemble prédéfini d'espèces à considérer dans la phase gazeuse : $Al_{(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_2_{(g)}$, $AlO_2_{(g)}$, $Al_2O_3_{(g)}$ et $O_{2(g)}$. Pour chacune de ces espèces, nous déterminons leur énergie libre à l'aide du logiciel TURBOMOLE 6.1 [107, 108]. Nous utilisons la DFT (fonctionnelle DFT hybride PBE0 [109, 110]) afin d'établir l'état fondamental des différentes molécules de gaz. La méthode utilise les bases de Gaussiennes contractées à triple valence zeta, avec polarisation (def2-TZVP) [111], avec l'approximation RI-J [112, 113]. Ceci établi, le logiciel détermine l'énergie libre G_i° de chaque espèce à l'aide du module « freeh » du logiciel TURBOMOLE 6.1 en fonction de la température et pour une pression de référence de $P^\circ = 0,1 \text{ MPa}$. Les valeurs d'énergie de Gibbs pour chacune des espèces gazeuses et en fonction de la température sont données en Annexe C. Nous nous plaçons dans l'approximation du gaz parfait à l'équilibre thermodynamique et nous déterminons la composition de la phase gazeuse, comme dans le programme NASA-CEA présenté en section 1.4.1, en minimisant l'énergie libre totale de l'ensemble d'espèces considéré. L'énergie totale n'étant que la somme des énergies libres de chaque espèce chimique considérée, cette méthode est aisément généralisable.

Nous proposons de considérer une expression générale de la pression partielle de chaque espèce i , fonction de l'énergie libre de cette espèce, qui peut être écrite de la manière suivante :

$$P_i = P^\circ \exp\left(\frac{-G_i^\circ}{RT} + \alpha x_i + \beta y_i\right) \quad (3.2)$$

avec α et β deux multiplicateurs de Lagrange qui sont déterminés directement par rapport à la pression totale d'aluminium et d'oxygène respectivement. Ainsi il est possible, pour une température donnée et pour une pression totale d'aluminium et d'oxygène dans la phase gazeuse, de calculer les pressions partielles de chaque espèce.

Sur ces bases, et afin de confronter notre modèle à l'expérience, nous considérons les conditions dans lesquelles les mesures de « T-jump/TOFMS » ont été effectuées (voir Figure 3.2, [65]). En outre, nous avons choisi une condition de basse température (1473 K) qui correspond à l'expérience décrite dans [100], une condition de température plus élevée (2000 K) qui correspond à l'expérience décrite dans [65] et enfin une condition à la température adiabatique de réaction de la thermitte Al/CuO (3553 K). Afin de décrire ces expériences, nous avons considéré que la pression d'aluminium dans la phase gazeuse est la pression de vapeur saturante de l'aluminium, où l'aluminium solide n'est jamais totalement évaporé. Considérant ces données, nous

3.1. Etude phénoménologique de la combustion d'un mélange de nanoparticules Al/CuO

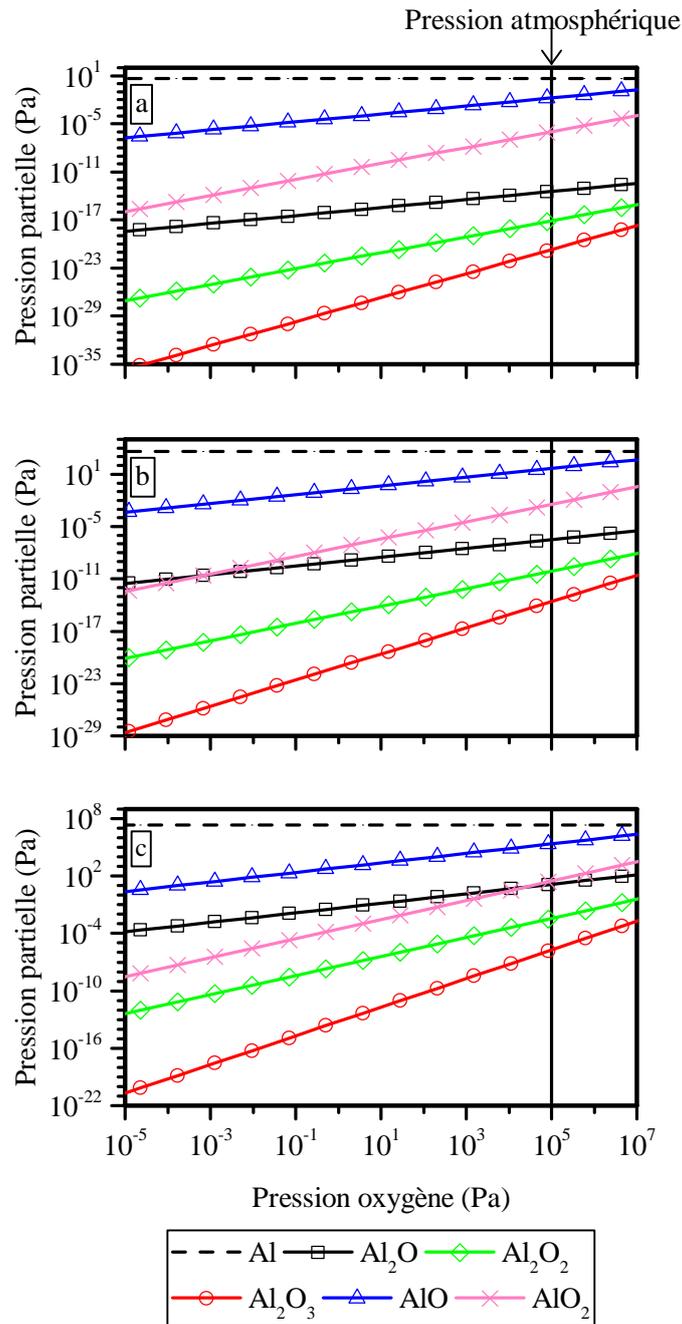


FIGURE 3.3 – Pressions partielles de $Al_{(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$, $AlO_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$ en fonction de la pression partielle de $O_{2(g)}$ à (a) 1473 K, (b) 2000 K et (c) 3553 K, correspondant à des pressions de vapeur saturante d'aluminium de 4,37 Pa, $4,04 \times 10^3$ Pa et $2,14 \times 10^7$ Pa respectivement.

déterminons les pressions partielles des différentes espèces chimiques pour chacune des trois températures (Figure 3.3) lorsque la pression d'oxygène varie de 1×10^{-5} à 1×10^7 Pa, conformément aux conditions expérimentales de [100].

A 1473 K, on observe qu' $AlO_{(g)}$ est de loin l'espèce la plus abondante au sein de la phase gazeuse. $AlO_{2(g)}$ est, en suivant, l'espèce la plus présente, et sa pression partielle augmente doucement par rapport à celle d' $AlO_{(g)}$ à mesure que la pression d'oxygène augmente. La pression partielle d' $AlO_{2(g)}$ est quatre ordres de grandeur plus faible que celle d' $AlO_{(g)}$ à pression atmosphérique. Il est à noter que la pression partielle d' $Al_2O_{(g)}$ est environ douze ordres de grandeur plus faible que celle d' $AlO_{(g)}$, sur toute la gamme de pression d'oxygène. Les espèces $Al_2O_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$ ont des pressions partielles encore plus faibles.

Si on observe maintenant les pressions partielles des différentes espèces obtenues lorsque la température est de 2000 K et la pression d'aluminium de $4,04 \times 10^3$ Pa, on remarque un rétrécissement de l'écart entre les pressions partielles d' $Al_2O_{(g)}$ et $AlO_{(g)}$. Huit ordres de grandeur séparent ces deux pressions sur toute la gamme de pression d'oxygène. Ce changement rend la pression d' $Al_2O_{(g)}$ comparable à celle d' $AlO_{2(g)}$, surtout à basse pression d'oxygène où la pression d' $Al_2O_{(g)}$ devient supérieure, jusqu'à une pression de 1×10^{-3} Pa. Les pressions d' $Al_2O_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$ demeurent négligeables.

Enfin, lorsque la température de combustion augmente jusqu'à atteindre 3553 K, deux tendances sont principalement observées. Le rapport des pressions d' $Al_2O_{(g)}$ et $AlO_{(g)}$ est drastiquement réduit à quatre ordres de grandeur. De plus, la pression partielle d' $Al_2O_{(g)}$ est supérieure à celle d' $AlO_{2(g)}$ sur quasiment toute la gamme de pression d'oxygène. En ce qui concerne $Al_2O_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$, leur pression n'est plus négligeable pour des pressions d'oxygène supérieures à la pression atmosphérique.

D'après nos calculs, s'il existe une température de transition comprise entre 2000 K et 3553 K où la pression d' $Al_2O_{(g)}$ devient supérieure à celle d' $AlO_{2(g)}$, $AlO_{(g)}$ reste l'espèce prédominante dans la phase gazeuse. Ce résultat est en contradiction avec les observations en spectrométrie de masse de la référence [65] qui donne $Al_2O_{(g)}$ comme l'espèce prédominante dans la phase gazeuse (Figure 3.2).

Pour comprendre cet écart entre nos résultats de simulation et les observations expérimentales, une des clés réside dans les conditions pratiques d'acquisition des spectres en spectrométrie de masse, particulièrement l'ionisation nécessaire des molécules en vue de leur détection. Ici deux mécanismes sont à prendre en considération. Le premier est l'ionisation des molécules par impact d'électrons à haute énergie. L'importante énergie libérée peut conduire à la fragmentation totale des molécules impactées, mais le temps d'interaction est très court. Pour décrire ce mécanisme, il est nécessaire d'employer une étude DFT dépendante du temps. Le second mécanisme est la décomposition spontanée des molécules durant leur transit dans la chambre d'analyse, qui est plus long que le temps de collision entre les électrons et les molécules. C'est ce deuxième mécanisme que nous avons choisi de détailler. Il est à noter que dans le spectromètre de masse, les molécules ne sont plus en interaction les unes avec les autres à cause de la basse pression et de leurs longs libres parcours moyens. Les considérations thermodynamiques à

3.2. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites

l'équilibre n'étant par conséquent pas pertinentes, nous avons choisi de n'étudier que la décomposition des différentes molécules ionisées par calcul *ab initio* à 0 K. Les quatre réactions les plus impactantes vis-à-vis de l'analyse des populations d'espèces discutées auparavant, sont :



Ces calculs montrent que l'énergie de décomposition d' $Al_2O_{(g)}^+$ est positive et suffisamment grande pour établir que sa décomposition est improbable dans le spectromètre de masse. L'espèce $AlO_{(g)}^+$, en revanche, possède une énergie de décomposition légèrement positive mais plus faible que celle d' $Al_2O_{(g)}^+$. De plus, si sa décomposition a lieu dans les conditions de vide du spectromètre de masse, la réaction inverse sera inhibée. Une proportion non négligeable de molécules d' $AlO_{(g)}^+$ peut donc se décomposer durant le temps de vol des molécules dans le spectromètre de masse, modifiant ainsi la proportion de ces deux espèces majoritaires. Ces résultats peuvent expliquer pourquoi les proportions des espèces présentes dans la phase gazeuse peuvent être différentes des proportions de molécules ionisées observées en spectrométrie de masse.

Les réactions de décomposition d' $Al_2O_{3(g)}^+$ et $AlO_{2(g)}^+$ sont exothermiques, montrant que ces espèces se décomposent spontanément lorsqu'elles sont ionisées. Par conséquent, même si ces molécules sont présentes dans la phase gazeuse, elles ne seront pas observées en spectrométrie de masse.

Ces résultats montrent la difficulté d'interprétation des analyses par spectrométrie de masse, et expliquent pourquoi l'espèce majoritairement identifiée par analyse du spectre d'émission du front de flamme et par spectrométrie de masse sont potentiellement en désaccord. Nous disposons maintenant d'un modèle peu gourmand en temps calcul et capable de donner la composition d'un gaz à l'équilibre thermodynamique. Nous l'avons appliqué à un gaz composé d' $Al_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$ (Equation 3.2). La méthode peut être étendue à des ensembles plus complexes de gaz, permettant de se projeter en modélisation des gaz générés par les thermites.

3.2 Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites

Nous avons vu que la combustion d'une thermite Al/CuO met en jeu de multiples phénomènes, dont l'inventaire que nous envisageons pour notre modèle est schématisé sur la Figure 3.4. Nous proposons les processus suivants :

- La migration d'aluminium à travers la coquille d'alumine formant une couche d'aluminium en surface des nanoparticules.
- La réaction d'oxydation de l'aluminium en surface des nanoparticules par l'oxygène de la phase gazeuse.
- L'oxydation de l'aluminium gazeux à la surface des particules d'oxyde de cuivre.
- Des décompositions et évaporations
- Des réactions en phase gazeuse.

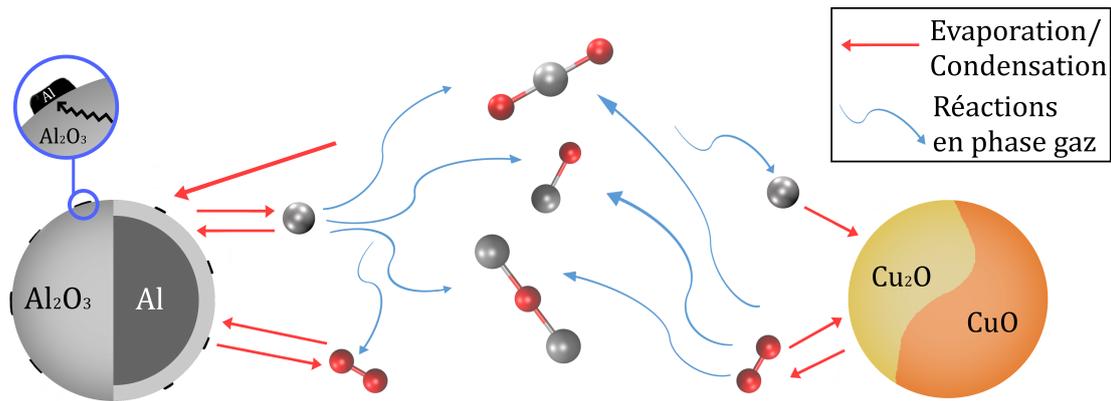


FIGURE 3.4 – Vue schématique de tous les mécanismes considérés dans notre modèle de combustion.

Nous allons à présent détailler notre modèle cinétique de combustion du mélange Al/CuO .

3.2.1 Diffusion à travers la couche d'alumine

Notre système initial est composé de nanoparticules d'aluminium possédant une structure cœur-coquille. L'épaisseur initiale de la couche d'alumine est déterminée à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG) [11]. Ces analyses permettent de déterminer la masse d'aluminium m_{Al} et d'alumine $m_{Al_2O_3}$ contenue dans un échantillon de nanoparticules. On en déduit l'épaisseur de la couche d'alumine $e_{Al_2O_3}$ à partir de la masse volumique de l'aluminium ρ_{Al} , de l'alumine $\rho_{Al_2O_3}$ et de la taille moyenne des particules d_p à l'aide de la formule :

$$e_{Al_2O_3} = \frac{d_p}{2} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{Al_2O_3} + \frac{\rho_{Al_2O_3}}{\rho_{Al}}}} \right) \quad (3.3)$$

Afin de décrire la cinétique de la diffusion d'aluminium au travers de la couche d'alumine, nous écrivons le flux de diffusion d'aluminium par particule Φ_D en (mol/s) dans le régime stationnaire :

$$\Phi_D = D \frac{(C^o - C_s) 2\pi d_{Al} d_p}{V_{m_{Al_2O_3}} (d_p - d_{Al})} \quad (3.4)$$

3.2. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites

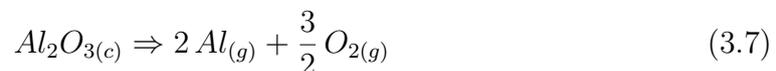
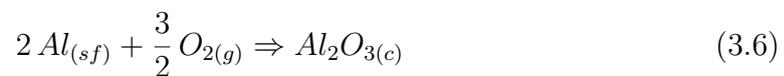
avec D le coefficient de l'aluminium dans l'alumine, C° la limite de solubilité de l'aluminium dans l'alumine, C_s la concentration de surface d'aluminium métallique, c'est-à-dire la fraction de la surface de la particule couverte par de l'aluminium métallique, $V_{m_{Al_2O_3}}$ le volume molaire de l'alumine en m^3/mol , d_{Al} le diamètre du coeur d'aluminium et d_p le diamètre total de la nanoparticule. La limite de solubilité de l'aluminium dans l'alumine n'est pas connue [42]. Ce paramètre sera forcément sensible à la structure de l'alumine, son degré de cristallinité et la présence de défauts étendus comme les joints de grains. Nous avons donc choisi de prendre une valeur élevée de 0.1 mol/mol pour simplifier notre approche en considérant un système limité par la diffusion plutôt que par la solubilité. Nous avons écrit ce flux dans le régime stationnaire, ce qui a été couramment employé pour la modélisation de l'oxydation thermique du silicium, même à des épaisseurs d'oxyde plus importantes [85, 114].

Comme nous l'avons dit précédemment, pour avoir un coefficient de diffusion adapté à notre modèle, c'est-à-dire à l'étude de la combustion de nanoparticules d'aluminium, possédant une structure coeur coquille, et dans l'hypothèse où seul l'aluminium diffuse dans la couche d'alumine, nous avons ajusté le coefficient de diffusion à partir d'expériences d'oxydation de nanoparticules menées dans une atmosphère contenant du dioxygène gazeux [100]. Nous avons donc repris les valeurs déterminées précédemment de $D^\circ = 1 \times 10^{-8} m^2/s$ et $Ea = 1,1 \times 10^5 J/mol$.

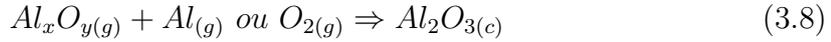
Enfin, notons que l'équation 3.4 suppose que l'aluminium est toujours en contact avec la surface intérieure de la couche d'alumine et que l'aluminium creuse le centre de la particule. Ce qui correspond aux observations précédemment explicitées.

3.2.2 Echanges à la surface des particules

Il découle de la diffusion d'aluminium à travers la couche d'alumine qu'une distinction doit être clairement établie dans notre modèle entre l'aluminium du coeur des particules, noté $Al_{(c)}$, et l'aluminium métallique présent en surface des nanoparticules, noté $Al_{(sf)}$. Ainsi, l'aluminium de surface est soumis à deux interactions avec la phase gazeuse : l'évaporation dans la phase gazeuse et l'oxydation en alumine par interactions avec $O_{2(g)}$ et les sous-oxydes $Al_xO_{y(g)}$ présents dans le gaz. En ajoutant la décomposition de l'alumine à haute température, la surface des particules d'aluminium est alors soumise aux réactions suivantes :



Chapitre 3. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion d'une thermite Al/CuO



L'Equation 3.5 exprime à la fois l'évaporation des atomes d'aluminium de la surface extérieure des particules et leur condensation sur cette surface. L'Equation 3.6 représente l'oxydation de l'aluminium à la surface des particules. Cette écriture suppose que seul l'oxyde d'aluminium $Al_2O_{3(c)}$ peut se former à la surface des particules d'aluminium. Aucun sous-oxyde ou alliage en phase condensée n'a été considéré par manque de données thermodynamiques sur ce sujet.

Contrairement à la phase condensée, la phase gazeuse peut formellement contenir tous les sous-oxydes d'aluminium du type $Al_xO_{y(g)}$ précédemment cités. Cependant, le mécanisme de décomposition de l'alumine n'étant pas connu, nous ne considérons qu'une décomposition de l'alumine simple, en $Al_{(g)}$ et $O_{2(g)}$. En conséquence, notre modèle implique que les sous-oxydes $Al_xO_{y(g)}$ sont formés uniquement via des réactions dans la phase gazeuse, dont la description et le couplage avec les réactions en phase condensée seront détaillés par la suite. Enfin, les condensations de ces sous-oxydes pour former de l'alumine doivent être prise en considération. Elles sont résumées dans l'Equation 3.8.

A noter que les réactions de condensation des sous-oxydes $Al_xO_{y(g)}$ sont dépendantes des flux totaux d'aluminium $\phi_{Al}(Al_xO_y)$ et de dioxygène $\phi_{O_2}(Al_xO_y)$ provenant des espèces $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$, $AlO_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$:

$$\begin{cases} \phi_{Al}(Al_xO_y) = 2\phi_{Al_2O_{(g)}} + \phi_{AlO_{(g)}} + 2\phi_{Al_2O_{2(g)}} + \phi_{AlO_{2(g)}} \\ \phi_{O_2}(Al_xO_y) = \phi_{Al_2O_{(g)}} + \phi_{AlO_{(g)}} + 2\phi_{Al_2O_{2(g)}} + 2\phi_{AlO_{2(g)}} \end{cases} \quad (3.9)$$

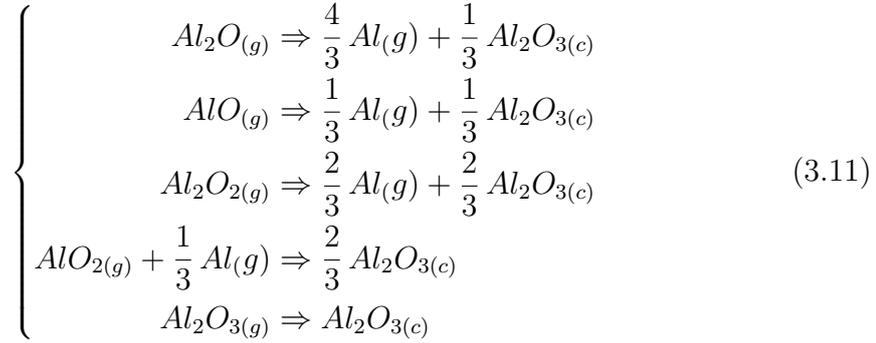
En effet si le flux total d'oxygène est plus important que le flux total d'aluminium, les réactions de condensation se feront via la consommation d'oxygène, elles sont alors :

$$\begin{aligned} & \text{Si } \frac{1}{2}\phi_{Al}(Al_xO_y) < \frac{2}{3}\phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ & \left\{ \begin{array}{l} Al_2O_{(g)} + O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)} \\ AlO_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \Rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)} \\ Al_2O_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)} \\ AlO_{2(g)} \Rightarrow \frac{1}{4}O_{2(g)} + \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)} \\ Al_2O_{3(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)} \end{array} \right. \quad (3.10) \end{aligned}$$

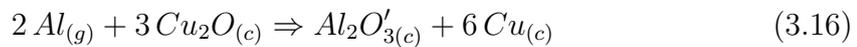
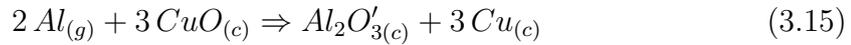
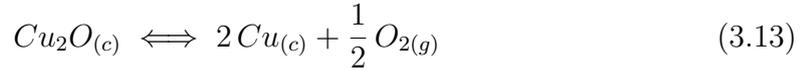
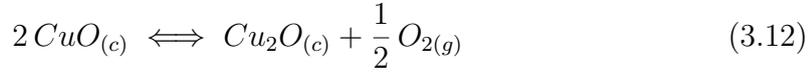
Et si le flux total d'aluminium est plus important que le flux total d'oxygène :

$$\text{Si } \frac{1}{2}\phi_{Al}(Al_xO_y) > \frac{2}{3}\phi_{O_2}(Al_xO_y) :$$

3.2. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites



Les particules d'oxyde de cuivre, initialement $CuO_{(c)}$ sont soumises à plusieurs réactions. Tout d'abord, à température modérée (1300 K, et pression atmosphérique), le $CuO_{(c)}$ se décompose en $Cu_2O_{(c)}$ avec libération d'oxygène. Puis $Cu_2O_{(c)}$ se décompose à son tour en cuivre pour libérer l'oxygène restant, le cuivre pouvant par la suite s'évaporer si la température est suffisamment haute. Comme nous l'avons vu, la surface des nanoparticules d'oxyde de cuivre peut réagir directement avec la phase gazeuse (atomes d' $Al_{(g)}$ et molécules associées) ce qui conduit à la formation d'alumine et de cuivre pur par processus de réduction. Afin de différencier l'alumine formée au contact des particules d'oxyde de cuivre de celle formée autour de l'aluminium, nous notons cette alumine $Al_2O'_{3(c)}$. Les surfaces des particules d'oxyde de cuivre sont donc soumises aux réactions :



Afin de modéliser la cinétique du système chimique global, composée de toutes les réactions chimiques que nous venons de détailler, nous écrivons la cinétique de chacune des interactions de surfaces à l'aide des flux de gaz et des probabilités de décomposition depuis les surfaces des nanoparticules.

Commençons par donner la probabilité de décomposition ou d'évaporation de l'espèce i E_i . Elle peut être écrite sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$E_i = \frac{K_i T}{\sqrt{2\pi M_i R}} \exp\left(\frac{-\Delta H_{eb}(i)}{RT}\right) \quad (3.17)$$

avec K_i le facteur pré-exponentiel décrit au Chapitre 2. Nous utilisons les valeurs de K_i expérimentales, calculées à partir de l'Equation 2.8. Elles permettent de décrire des réactions complexes sans connaître la totalité des mécanismes chimiques qui gouvernent véritablement les processus de décomposition.

Quant au flux de molécules de gaz i , ϕ_i , il peut être calculé par :

$$\phi_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (3.18)$$

La surface des nanoparticules s_i est simplement :

$$s_i = 4\pi r_i^2 n_{pi} \quad (3.19)$$

Avec r_i le rayon des nanoparticules et n_{pi} le nombre de nanoparticules dans le système. Il est à noter que le rayon des particules est déterminé à partir des densités de chacun des composés, en particulier la densité de l'alumine est la densité du corindon $\rho_{Al_2O_3} = 3,97 \text{ g/cm}^3$. Nous n'avons pas pris en considération les changements de phases pouvant avoir lieu pour les composés solides.

La cinétique des réactions d'évaporation/condensation peut ensuite être exprimée à partir des flux de gaz, de la probabilité d'évaporation et des surfaces des particules. Pour la réaction chimique d'évaporation/condensation du cuivre (Equation 3.14), la variation de la quantité de matière de l'espèce $Cu_{(c)}$ s'écrit comme :

$$\frac{d[c_{Cu_{(c)}}]}{dt} = \phi_{Cu_{(g)}} s_{Cu_{(c)}} - E_{Cu_{(c)}} s_{Cu_{(c)}}$$

De la même manière, si on considère la réaction de décomposition de $CuO_{(c)}$ (Equation 3.12), on peut écrire la variation de quantité de matière de $CuO_{(c)}$:

$$\frac{d[c_{CuO_{(c)}}]}{dt} = 4 \phi_{O_{2(g)}} s_{Cu_2O_{(c)}} - E_{CuO_{(c)}} s_{CuO_{(c)}}$$

Des équations similaires sont utilisées pour déterminer les variations des quantités de matière de toutes les espèces par rapport à toutes les réactions chimiques. Le système d'équations différentielles obtenu est donné en Annexe D.

3.2.3 Calcul de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique

Les réactions que nous avons établies en phase condensée conduisent à la libération des espèces $Al_{(g)}$, $O_{2(g)}$ et $Cu_{(g)}$ dans la phase gazeuse. Ces espèces chimiques peuvent par la suite réagir en phase gazeuse pour former les sous-oxydes d'aluminium $AlO_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $Al_2O_{2(g)}$, $AlO_{2(g)}$ et $Al_2O_{3(g)}$. Nous négligeons toute interaction de ces espèces à base d'aluminium avec le cuivre en phase gaz dans la mesure où de telles réactions n'ont été ni proposées ni détectées expérimentalement à ce jour. Nous supposons que la pression élevée dans la chambre de combustion permet

3.2. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites

de se placer dans l'hypothèse que le gaz est à l'équilibre thermodynamique à tout instant. L'équilibre de la phase gazeuse est habituellement traité par l'écriture des constantes de réactions, qui sont fonction des variations d'enthalpie libre de chacune des réactions possibles dans la phase gazeuse. Cependant, le nombre de réactions croît exponentiellement avec le nombre d'espèces. A titre d'exemple, dans notre cas, avec seulement 7 espèces en phase gazeuse, le nombre de réactions atteint 31, la plupart étant redondantes.

Pour éviter ces redondances, nous avons opté pour une méthode directe de détermination de l'équilibre, en minimisant l'enthalpie libre totale du système. Cette méthode peut être facilement étendue pour une phase gazeuse plus complexe, contenant un plus grand nombre d'espèces différentes.

Pour un gaz parfait, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs s'écrit :

$$g_i(P, T) = RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) + g_i(P^\circ, T)$$

avec P° une pression de référence, que nous avons prise égale à la pression atmosphérique (0,1 MPa). L'énergie de Gibbs totale du système est alors :

$$G(P, T) = \sum_i c_i g_i(P, T)$$

avec c_i la quantité de matière de l'espèce i en mol.

Les réactions chimiques que nous traitons ici n'ont lieu que dans la phase gazeuse. Les interactions avec la phase condensée ayant été traitées précédemment, la loi de conservation de la masse peut donc être appliquée à la quantité totale d'aluminium et d'oxygène dans la phase gazeuse. Le nombre d'atomes d'aluminium et d'atomes d'oxygène étant conservés au cours de la réaction, ou, de manière équivalente, dans l'hypothèse du gaz parfait, les pressions totales d'aluminium P_{totAl} et d'oxygène P_{totO} étant conservées, la détermination de l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse est soumise aux deux contraintes :

$$P_{totAl} = P_{Al(g)} + 2P_{Al_2O(g)} + 2P_{Al_2O_2(g)} + 2P_{Al_2O_3(g)} + P_{AlO(g)} + P_{AlO_2(g)}$$

$$P_{totO} = P_{Al_2O(g)} + 2P_{Al_2O_2(g)} + 3P_{Al_2O_3(g)} + P_{AlO(g)} + 2P_{AlO_2(g)} + 2P_{O_2(g)}$$

La pression partielle de chacun des gaz de la forme Al_xO_y peut alors être écrite à l'aide de deux multiplicateurs de Lagrange α et β :

$$P_{Al_xO_y} = P^\circ \exp\left(-\frac{g_{Al_xO_y}(P^\circ, T)}{RT} + \alpha x + \beta y\right) \quad (3.20)$$

Finalement, les deux contraintes de conservation de la pression totale d'aluminium et d'oxygène conduisent au système d'équations :

$$\begin{cases} P_{totAl} = \sum_i x_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha x_i + \beta y_i\right) \\ P_{totO} = \sum_i y_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha x_i + \beta y_i\right) \end{cases} \quad (3.21)$$

La résolution de ce système d'équations non linéaires, donc la détermination des valeurs des multiplicateurs de Lagrange α et β , permet de déterminer la composition de la phase gazeuse. La méthode de résolution de ce système est détaillée dans l'Annexe E.

3.2.4 Calcul de la variation de température

Une fois la composition du système connue et les variations des quantités de matière produites par les réactions chimiques calculées, la variation de chaleur résultant de ces réactions chimiques peut être déterminée. Dans un premier temps, la capacité thermique du système est calculée à partir des capacités thermiques de toutes les espèces présentes :

$$Cv(T) = \sum_i c_i Cv_i(T)$$

Chaque réaction chimique possède une enthalpie de réaction ΔH , qui est, comme expliqué en début de ce chapitre, égale à la quantité de chaleur échangée lors de cette réaction.

Dans un second temps, les valeurs d'enthalpie de réaction associées aux changements de phase ont été tirées de la littérature, comme pour notre modèle thermodynamique à l'équilibre. Notons qu'en l'absence d'étude et de connaissance détaillée sur la décomposition de l'alumine, on considérera cette décomposition comme le dégagement des espèces $Al_{(g)}$ et $O_{2(g)}$. Les valeurs de ces énergies et les températures associées sont indiquées dans l'Annexe F.

Pour les réactions en phase gazeuse, les résultats des calculs DFT obtenus à l'aide du logiciel TURBOMOLE nous donnent les enthalpies libres, ainsi que les entropies de chacune des espèces chimiques considérées. Les enthalpies de chacune des molécules en fonction de la température peuvent ainsi être déduites simplement en écrivant : $H^\circ(T, P) = G^\circ(T, P) + TS^\circ(T, P)$.

Enfin, les enthalpies de réaction encore inconnues sont déduites par combinaison de réactions. Par exemple, l'enthalpie inconnue de la réaction 3.6 peut se déduire en combinant les réactions 3.5 et 3.7. Il suffit de remarquer que la réaction 3.6 est l'inverse de la réaction 3.7 suivie de la réaction 3.5. L'enthalpie de la réaction 3.6 est alors $\Delta H_r(3.6) = -\Delta H_r(3.7) + \Delta H_r(3.5)$.

3.2. Développement d'un modèle micro-cinétique de combustion des thermites

Une fois les enthalpies de réaction de toutes les réactions chimiques déterminées, la variation de quantité de chaleur de chaque réaction est calculée à partir des cinétiques de ces réactions. En reprenant l'exemple de la réaction d'évaporation/condensation du cuivre (Equation 3.14), la variation de quantité de chaleur correspondante est :

$$\frac{d[q(3.14)]}{dt} = \Delta H_r(3.14)(E_{Cu(c)} s_{Cu(c)} - \phi_{Cu(g)} s_{Cu(c)})$$

Les variations de chaleur par type de réaction sont données dans l'Annexe F.

Pour finir, la variation de chaleur provoquée par les réactions en phase gazeuse est simplement calculée à partir de la variation de matière et de l'enthalpie de chaque espèce chimique :

$$d[q(gaz)] = \sum_i \Delta c_i H_i^\circ(T, P)$$

La variation de quantité de chaleur totale $\frac{dQ}{dt}$ est alors la somme des variations de chaleur de chacune des réactions considérées. La variation de température du système est alors :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{Cv(T)}$$

Cette variation, issue des réactions chimiques, est donc décrite par l'équation différentielle précédente. Elle est fonction des flux de gaz, des probabilités de décomposition et des surfaces des particules, ainsi que de la composition de la phase gazeuse déterminée à partir de son équilibre thermodynamique. Ce calcul est effectué à chaque pas de temps de simulation.

3.2.5 Bilan

Nous avons mis au point un modèle de combustion d'une thermite de type Al/CuO prenant en considération tous les phénomènes que nous avons précédemment retenus, issus d'une littérature relativement abondante. Nous avons établi toutes les équations qui décrivent l'évolution temporelle du système suivant ce modèle. La Figure 3.5 résume tous les flux que nous avons pris en compte au niveau des particules d'aluminium et la Figure 3.6 résume ceux au niveau des particules d'oxyde de cuivre.

Le vide qui se forme au coeur des particules d'aluminium grandit en fonction du flux d'aluminium diffusant vers l'extérieur de la nanoparticule ϕ_D , qui est régi par l'équation 3.4. Ce vide grandit tant que son rayon est inférieur à la taille du coeur d'aluminium. Une fois que la totalité de l'aluminium du coeur a diffusé, ce flux devient nul. Au fur et à mesure de la diffusion d'aluminium dans la couche d'alumine de l'aluminium s'accumule à la surface de la nanoparticule, et la fraction de la surface

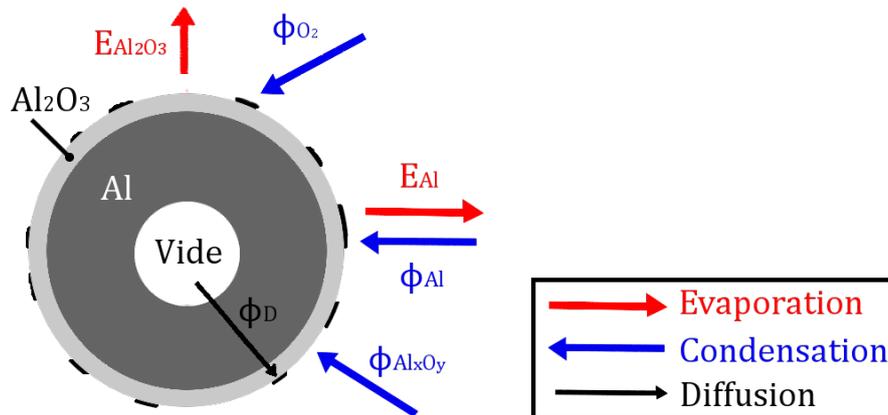


FIGURE 3.5 – Vue schématique de tous les flux considérés dans notre modèle de combustion au niveau des particules d'aluminium.

couverte par de l'aluminium métallique augmente C_s . La concentration d'aluminium en surface des particules d'aluminium varie aussi suivant les flux d'aluminium s'évaporant de la surface E_{Al} , du flux d'aluminium se condensant en aluminium ϕ_{Al} et du flux d'oxygène venant oxyder l'aluminium ϕ_{O_2} . Enfin, l'épaisseur de la couche d'alumine varie suivant la quantité d'aluminium qui est oxydé par le flux d'oxygène ϕ_{O_2} , diminue à cause de l'évaporation d'alumine de la surface $E_{Al_2O_3}$ et augmente via la condensation des différents oxydes d'aluminium gazeux sur la surface $\phi_{Al_xO_y}$.

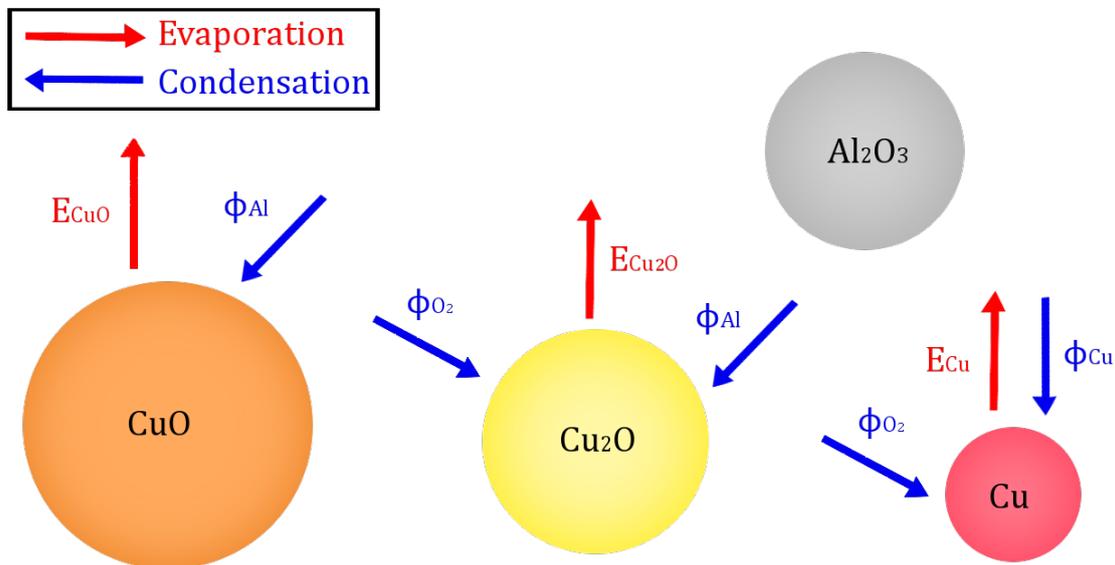


FIGURE 3.6 – Vue schématique de tous les flux considérés dans notre modèle de combustion au niveau des particules d'oxyde de cuivre.

Le diamètre des particules de CuO diminue au fur et à mesure de sa décomposition E_{CuO} . Simultanément le CuO est réduit par le flux d'aluminium ϕ_{Al} venant s'oxyder sur sa surface. L'oxyde de cuivre, Cu_2O , est formé par décomposition du CuO , est oxydé par le flux d'oxygène ϕ_{O_2} , réduit par le flux d'aluminium ϕ_{Al} venant

3.3. Modélisation des pertes thermiques dans une chambre de combustion cylindrique

s'oxyder sur sa surface et se décompose en libérant de l'oxygène et en produisant du cuivre avec un flux E_{Cu_2O} . Enfin le cuivre Cu s'évapore à un flux E_{Cu} , le cuivre gazeux se condense sur la surface ϕ_{O_2} et l'oxygène gazeux ϕ_{O_2} oxyde le cuivre en Cu_2O . Ne connaissant pas la structure formée lors de la décomposition des oxydes de cuivre, nous avons pris l'approximation que chacun des oxydes de cuivre ne se mélange pas et forme des particules séparés. De la même manière les flux d'aluminium gazeux s'oxyde et forme des particules d'alumine qui ne recouvre pas les particules d'oxyde de cuivre.

La section suivante s'attache à compléter ce modèle afin d'aborder les phénomènes de pertes thermiques durant la combustion.

3.3 Modélisation des pertes thermiques dans une chambre de combustion cylindrique

Nous avons décrit, dans nos domaines applicatifs relatifs aux micros et nanotechnologies, des expériences de combustion de thermites dans des enceintes fermées de faibles dimensions. Ces enceintes contenant une dizaine de milligrammes de matériau énergétique dans une enceinte de quelques millimètres cube, l'importante surface d'échange entre le matériau en combustion et la surface intérieure de la chambre de combustion provoque des pertes thermiques importantes.

Les pertes thermiques, que ce soit par conduction, convection ou radiation, sont largement dépendantes de la géométrie du système, particulièrement de la surface d'échange entre le gaz à haute température et son environnement. Il est donc nécessaire, pour simuler correctement les pertes thermiques, de décrire l'évolution spatiale de la température dans la chambre de combustion. Afin de modéliser l'influence de ces pertes thermiques simplement sans avoir recours à des équations de propagation complexes, nous faisons l'hypothèse d'une température non homogène, alors que la pression reste uniforme dans l'enceinte cylindrique, les gaz sont supposés ne pas acquérir d'énergie cinétique. Un argument en faveur de cette simplification est que, les particules étant de taille nanométrique, la surface de contact solide/gaz est très importante. La friction qui en découle s'oppose au déplacement de la phase gazeuse dans l'enceinte. Cette approche « quasi statique » ne permet pas l'accès aux vitesses de flamme, mais améliore nettement la prise en compte des pertes thermiques et la modélisation de l'initiation, comme nous allons le voir.

Nous considérons un tube fermé au sein duquel les particules sont compactées, avec notre hypothèse que la vitesse globale de déplacement du gaz est nulle. Pour établir l'uniformité de la pression, le gaz subit des compressions et détentes qui l'amènent à échanger de la chaleur. Afin de déterminer cet état d'équilibre de pression, nous découpons conceptuellement la chambre de combustion en deux volumes distincts, V_1 et V_2 . La méthode n'est pas limitée en terme de volumes élémentaires, et peut être discrétisée au delà, pour considérer autant de volume élémentaire que

voulu. Nous considérons ici un découpage en deux volumes qui permet une meilleure clarté d'exposé de la méthode et d'expertise des résultats.

Le premier volume, V_1 , est le volume de matériau qui est initié. Au début de la simulation, c'est donc la partie chauffée qui va réagir en premier lieu. Cependant, ce volume va évoluer, en s'étendant, au cours du temps. Le reste du mélange, qui n'a pas encore réagi, constitue le second volume V_2 . Ainsi, nous définissons une interface entre ces deux volumes, dont nous caractérisons le déplacement.

Du fait des réactions chimiques et de l'échauffement initial, la température et la pression augmentent dans le volume V_1 . Afin d'équilibrer la pression dans la chambre, nous effectuons une détente/compression adiabatique des deux volumes à chaque pas de simulation. Nous appelons, avant détente, T_1 et T_2 , les températures, et P_1 et P_2 les pressions, respectivement dans les volumes V_1 et V_2 . La Figure 3.7 illustre le processus de compression quasi-statique, on suppose que $T_1 > T_2$ et que $P_1 > P_2$.

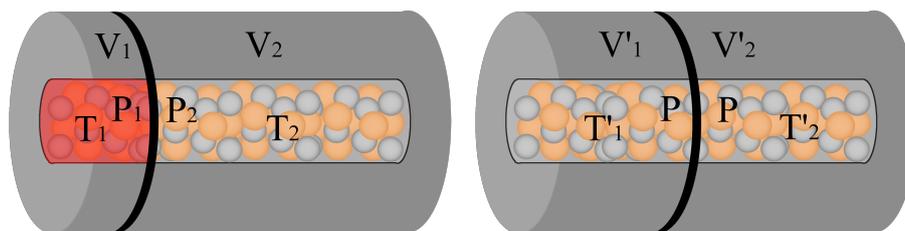


FIGURE 3.7 – Vue schématique de la chambre de combustion avant (à gauche) et après (à droite) l'équilibre des pressions.

La pression P_1 étant supérieure à P_2 , le volume de gaz V_1 va se détendre et le volume V_2 se comprimer afin d'équilibrer la pression vers une valeur P où $P_1 > P > P_2$. Le volume de gaz V_1 augmente donc pour atteindre V_1' et V_2 diminue pour atteindre V_2' . Les gaz vont aussi échanger de l'énergie, leurs températures seront alors T_1' et T_2' pour les volumes V_1' et V_2' respectivement.

La transformation étant adiabatique, on peut écrire, qu'au cours de cette transformation, $P_1(V_1)^\gamma$ est constant, avec gamma le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. En différenciant cette expression on obtient :

$$dV_1 = -\frac{V_1}{\gamma} \frac{P - P_1}{P_1} \quad (3.22)$$

Avec $dV_1 = V_1' - V_1$ la variation de volume de V_1 .

Tout ceci se déroulant dans une chambre de combustion fermée, le volume total reste constant, on peut écrire $dV_1 = -dV_2$ avec $dV_2 = V_2' - V_2$. Sachant que dV_2 obéit à une relation similaire à l'Equation 3.22, on obtient :

$$\frac{V_1}{\gamma} \frac{P - P_1}{P_1} + \frac{V_2}{\gamma} \frac{P - P_2}{P_2} = 0$$

3.3. Modélisation des pertes thermiques dans une chambre de combustion cylindrique

Ce qui nous permet de calculer la pression P à l'équilibre.

$$P = \frac{V_1 + V_2}{\frac{V_1}{P_1} + \frac{V_2}{P_2}} \quad (3.23)$$

On en déduit la variation de volume dV_1 , puis les deux volumes après détente/compression à l'aide de l'équation 3.22. A partir de ces valeurs, on peut déterminer la température du gaz dans chacun des volumes $T'_2 = \frac{PV'_2}{Rc_{gaz2}}$, avec c_{gaz2} la quantité de matière de gaz dans le volume V_2 .

Cette méthode de détermination de la température est en principe valable pour des volumes ne contenant que du gaz. Toutefois, dans la pratique, la linéarisation peut poser problème si les variations de pression sont importantes. On peut alors soit avoir recours à un processus itératif, soit résoudre directement l'équation non linéaire de détente adiabatique. Or, dans notre cas, les volumes contiennent du gaz et des nanoparticules où la température du gaz est égale à la température des particules. Comme il faut aussi tenir compte de l'influence de la phase condensée sur la variation de température, nous avons adopté pour un processus itératif en trois étapes.

Dans une première étape, les pressions d'équilibre sont calculées à partir de l'Equation 3.22. Dans la seconde étape, les températures sont déterminées à partir de l'énergie totale contenue dans chacun des volumes. Dans la dernière étape, les pressions sont recalculées en utilisant la loi des gaz parfaits. Nous revenons ainsi à la première étape et au processus itératif jusqu'à ce que la pression P'_1 soit suffisamment proche de la pression P . Dans notre programme le critère de précision est $\frac{P-P'_1}{P} < 1 \times 10^{-7}$.

Ainsi, nous déterminons le déplacement de l'interface entre les deux volumes tout au long de la combustion. Cette méthode présente un intérêt particulier dans le cas d'une initiation locale du système.

Si nous considérons, à l'état initial, un volume V_1 suffisamment petit, il est alors possible d'initier la réaction de combustion dans ce volume avec peu d'énergie. Puis la réaction dans le volume V_1 va progressivement faire augmenter la pression. Le volume de gaz à haute température va donc se dilater, initiant la combustion de plus en plus de matériau, jusqu'à la combustion de la totalité de celui-ci.

Enfin, nous avons considéré, dans une première approximation, que les échanges entre le gaz à haute température et la surface intérieure de l'enceinte de combustion sont suffisamment importants pour que la température de la surface intérieure de l'enceinte de combustion soit égale à la température du gaz en combustion. Puis nous avons considéré, dans une seconde approximation, que le gaz échange de la chaleur par convection avec la surface intérieure de l'enceinte de combustion. Dans les deux cas, la représentation adoptée fixe la température de la surface intérieure de la chambre de combustion, la chaleur va alors se dissiper par diffusion à l'intérieur de l'enceinte métallique.

Pour représenter cette diffusion, on discrétise la paroi de l'enceinte métallique en 11 sections cylindriques réparties selon l'axe radial r , chacune possédant sa propre température, que nous noterons $T_{enc}[i]$ avec $i = [1 - 11]$. La figure 3.8 représente cette discrétisation avec cinq sections cylindriques seulement afin de clarifier la représentation.

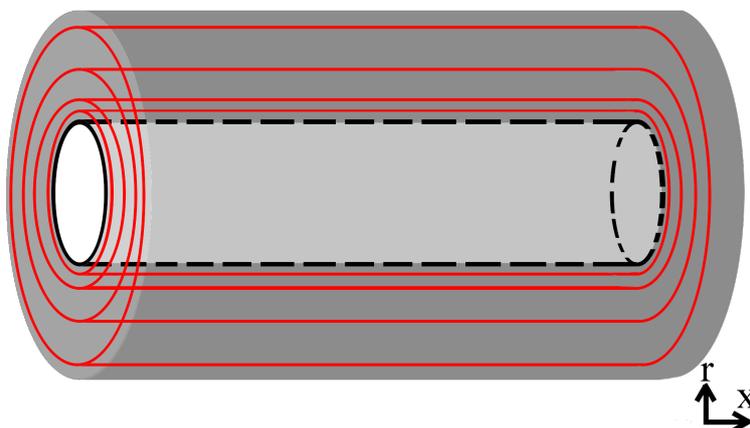


FIGURE 3.8 – Représentation schématique de la discrétisation spatiale de l'enceinte métallique constituant la chambre de combustion. Cinq cylindres sont représentés pour clarifier la représentation, mais 11 cylindres sont utilisés en pratique dans nos simulations.

Nous adoptons un découpage spatial selon l'axe radial r irrégulier pour représenter au mieux la variation de température dans l'enceinte métallique. En effet, la température décroît exponentiellement avec le rayon, ce que nous verrons par la suite. On considère donc que la position radiale de la surface extérieure de chacun des $i = [1 - 11]$ cylindres est $r[i] = r_{int} + (r_{ext} - r_{int}) \frac{\exp(i)}{\exp(11)}$.

Une fois la discrétisation déterminée, dans l'hypothèse où la température de la surface intérieure de l'enceinte de combustion est égale à la température du gaz, on calcule la quantité de chaleur $Q_{surface}$ échangée pour que le cylindre le plus proche de la chambre de combustion, entre r_{int} et $r[0](j)$, soit à la température du gaz $T(j)$. Cette quantité de chaleur, en J, est :

$$Q_{surface}(j) = (T(j) - T_{enc}[1](j))(\rho_{acier} C v_{acier} \pi L(j) (r[0]^2 - r_{int}^2)) \quad (3.24)$$

Avec ρ_{acier} la masse volumique de l'acier (8000 kg/m^3), $C v_{acier}$ la capacité thermique de l'acier (490 J/(kg K)), $L(j)$ la longueur du volume considéré, c'est à dire la longueur entre les extrémités de l'enceinte et l'interface entre V_1 et V_2 .

Dans l'hypothèse où le gaz échange de la chaleur par convection avec l'enceinte métallique, on calcule le flux de chaleur se propageant du gaz vers la surface, en W :

$$\phi_{conv}(j) = (2\pi r[1] L(j)) h (T(j) - T_{enc}[1](j)) \quad (3.25)$$

3.4. Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA

Avec h le coefficient de convection thermique en $W/(m^2 K)$.

Le flux de chaleur échangé par convection est alors retranché dans l'équation de la chaleur du mélange de particules et ajouté dans l'équation régissant la température de la surface intérieure de la chambre de combustion.

On calcule ensuite les flux de chaleur sortant par les surfaces extérieures de chacune des sections cylindriques. On considère qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre la surface extérieure de l'enceinte et le milieu extérieur. Nous vérifierons ultérieurement la validité de cette hypothèse (4.3.3). Ces flux, en W , sont déterminés par la loi de Laplace :

$$\phi_{diff}[i](j) = \lambda(2\pi r[i]L(j)) \frac{T_{enc}[i+1](j) - T_{enc}[i](j)}{r[i+1] - r[i]} \quad (3.26)$$

Avec λ la conductivité thermique de l'acier ($30 W/(m K)$).

Toujours à l'aide de la loi de Laplace, on détermine le flux de chaleur échangé par les surfaces latérales de chacune des sections cylindriques :

$$\begin{aligned} \phi_{lat}[i](1) &= \lambda(\pi(r[i]^2 - r[i-1]^2)) \frac{T_{enc}[i](2) - T_{enc}[i](1)}{L(1)} \\ \phi_{lat}[i](2) &= -\lambda(\pi(r[i]^2 - r[i-1]^2)) \frac{T_{enc}[i](2) - T_{enc}[i](1)}{L(1)} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Ce qui nous permet de résoudre l'équation de la chaleur pour chacune des sections :

$$\frac{dT_{enc}[i](j)}{dt} = \frac{(\phi_{diff}[i](j) - \phi_{diff}[i-1](j)) + \phi_{lat}[i](j)}{\rho_{acier} C v_{acier} \pi L(j) (r[i]^2 - r[i-1]^2)} \quad (3.28)$$

On détermine ainsi, à chaque pas de temps dt , la variation de chaleur dans l'enceinte métallique et la quantité de chaleur perdue par le mélange de nanoparticules et le gaz contenu dans la chambre de combustion.

Nous présenterons, dans le Chapitre 4, les résultats de simulations combinant le modèle cinétique de combustion, décrit précédemment, avec cette description des pertes thermiques par diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique de la chambre de combustion.

3.4 Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA

Le système d'équations différentielles que nous avons établi (Annexe D) décrit la combustion d'une thermite Al/CuO suivant une approche micro-cinétique. Ce système d'équations différentielles couplées et non linéaires ne peut pas être résolu analytiquement. Nous avons donc adopté une méthode de résolution numérique et

développé un programme informatique qui, en appliquant la méthode d'Euler, permet d'obtenir des valeurs approchées de toutes les grandeurs du système. Ce programme a été développé de manière à être aussi simple d'utilisation que possible, mais aussi avec une recherche d'efficacité en ce qui concerne le temps calcul et la consommation de ressources informatiques.

3.4.1 Choix du langage de programmation et structuration du programme

Notre logiciel ALICKIA (ALuminothermite Ignition and Combustion Kinetic Algorithm) est écrit en langage C qui est un langage de programmation généraliste très répandu, et de bas niveau. Ce langage de programmation permet une bonne portabilité du code sur un grand nombre de machines de calcul sans avoir besoin de recourir à des supports spécifiques (compilateur, bibliothèque logiciel ...). Ensuite, c'est un langage de programmation bas niveau, c'est-à-dire que les instructions écrites sont très proches des actions effectivement exécutées lors de l'interprétation du programme par la machine, ce qui est un atout en terme d'efficacité et de gain en temps calcul.

Nous avons utilisé la définition de structures, qui permet de définir de nouveaux types de données contenant plusieurs variables de différents types, afin de regrouper les variables du programme en entités logiques. Ainsi, les espèces chimiques représentent un ensemble physique que nous allons beaucoup manipuler dans ce programme. Nous avons donc défini une structure appelée **Espece** qui contient toutes les caractéristiques propres à chaque espèce, d'importance pour nos calculs :

- Son nom, **char** *nom.
- Son état physique, **char** phase.
- Sa masse molaire, **double** Mi (g/mol).
- Sa quantité de matière, **double** ci (mol).
- Le nombre de particules contenant cette espèce, **double** ni (0 si c'est un gaz).
- Le rayon des particules contenant cette espèce, **double** ri (m) (0 si c'est un gaz).
- La racine cubique de son volume molaire, **double** ai (m).
- Sa pression partielle, **double** pi (Pa) (0 si elle est en phase condensée).
- Sa température de fusion, **double** Tfus (K).
- Son enthalpie de fusion, **double** Dh (J/mol).
- Sa température de décomposition ou d'évaporation, **double** Teb (K).
- Son enthalpie de décomposition ou d'évaporation, **double** DU (J/mol).
- La valeur du facteur pré-exponentiel de l'Equation 3.17, **double** Keb (Pa/ $\sqrt[3]{K}$).
- Ses capacités thermiques, **double** Cv[40] (J/(K mol)), à un maximum de 40 différentes températures, TCv[40] (K).

3.4. Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA

Ensuite, une autre structure est dédiée à la représentation de la phase gazeuse du système **Gaz**. Elle contient :

- La valeur de α de l'équation 3.2, **double** alpha.
- La valeur de β de l'équation 3.2, **double** beta.
- La température T , **double** T (K).
- La composition de la phase gazeuse, **Espece** *Composition.
- Les valeurs d'énergies de Gibbs pour chaque gaz **double** *G[3702] (J/mol) à 3702 températures, **double** *TG[3702] (K).
- Le volume de la phase gazeuse, **double** Volume (m³).

Enfin une dernière structure regroupe les paramètres du système global **Donnees**. Elle contient :

- La température T , **double** T (K).
- Le %TMD, **double** TMD.
- Le temps, **double** t (s).
- Le temps auquel la simulation doit être arrêtée, **double** tf (s).
- La longueur de la chambre de combustion, **double** longueur (m).
- Le rayon intérieur de la chambre de combustion, **double** rayonInt (m).
- Le rayon extérieur de la chambre de combustion, **double** rayonExt (m).
- La puissance et le temps de chauffe appliqué pour initier la réaction, **double** Chauffe[2] (W et s).
- Le pré-facteur du coefficient de diffusion dans l'Equation 3.1 D° , **double** D0Al (m²/s).
- L'énergie d'activation du coefficient de diffusion dans l'Equation 3.1 Ea , **double** EaAl (J/mol).
- La limite de solubilité de l'aluminium Cs de l'Equation 3.4, **double** Cs.
- La composition de la phase gazeuse, **Espece** *Composition.
- Le volume de la phase gazeuse, **double** Volume (m³).
- Les valeurs des flux de molécules de gaz ϕ_i (Equation 3.18), **double** *phi (mol/(m²s)).
- Les valeurs des probabilités de décomposition ou d'évaporation E_i (Equation 3.17), **double** *evap (mol/(m²s)).
- Les valeurs des flux totaux d'aluminium et d'oxygène, ϕ_{Al} et ϕ_{O_2} , **double** phiAl et **double** phiO2 (mol/(m²s)).
- La fraction de Cv ajoutée pour compenser la chauffe (voir section 4.1.3), **double** CvAjout.
- La quantité d'énergie compensée (voir section 4.1.3), **double** ECompense (J).

Nous avons structuré notre programme avec un découpage en différents scripts, en suivant le principe de la programmation modulaire. Chaque module assure un certain nombre de fonctions pouvant être traitées indépendamment. Ceci facilite l'amélioration continue, le partage et la compréhension du code.

Dans ce cadre, nous appelons module un couple composé d'un fichier source (*.c*) et d'un fichier en-tête (*.h*). Le fichier source contient le code source, donc les lignes de code et les fonctions, tandis que le fichier en-tête (*.h*) ne contient que les informations nécessaires à la compilation du programme, donc les définitions de structures utilisées dans le module et les prototypes des fonctions du module (nom et variables d'entrée/sortie des fonctions).

Notre programme se décompose ainsi en six modules principaux :

- *main.c* contenant la fonction principale du programme et appelant les autres fonctions.
- *Donnees.c/Donnees.h* regroupant les fonctions d'entrée/sortie du programme.
- *Equations.c/Equations.h* où chacune des équations du modèle cinétique (Annexe D) est écrite sous forme de fonction.
- *Equations-inline.h* où sont écrites les équations les plus utilisées dans le programme (Equations 3.4, 3.17, 3.18 et 3.19), écrites directement dans un fichier en-tête pour des raisons d'optimisation.
- *Evolution.c/Evolution.h* contenant les fonctions effectuant la résolution du système différentiel.
- *Gaz.c/Gaz.h* regroupant les fonctions qui déterminent l'équilibre de la phase gazeuse (Equation 3.21).

A ces six modules principaux, on ajoute, le cas échéant, un module *Reacteur.c/Reacteur.h* regroupant les fonctions permettant la mise en oeuvre de notre modélisation « quasi-statique » des pertes thermiques.

Afin de permettre une souplesse d'utilisation du logiciel, sans avoir à modifier constamment le code source, le programme fonctionne avec un système de fichiers d'entrée/sortie. Ce procédé permet d'intervenir aisément sur le fonctionnement du programme, et en facilite l'écriture et l'amélioration ; il sépare les fichiers liés à la programmation et au fonctionnement du logiciel, des fichiers contenant les valeurs des paramètres de simulation.

A titre d'exemple, les valeurs des paramètres nécessaires à la description du système simulé sont regroupées dans un fichier texte d'entrée *Input.txt*, qui contient les données suivantes :

- T_0 la température initiale (en K).
- $\%TMD$ le ($\%TMD$).
- t_f le temps auquel la simulation doit être arrêtée (en s).
- Δt_0 le pas de temps initial (en s).
- $t_{écriture}$ le temps entre deux écritures dans les fichiers de sorties (en s).
- r_{Al} le rayon des particules d'aluminium (en nm).
- r_{CuO} le rayon des particules d'oxyde de cuivre (en nm).
- $h_{Al_2O_3}$ l'épaisseur de la couche d'alumine entourant les particules d'aluminium (en nm).

3.4. Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA

- P_{Ch} la puissance de chauffe (en W).
- t_{Ch} le temps de chauffe (en s).
- f_{Cv} la fraction de Cv ajoutée pour compenser la chauffe (voir section 4.1.3).
- $E_{Compens}$ la quantité d'énergie compensée (en J).
- $\phi_{stoichio}$ le rapport stoechiométrique.
- P_{O_2} la pression initiale d'oxygène (en Pa).
- P_{N_2} la pression initiale d'azote (en Pa).
- D° le pré-facteur du coefficient de diffusion dans l'équation 3.1 (en m^2/s).
- Ea l'énergie d'activation du coefficient de diffusion dans l'équation 3.1 (en kJ/mol).
- C° la limite de solubilité de l'aluminium dans l'alumine (en mol d'Al par mol d' Al_2O_3).
- L la longueur de la chambre de combustion (en m).
- r_{int} le rayon intérieur de la chambre de combustion (en m).

Ce fichier peut être modifié à volonté par l'utilisateur avant qu'il ne soit lu par le programme. Ce qui permet, en l'occurrence dans cet exemple, d'effectuer des simulations de combustion pour différents types de chambres, différents types de compositions, etc. en ne modifiant qu'une valeur indiquée dans un fichier texte sans avoir à intervenir sur les fichiers source du programme faisant appel à des procédures de compilation.

De la même manière, pour chacune des espèces chimiques considérées, un fichier texte a été écrit. Par exemple **CuOs.txt** pour l'oxyde de cuivre, contenant les valeurs de toutes les constantes thermodynamiques de l'espèce : masse molaire, température et enthalpies de fusion et d'évaporation ainsi que les capacités calorifiques.

Enfin, au fur et à mesure de son exécution, le programme écrit dans des fichiers texte les informations utiles à retourner à l'utilisateur. Un premier fichier de sortie est généré **Initialisation.txt** qui résume les valeurs lues par le programme dans les fichiers d'entrée de manière à ce que l'utilisateur puisse vérifier la bonne initialisation des valeurs des paramètres d'entrées. Ensuite, lors du fonctionnement, les valeurs de températures, de composition, de pression partielles, de rayons des particules et les valeurs d' α et β sont consignées dans des fichiers texte : **T.txt**, **Ci.txt**, **Ri.txt**, **Pi.txt** et **Convergence.txt** respectivement, qui sont placés dans un dossier **Resultats**. Ces fichiers sont générés dans les premiers instants de fonctionnement du programme et incrémentés au fur et à mesure de la simulation au travers du paramètre temporel $t_{écriture}$.

Pour finir, il est à noter que nous avons travaillé avec un environnement de gestion de version décentralisé, git. Ce logiciel libre permet d'archiver, à un emplacement de stockage choisi, le logiciel et ses fichiers d'entrées. L'archive peut ensuite être partagée et un historique de toutes les modifications apportées est conservé. Grâce à ce logiciel de gestion de version et au découpage modulaire du programme un travail collaboratif a été possible sur le programme, chaque opérateur travaillant simultanément sur un module différent du code.

3.4.2 Résolution numérique et procédure algorithmique

Par souci de pédagogie, dans ce qui suit, nous prenons la liberté d'aborder les aspects numériques au fil de l'exécution du programme. La procédure algorithmique suivie est résumée dans la Figure 3.9, et les étapes clés sont détaillées dans l'Annexe G.

L'exécution de notre programme débute par l'initialisation de toutes les variables dans une variable de type **Donnees**. Cette initialisation est réalisée par une fonction *Donnees input()* écrite dans le script **Donnees.c**, détaillée dans l'Annexe G (Figure G.1). Dans un premier temps, cette fonction lit les valeurs inscrites dans le fichier **Input.txt**, puis elle appelle la fonction *void initialiserEspece(Espece* A)*, qui lit les valeurs inscrites dans les fichiers texte associés à chaque espèce chimique.

Ensuite, le volume total de la chambre de combustion cylindrique, est calculé : $V_{tot} = \pi r_{int}^2 L$. On en déduit le volume de la phase condensée V_{cond} à partir du %TMD (Equation 2.9). Ceci permet alors de déterminer les quantités de matière de chacun des composants de la thermitite à partir de leur volume molaire.

Une fois l'initialisation de toutes les variables réalisée, il est alors possible de faire évoluer la composition. Pour cela on résout le système d'équations donné en Annexe D, à l'aide de la méthode d'Euler. Dans le programme cette action est exécutée par la fonction *void composition(Donnees *resultats)*, détaillée dans l'Annexe G (Figure G.2).

La méthode d'Euler est une méthode de résolution numérique d'équations différentielles du premier ordre. Elle permet d'approcher une solution du problème de Cauchy ainsi formulé :

$$\begin{cases} y'(t) = F(t, y(t)) \\ y(t_0) = y_0, t_0 \in I, y_0 \in \mathfrak{R} \end{cases} \quad (3.29)$$

Avec $F : (t, y) \in I \longrightarrow F(t, y) \in \mathfrak{R}$

Pour cela la méthode d'Euler s'appuie sur l'approximation de la dérivée par :

$$y'(t) = \frac{y(t + dt) - y(t)}{dt} + o(dt)$$

avec dt une petite variation de temps.

Cette approximation permet d'établir la relation de récurrence :

$$y(t + dt) = y(t) + dtF(t, y(t))$$

Ainsi, il est possible de déterminer la valeur de la fonction y au temps $t + dt$ à partir de sa valeur à l'instant t .

3.4. Implémentation dans un programme de simulation : le logiciel ALICKIA

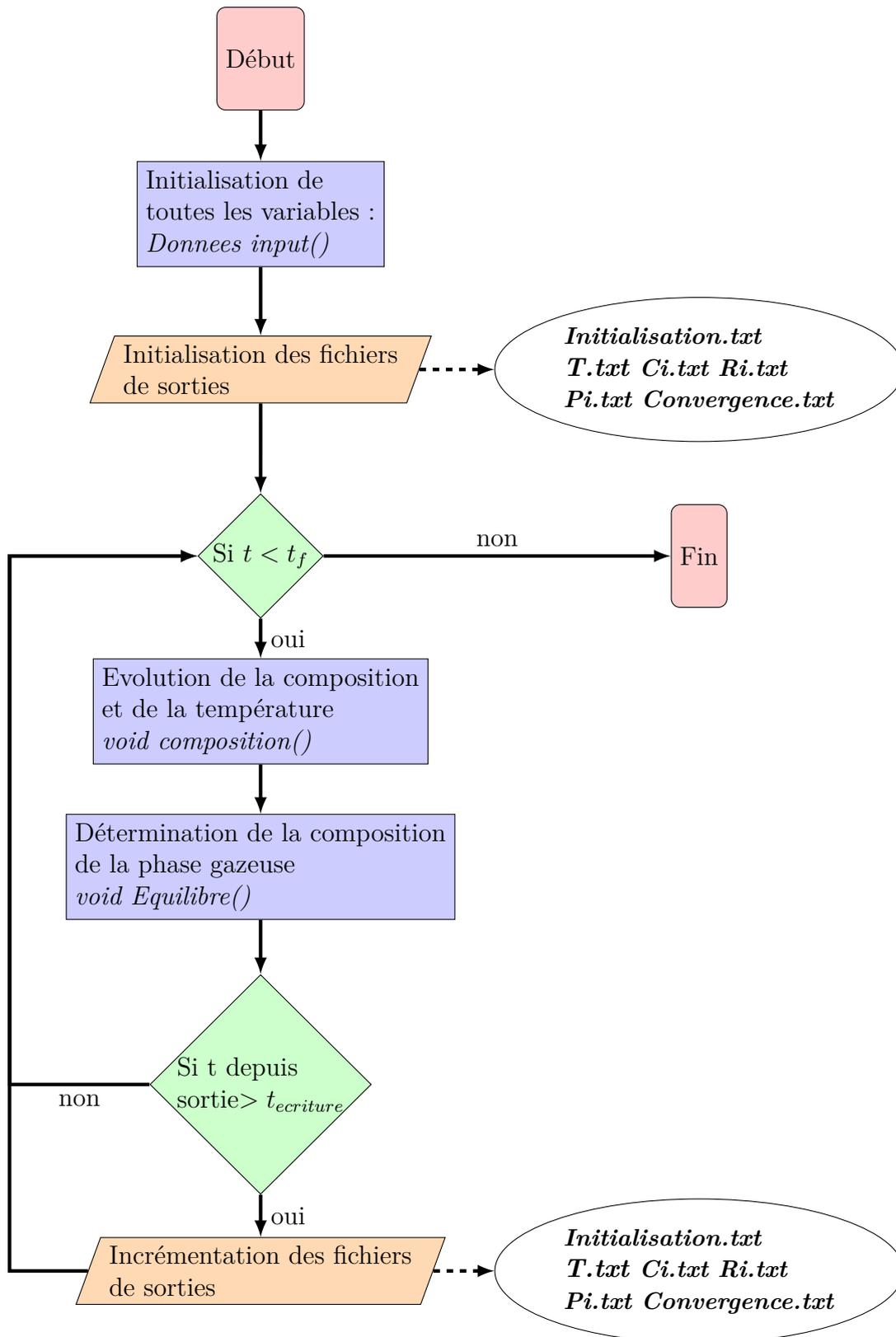


FIGURE 3.9 – Organigramme de programmation résumant le fonctionnement du logiciel ALICKIA, de simulation de la combustion de la thermitte Al/CuO.

En appliquant cette méthode au système d'équations présenté en Annexe D, on peut déterminer la composition du système au temps $t + dt$ par rapport à sa composition au temps t . La méthode d'Euler génère une erreur de calcul proportionnelle à dt . Pour nous assurer de la convergence des résultats obtenus, nous avons déterminé la valeur du pas de temps dt de telle sorte qu'aucune quantité de matière, d'aucune espèce, ne varie de plus d'un centième de sa valeur au cours d'un pas de temps dt . A titre d'exemple, pour la réaction d'évaporation/condensation du cuivre :

$$dt = \frac{1}{100} \min \left(\frac{c_{Cu(c)}}{\phi_{Cu(g)} s_{Cu(c)}}, \frac{c_{Cu(c)}}{E_{Cu(c)} s_{Cu(c)}} \right)$$

Une fois le pas de temps déterminé, on calcule au temps $t + dt$ la quantité de cuivre en phase condensée :

$$c_{Cu(c)}(t + dt) = c_{Cu(c)}(t) + \frac{d[c_{Cu(c)}]}{dt} \times dt$$

Enfin, la température du système est calculée comme expliqué précédemment (Section 3.2.4) : $T(t + dt) = T(t) + \frac{dT}{dt} dt$. Pour initier la réaction de combustion, il est possible de chauffer le système avec une puissance extérieure P_{Ch} . Cet échauffement supplémentaire est ajouté, le cas échéant, à la variation de température. Quand la composition du système est obtenue, les pressions partielles de toutes les espèces gazeuses peuvent être calculées via la loi des gaz parfaits $P_i = \frac{c_i RT}{V_{gaz}}$.

Enfin, la composition de la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique est déterminée en résolvant le système 3.21, la fonction *void Equilibre(Gaz *gaz, Donnees *resultats)* réalise cette action dans le programme, son fonctionnement est détaillé dans l'Annexe G (Figure G.3). A ce point, l'état du système à $t + dt$ est totalement déterminé. En répétant ce processus, nous déterminons itérativement l'évolution du système au cours du temps.

Nous avons ainsi établi le principe de fonctionnement de notre logiciel de combustion, nous étudierons les résultats obtenus lors des simulations dans le prochain chapitre.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps étudié les phénomènes observés durant la réaction, ainsi que la morphologie des particules après la combustion afin d'établir un inventaire des mécanismes qui nous paraissent les plus à même de décrire la combustion d'une thermitte de type Al/CuO . Nous avons vu que les nanoparticules d'aluminium ont une structure coeur coquille et que le coeur d'aluminium diffuse à travers la coquille d'alumine lorsque la température augmente, pour former une couche d'aluminium à la surface des particules. Sur cette base, et considérant l'analyse des morphologies des particules post-combustion, nous déduisons deux chemins réactionnels générateurs d'alumine. D'une part, la réaction de l'oxygène gazeux

3.5. Conclusion

avec l'aluminium en surface des particules d'aluminium et, d'autre part, la réaction de l'aluminium gazeux avec les surfaces d'oxydes de cuivre CuO et Cu_2O . Enfin, nous avons porté une attention particulière à la composition de la phase gazeuse et avons établi une méthode, paramétrée à l'aide de calculs DFT, qui permet de déterminer la cinétique de la composition de la phase gazeuse.

L'ensemble des mécanismes physico-chimiques inventoriés nous a permis de proposer un modèle de combustion basé sur un système d'équations différentielles représentant l'évolution des espèces dans la phase condensée, couplé à un modèle de gestion des interactions en phase gaz.

Dans un deuxième temps, nous avons décrit une méthodes permettant d'aborder la problématique des pertes thermiques lors de la combustion au sein d'une chambre de combustion cylindrique fermée, via le transfert de la chaleur par des détentes et compressions de la phase gazeuse, puis la diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique qui constitue la chambre de combustion.

Pour finir, nous avons décrit la méthode de résolution de ces systèmes d'équations et l'implémentation de nos modèles dans un logiciel de simulation de la combustion que nous avons baptisé ALICKIA.

Dans la suite, nous allons faire usage de notre logiciel dans des conditions de référence, à des fins de validations. Puis nous ferons varier les paramètres du modèle et étudierons leurs effets sur la combustion.

Validation et application de notre modèle cinétique

Sommaire

4.1	Validation du modèle phénoménologique de combustion . .	94
4.1.1	Caractéristiques de l'expérience de référence et valeurs des paramètres de simulation	94
4.1.2	Résultats de simulation dans les conditions de référence . . .	96
4.1.3	Correction de la procédure d'initiation	97
4.1.4	Comparaison des résultats de simulation avec des mesures de pression pour différents %TMD	100
4.2	Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion	101
4.2.1	Evolution de la pression et de la température en fonction du temps	101
4.2.2	Variation des résultats avec les grandeurs physiques du système	103
4.2.2.1	Effet de la dimension des particules	104
4.2.2.2	Impact de l'air ambiant	107
4.2.2.3	Effet de la proportion d'aluminium et d'oxyde de cuivre	108
4.2.2.4	Bilan : Effet des différentes caractéristiques de la thermitite	111
4.3	Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques	112
4.3.1	Applications du modèle de transfert de chaleur quasi-statique	113
4.3.2	Initiation de la réaction de combustion	115
4.3.3	Etude de l'impact de la diffusion thermique	116
4.3.4	Echange de chaleur par convection entre gaz et enceinte . . .	119
4.4	Conclusion	121

Dans ce chapitre, nous proposons d'analyser un ensemble de résultats faisant usage de notre logiciel de simulation, ALICKIA. Nous présentons ces résultats en deux parties. Tout d'abord nous détaillerons des résultats relatifs au modèle phénoménologique de combustion, sans considération de pertes thermiques, en nous

attachant à décrire l'impact des différents paramètres physiques du système sur la combustion, en matière de température et pression générée. Dans un second temps, nous détaillerons des simulations où nous introduirons l'impact des pertes thermiques. Cette distinction nous permettra de mieux appréhender le rôle des différents paramètres de notre modèle et de discuter d'une part des aspects physico-chimiques de la combustion puis d'autre part du rôle des phénomènes à l'échelle du système que sont les pertes thermiques.

4.1 Validation du modèle phénoménologique de combustion

Nous avons établi, dans le chapitre précédent, un modèle de combustion basé sur un ensemble de mécanismes physico-chimiques que nous avons extraits de la littérature. Dans cette première partie, nous commençons par réaliser des simulations propres à confirmer la validité de nos choix et hypothèses par comparaison avec des mesures de pression, puis nous détaillerons l'influence des paramètres du système sur les résultats obtenus à l'aide du modèle cinétique. Nous étudierons les hauts et bas taux de compaction, avec un intérêt tout particulier sur la génération de pression. Aussi souvent que possible, nous établirons des liens avec des expériences issues soit de la littérature, soit de notre laboratoire. Afin d'assurer une base de comparaison de ces résultats, nous allons réaliser des simulations reproduisant des expériences réalisées au LAAS-CNRS, que nous avons étudiées en Section 2.4. Nous présentons d'abord les caractéristiques des expériences que nous allons simuler.

4.1.1 Caractéristiques de l'expérience de référence et valeurs des paramètres de simulation

Nous rappelons ici les principales caractéristiques et paramètres d'expérimentations menées au laboratoire, nécessaires à nos simulations, et qui, sans autre mention dans les paragraphes qui suivent, seront utilisées dans nos simulations.

La thermité est placée dans une enceinte métallique dont la chambre de combustion mesure 4 mm de diamètre et 0,7 mm de longueur (volume 8,8 mm³). Les nanoparticules d'aluminium ont une taille moyenne de 100 nm, avec une couche d'alumine de 4,4 nm, couche ayant été mesurée sur la base de caractérisations par ATG [11]. Les particules de *CuO* ont une taille de 240 nm. Nous tenons compte du fait que la chambre de combustion est remplie, puis close dans l'air. De ce fait, de l'air est présent initialement dans la chambre de combustion. Une quantité de N_2 et d' O_2 est donc considérée dans nos simulations : initialement, les pressions partielles de ces gaz sont 79 kPa et 20 kPa respectivement.

Nous considérerons par défaut, des expériences réalisées à 50 %TMD, donc une masse de 20 mg de thermité introduite dans la chambre, les expériences ayant été

4.1. Validation du modèle phénoménologique de combustion

réalisées à 50, 30 et 10 %TMD.

Enfin, expérimentalement, la thermite est initiée par la combustion d'une puce de multicouche Al/CuO qui libère 0,04 J d'énergie (calculée à partir de l'enthalpie de la réaction de combustion) en 450 μ s environ [115], ce qui correspond à une puissance de 88 W. Cependant, en chauffant les 20 mg de thermite avec ces 0,04 J, la température de la totalité du mélange de thermite n'augmente que de 2,9 K et son initiation ne peut avoir lieu.

En pratique, l'énergie libérée par la puce d'initiation ne chauffe pas la totalité de la thermite de manière uniforme mais produit un point chaud où elle s'initie localement. L'énergie dégagée par la combustion initie ensuite de proche en proche la totalité de la thermite.

Dans notre modèle, où la température de la thermite est uniforme dans toute la chambre, nous chauffons le système depuis la température ambiante 300 K en injectant une forte puissance thermique de 30 kW pendant 450 μ s, ce qui permet d'initier la totalité de la thermite. L'énergie totale fournie s'élève alors à 13,5 J. Nous détaillerons l'impact non négligeable de cette procédure d'initiation par la suite et nous indiquerons dans quelle mesure nous pouvons corriger l'impact de cette surchauffe pour une mesure raisonnable de la pression générée. Les valeurs données aux paramètres de notre simulation sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Valeurs des paramètres de notre modèle cinétique pour la simulation de la combustion d'une thermite dans les conditions de l'expérience réalisée dans la référence [11].

Paramètre	Valeur
Diamètre de la chambre de combustion	4 mm
Longueur de la chambre de combustion	0,7 mm
Température initiale	300 K
Diamètre des particules d' Al	100 nm
Épaisseur de la couche d'alumine	4,4 nm
Diamètre des particules de CuO	240 nm
Rapport à la stoechiométrie	1
%TMD	50
Puissance de chauffe	30 kW
Durée de la chauffe	450 μ s
Pression initiale de N_2	79 kPa
Pression initiale d' O_2	20 kPa

Nous rappelons que l'ensemble des réactions chimiques considérées sont modélisées par un système d'équations différentielles donné en Annexe D. Les variations d'enthalpies associées à chacune des réactions chimiques peuvent être consultées dans l'Annexe F. Enfin, les valeurs du pré-facteur et de l'énergie d'activation du

coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'alumine ont été ajustées à partir d'expériences d'oxydation de particules d'aluminium dans l'oxygène. Ces valeurs sont $D^\circ = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ et $Ea = 1,1 \times 10^5 \text{ J/mol}$.

4.1.2 Résultats de simulation dans les conditions de référence

Nous commençons par présenter des résultats typiques de notre logiciel de simulation, plus précisément, les cinétiques de température et de pression pendant la combustion de la thermite Al/CuO dans les conditions de référence décrites précédemment (Tableau 4.1). La pression totale et la température obtenues à l'issue de cette simulation, en fonction du temps, sont représentées en Figure 4.1.

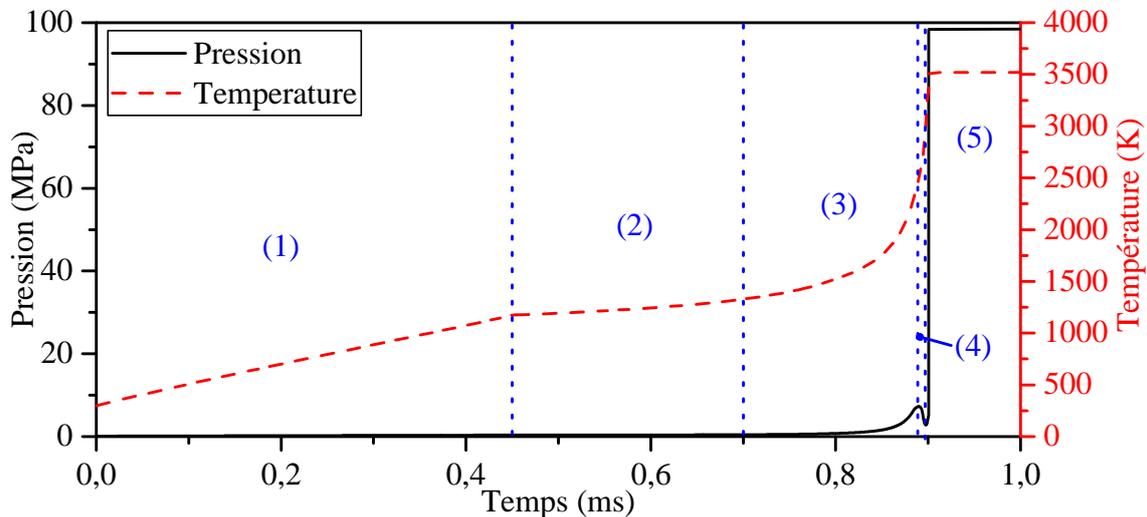


FIGURE 4.1 – Evolutions temporelles de la pression totale (trait plein noir) et de la température (trait pointillé rouge) obtenues lors de la simulation de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 50 %TMD.

Sur cette courbe de pression, on peut distinguer cinq étapes durant lesquelles la pression et la température présentent différentes phases.

Dans un premier temps, zone (1), le système est chauffé à une puissance constante de 30 kW pendant 450 μs , la température augmente linéairement jusqu'à 1200 K. Après cet échauffement uniforme, on observe un plateau de température et de pression, la zone (2). Pendant environ 0,25 ms, la température augmente de moins de 200 K, et la pression de moins de 0,06 MPa. Entre 0,7 ms et 0,890 ms, dans la zone (3), la pression totale et la température dans la chambre de combustion augmentent brutalement pour atteindre 7,3 MPa et 2490 K. Ensuite dans la zone (4), la pression diminue jusqu'à un minimum de 2,8 MPa à 0,897 ms, la température est alors 3049 K. Au delà, dans la zone (5), la température et la pression augmentent

4.1. Validation du modèle phénoménologique de combustion

pour atteindre un équilibre en fin de réaction où la température atteint 3518 K et la pression culmine à sa valeur maximale de 98,4 MPa.

En comparant cette pression avec la pression mesurée expérimentalement de 41,7 MPa (voir Tableau 2.6), nous observons un écart important, en grande partie lié à la différence de procédure d'initiation. Nous allons voir comment compenser l'excès d'énergie introduit par notre procédure d'initiation.

4.1.3 Correction de la procédure d'initiation

Les deux procédures d'initiation de la combustion, expérimentale et utilisée dans nos simulations, ont été décrites dans la section 4.1.1.

L'excès d'énergie introduit lors de la procédure d'initiation, dans les simulations, conduit à une température et une pression finales surestimées par rapport aux expériences où le système n'est quasiment chauffé que par l'énergie générée par la combustion de la thermitte. Nous avons envisagé deux méthodes pour corriger cet excès d'énergie.

Une première méthode de correction consiste à diminuer le temps de chauffe : la même puissance de 30 kW est appliquée pendant des temps de plus en plus courts. Les températures atteintes en fin de chauffage sont de plus en plus faibles, un apport d'énergie par combustion interne est alors nécessaire pour atteindre la température d'initiation. Cette combustion étant elle-même de plus en plus lente, à cause des réactions chimiques obéissant à une loi d'Arrhénius, le temps d'initiation augmente de manière exponentielle. Le temps de calcul suit cette tendance jusqu'à devenir prohibitif. A un certain stade, après avoir réalisé un nombre suffisant de simulations, nous serons obligés de les abandonner et d'avoir recours à une extrapolation à zéro temps de chauffe et zéro énergie. Pour appliquer cette première méthode, nous avons effectué huit simulations avec des temps de chauffe variant de 250 à 600 μ s. Les pressions finales obtenues sont reportées sur la Figure 4.2.

Comme attendu, la pression diminue quand le temps de chauffe décroît, la loi de variation de la pression finale en fonction du temps de chauffe est presque linéaire. Cependant, pour une meilleure précision nous l'avons approchée par un polynôme du second degré. Après extrapolation à zéro, nous obtenons une pression de 39,1 MPa, qui est désormais en bon accord avec la pression expérimentale 41,7 MPa.

Cette procédure est assez lourde dans sa mise en oeuvre. Il faut réaliser une interpolation et de multiples simulations, potentiellement coûteuses en temps calcul. Pour donner un exemple de l'augmentation du délai d'initiation de la réaction, la combustion dure 1 ms pour un temps de chauffe de 450 μ s et 8 ms pour un temps de chauffe de 250 μ s. Au niveau du temps de calcul, une simulation durera 5 min pour 1 ms de combustion et 1 h environ pour 8 ms, ce qui porte le temps de calcul des huit simulations présentées en Figure 4.2 à plusieurs heures.

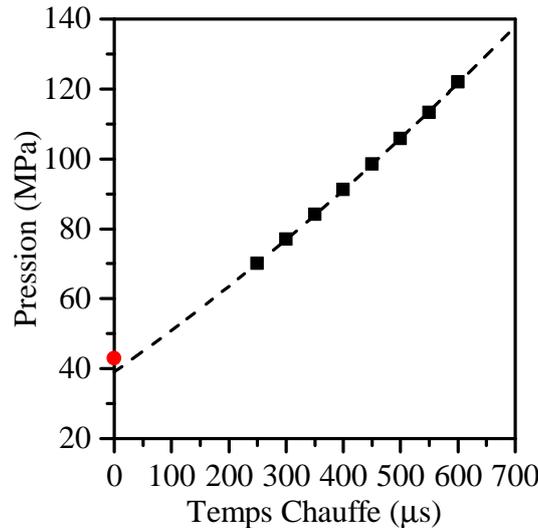


FIGURE 4.2 – Pressions finales obtenues en fonction du temps de chauffe à 30 kW, pour la simulation de la combustion d’un mélange stoechiométrique de particules d’Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 50 %TMD (Carrés noirs). La loi de variation de ces pressions a été approchée par un polynôme du second degré afin de déterminer la pression attendue avec un temps de chauffe nul (Ligne pointillée). Le point rouge représente la pression mesurée expérimentalement.

Nous avons donc développé une méthode alternative permettant d’obtenir des résultats avec un temps de calcul plus raisonnable. L’idée est de retrancher graduellement l’excès d’énergie introduit dans le système pendant les premiers temps de la combustion. Pour cela, immédiatement après la période de chauffe initiale du système, nous ajoutons une capacité thermique virtuelle, Cv' , à la capacité thermique du mélange Cv . Nous avons pris $Cv' = (1 + \psi)Cv$. Ainsi, la capacité thermique apparente Cv' est proportionnelle à la capacité thermique réelle Cv . La procédure est indépendante des conditions de simulation, outre le choix du paramètre ψ . Par conséquent, lorsque la réaction de combustion génère une quantité de chaleur dQ sur une durée dt , la variation de température du système est :

$$\frac{dT'}{dt} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{Cv'(T)} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{Cv(T)(1 + \psi)}$$

Le mélange, de capacité thermique Cv , n’est donc plus chauffé que par une énergie $\frac{dQ}{1+\psi}$. La quantité de chaleur $\frac{dQ\psi}{1+\psi}$ est retranchée à chaque pas de temps de la simulation. Cette procédure est arrêtée lorsque la somme des énergies retranchées est égale à l’énergie apportée au système pour l’initier, 13,5 J dans l’exemple ci-dessus. Afin de mesurer la sensibilité de nos résultats de simulation par rapport au paramètre ψ , nous avons effectué plusieurs simulations dans les mêmes conditions que celles de la Figure 4.1 en variant ψ de 1 à 20. La pression en fonction du temps obtenu à l’issue de ces simulations est tracée sur la Figure 4.3. On peut voir, dans un premier temps, que plus la valeur de ψ est grande, plus le délai d’initiation de la combustion devient long. Cet effet est lié à l’inertie thermique du système qui croît

4.1. Validation du modèle phénoménologique de combustion

avec l'augmentation de sa capacité thermique apparente. Nous observons, de plus, que les valeurs de pressions finales sont quasiment identiques pour des valeurs de ψ de 3, 5, 10 et 20 (39,2 MPa, les variations sont de moins de 0.02 %). Mais, pour des valeurs de ψ de 1 et 2, les pressions finales obtenues sont plus faibles.

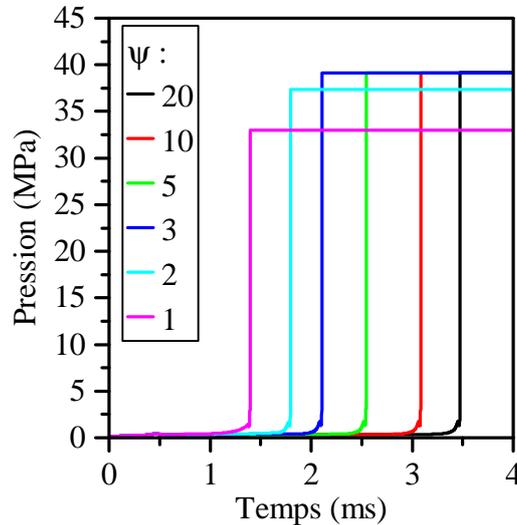


FIGURE 4.3 – Pression totale en fonction du temps pour la simulation de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 50 %TMD. Une procédure de correction de l'excès d'énergie introduite pour l'initiation a été appliquée en multipliant la capacité thermique du système par $(1 + \psi)$, les résultats sont donnés pour différentes valeurs de ψ .

Pour comprendre ce comportement, nous avons reporté, dans le Tableau 4.2, les temps auxquels la procédure de correction a été arrêtée, ainsi que les pressions et températures correspondantes, pour chacune des valeurs de ψ .

Tableau 4.2 – Temps auxquels la procédure de correction, par ajout d'une capacité thermique virtuelle Cv' a été arrêtée, ainsi que les pressions et températures correspondantes, pour des valeurs de ψ de 1, 2, 3, 5, 10 et 20

ψ	Temps (ms)	Température (K)	Pression (MPa)
1	1,36	1951	1,22
2	1,69	1566	0,57
3	1,94	1436	0,45
5	2,28	1334	0,38
10	2,69	1253	0,34
20	2,98	1214	0,33

En conservant les notations introduites dans la Section 4.1.2; la correction de chauffe s'interrompt dans la zone (3), où les variations de pression et de température en fonction du temps sont brutales, pour ψ égal à 1 et 2. En revanche, la correction ne s'étend pas au-delà de la zone (2), définie par un plateau de température et de pression, pour ψ variant de 3 à 20.

Pour limiter l'impact de la procédure de correction sur les résultats de simulation, nous conjecturons que cette procédure doit se dérouler sur la plus faible plage de température possible, donc pour des valeurs de ψ les plus grandes possibles. Cependant, nous constatons, dans le Tableau 4.2, que les durées de la procédure de correction, ainsi que les temps calcul augmentent avec ce paramètre. Et les pressions finales atteignent un plateau et ne changent plus de manière significative au-delà d'une valeur de $\psi = 5$. Nous prendrons donc, pour tous les résultats présentés par la suite, une valeur de $\psi = 5$, qui assure la convergence des calculs, tout en minimisant le coût en ressource informatique.

4.1.4 Comparaison des résultats de simulation avec des mesures de pression pour différents %TMD

Toutes les données discutées ci-dessous sont corrigées via l'ajout d'une capacité thermique virtuelle, comme il vient d'être présenté. Au plan expérimental, différentes masses de thermité ont été placées dans la chambre de combustion pour réaliser des expériences à 10, 30 et 50 %TMD. Dans nos simulations, nous avons réalisé des simulations de la combustion de ce même mélange pour les taux de compaction suivants : 10, 20, 30, 40 et 50 %TMD.

Expérimentalement, la durée de combustion est presque identique pour les trois %TMD étudiés. Afin de maintenir des vitesses de chauffe identiques pour toutes les compositions, les puissances de chauffe sont modifiées proportionnellement au %TMD. Ainsi, à 50 %TMD, la puissance de chauffe appliquée est 30 kW. A 10 %TMD, on applique une puissance cinq fois plus faible, 6 kW.

Les pressions finales obtenues dans nos simulations, ainsi que les pressions mesurées expérimentalement sont reportées sur la Figure 4.4.

Globalement, on constate que les pressions simulées sont en bon accord avec les pressions mesurées pour les trois %TMD, ce qui nous permet de confirmer la validité des hypothèses de notre modèle. Plus précisément, on voit que plus on diminue le taux de compaction, plus notre modèle tend à surestimer la pression générée. Ceci pourrait être expliqué par l'effet des pertes thermiques qui deviennent, relativement à l'énergie produite, de plus en plus importantes quand on baisse la quantité de matière réactive. Nous étudierons et quantifierons ce phénomène plus tard dans ce chapitre.

Maintenant que nous nous sommes assurés que notre modèle décrit raisonnablement la physico-chimie de la combustion, nous allons exploiter notre logiciel pour extraire les mécanismes qui gouvernent principalement l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps ainsi que les variations des caractéristiques de combustion avec les paramètres physiques du mélange métal-oxyde métallique.

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

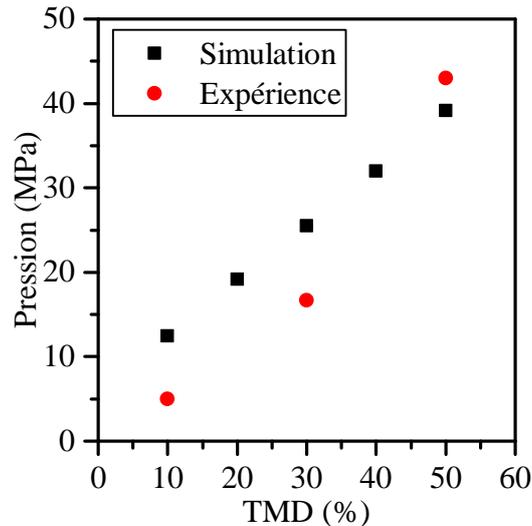


FIGURE 4.4 – Pression totale générée lors de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 10, 20, 30, 40 et 50 %TMD. Comparaison de la pression simulée aux valeurs expérimentales. La figure de gauche montre la totalité de la simulation et celle de droite est un agrandissement entre 2,4 ms et 2,6 ms.

4.2 Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

Nous avons vu que la température et la pression évoluent de manière différente durant la combustion avec l'identification de plusieurs étapes. A présent, nous nous attachons à comprendre les phénomènes qui sont à l'origine de ces évolutions.

4.2.1 Evolution de la pression et de la température en fonction du temps

La cinétique de pression et de température durant la combustion de thermité, dans nos conditions de références (Tableau 4.1), et en appliquant la procédure de correction du processus de chauffe (Section 4.1.3) sont représentées en Figure 4.5.

Sur cette courbe de pression, on retrouve les cinq étapes identifiées précédemment. Pour comprendre les phénomènes ayant lieu durant ces différentes phases, nous nous appuyons sur les quantités de matière des principales espèces présentes dans la chambre de combustion, tracées en Figure 4.6.

Dans un premier temps, zone (1), le système est chauffé à une puissance constante de 30 kW pendant 450 μ s. Le système étant adiabatique et la capacité calorifique de la composition variant peu, cet échauffement résulte en une augmentation de température linéaire de 2×10^6 K/s environ. Ceci porte le système d'une température initiale de 300 K, jusqu'à une température de 1200 K environ.

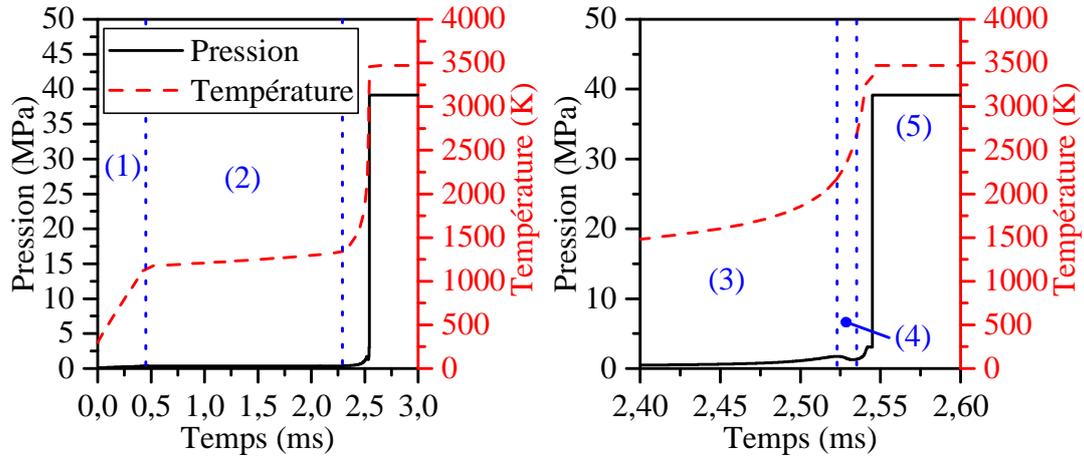


FIGURE 4.5 – Evolutions temporelles de la pression totale (trait plein noir) et de la température (trait pointillé rouge) obtenues lors de la simulation de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 50 %TMD, incluant la procédure de correction par ajout d'une capacité thermique virtuelle. La figure de gauche montre la totalité de la simulation et celle de droite est un agrandissement entre 2,4 ms et 2,6 ms.

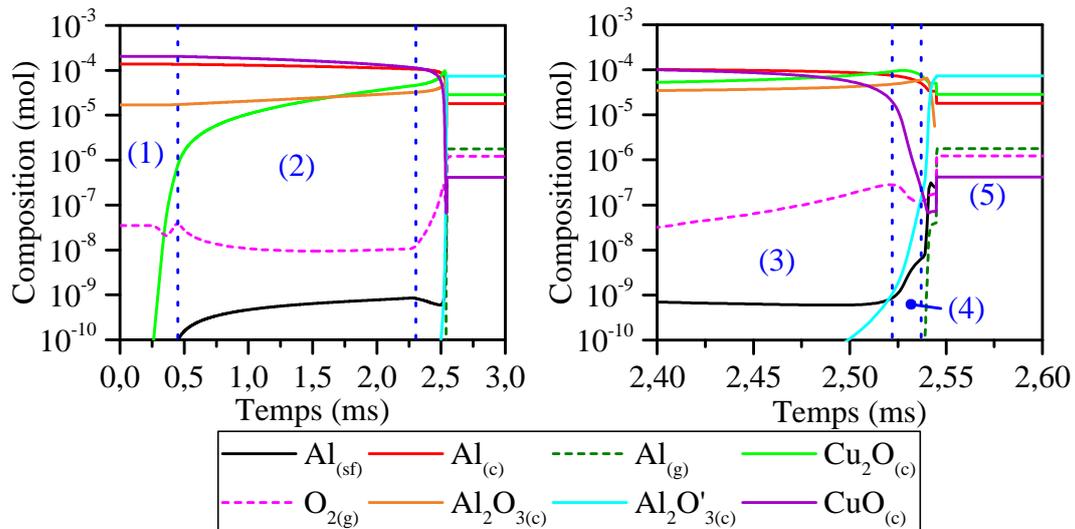


FIGURE 4.6 – Evolutions temporelles de la composition lors de la simulation de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 50 %TMD, incluant la procédure de correction par ajout d'une capacité thermique virtuelle. La figure de gauche montre la totalité de la simulation et celle de droite est un agrandissement entre 2,4 ms et 2,6 ms.

Après cet échauffement uniforme, on observe un plateau de température et de pression, la zone (2). Pendant environ 1,8 ms, la température augmente de moins de 200 K, et la pression de moins de 0,02 MPa. La correction de la procédure d'initiation est appliquée durant ce temps. Sur cette zone, l'aluminium diffuse lentement et commence à s'accumuler à la surface de la nanoparticule, on observe une croissance de la quantité d'aluminium en surface.

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

Une fois la correction de la procédure d'initiation terminée, on entre en zone (3), la température du système augmente de manière significative. On observe alors une baisse de la quantité d'aluminium en surface des particules, ce qui montre que le processus de combustion est limité, pendant cette phase, par la diffusion d'aluminium dans la couche d'alumine.

A partir de 2,52 ms, en zone (4), on observe une diminution de la quantité d'oxygène et une augmentation rapide la quantité d'aluminium en surface. La majorité du $CuO_{(c)}$ ayant été décomposé, la phase gazeuse n'est plus alimenté en oxygène que par la décomposition du $Cu_2O_{(c)}$, plus lente. Il en résulte que le processus d'oxydation de l'aluminium est ralenti, la cinétique de croissance de l'alumine en surface devient inférieure à la cinétique de diffusion de l'aluminium en surface des particules, l'aluminium s'accumule donc rapidement sur cette surface. On peut aussi voir que la quantité d' $Al_2O'_{3(c)}$ augmente rapidement, signe que de l'aluminium s'évapore pour réagir directement avec les particules d'oxyde de cuivre $CuO_{(c)}$ et $Cu_2O_{(c)}$.

Enfin à partir de 2,54 ms, en zone (5), la température devient assez élevée pour que l'alumine commence à s'évaporer. La quantité d'aluminium dans la phase gazeuse augmente alors rapidement, déplaçant l'équilibre du système dans le sens de la décomposition d' $Al_2O_{3(c)}$ et de la formation d' $Al_2O'_{3(c)}$. Cette dernière quantité diminue alors brutalement jusqu'à devenir nulle, mettant en contact direct l'aluminium liquide avec la phase gazeuse. Le système atteint alors rapidement sa température maximale 3472 K, où l'équilibre entre les réactions de décomposition de l'alumine et d'oxydation de l'aluminium conduit à une pression de 39,2 MPa. En fin de réaction, la phase gazeuse se compose de 48.6% d' $AlO_{(g)}$, 26.4% d' $Al_{(g)}$, 18% d' $O_{2(g)}$ et 4.9% de $Cu_{(g)}$.

On peut donc voir que les premières phases de la combustion (zones (1) à (3)) sont gouvernées par la diffusion d'aluminium dans la couche d'alumine, tandis que les dernières (zones (4) et (5)) sont gouvernées par les cinétiques de décomposition des oxydes de cuivre et d'oxydation via leur réaction avec l'aluminium gazeux. Dans ce dernier processus, la décomposition de l'alumine joue un rôle majeur.

4.2.2 Variation des résultats avec les grandeurs physiques du système

Nous avons vu dans l'état de l'art, chapitre 1 (voir le Tableau 1.1), que les propriétés de combustion des thermites sont influencées par de multiples paramètres. Ici, nous allons étudier l'impact de la taille des nanoparticules, du ratio aluminium/oxyde de cuivre et de l'épaisseur des couches barrières dans la structure coeur-coquille de l'aluminium. Nous avons aussi montré l'existence de régimes différents de combustion en fonction du taux de compaction. Nous allons donc étudier comparativement l'impact de chacun des paramètres pour deux taux de compaction, 50 et 10 %TMD.

Chapitre 4. Validation et application de notre modèle cinétique

Nous prenons, comme système de référence à 50 %TMD, l'expérience décrite dans la section 4.1. Pour 10 %TMD (voir conditions dans la section 4.1.4), nous adaptons la puissance de chauffe pour que les vitesses de chauffe soient identiques à celles à 50 %TMD. Ainsi, la puissance de chauffe est de 30 kW à 50 %TMD et 6 kW à 10 %TMD. Les corrections liées à la sur-chauffe initiale (13,5 J et 2,7 J, à 50 %TMD et 10 %TMD respectivement), sont effectuées par ajout de capacités thermiques virtuelles (avec une valeur de $\psi = 5$, voir Section 4.1.3). Tous les paramètres des ces deux expériences de référence sont résumés dans la tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Valeurs des paramètres de notre modèle cinétique pour les simulations de référence qui nous servirons à étudier l'effet de la variations des grandeurs physiques du modèle.

Paramètre	Valeur
Diamètre de la chambre de combustion	4 mm
Longueur de la chambre de combustion	0,7 mm
Température initiale	300 K
Diamètre des particules d' <i>Al</i>	100 nm
Epaisseur de la couche d'alumine	4,4 nm
Diamètre des particules de <i>CuO</i>	240 nm
Rapport à la stoechiométrie	1
%TMD	50 - 10
Puissance de chauffe	30 - 6 kW
Durée de la chauffe	450 μ s
Pression Initiale de N_2	79 kPa
Pression Initiale d' O_2	20 kPa

4.2.2.1 Effet de la dimension des particules

Taille des particules d'*Al*

Dans un premier temps, nous faisons varier, à quantité totale de matière constante, la taille des nanoparticules d'aluminium en considérant trois diamètres : 80 nm, 100 nm et 150 nm. Cependant, les particules d'aluminium ayant une structure coeur-coquille, lorsque la taille des particules augmente, à épaisseur d'alumine constante, leur pureté augmente.

Dans une première hypothèse, nous considérons donc que toutes les particules d'aluminium ont une teneur en aluminium actif massique constante de 68 %. Afin de conserver cette pureté massique, nous imposons des épaisseurs de la couche d'oxyde à 3,5 nm, 4,4 nm et 6,6 nm, respectivement pour des nanoparticules de taille 80 nm, 100 nm et 150 nm. Les résultats de ces trois simulations sont donnés, à 50 et 10 %TMD, dans la Figure 4.7.

On observe que les délais d'initiations augmentent avec la taille des particules d'aluminium, et qu'ils sont identiques à 50 et à 10 %TMD. Lorsque la taille des

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

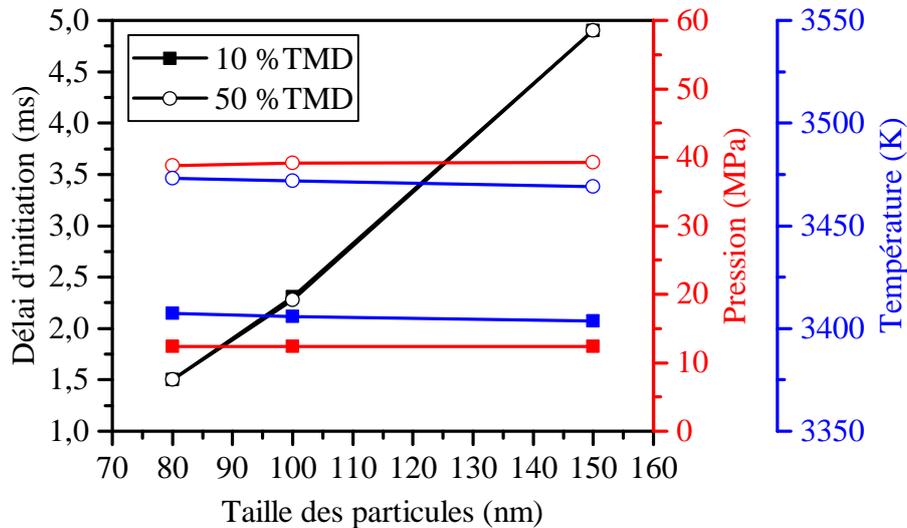


FIGURE 4.7 – Délai d'initiation, pression et température finales lors de la simulation de la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules de CuO de 240 nm avec des particules d'Al de 80 nm, 100 nm et 150 nm, possédant respectivement des couches d'oxyde d'épaisseurs 3,5 nm, 4,4 nm et 6,6 nm, à 50 %TMD cercles vides et 10 %TMD carrés pleins.

particules diminue, le nombre de particules d'aluminium par unité de masse de mélange augmente, augmentant leur surface effective et donc la cinétique de réaction d'oxydation.

Les pressions et températures finales sont quasiment identiques pour les trois tailles de particules envisagées, et dans les deux conditions de taux de compaction considérés. Les quantités de matière de chacun des composants ne variant pas avec la taille des particules, la quantité d'énergie dégagée par la thermité ainsi que la capacité thermique du mélange est toujours la même. Ce qui explique les faibles variations de pression et de température avec la taille des particules.

Dans une seconde hypothèse, nous avons considéré que l'épaisseur de la couche d'alumine reste constante, à 4,4 nm pour les trois tailles de particules considérées. De ce fait, les puretés ne sont plus identiques et augmentent avec la taille des nanoparticules : 62 %, 68 % et 77.4 % respectivement pour les particules d'aluminium de diamètre 80 nm, 100 nm et 150 nm. Les résultats de simulations sont reportés, à 50 et 10 %TMD, dans la Figure 4.8.

Comme précédemment, le délai d'initiation augmente avec l'augmentation de taille des particules d'aluminium. L'influence est légèrement plus faible à épaisseur d'alumine constante, qu'à pureté constante.

En revanche, la pression et la température finales augmentent largement avec la taille des particules d'aluminium. En effet, plus leur pureté est faible, plus la quantité d'alumine introduite dans la composition initialement est élevée. Ici, l'alumine ne fait que consommer de l'énergie pour être chauffée (CvT), elle ne participe qu'indirectement, en fin de combustion, à la réaction d'oxydation, via sa décomposition.

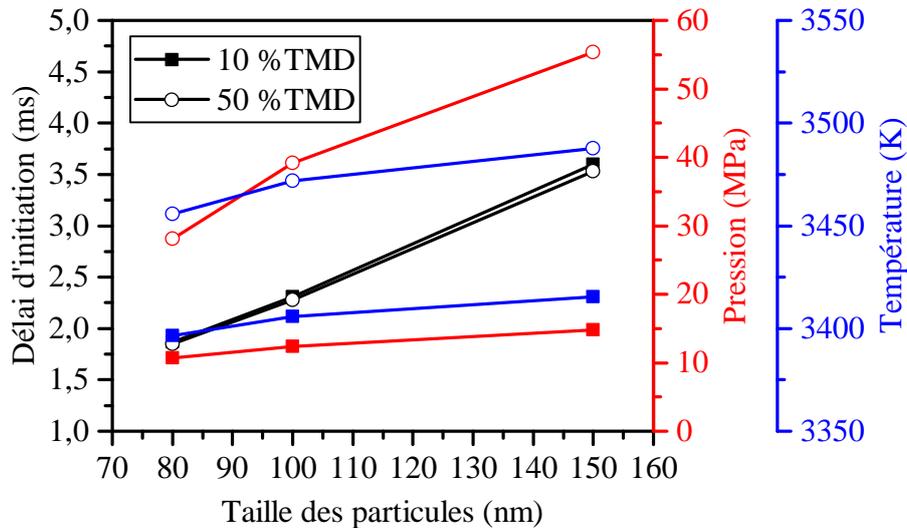


FIGURE 4.8 – Délai d’initiation, pression et température finales lors de la simulation de la combustion d’un mélange stoechiométrique de particules de CuO de 240 nm avec des particules d’Al de 80 nm, 100 nm et 150 nm, possédant des couches d’oxyde de 4,4 nm d’épaisseur, à 50 %TMD cercles vides et 10 %TMD carrés pleins.

Nous avons vu, dans le Chapitre 1, que la vitesse de flamme diminue quand la taille des particules augmente. La vitesse de flamme comme le délai d’initiation sont des indicateurs de la réactivité d’une thermitite. Il est donc cohérent de voir que le délai d’initiation augmente quand la taille des particules augmente.

Taille des particules de CuO

Dans un second temps, nous faisons varier, à quantité totale de matière constante, la taille des nanoparticules de CuO en considérant trois diamètres : 190 nm, 240 nm et 290 nm. A l’issue des simulations, nous constatons que, dans les deux conditions de %TMD, la taille des particules de CuO a une influence négligeable sur les résultats de simulations. Les variations de toutes les caractéristiques de combustion sont inférieures à 1% (délais d’initiation, pressions et températures finales).

Cependant dans le Chapitre 1, Tableau 1.3, nous avons montré que la vitesse de flamme est drastiquement réduite quand la taille des particules de CuO augmente, ce qui est contradictoire avec les résultats de notre modèle. Ceci nous amène à établir deux limites de notre modèle :

- D’une part, étant donné que nous ne considérons aucun phénomène lié à la propagation de la réaction, nous ne pouvons pas établir de comparaison strict avec les nombreuses mesures disponibles de vitesse de flamme.
- D’autre part, nous considérons, dans notre modèle, que les cinétiques des décompositions de CuO et Cu_2O ne sont gouvernées que par la surface de ces particules, disponible pour la réaction. Cependant, ces décompositions peuvent être limitées par la diffusion d’espèces au sein des particules [81]. Pour améliorer les capacités prédictives de notre modèle nous pourrions prendre

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

en considération la diffusion d'oxygène dans les particules d'oxyde de cuivre.

4.2.2.2 Impact de l'air ambiant

Nous avons, dans toutes nos simulations, considéré que l'enceinte de combustion était remplie d'air, avec la présence d'une quantité de $N_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$. Dans les conditions de référence que nous avons considérées, à 50 %TMD, avec un volume de chambre de 9 mm^3 environ, la moitié du volume total de la chambre est occupée par le mélange de particules, laissant l'autre moitié disponible pour l'air ambiant. Nous avons donc ajouté dans notre système 139 nmol de $N_{2(g)}$ et 35 nmol d' $O_{2(g)}$ correspondant à un mélange d'air, à température ambiante. Ces quantités de matière représentent une faible fraction de la composition totale dans la chambre de combustion, en comparaison de la phase solide. Ceci laisse présager d'un effet minime sur la pression générée.

A 10 %TMD, 90 % du volume de la chambre de combustion est remplie d'air. La quantité d'air introduite est maintenant composée de 251 nmol d' $N_{2(g)}$ et de 63,5 nmol d' $O_{2(g)}$. La fraction de la composition totale que représente l'air est donc 10 fois plus grande à 10 %TMD qu'à 50 %TMD.

Nous allons examiner l'impact de ces quantités de matières ajoutées au système en comparant deux simulations, effectuées l'une avec et l'autre sans ajout d'une atmosphère ambiante, pour chacune des conditions de %TMD. Les pressions totales simulées en fonction du temps, en présence d'air et sans air, à 50 et 10 %TMD, sont présentées en Figure 4.9.

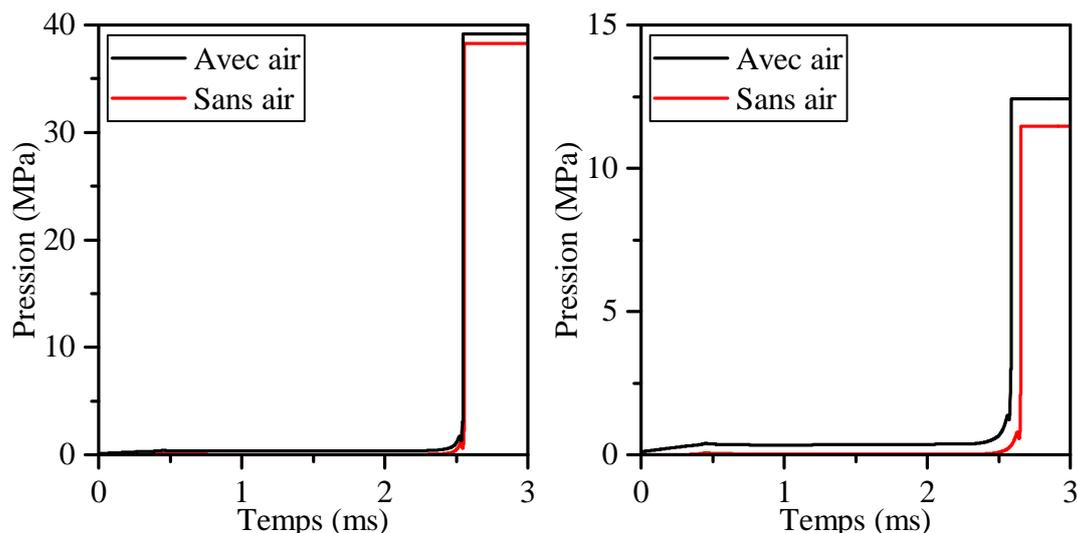


FIGURE 4.9 – Pressions totales générées pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm, à 50 %TMD à gauche et 10 %TMD à droite.

On constate, comme on pouvait s'y attendre, qu'à 50 %TMD, la pression tout au long de la combustion est très légèrement plus élevée, sans pour autant que cela soit notable, dans le cas où la présence d'air est considérée. Les pressions finales sont de 39 MPa en présence d'air contre 38 MPa dans une chambre sous vide. La cinétique de réaction, en présence d'air, est également légèrement plus rapide qu'en l'absence de celle-ci : le premier maximum de pression est atteint 13 μ s plus tôt en présence d'air.

L'impact de la quantité d'air initiale est nettement plus important à 10 %TMD. La pression en présence d'air est notablement supérieure durant toute la combustion. A titre d'exemple, elle est de 35 kPa en présence d'air, et chute à 21 kPa dans des conditions de vide, après 1,5 ms de combustion. La cinétique de réaction est notablement plus rapide, le premier maximum de pression est atteint 70 μ s plus tôt en présence d'air. En fin de réaction la pression est de 12,4 MPa en présence d'air et de 11,4 MPa sans.

Les augmentations de la pression et de la cinétique de réaction sont dues aux deux gaz N_2 et O_2 . Nous avons considéré, dans notre modèle, que $N_{2(g)}$ est un gaz inerte, c'est à dire qu'il ne participe à aucune réaction. Par conséquent sa quantité demeure constante tout au long de la combustion et il participe à la pression en fin de réaction à hauteur de 2% à 50 %TMD et de 7% à 10 %TMD. O_2 , quant à lui, participe à la pression générée par sa pression partielle, mais il prend aussi part au mécanisme réactionnel. La réaction d' O_2 avec l'aluminium provoque alors la légère augmentation de pression finale constatée lors de l'ajout d'air ambiant (1 MPa).

4.2.2.3 Effet de la proportion d'aluminium et d'oxyde de cuivre

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (Section 1.3.1), la proportion d'aluminium dans la thermitte, par rapport à la quantité d'oxyde de cuivre, influence les propriétés de combustion. Pour rappel, cette proportion est couramment caractérisée par le rapport à la stoechiométrie, c'est à dire le rapport entre la quantité d' Al divisée par la quantité de CuO présent dans le mélange, et la proportion d' Al par rapport au CuO que l'on a dans les proportions stoechiométriques, donc $\frac{2}{3}$.

Nous examinons l'effet du rapport stoechimétrique en simulant la combustion de mélanges avec des rapports à la stoechiométrie ϕ de 0,8, 0,9, 1, 1,1 et 1,2. Les délais d'initiation, pressions et températures finales obtenues en fonction du temps sont tracées pour ces cinq conditions, à 50 et 10 %TMD, en Figure 4.10.

On remarque, tout d'abord, que plus la proportion d'aluminium dans le mélange est importante, plus le délai d'initiation est court. Ceci est lié à l'augmentation de la surface d'aluminium disponible pour nourrir le processus d'oxydation. Le délai d'initiation le plus court est donc obtenu pour une composition où ϕ est au moins égale à 1,2, ce qui est conforme aux observations que nous avons relevées dans le Chapitre 1 (Section 1.3.1).

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

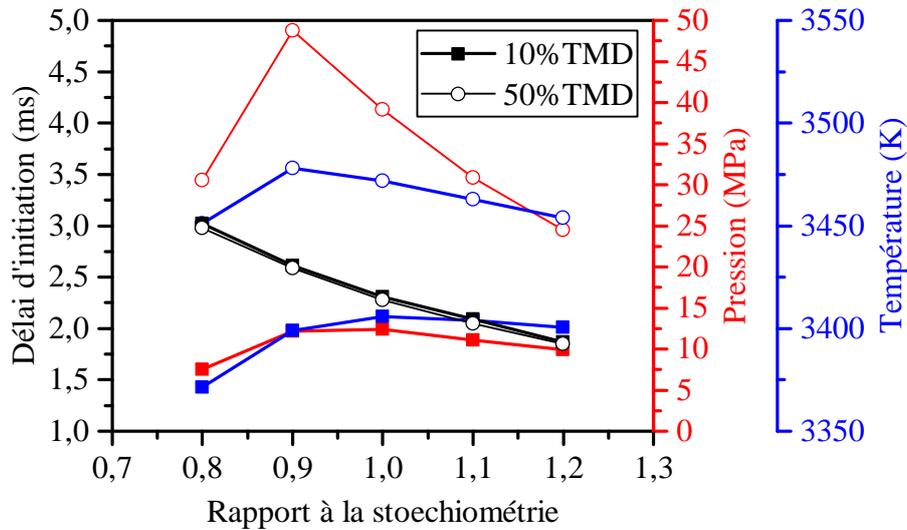


FIGURE 4.10 – Délai d'initiation, pression et température finales lors de la simulation de la combustion d'un mélange de particules de CuO de 240 nm avec des particules d' Al de 100 nm possédant des couches d'oxydes de 4,4 nm d'épaisseur, avec des rapport à la stoechiométrie ϕ de 0,8, 0,9, 1, 1,1 et 1,2 à 50 %TMD cercles vides et 10 %TMD carrés pleins.

On voit, ensuite, que les pressions et températures maximales sont atteintes, à 50 %TMD, pour un rapport à la stoechiométrie de 0,9. A 10 %TMD, elles le sont pour un rapport à la stoechiométrie de 1. Pour comprendre cette différence de comportement, nous avons détaillé, dans le tableau 4.4, les températures et les quantités de matière, en fin de réaction, d' $Al_{(l)}$, de $CuO_{(l)}$, de $Cu_2O_{(l)}$, de $Cu_{(l)}$, d' $Al_2O_{3(l)}$ et d' $O_{2(g)}$, obtenues pour chacun de ces rapports à la stoechiométrie.

On peut voir, que la température maximale est obtenue pour la composition qui forme le plus d'alumine lors de sa combustion ; la réaction d'oxydation de l'aluminium étant la réaction la plus exothermique dans ce système.

Durant cette combustion, l' $Al_2O_{3(l)}$ formé au préalable, par oxydation d' $Al_{(l)}$ par $O_{2(g)}$, se décompose lorsque la température le permet, pour former de l' $Al_{(g)}$ qui peut se condenser en $Al_{(l)}$. L'équilibre des réactions, d'oxydation de l'aluminium d'une part, et de la décomposition de l'alumine d'autre part, détermine la composition obtenue en fin de combustion. On constate que la pression partielle d' $Al_{(g)}$ (de 1 à 12 MPa), produite par cette décomposition, est assez importante pour que l'équilibre entre l'évaporation de l'aluminium et sa condensation soit déplacée dans la direction de sa condensation ; la quantité d'aluminium liquide restante en fin de réaction n'est pas nulle à $\phi = 1$, contrairement à ce qui serait attendu pour une réaction totale.

Dans ce processus, lorsque la quantité de CuO introduite dans la composition augmente, le réservoir d'oxygène global est accru, entraînant, à sa libération, l'oxydation de plus en plus d'aluminium, du moins tant que de l'aluminium est présent dans la composition (c'est le cas jusqu'à $\phi = 0,9$ à 50 %TMD et $\phi = 1$ à 10 %TMD). En deçà de $\phi = 0,8$ ou $\phi = 0,9$, la quantité d'aluminium présente dans la composi-

Chapitre 4. Validation et application de notre modèle cinétique

Tableau 4.4 – Températures et quantités de matière en fin de réaction de combustion d'un mélange de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm, pour des rapports à la stoechiométrie ϕ de 0,8, 0,9, 1, 1,1 et 1,2, à 50 %TMD table du haut et 10 %TMD table du bas.

50 %TMD							
ϕ	Température	Quantité de matière (μmol)					
	(K)	$Al_{(c)}$	$CuO_{(c)}$	$Cu_2O_{(c)}$	$Cu_{(c)}$	$Al_2O_{3(c)}$	$O_{2(g)}$
0,8	3451	0	0,726	44,7	134	72,8	1,25
0,9	3478	5,2	0,597	31,0	151	74,5	1,50
1	3472	17,9	0,417	28,7	148	74,0	1,22
1,1	3463	29,7	0	26,6	144	73,6	0,969
1,2	3454	40,3	0	23,9	142	73,2	0,769

10 %TMD							
ϕ	Température	Quantité de matière (μmol)					
	(K)	$Al_{(c)}$	$CuO_{(c)}$	$Cu_2O_{(c)}$	$Cu_{(c)}$	$Al_2O_{3(c)}$	$O_{2(g)}$
0,8	3371	0	0,028	8,78	26,9	14,5	0,603
0,9	3399	0	0,018	5,12	32,2	15,0	0,686
1	3406	1,82	0,011	3,88	33,0	15,1	0,606
1,1	3404	4,21	0	3,45	32,2	15,0	0,522
1,2	3400	6,41	0	3,03	31,6	14,9	0,447

tion n'est plus suffisante et limite la quantité d'alumine formée ce qui conduit à une diminution de la température et de la pression.

A contrario, lorsque de moins en moins de CuO est introduit dans la composition, la quantité d'oxygène est réduite au point de limiter la cinétique d'oxydation de l'aluminium. On peut aussi remarquer que plus le rapport à la stoechiométrie est élevé, plus une part importante du $CuO_{(c)}$ est décomposé. La quantité d'oxygène diminuant lorsque l'on augmente ϕ , l'équilibre entre les réactions d'oxydation de $Cu_2O_{(c)}$, qui forme du $CuO_{(c)}$, et de décomposition de $CuO_{(c)}$ se déplace dans le sens de la décomposition de $CuO_{(c)}$. Si bien qu'à partir de $\phi = 1,1$, à 50 et à 10 %TMD, la totalité du $CuO_{(c)}$ est décomposée.

L'état final du système est complexe. Il n'est pas directement interprétable au seul regard porté sur les quantités de réactifs introduites initialement dans la chambre de combustion. C'est en fait un état dynamique qui est défini par les cinétiques de toutes les réactions en compétition. Cette complexité explique pourquoi les influences des différents paramètres ne sont pas évidentes et sont dépendantes de la totalité des conditions environnementales. Ainsi, à 50 %TMD, la pression et la température maximales sont atteintes pour un rapport à la stoechiométrie de $\phi = 0,9$, donc une composition riche en CuO . Tandis qu'à 10 %TMD, la pression et la température maximales sont atteintes pour un rapport à la stoechiométrie de $\phi = 1$. En prolongeant cette tendance, à plus bas taux de compaction, la pression et

4.2. Exploitation de notre modèle phénoménologique de combustion

la température maximale sont atteintes pour des compositions riches en aluminium ($\phi > 1$).

Il est également important de noter que les valeurs maximales de pression et températures atteintes sont largement dépendantes d'un équilibre qui s'opère à haute température, entre plusieurs réactions au centre desquelles la décomposition de l'alumine joue un rôle pivot. En effet, la thermitite Al/CuO permet d'atteindre des températures où l'alumine se décompose pour fournir au système des espèces réactives. Or, comme nous l'avons discuté dans la Section 3.2.2, cette décomposition n'est pas documentée, ni au plan thermodynamique, ni au plan de la réactivité des espèces produites. Rappelons que nous considérons ici une décomposition en aluminium atomique et dioxygène. Nous pensons que cette méconnaissance est préjudiciable au pouvoir prédictif du modèle et constitue une voie d'amélioration obligatoire.

4.2.2.4 Bilan : Effet des différentes caractéristiques de la thermitite

Nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur les résultats de simulations. Nous avons vu que :

- Quand le %TMD augmente, la pression générée durant la combustion augmente.
- Quand la taille des particules d'aluminium diminue, le délai d'initiation est réduit.
- La taille des particules a une influence négligeable sur la pression et la température atteinte durant la combustion, mais leur pureté a un effet considérable. Plus les particules d'aluminium sont pures, plus la pression générée durant la combustion et la température maximale sont élevées.
- La taille des particules d'oxyde de cuivre ne semble pas avoir d'effet sur la combustion. Cette constatation, contradictoire avec les observations expérimentales, met en lumière deux limites de notre modèle : le fait que nous négligeons les phénomènes de propagation et que nous ne tenons pas compte de la diffusion d'oxygène dans l'oxyde de cuivre.
- L'augmentation de la proportion d'aluminium dans la thermitite provoque une réduction du délai d'initiation de celle-ci.
- L'évolution de la pression en fonction du rapport à la stoechiométrie est complexe, elle dépend de l'équilibre qui s'établit à haute température entre toutes les réactions chimiques. Ce qui conduit à un maximum de pression pour un rapport à la stoechiométrie de $\phi = 1$ à 10 %TMD, de $\phi = 0,9$ à 50 %TMD.

En considérant l'incertitude potentielle de pesée durant la préparation des mélanges, le rapport à la stoechiométrie de chacun des mélanges est $\phi = 1 \pm 0,1$, on peut alors déterminer une incertitude de détermination de la pression finale telle qu'indiquée sur la Figure 4.11.

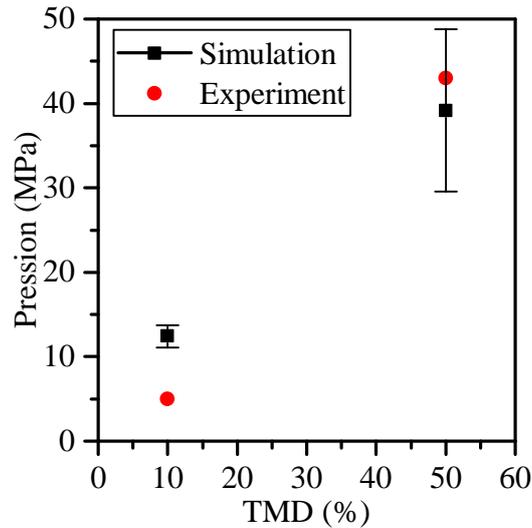


FIGURE 4.11 – Pression totale générée pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique de particules d'Al de 100 nm avec des particules de CuO de 240 nm à 10 et 50 %TMD. Comparaison de la pression expérimentale et de la pression simulée, les barres d'erreurs représentent l'incertitude de pression mesurée pour des mélanges dont le rapport à la stoechiométrie est $\phi = 1 \pm 0,1$.

A 50 %TMD, la pression finale est très sensible au rapport à la stoechiométrie. Une variation de 10% du rapport à la stoechiométrie entraîne une variation de 25% de la valeur de pression maximale générée durant la combustion du mélange de thermité. Cette sensibilité ne permet pas de juger quantitativement du degré prédictif de notre modèle à ce taux de compaction.

A 10 %TMD, la pression finale est moins sensible au rapport à la stoechiométrie, une variation de 10% du rapport à la stoechiométrie entraîne une variation de 10% de la valeur de pression maximale générée durant la combustion du mélange de thermité. La différence entre la pression simulée et la pression mesurée ne peut pas être expliquée par cette seule incertitude.

A présent nous allons étudier le couplage de ce modèle cinétique de combustion avec un modèle de transfert de la chaleur dans la chambre de combustion. Puis nous détaillerons comment les pertes thermiques peuvent être considérées dans ce modèle.

4.3 Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques

Dans les sections qui suivent, nous couplons notre modèle cinétique, initialement centré sur les aspects physico-chimiques de la combustion, à des modélisations du matériau intégré dans son milieu. Nous étudions, pour commencer, la simulation du transfert de chaleur dans la chambre de combustion avant d'y adjoindre une description des pertes associées aux échanges du matériau en combustion avec son environnement.

4.3. Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques

Nous utilisons la description quasi-statique du transfert de chaleur présenté dans la section 3.3. Elle nous permettra d'approcher de manière simplifiée le transfert de la chaleur pour permettre d'introduire les conditions environnementales de la combustion. Nous donnerons ainsi une formulation de notre modèle à l'échelle du réacteur, avec un traitement plus rigoureux du régime d'initiation et l'introduction des pertes thermiques qui ont lieu durant la combustion.

4.3.1 Applications du modèle de transfert de chaleur quasi-statique

Dans une vision de compression quasi-statique de la combustion, il est possible de définir une progression de la combustion dans l'espace géométrique de la chambre, moyennant des simplifications drastiques que nous avons décrites au chapitre précédent. A chaque pas de temps de nos simulations, nous calculons les variations de composition et de chaleur générées au sein de notre modèle cinétique pour deux volumes distincts de la chambre de combustion, V_1 et V_2 , pour ensuite équilibrer la pression entre ces deux volumes par application d'une détente/compression adiabatique.

Dans un premier temps, nous avons simulé la combustion dans les mêmes conditions que précédemment, fournies dans le Tableau 4.3, à 10 %TMD. La combustion est initiée en chauffant $0,5\ \mu\text{m}$ de la longueur de la chambre de combustion avec une puissance de $130\ \text{W}$ pendant $300\ \mu\text{s}$. La quantité d'énergie injectée dans le système pour l'initiation n'est donc que $0,039\ \text{J}$, l'énergie maximale que la puce d'initiation peut libérer. La pression, les températures des volumes V_1 et V_2 et la position de l'interface entre ces deux volumes en fonction du temps sont données sur la Figure 4.12.

On retrouve ici les différentes étapes que nous avons décrites et identifiées dans la Section 4.1.

Tout d'abord au cours de l'étape (1), le volume V_1 est chauffé à une puissance constante de $130\ \text{W}$ pendant $300\ \mu\text{s}$. La température de ce volume est ainsi portée à $1142\ \text{K}$.

Après cette chauffe initiale, nous avons un long délai d'initiation de $6\ \text{ms}$ environ. Il constitue notre deuxième étape (2), durant laquelle les températures des volumes V_1 et V_2 évoluent peu (respectivement $300\ \text{K}$ et $190\ \text{K}$ environ) et la pression n'évolue que de $0,1\ \text{MPa}$. L'interface entre les deux volumes se déplace lentement durant cette phase, la vitesse de déplacement de cette interface n'est que $26\ \text{mm/s}$.

Une fois la combustion du matériau initiée, nous entrons dans une troisième phase notée (3). La température du volume V_1 augmente rapidement atteignant $3369\ \text{K}$ à $6,9\ \text{ms}$. L'interface entre les deux volumes se déplace jusqu'à sa position maximale $586\ \mu\text{m}$. Le volume V_2 est fortement comprimé, sa longueur n'est plus que de $114\ \mu\text{m}$ et sa température atteint $2908\ \text{K}$. Après $6,9\ \text{ms}$, le matériau dans le

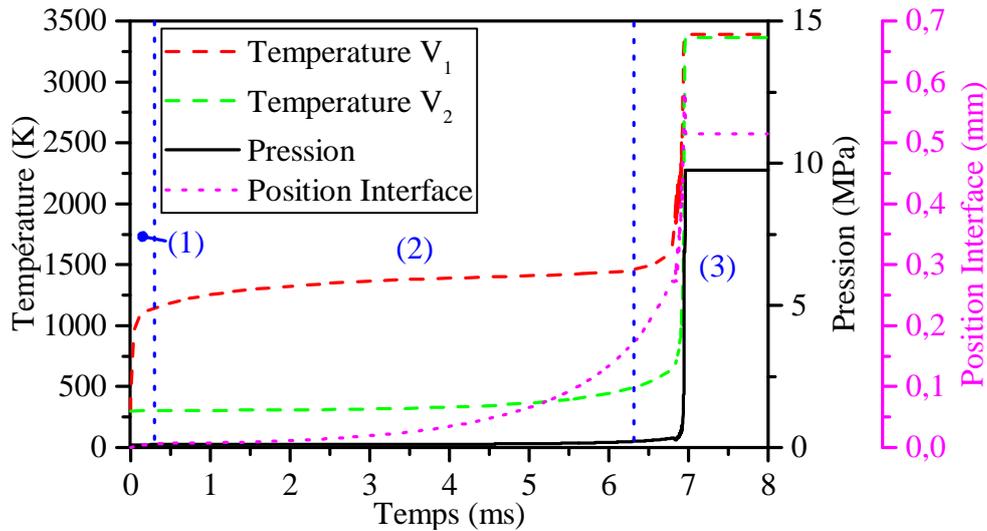


FIGURE 4.12 – Température dans les deux volumes V_1 et V_2 , position de l'interface entre ces volumes et pression totale générée pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique, à 10 %TMD, de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm, avec des particules de CuO de 240 nm.

volume V_2 réagit brutalement, ce qui provoque une augmentation de pression dans le volume V_2 et la compression brutale du volume V_1 , pour atteindre l'état final du système. La pression est alors 9,8 MPa, le volume V_1 est porté à une température de 3391 K et possède une longueur de 515 μm . Le volume V_2 est à une température de 3362 K et possède une longueur de 185 μm .

L'état final du système dans cette simulation est légèrement différent de ce qui a pu être observé dans nos simulations sans transfert de chaleur. La pression finale par exemple n'est ici que de 9,8 MPa, contre 12,4 MPa obtenue uniquement avec le modèle cinétique. Ceci est dû à la description du système en deux volumes distincts. Dans le volume V_2 en effet, la combustion a consommé la totalité de l' $\text{Al}_{(l)}$ présent tandis que dans le volume V_1 , c'est la totalité du $\text{CuO}_{(l)}$ qui a été décomposé. La combustion dans le volume V_2 est donc limitée par le manque d'aluminium, contre le manque d'oxygène dans le volume V_1 . Ainsi les températures atteintes dans ces deux volumes sont inférieures à la température obtenue avec le modèle cinétique seul, 3406 K.

Nous voyons que le couplage du modèle de transfert quasi-statique de chaleur avec le modèle cinétique de combustion permet de décrire à la fois le déroulement temporel de la combustion mais d'introduire une notion de déplacement de la chaleur au sein de la chambre. Cependant, le délai d'initiation déterminé dans ces conditions est exagérément long, ce qui est dû aux grandes approximations prises dans notre modèle, dont la vitesse de déplacement du gaz qui est supposée nulle et la discrétisation de l'espace en deux volumes très inégaux. Mais nous allons voir que le délai d'initiation est aussi impacté par la manière de simuler l'initiation de la réaction.

4.3. Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques

4.3.2 Initiation de la réaction de combustion

Comme nous l'avons vu précédemment (Section 4.1.3), expérimentalement, la réaction du mélange de nanoparticules est initiée par la combustion d'une puce de multicouches Al/CuO. Lors de sa combustion, ce système peut dégager une énergie thermique maximale de 0,04 J, mais la combustion de ce matériaux dégage aussi des espèces gazeuses. Nous faisons l'hypothèse simplificatrice que l'énergie thermique fournie à la puce d'initiation est intégralement convertie en formation d'aluminium gazeux, soit un dégagement de 1 μmol d'aluminium gazeux en 300 μs . En conservant tous les autres paramètres identiques à ce qui a été présenté en Figure 4.12, on obtient les résultats présentés en Figure 4.13.

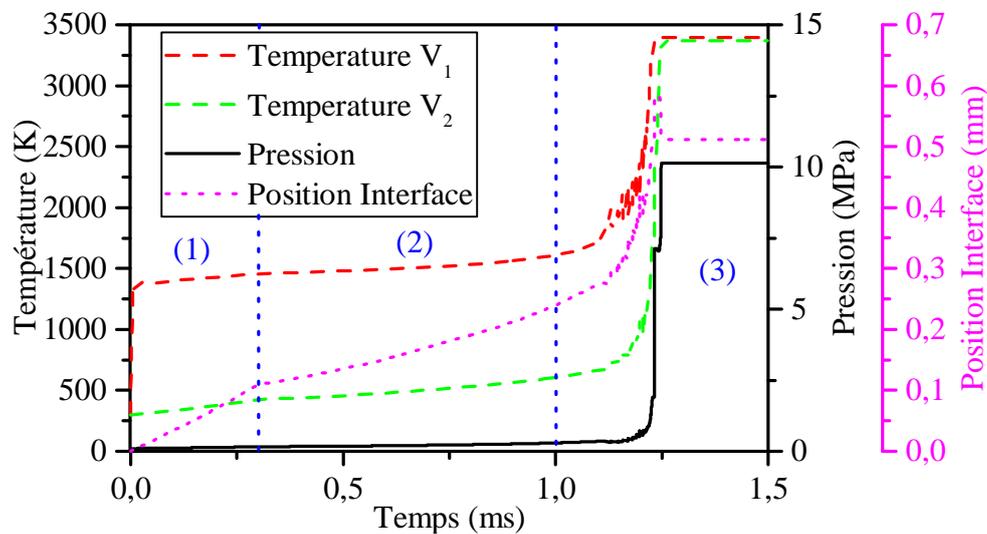


FIGURE 4.13 – Température dans les deux volumes V_1 et V_2 , position de l'interface entre ces volumes et pression totale générée pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique, à 10 %TMD, de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm. L'initiation est réalisée par la quantité d'aluminium gazeux dégagée lors de la combustion d'une puce d'initiation.

On peut voir, en (1) sur la Figure 4.12, que la température du volume V_1 augmente très rapidement, en 10 μs la température passe de 300 K à 1350 K. Durant ce temps le volume V_1 se dilate de 0,5 μm à 3,7 μm . Par la suite, durant le reste des 300 μs pendant lesquelles de l'aluminium gazeux est dégagé dans le système, la température du volume V_1 varie peu de 1350 K à 1450 K. Cependant la réaction se déplace à hauteur de 0,1 mm.

On remarque surtout un délai d'initiation bien plus court, en (2), 700 μs seulement contre 6 ms précédemment.

Enfin, en (3), la réaction s'étend sur tout le matériau et les température et pression maximales sont atteintes. Les températures finales des volumes V_1 et V_2 sont 3395 K et 3368 K. La pression finale est de 10,1 MPa.

Si le délai d'initiation est largement réduit dans le cas où la réaction est initiée par ce dégagement initial d'aluminium, les températures et la pression sont similaires dans les deux conditions d'initiation. Ceci permet de donner une image mécanistique, même partielle, de l'allumage effectif de la thermité sous forme de nanoparticules et dans les conditions opérationnelles des puces développées au LAAS-CNRS.

Enfin remarquons que la pression finale obtenue par les simulations, 10,1 MPa, est supérieure à la pression mesurée expérimentalement, 5,1 MPa. Comme nous l'avons déjà évoqué, cette surestimation est, pour le moins, liée au fait que nous négligeons toutes les pertes thermiques. Nous allons maintenant étudier leur prise en compte, en nous appuyant sur le modèle que nous venons de discuter.

4.3.3 Etude de l'impact de la diffusion thermique

Les pertes thermiques, que ce soit par conduction, convection ou radiation, sont largement dépendantes de la géométrie du système. Dans les expériences réalisées au laboratoire [11], le mélange de nanoparticules a été placé dans une enceinte de combustion en acier inoxydable de 0,7 mm de longueur L , 2 mm de rayon intérieur r_{int} et de 4 mm de rayon extérieur r_{ext} . Cette enceinte métallique isole le gaz de l'environnement extérieur, la majorité des pertes thermiques sont alors dues à la quantité de chaleur qui diffuse depuis la surface intérieure de l'enceinte vers l'extérieur de celle-ci.

Nous avons, dans le chapitre 3, établi un modèle permettant de simuler les pertes thermiques causées par cette diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique, nous allons à présent simuler la combustion d'un mélange stoechiométrique de nanoparticules, dans les conditions données précédemment, en prenant en considération la quantité de chaleur qui diffuse dans l'enceinte métallique contenant le mélange de nanoparticules. La pression, les températures et la position de l'interface entre les volumes V_1 et V_2 , calculées à l'aide de ce modèle, en fonction du temps sont reportées sur la Figure 4.14.

Dans un premier temps, en (1), comme précédemment, la température du volume V_1 augmente très rapidement. En 10 μs elle est portée à 1350 K. Mais, sur cette durée, la température du volume V_2 augmente légèrement comparativement au cas précédemment. En 10 μs , elle est portée à 302,8 K contre 302,7 K précédemment. Cet échauffement est lié à la quantité de chaleur transmise du volume V_1 au volume V_2 , via le phénomène de conduction au travers de l'enveloppe métallique. En effet, la section de l'enceinte métallique la plus proche du volume V_2 est à 302,9 K, plus chaude que le volume V_2 , cette section chauffe donc le volume V_2 .

La conséquence directe de cet échauffement du volume V_2 via la paroi est que le délai d'initiation observé (Figure 4.14) est de 560 μs seulement, en (2), donc encore réduit par rapport au cas précédent (700 μs).

4.3. Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques

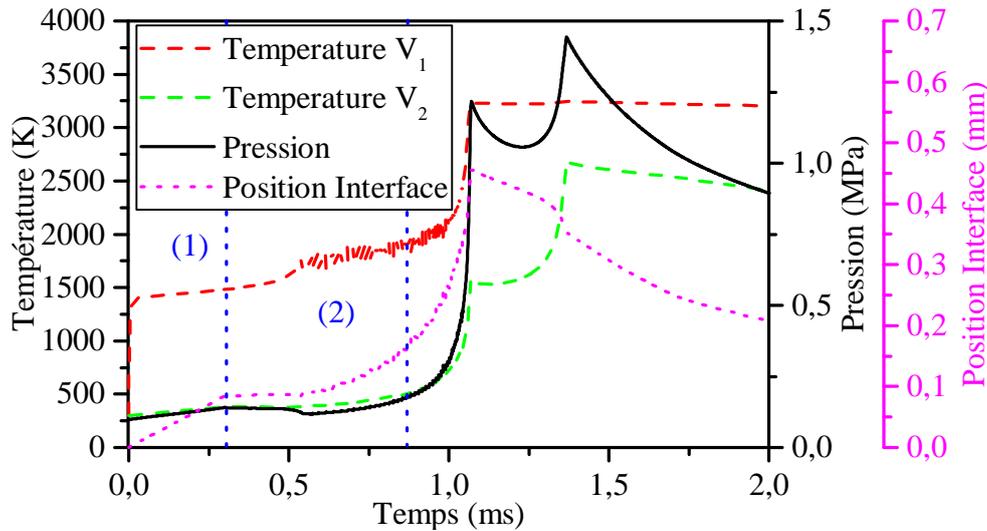


FIGURE 4.14 – Température des volumes V_1 et V_2 , position de l'interface entre ces deux volumes et pression totale générée pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique, à 10 %TMD, de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm. Les pertes thermiques liées à la diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique ont été prises en considération.

Lorsque la combustion est initiée, on observe un profil de pression très marqué par un premier maximum de 1,2 MPa à 1,1 ms où la température du volume V_1 et la position de l'interface sont maximales à 0,45 mm et 3236 K respectivement. Le volume V_2 est alors à une température de 1565 K. L'oxydation de l'aluminium dans le volume V_2 consomme de l'oxygène et provoque alors une diminution de pression, jusqu'à ce que la température dans le volume V_2 soit suffisante pour que la décomposition du CuO réalimente la phase gazeuse en oxygène. La pression augmente alors jusqu'à un maximum de 1,4 MPa où la totalité du CuO est décomposé.

Après 1,5 ms, la température dans chacun des volumes diminue à cause des pertes thermiques et la pression diminue lentement. Durant toute la simulation, nous déterminons les températures des sections cylindriques des enveloppes autour de chacun des volumes V_1 et V_2 . Nous avons représenté leurs évolutions en fonction du temps et de leurs positions en Figure 4.15.

On peut voir, sur la Figure 4.15 que la chaleur pénètre peu dans l'enceinte métallique durant les 4 ms de simulation. La surface intérieure de l'enceinte est pourtant portée à 3147 K, mais à 2,7 mm de cette surface, la température n'a augmenté que de 28 K. La température de la surface extérieur de l'enceinte n'a augmenté que de 0,1 K en 4 ms. Cette variation de température est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les échanges de chaleur entre la surface extérieure de l'enceinte et l'environnement. La température décroît exponentiellement avec la distance radiale tout au long de la simulation. Le choix de pas irréguliers augmentant exponentiellement donne donc une représentation acceptable du profil de température dans l'enceinte. Cette discrétisation en pas irréguliers est particulièrement intéressante

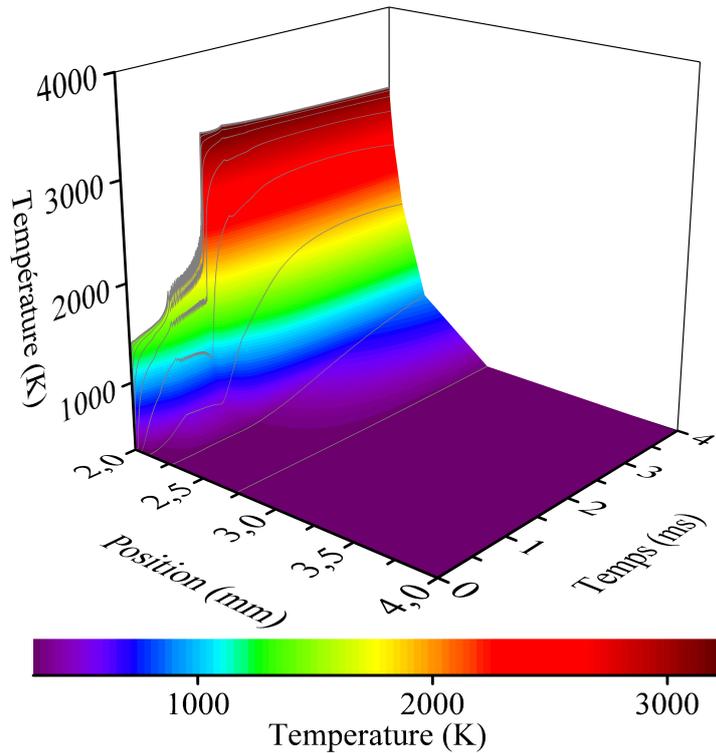


FIGURE 4.15 – Evolution de la température dans l’enceinte métallique en fonction du temps lors de la combustion d’un mélange stoechiométrique, à 10 %TMD, de particules d’Al de 80 nm possédant une couche d’oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm.

dans ce type de système. Elle permet une représentation précise des transferts thermiques proches de la surface intérieure, où les variations spatiales de la température sont importantes. La méthode permet aussi de minimiser le temps calcul.

Cependant la pression maximale obtenue dans cette simulation, 1,4 MPa, est bien inférieure à la pression mesurée expérimentalement, 5,1 MPa. Les pertes thermiques telles que nous les avons décrites sont donc surestimées. Cette surestimation est due à deux approximations :

- Les enveloppes cylindriques possèdent une température qui s’accorde à l’expansion selon l’axe x des deux volumes, V_1 et V_2 , considérés dans l’approche quasi-statique. Cette approximation peut être levée en découpant la chambre de combustion en un plus grand nombre de volume distincts, ce qui demande de généraliser le modèle de transfert de chaleur quasi-statique.
- La température de la surface intérieur de la chambre de combustion est égale à la température du gaz. Ce qui peut être remis en question en considérant, par exemple, des échanges convectifs au niveau de la paroi intérieure de la chambre de combustion. La modélisation des échanges convectifs pouvant être mis en oeuvre aisément, nous allons donc directement les intégrer dans notre modèle dans la section suivante.

4.3. Modélisation quasi-statique des transferts de chaleur et effet des pertes thermiques

4.3.4 Echange de chaleur par convection entre gaz et enceinte

Dans notre approche quasi-statique, nous avons supposé que la vitesse globale de déplacement du gaz dans la chambre de combustion est nulle. Cependant, cette hypothèse n'est pas incompatible avec la considération, localement, de mouvements de convection agitant ce gaz, et produisant ainsi des échanges de chaleur entre gaz et paroi interne de l'enceinte. Parmi les échanges thermiques possibles, conduction, radiation et convection, les phénomènes de convection sont à l'origine de la majorité de l'énergie échangée par le mélange en combustion avec son environnement [116].

Nous reprenons donc la modélisation des pertes thermiques décrite dans la section 3.3 et nous appliquons maintenant un terme convectif représentant les échanges de chaleur par convection entre la surface intérieure de l'enceinte et le gaz. Ceux-ci ne sont donc plus maintenus à la même température.

Cependant, la valeur du coefficient de convection thermique étant inconnue, nous avons effectué des simulations en faisant varier ce coefficient de 1000 à 10^8 $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$. Nous présentons les résultats obtenus pour une valeur 10^6 $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$, valeur pour laquelle nous obtenons un bon accord avec la pression mesurée expérimentalement, $5,1$ MPa.

Les résultats de simulation sont reportés sur la Figure 4.16.

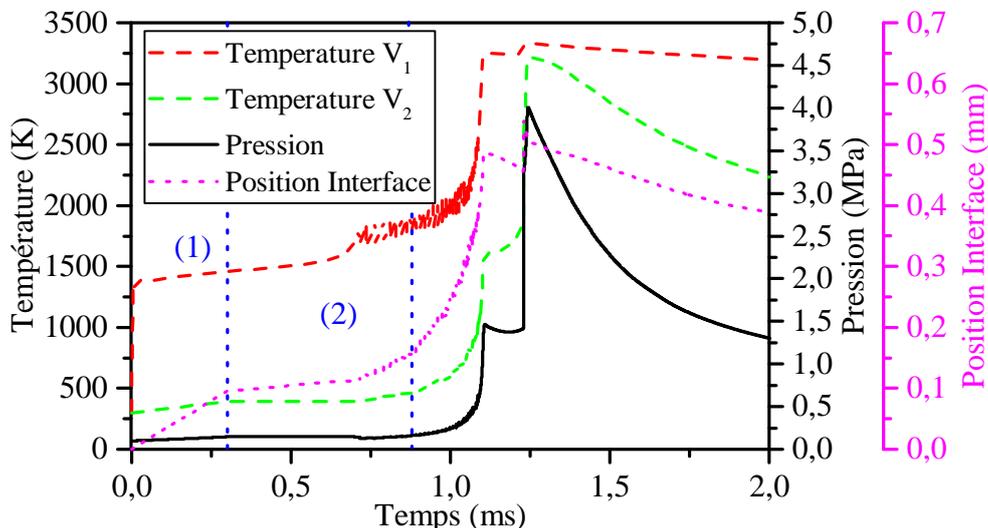


FIGURE 4.16 – Température des volumes V_1 et V_2 , position de l'interface associée et pression totale générée pendant la combustion d'un mélange stoechiométrique, à 10 %TMD, de particules d'Al de 80 nm possédant une couche d'oxyde de 4,4 nm avec des particules de CuO de 240 nm. Nous tenons compte ici des échanges de chaleur par convection entre le gaz et la paroi intérieure de l'enceinte métallique, en plus des pertes par conduction.

Chapitre 4. Validation et application de notre modèle cinétique

Les résultats obtenus durant la phase d'initiation, en (1), sont assez proches de ceux dans le cas où les pertes thermiques ont été négligées. En effet, en 300 μs , les échanges de chaleur par convection des gaz ne sont pas suffisant pour avoir un impact significatif sur la combustion.

Le délai d'initiation obtenu lors de cette simulation, 620 μs , est intermédiaire entre celui en approximant la température de la surface intérieure de l'enceinte à la température du gaz, 560 μs , et celui en négligeant toute diffusion thermique, 700 μs . Ce qui montre qu'une faible quantité de chaleur est transmise du volume V_1 au volume V_2 par diffusion à travers l'enceinte métallique.

Puis, lors de la phase de combustion, la pression passe par un premier maximum de 1,5 MPa à 1,1 ms, où la position de l'interface et la température du volume V_1 sont à un maximum local de 0,47 mm et 3250 K. La température du volume V_2 est alors 1612 K. La combustion du mélange présent dans le volume V_2 fait ensuite augmenter la température dans ce volume et provoque un retour en arrière de l'interface entre V_1 et V_2 . La pression diminue alors, comme précédemment, à cause de la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation de l'aluminium dans les deux volumes.

Pour finir, lorsque la température du volume V_2 dépasse les 2300 K, la cinétique de la réaction d'oxydation augmente. La température croît alors brutalement dans ce volume, jusqu'à atteindre un maximum de 3220 K, la pression augmente conjointement pour atteindre son maximum, 4 MPa. La température du volume V_1 augmente légèrement jusqu'à 3300 K, ce processus étant assisté par la compression.

Au delà de 1,24 ms, la totalité du CuO est décomposée. La pression d'oxygène n'est alors plus suffisante, l'oxydation de l'aluminium libère moins d'énergie que la chaleur perdue par diffusion ce qui a pour effet de diminuer la température dans toute la chambre de combustion.

Le modèle que nous avons établi permet une bonne évaluation de la pression générée lors de la combustion, principalement grâce à la prise en compte des pertes thermiques. Nous avons mis en oeuvre une méthodologie basée sur l'application de compressions/détentes adiabatiques qui permettent d'approcher, au prix de fortes approximations, le transfert de chaleur dans l'enceinte de combustion. De plus, nous avons supposé que les pertes thermiques sont majoritairement dues à la diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique et avons établi un modèle reposant sur cette hypothèse. Nous avons vu que si nous supposons que les échanges entre le gaz à haute température dans la chambre de combustion et la surface intérieure de l'enceinte métallique sont suffisamment importants pour que leurs températures soient égales, alors les pertes thermiques sont surestimées. Pour simuler les pertes thermiques dans ce type de système, il est nécessaire de considérer les échanges qui ont lieu entre le gaz chaud et la surface métallique, par convection principalement.

4.4 Conclusion

Sur la base du modèle cinétique de combustion que nous avons conçu, nous avons reproduit des expériences de combustion d'un mélange de thermité réalisées au LAAS-CNRS. Dans un premier temps, dans nos simulations, nous avons considéré l'initiation de la globalité de la thermité en la chauffant à l'aide d'une puissance extérieure. Expérimentalement, l'initiation du matériau est réalisée localement et la thermité n'est chauffée que par la réaction de combustion. Nous avons donc mis au point une méthode permettant de s'affranchir du biais introduit par cette différence de méthode d'initiation. Une fois cette méthode de correction appliquée, nous avons comparé les résultats de simulations aux mesures de pression et avons pu valider les fondements de notre modèle de combustion.

Nous avons ensuite étudié les variations des propriétés de combustion avec les différentes caractéristiques du mélange. Nous avons vu que lorsque la taille des particules diminue, le délai d'initiation est réduit grâce à l'augmentation de la surface d'aluminium disponible. Pour la même raison, l'introduction de plus d'aluminium dans la composition provoque une réduction du délai d'initiation. Puis, nous avons vu que la taille des particules d'oxyde de cuivre n'a que peu d'influence sur les résultats de simulation, alors que la littérature indique une augmentation de la vitesse de flamme avec la diminution en taille des particules de CuO . Nous en avons tirés deux constats : le fait que nous négligeons les phénomènes de propagation et l'importance de la diffusion d'oxygène dans les mécanismes de décomposition de CuO et Cu_2O . Enfin, l'effet du rapport à la stoechiométrie sur la pression et la température maximale atteinte durant la combustion est complexe, et dépend de l'équilibre chimique qui s'établit à haute température entre toutes les réactions chimiques. Ce qui conduit à un maximum de pression et de température pour une composition riche en cuivre à 50 %TMD tandis que ce maximum est atteint dans les proportions stoechiométrique à 10 %TMD. Dans ces hauts régimes de température, nous voyons que la décomposition de l'alumine joue un rôle majeur dans l'établissement de la pression finale, en toute fin de combustion.

Ensuite, nous avons inclus à notre modèle des effets à l'échelle de la chambre de combustion, en le couplant à un modèle de transfert de chaleur par détente et compression quasi-statique des gaz dans la chambre de combustion, puis à une description de la diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique de la chambre de combustion. Ceci nous a permis de remarquer, qu'expérimentalement, lorsqu'une puce de multicouches Al/CuO est utilisée pour initier la combustion, la quantité d'aluminium gazeux dégagée par la puce initie plus rapidement la combustion que la chaleur dégagée par la combustion du matériau sur la puce. Ensuite, nous avons vu que la prise en compte des pertes thermiques, par diffusion dans l'enceinte métallique qui entoure la chambre de combustion, permet d'obtenir une meilleure estimation de la pression générée durant la combustion. Notre travail nous indique également que les processus de pertes peuvent être complexes, particulièrement pour traiter

Chapitre 4. Validation et application de notre modèle cinétique

des échanges entre le gaz chaud de combustion et la paroi interne de la chambre.

Conclusions Générales et perspectives

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un axe de recherche de l'équipe NEO, au LAAS-CNRS, sur la synthèse, l'intégration et l'utilisation des matériaux énergétiques dans les microsystèmes. Dans cette perspective, et dans l'optique d'une nouvelle génération de nanomatériaux énergétiques, l'efficacité en termes de contrôle et d'ajustement des performances thermo-chimiques (génération de gaz, température, pression, délai et vitesse de réaction), la faculté de miniaturisation, les contraintes d'intégration, sont autant de facteurs qui nécessitent impérieusement la mise en oeuvre de modèles prédictifs. Ces derniers doivent s'appuyer autant que possible sur une base phénoménologique solide, où les mécanismes les plus pertinents, responsables du processus de combustion, sont explicitement pris en compte. Dans ce cadre général, mes travaux de thèse visent à développer un modèle de combustion des mélanges réactifs de type thermites, permettant une meilleure compréhension du déroulement de la réaction, de l'influence des principales caractéristiques du mélange de nanoparticules, et de prédire leurs performances, en termes de pression générée principalement.

Pour cela, dans un premier chapitre, nous avons dressé un état de l'art spécifique aux paramètres influençant la combustion d'un mélange de nanoparticules d'aluminium et d'oxydes métalliques divers. Nous avons identifié quatre paramètres principaux :

- La proportion d'aluminium et d'oxyde métallique dans la composition : un maximum de la vitesse de flamme et un minimum du délai d'initiation sont obtenus en configuration ouverte pour des rapports à la stoechiométrie de 1 à 1,5, donc pour des compositions riches en aluminium.
- Le confinement du mélange : la vitesse de flamme à bas taux de compaction est supérieure lorsque la thermite est confinée dans une enceinte fermée.
- La compaction du mélange : la vitesse de flamme décroît, contrairement à la pression qui augmente, lorsque la thermite est plus compactée.
- Les dimensions des particules : avec la diminution de la taille des particules, la vitesse de flamme augmente et le délai d'initiation est réduit. A noter que l'influence en taille des particules d'oxyde est plus importante que celle des nanoparticules d'aluminium.

Dans cet état de l'art, nous avons vu ensuite, qu'au plan de la modélisation, les simulations de la combustion des matériaux énergétiques sont multiples. Elles reposent, le plus classiquement, sur des modèles thermodynamiques à l'équilibre. Ces modèles permettent d'accéder, pour un coût de calcul très faible, à des informations globales sur la chaleur et la pression générée par une composition donnée. Mais ces modèles ne donnent pas d'information sur le déroulement de la combustion,

à cause de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. On trouve également des modèles cinétiques qui requièrent une connaissance quasi-exhaustive des mécanismes réactionnels et des phénomènes gouvernant la combustion. Le prix à payer, au delà de la difficulté d'identification des mécanismes, est le coût en temps calcul.

En ce qui concerne les mélanges de nanoparticules aluminium/oxydes métalliques, il n'existe pas, outre les modèles thermodynamiques, de modèles suffisamment détaillés permettant à l'ingénieur de conception d'optimiser le matériau en vue de son intégration dans un dispositif fonctionnel. Notre travail s'est donc attaché à combler ce vide.

Au niveau phénoménologique, la littérature propose deux grandes visions mécanistiques et sensiblement opposées de la combustion des nanoparticules d'aluminium. Un premier modèle repose sur la rupture brutale de la couche d'alumine entourant les particules d'aluminium. L'autre est un modèle par diffusion d'espèces au travers de l'alumine. Aujourd'hui, cette dernière vision semble faire consensus, suite à une série d'observations en imagerie électronique et en analyse thermique. Nous l'avons donc retenue comme base de travail dans nos modèles.

Etant donné la complexité intrinsèque de la combustion d'une thermitite et le manque de modèles pertinents dans la littérature, nous avons fait le choix d'explorer une hiérarchie de modèles afin de progresser pas à pas. Nous sommes partis de considérations thermodynamiques à l'équilibre, puis, en poussant l'analyse des mécanismes de combustion, nous avons proposé une modélisation cinétique plus réaliste de la combustion, en nous focalisant sur la thermitite Al/CuO, la mieux documentée. Le travail s'est organisé comme suit.

Dans un second chapitre, nous avons établi un modèle thermodynamique simple permettant de décrire la pression générée durant la combustion de plusieurs compositions de thermites, Al/CuO , Al/Bi_2O_3 , Al/Sb_2O_3 , Al/Mo_2O_3 et Al/WO_3 . Ce faisant, nous avons proposé une méthode alternative, avec la formulation de l'équilibre au travers d'un avancement de réaction, comme étape intermédiaire avant de traiter rigoureusement la cinétique des réactions. L'avancement de la réaction peut être perçu comme un substitut au temps pour des considérations qualitatives, mais il ne représente pas strictement l'évolution temporelle de la combustion. Nous avons ainsi confirmé, qualitativement, que la composition Al/Bi_2O_3 génère la pression la plus importante, du fait de sa grande chaleur de réaction et d'une température et chaleur d'évaporation de Bi relativement faibles.

Dans notre troisième chapitre, nous détaillons la mise en oeuvre d'un modèle complet de la cinétique de combustion de la thermitite Al/CuO . Ce modèle repose sur un inventaire de mécanismes, au premier rang desquels nous discutons la diffusion de l'aluminium dans la couche d'alumine ainsi que sa paramétrisation, en accord avec les plus récentes observations expérimentales. Notre modèle repose sur deux chemins réactionnels formant de l'alumine : la réaction de l'oxygène gazeux

avec l'aluminium en surface des nanoparticules d'aluminium et la réaction de l'aluminium gazeux à la surface des particules de CuO et Cu_2O . Dans notre démarche de modélisation, nous avons porté une attention toute particulière à l'étude de la pression générée en cours de combustion. De fait, cette exigence nous oblige à un traitement explicite de la phase gazeuse. Nous proposons donc une méthode versatile, c'est à dire ouverte en terme d'espèces potentielles à prendre en compte, qui détermine la composition de la phase gazeuse à chaque instant. La méthode repose sur une détermination de l'équilibre local de la phase gazeuse. Elle est paramétrée au travers de calculs basés sur des méthodes ab initio de type DFT. Nous avons validé cette méthodologie, conduisant à une réinterprétation de résultats en spectrométrie de masse de la littérature. Nous avons enfin indiqué comment réaliser le couplage du système d'équations différentielles (modèle cinétique) gérant la phase condensée, avec le traitement plus spécifique de la phase gazeuse, pour aboutir à un modèle de combustion complet et cohérent au plan des mécanismes physico-chimiques.

Dans la dernière section du chapitre trois, nous avons décrit une méthode permettant de simuler les pertes thermiques ayant lieu durant la combustion. Pour cela, dans un premier temps nous avons décrit le transfert de chaleur dans une chambre de combustion via des détentes et compressions des gaz, puis nous avons établi un modèle décrivant la diffusion de chaleur dans l'enceinte de la chambre de combustion.

Enfin nous avons précisé les méthodes de résolution de nos systèmes d'équations différentielles et plus généralement de l'implémentation de notre modèle sous la forme finale d'un logiciel de simulation de la combustion que nous avons nommé ALICKIA.

Le quatrième et dernier chapitre est constitué de deux grandes parties. La première est axée sur la validation de notre modèle phénoménologique sur la base d'expérimentations de mesures de pression en bombes manométriques réalisées au laboratoire au sein même de notre équipe. Pour cela, nous avons dû établir une méthode permettant de nous affranchir du biais introduit par notre procédure d'initiation dans la mesure où nous chauffons uniformément l'intégralité du mélange à l'aide d'une puissance extérieure, tandis qu'expérimentalement, l'initiation est réalisée localement, sur un point chaud où se concentre toute l'énergie d'initiation. Une fois affranchis de ce biais, les résultats de simulation sont en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement en terme de pression générée. Nous avons ensuite exploré le comportement de notre modèle vis à vis des grandeurs physiques du système : compaction, tailles des particules, effet de l'air environnant et rapport à la stoechiométrie du mélange. Et comparé, autant que possible, nos résultats avec des données expérimentales de la littérature.

Ensuite, nous avons étudié les variations des propriétés de combustion en fonction des caractéristiques de la thermitte. Nous avons vu que la réduction du délai d'initiation avec la taille des particules d'aluminium est due principalement à l'augmentation de la surface des particules et que la pression et la température générées

ne sont pas affectées directement par la taille des particules mais par la pureté de celles-ci. L'augmentation de la surface des particules d'aluminium explique aussi la réduction du délai d'initiation quand on introduit un excès d'aluminium dans la composition de thermite. Nous avons montré que l'impact de la composition sur la pression et la chaleur dégagées par la thermite est complexe, il dépend de l'équilibre qui s'établit à haute température entre toutes les réactions chimiques qui ont lieu durant la combustion. Ainsi, à 50 %TMD, le maximum de pression et de température est obtenu pour une composition riche en CuO , tandis qu'à 10 %TMD il est obtenu dans les proportions stoechiométrique.

Nous avons poursuivi en détaillant les résultats obtenus par le couplage de notre modèle cinétique avec la description du transfert de chaleur par détente et compression « quasi-statique ». Nous avons alors remarqué que, lorsqu'une puce d'initiation est utilisée pour initier la thermite, la quantité d'aluminium gazeux dégagée par la puce initie plus rapidement la combustion que la chaleur dégagée par la combustion du matériau sur la puce. Ensuite, nous avons pris en considération les pertes thermiques qui ont lieu par diffusion de chaleur dans l'enceinte de la chambre de combustion, ce qui nous a permis d'améliorer la précision de l'évaluation de la pression dans nos simulations à bas taux de compaction.

Les perspectives de ce travail sont multiples. En effet le code est suffisamment mature pour être mis à profit dans certaines applications ciblées, comme nous avons pu le montrer déjà dans ce manuscrit. Il comporte également de grandes voies d'améliorations sur les deux plans des mécanismes de base qui sous-tendent le processus de combustion et sur la simulation prédictive des vitesses de flamme, qui n'est encore qu'à l'état embryonnaire au sortir de ce travail.

Nous voyons, dans l'analyse de nos résultats de simulation, que certains paramètres mal définis sur le plan fondamental sont la clef du comportement en température du mélange énergétique Al/CuO . Nous retenons deux phénomènes essentiels : la décomposition des oxydes CuO et alumine. La décomposition du CuO est un mécanisme essentiel, précurseur de l'initiation de la thermite. Les mécanismes et cinétiques de libération de l'oxygène, la bascule CuO en Cu_2O ne sont quasiment pas documentés, au delà de quelques valeurs thermodynamiques associées à la transition de phase. La problématique associée à l'alumine concerne le régime à haute température. Là encore les mécanismes et espèces associées à la décomposition ne sont pas connus. Or ils impactent considérablement l'équilibre entre phase condensée et phase gazeuse, au moment où la pression devient maximale et doit être déterminée avec précision. Nous avons, au cours de cette thèse, beaucoup discuté des moyens à mettre en oeuvre pour la détermination de ces mécanismes, particulièrement dans la mise en oeuvre de calculs DFT.

Toujours au niveau des mécanismes fondamentaux, au sein de notre modèle, les réactions exothermiques ne sont possibles que dans les échanges avec la phase gazeuse ; il n'y a pas de réaction $Al - O$ en phase condensée. Alors même que la

littérature récente, notamment l'équipe de M. Zachariah, a beaucoup discuté de ces aspects, et apporté des démonstrations expérimentales tangibles. Nous pensons qu'il est possible d'étendre notre modèle à la prise en compte de ces phénomènes, en tenant compte de la dispersion de l'aluminium liquide à la surface des nanoparticules de CuO . Les réactions de l'aluminium avec les particules d'oxyde de cuivre reposeront alors sur la diffusion des espèces en phase condensée, avec une géométrie définie par la mouillabilité des particules de CuO .

Pour poursuivre les travaux, le chantier le plus important aujourd'hui est de pouvoir réaliser des simulations à l'échelle de la chambre de combustion et au delà, si l'environnement est impacté. Nous avons travaillé sur la prise en compte des pertes thermiques à l'aide d'un modèle très simplifiée, mais facile à mettre en oeuvre : un modèle quasi-statique de transfert de chaleur par cycles de compressions/détentes adiabatiques puis une modélisation de la diffusion de chaleur dans l'enceinte métallique qui constitue la chambre de combustion. Dans certains cas applicatifs, ce modèle devrait suffire. Cependant, nous nous proposons d'étendre notre preuve de concept limitée à deux volumes réagissant distinctement à la prise en compte d'un système comportant un plus grand nombre de volumes, adaptable à un plus grand nombre de cas d'études.

Afin de traiter les phénomènes complexes de propagation, permettant la simulation rigoureuse des fronts de combustion, ou vitesses de flamme couramment discutées dans la littérature, nous proposons de coupler les équations de Rankine-Hugoniot avec notre modèle cinétique. Par manque de temps, la mise en oeuvre de cette méthode n'a pu se faire mais nous la détaillons dans l'Annexe H, elle devra constituer une priorité dans les futurs développements de ce travail.

Enfin, le modèle de combustion cinétique établi pour la thermite Al/CuO peut servir de base pour l'élaboration de modèles de combustion de compositions usuelles de thermites, dans les cas les plus propices en terme d'adéquation de mécanismes, avec des ajustements du modèle pour la prise en compte des spécificités chimiques des différents oxydes métalliques.

Modèle thermodynamique :

Transitions de phases

Tableau A.1 – Transitions de phases, températures et enthalpie à pression atmosphériques des transitions de phases considérées lors de la combustion de thermites Al/CuO , Al/Sb_2O_3 , Al/Bi_2O_3 , Al/MoO_3 et Al/WO_3 (tiré de [90]).

Transitions de phase	Température (K)	Energie (kJ/mol)
$Al_{(s)} \Rightarrow Al_{(l)}$	933	10,71
$Al_{(l)} \Leftrightarrow Al_{(g)}$	2792	293,7
$Al_2O_{3(s)} \Leftrightarrow Al_2O_{3(l)}$	2315	118
$Al_2O_{3(s)} \Leftrightarrow Al_2O_{(g)} + O_{2(g)}$	3250	1697,12
$CuO_{(s)} \Leftrightarrow \frac{1}{2}Cu_2O_{(l)} + \frac{1}{4}O_{2(g)}$	1300	135,4
$Cu_2O_{(s)} \Rightarrow Cu_2O_{(l)}$	1517	65,6
$Cu_2O_{(l)} \Leftrightarrow 2Cu_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	2070	115,2
$Cu_{(s)} \Rightarrow Cu_{(l)}$	1358	13,26
$Cu_{(l)} \Leftrightarrow Cu_{(g)}$	2835	337,6
$Sb_2O_{3(s)} \Rightarrow Sb_2O_{3(l)}$	928	54
$Sb_2O_{3(l)} \Leftrightarrow 2Sb_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$	1698	644,25
$Sb_{(s)} \Rightarrow Sb_{(l)}$	903	19,84
$Sb_{(l)} \Leftrightarrow Sb_{(g)}$	1587	166
$Bi_2O_{3(s)} \Rightarrow Bi_2O_{3(l)}$	825	14,7
$Bi_2O_{3(l)} \Leftrightarrow 2Bi_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$	1890	573,2
$Bi_{(s)} \Rightarrow Bi_{(l)}$	545	11,1
$Bi_{(l)} \Leftrightarrow Bi_{(g)}$	1837	151
$MoO_{3(s)} \Rightarrow MoO_{3(l)}$	1075	48,7
$MoO_{3(l)} \Leftrightarrow MoO_{3(g)}$	1155	138
$Mo_{(s)} \Rightarrow Mo_{(l)}$	2896	37,48
$Mo_{(l)} \Leftrightarrow Mo_{(g)}$	4912	620,6
$WO_{3(s)} \Rightarrow WO_{3(l)}$	1473	73
$WO_{3(l)} \Leftrightarrow WO_{2(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	1898	230
$WO_{2(s)} \Rightarrow WO_{2(l)}$	1543	54
$WO_{2(l)} \Leftrightarrow W_{(s)} + O_{2(g)}$	2003	534
$W_{(s)} \Rightarrow W_{(l)}$	3695	52,3
$W_{(l)} \Leftrightarrow W_{(g)}$	5936	797,1

Ajustement du coefficient de diffusion de l'aluminium

Le coefficient de diffusion de l'aluminium dépend de la structure de l'alumine considérée. L'alumine entourant les particules d'aluminium est, sans autre traitement spécifique, amorphe. Nous avons opté pour l'ajustement de notre coefficient de diffusion sur la base d'une expérience d'oxydation de nanoparticules d'aluminium de 50 nm de diamètre moyen [100], placées sur un fil de platine de 76 μm de diamètre et 10 mm de long. Ce fil est ensuite chauffé par effet joule avec une vitesse de chauffe de 4×10^5 K/s jusqu'à une température de 1473 K. La température d'initiation du matériau énergétique est ensuite mesurée avec des pressions d'oxygène variant de 1×10^{-5} Pa à $1,8 \times 10^6$ Pa. On constate expérimentalement que la température du système augmente brutalement à partir d'une certaine température, définie comme la température d'initiation.

Nous avons ensuite effectué des simulations de la combustion de ces nanoparticules, en considérant une couche d'alumine de 4 nm, dans une chambre de grand volume, en donnant une valeur de 10 %TMD en paramètre d'entrée du programme. Six simulations ont été effectuées avec des pressions d'oxygène de 0,1 MPa, 0,3 MPa, 0,6 MPa, 0,9 MPa, 1 MPa et 1,2 MPa. Les températures d'initiation ont été déterminées en suivant le même protocole que dans les expériences. Les paramètres D° et Ea ont enfin été ajusté pour faire correspondre les valeurs de température d'initiation déterminées dans nos simulations et les valeurs mesurées dans [100]. L'accord entre les résultats est montré sur la Figure B.1. Les valeurs ajustées sont $D^\circ = 1 \times 10^{-8}$ m²/s et $Ea = 110$ kJ/mol.

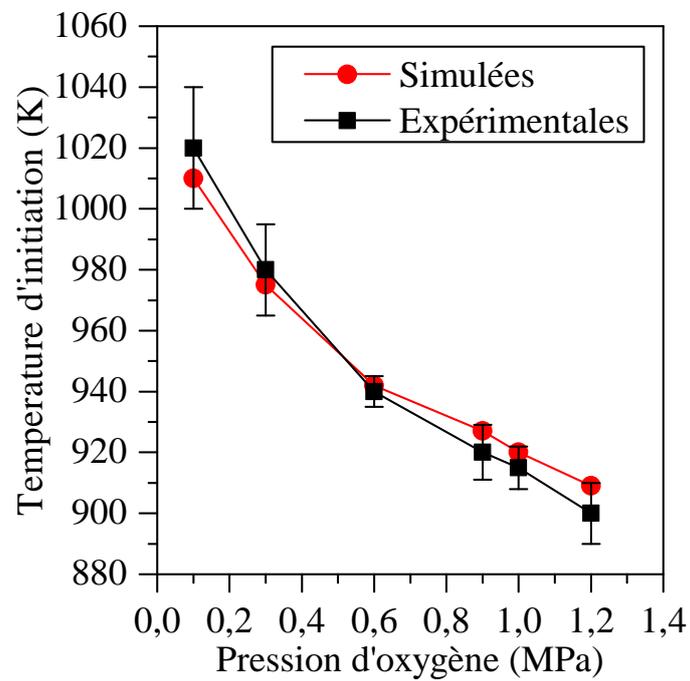


FIGURE B.1 – Température d'initiation de nanoparticules d'aluminium de 50 nm de diamètre, avec une couche d'alumine de 4 nm, en fonction de la pression d'oxygène. Les valeurs mesurées sont extraites de la référence [100]. La courbe simulée reprend les paramètres D° et E_a déterminés à partir de la courbe expérimentale.

Valeurs d'énergies de Gibbs calculées pour les différentes espèces de la phase gaz

Tableau C.1 – Valeurs des énergies libres des différentes espèces en phase gaz en fonction de la température.

Température K	Energie libre (kJ/mol) de :						
	$Al_{(g)}$	$Al_2O_{(g)}$	$Al_2O_{2(g)}$	$Al_2O_{3(g)}$	$AlO_{(g)}$	$AlO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
298,00	-33,54	-49,72	-46,18	-40,09	-50,83	-41,71	-36,35
300	-33,81	-50,21	-46,72	-40,67	-51,26	-42,17	-36,72
400	-47,47	-75,62	-74,73	-71,17	-73,28	-65,57	-55,73
500	-61,66	-102,4	-104,44	-103,86	-96,16	-90,27	-75,49
600	-76,26	-130,33	-135,58	-138,42	-119,74	-116,07	-95,86
700	-91,22	-159,24	-167,98	-174,57	-143,92	-142,81	-116,77
800	-106,47	-188,99	-201,48	-212,13	-168,61	-170,38	-138,13
900	-121,98	-219,48	-235,96	-250,95	-193,76	-198,68	-159,91
1000	-137,73	-250,65	-271,33	-290,89	-219,31	-227,64	-182,07
1100	-153,68	-282,43	-307,49	-331,87	-245,24	-257,2	-204,57
1200	-169,82	-314,76	-344,39	-373,79	-271,49	-287,31	-227,38
1300	-186,13	-347,6	-381,96	-416,58	-298,06	-317,92	-250,48
1400	-202,61	-380,92	-420,16	-460,17	-324,91	-349	-273,86
1500	-219,23	-414,67	-458,94	-504,52	-352,03	-380,52	-297,49
1600	-235,99	-448,83	-498,26	-549,57	-379,39	-412,44	-321,36
1700	-252,88	-483,38	-538,1	-595,28	-406,99	-444,75	-345,46
1800	-269,9	-518,29	-578,42	-641,62	-434,8	-477,42	-369,77
1900	-287,03	-553,55	-619,19	-688,55	-462,82	-510,43	-394,27
2000	-304,27	-589,13	-660,4	-736,04	-491,04	-543,77	-418,97

Annexe C. Valeurs d'énergies de Gibbs calculées pour les différentes espèces de la phase gaz

Tableau C.2 – Valeurs des énergies libres des différentes espèces en phase gaz en fonction de la température (suite).

Température K	Energie libre (kJ/mol) de :						
	$Al_{(g)}$	$Al_2O_{(g)}$	$Al_2O_{2(g)}$	$Al_2O_{3(g)}$	$AlO_{(g)}$	$AlO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
2100	-321,61	-625,02	-702,02	-784,06	-519,44	-577,41	-443,86
2200	-339,05	-661,21	-744,03	-832,59	-548,03	-611,35	-468,91
2300	-356,59	-697,67	-786,42	-881,6	-576,78	-645,57	-494,14
2400	-374,22	-734,41	-829,17	-931,09	-605,69	-680,06	-519,52
2500	-391,93	-771,41	-872,26	-981,01	-634,76	-714,81	-545,05
2600	-409,73	-808,65	-915,68	-1031,37	-663,97	-749,8	-570,73
2700	-427,6	-846,14	-959,42	-1082,14	-693,33	-785,03	-596,56
2800	-445,56	-883,85	-1003,46	-1133,31	-722,83	-820,5	-622,52
2900	-463,58	-921,78	-1047,8	-1184,86	-752,46	-856,18	-648,61
3000	-481,68	-959,93	-1092,43	-1236,78	-782,23	-892,08	-674,83
3100	-499,85	-998,29	-1137,33	-1289,06	-812,11	-928,18	-701,17
3200	-518,09	-1036,85	-1182,5	-1341,68	-842,12	-964,49	-727,64
3300	-536,39	-1075,6	-1227,93	-1394,64	-872,24	-1000,99	-754,21
3400	-554,75	-1114,54	-1273,61	-1447,93	-902,48	-1037,67	-780,9
3500	-573,18	-1153,66	-1319,53	-1501,53	-932,82	-1074,54	-807,7
3600	-591,66	-1192,96	-1365,69	-1555,44	-963,27	-1111,59	-834,61
3700	-610,21	-1232,44	-1412,08	-1609,65	-993,83	-1148,81	-861,62
3800	-628,81	-1272,08	-1458,69	-1664,15	-1024,49	-1186,2	-888,73
3900	-647,46	-1311,88	-1505,53	-1718,94	-1055,24	-1223,75	-915,93
4000	-666,17	-1351,85	-1552,57	-1774	-1086,09	-1261,46	-943,23

Modèle cinétique : Système d'équations différentielles

Nous résumons ici le système d'équations différentielles qui décrit la cinétique des réactions considérées dans notre modèle cinétique de combustion d'une thermitte Al/CuO . Il est à noter que, dans toutes ces équations, $s_{Al_2O_3(c)}$ est la surface extérieure de la nanoparticule d'aluminium. Ainsi, $s_{Al_2O_3(c)}(1 - C_s)$ représente la surface couverte par de l'alumine et $s_{Al_2O_3(c)}C_s$ celle couverte par de l'aluminium.

$$\frac{d[c_{Al(c)}]}{dt} = -\Phi_D$$

$$\frac{d[c_{Al(sf)}]}{dt} = \Phi_D + \left(\phi_{Al(g)} - E_{Al(c)} - \frac{4}{3}\phi_{O_2(g)} \right) s_{Al_2O_3(c)} C_s$$

$$\begin{aligned} \frac{d[c_{Al(g)}]}{dt} &= E_{Al(sf)} s_{Al_2O_3(c)} C_s - \phi_{Al(g)} s_{CuO(c)} - \phi_{Al(g)} s_{Cu_2O(c)} \\ &+ 2 E_{Al_2O_3(c)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right) - \phi_{Al(g)} s_{Al_2O_3(c)} \end{aligned}$$

$$\text{Si } \frac{1}{2}\phi_{Al}(Al_xO_y) > \frac{2}{3}\phi_{O_2}(Al_xO_y) :$$

$$\begin{aligned} &+ \left(\frac{4}{3}\phi_{Al_2O(g)} + \frac{1}{3}\phi_{AlO(g)} + \frac{2}{3}\phi_{Al_2O_2(g)} - \frac{1}{3}\phi_{Al_2O_2(g)} \right) \\ &\times \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[c_{Cu(c)}]}{dt} &= \left(\phi_{Cu(g)} - E_{Cu(c)} - 4\phi_{O_2(g)} \right) s_{Cu(c)} \\ &+ \left(2 E_{Cu_2O(c)} + 3\phi_{Al(g)} \right) s_{Cu_2O(c)} + \frac{3}{2}\phi_{Al(g)} s_{CuO(c)} \end{aligned}$$

$$\frac{d[c_{Cu(g)}]}{dt} = \left(E_{Cu(c)} - \phi_{Cu(g)} \right) s_{Cu(c)}$$

$$\frac{d[c_{CuO(c)}]}{dt} = 4\phi_{O_2(g)} s_{Cu_2O(c)} - \left(E_{CuO(c)} + \frac{3}{2}\phi_{Al(g)} \right) s_{CuO(c)}$$

$$\frac{d[c_{Cu_2O(c)}]}{dt} = 2\phi_{O_2(g)} s_{Cu(c)} - \left(E_{Cu_2O(c)} + \frac{3}{2}\phi_{Al(g)} + 2\phi_{O_2(g)} \right) s_{Cu_2O(c)} + \frac{1}{2} E_{CuO(c)} s_{CuO(c)}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[c_{O_2(g)}]}{dt} &= -\phi_{O_2(g)} s_{Al_2O_3(c)} C_s + \left(\frac{1}{2} E_{Cu_2O(c)} - \phi_{O_2(g)} \right) s_{Cu_2O(c)} + \frac{1}{4} E_{CuO(c)} s_{CuO(c)} \\ &\quad - \phi_{O_2(g)} s_{Cu(c)} + \frac{3}{2} E_{Al_2O_3(c)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right) \\ \text{Si } \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) &< \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ &+ \left(-\phi_{Al_2O(g)} - \frac{1}{4} \phi_{AlO(g)} - \frac{1}{2} \phi_{Al_2O_2(g)} + \frac{1}{4} \phi_{Al_2O_2(g)} \right) \\ &\times \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[c_{Al_2O_3(c)}]}{dt} &= \frac{2}{3} \phi_{O_2(g)} s_{Al_2O_3(c)} C_s + (\phi_{Al_2O_3(g)} - E_{Al_2O_3(c)}) s_{Al_2O_3(c)} (1 - C_s) \\ \text{Si } \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) &< \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ &+ \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) s_{Al_2O_3(c)} (1 - C_s) \\ \text{Si } \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) &> \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ &+ \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) s_{Al_2O_3(c)} (1 - C_s) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[c_{Al_2O'_3(c)}]}{dt} &= \frac{1}{2} \phi_{Al(g)} s_{Cu_2O(c)} + \frac{1}{2} \phi_{Al(g)} s_{CuO(c)} + (\phi_{Al_2O_3(g)} - E_{Al_2O_3(c)}) s_{Al_2O'_3(c)} \\ \text{Si } \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) &< \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ &+ \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) s_{Al_2O'_3(c)} \\ \text{Si } \frac{1}{2} \phi_{Al}(Al_xO_y) &> \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) : \\ &+ \frac{2}{3} \phi_{O_2}(Al_xO_y) s_{Al_2O'_3(c)} \end{aligned}$$

$$\frac{d[c_{Al_2O_3(g)}]}{dt} = -\phi_{Al_2O_3(g)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right)$$

$$\frac{d[c_{Al_2O(g)}]}{dt} = -\phi_{Al_2O(g)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right)$$

$$\frac{d[c_{AlO(g)}]}{dt} = -\phi_{AlO(g)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right)$$

$$\frac{d[c_{Al_2O_2(g)}]}{dt} = -\phi_{Al_2O_2(g)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O'_3(c)} \right)$$

$$\frac{d[C_{AlO_2(g)}]}{dt} = -\phi_{AlO_2(g)} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_3(c)} + s_{Al_2O_3'(c)} \right)$$

Détermination de la composition du gaz à l'équilibre

Nous avons vu que la détermination de la composition de la phase gazeuse dans notre modèle cinétique passe par la résolution du système :

$$\begin{cases} P_{tot_{Al}} = \sum_i x_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha x_i + \beta y_i\right) \\ P_{tot_{O}} = \sum_i y_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha x_i + \beta y_i\right) \end{cases} \quad (E.1)$$

Pour résoudre ce système d'équations non linéaires, nous avons procédé à une étape de linéarisation, dans un premier temps, en écrivant $\alpha = \alpha^\circ + d\alpha$ et $\beta = \beta^\circ + d\beta$ avec $d\alpha$ et $d\beta$ des variations faibles des quantités α et β . On a donc :

$$\begin{cases} P_{tot_{Al}} = \sum_i x_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + (\alpha^\circ + d\alpha) x_i + (\beta^\circ + d\beta) y_i\right) \\ P_{tot_{O}} = \sum_i y_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + (\alpha^\circ + d\alpha) x_i + (\beta^\circ + d\beta) y_i\right) \end{cases} \quad (E.2)$$

D'où :

$$\begin{cases} P_{tot_{Al}} = \sum_i x_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha^\circ x_i + \beta^\circ y_i\right) \exp(d\alpha x_i) \exp(d\beta y_i) \\ P_{tot_{O}} = \sum_i y_i P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha^\circ x_i + \beta^\circ y_i\right) \exp(d\alpha x_i) \exp(d\beta y_i) \end{cases} \quad (E.3)$$

Les quantités $d\alpha$ et $d\beta$ étant petites, nous faisons les approximations affines :

$$\begin{aligned} \exp(d\alpha x_i) &= 1 + d\alpha x_i \\ \exp(d\beta y_i) &= 1 + d\beta y_i \end{aligned}$$

Pour simplifier les écritures, nous définissons :

$$P^\circ_i = P^\circ \exp\left(\frac{-g_i(P^\circ, T)}{RT} + \alpha^\circ x_i + \beta^\circ y_i\right)$$

Annexe E. Détermination de la composition du gaz à l'équilibre

On peut alors détailler le système d'équations E.1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{tot,Al} = P^{\circ}_{Al(g)}(1 + d\alpha) + 2P^{\circ}_{Al_2O(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + d\beta) \\ \quad + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + 2d\beta) + 2P^{\circ}_{Al_2O_3(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + 3d\beta) \\ \quad + P^{\circ}_{AlO(g)}(1 + d\alpha)(1 + d\beta) + P^{\circ}_{AlO_2(g)}(1 + d\alpha)(1 + 2d\beta) \\ \\ P_{tot,O} = 2P^{\circ}_{O_2(g)}(1 + 2d\beta) + P^{\circ}_{Al_2O(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + d\beta) \\ \quad + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + 2d\beta) + 3P^{\circ}_{Al_2O_3(g)}(1 + 2d\alpha)(1 + 3d\beta) \\ \quad + P^{\circ}_{AlO(g)}(1 + d\alpha)(1 + d\beta) + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)}(1 + d\alpha)(1 + 2d\beta) \end{array} \right. \quad (E.4)$$

En développant et en négligeant les termes croisés en $d\alpha d\beta$ on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{tot,Al} = P^{\circ}_{Al(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ \quad + d\alpha \left(P^{\circ}_{Al(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + P^{\circ}_{AlO_2(g)} \right) \\ \quad + d\beta \left(2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 6P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \right) \\ \\ P_{tot,O} = 2P^{\circ}_{O_2(g)} + P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 3P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ \quad + d\alpha \left(2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 6P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \right) \\ \quad + d\beta \left(4P^{\circ}_{O_2(g)} + P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 9P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 4P^{\circ}_{AlO_2(g)} \right) \end{array} \right. \quad (E.5)$$

On définit :

$$\left\{ \begin{array}{l} A1 = P^{\circ}_{Al(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ B1 = P^{\circ}_{Al(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ C1 = 2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 6P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ \\ A2 = 2P^{\circ}_{O_2(g)} + P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 2P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 3P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ B2 = 2P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 6P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 2P^{\circ}_{AlO_2(g)} \\ C2 = 4P^{\circ}_{O_2(g)} + P^{\circ}_{Al_2O(g)} + 4P^{\circ}_{Al_2O_2(g)} + 9P^{\circ}_{Al_2O_3(g)} + P^{\circ}_{AlO(g)} + 4P^{\circ}_{AlO_2(g)} \end{array} \right.$$

Le système E.5 peut alors être réécrit comme :

$$\begin{cases} P_{tot_{Al}} = A1 + d\alpha B1 + d\beta C1 \\ P_{tot_{O}} = A2 + d\alpha B2 + d\beta C2 \end{cases}$$

Les valeurs de $d\alpha$ et $d\beta$ sont alors :

$$\begin{cases} d\alpha = \frac{1}{B1} (P_{tot_{Al}} - A1 - d\beta C1) \\ d\beta = \frac{1}{C2 - \frac{C1B2}{B1}} \left(P_{tot_{O}} - A2 - \frac{B2}{B1} (P_{tot_{Al}} - A1) \right) \end{cases} \quad (\text{E.6})$$

Modèle Cinétique : Variations de chaleur

Tableau F.1 – Transitions de phases, températures et énergies de transitions de phases considérées dans notre modèle cinétique de combustion d'une thermitte Al/CuO.

Transitions de phase	Température (K)	Enthalpie (kJ/mol)
$Al_{(s)} \Rightarrow Al_{(l)}$	933	10,71
$Al_{(l)} \Rightarrow Al_{(g)}$	2792	293,7
$Cu_{(s)} \Rightarrow Cu_{(l)}$	1358	13,26
$Cu_{(l)} \Rightarrow Cu_{(g)}$	2835	337,6
$Al_2O_{3(s)} \Rightarrow Al_2O_{3(l)}$	2315	118
$Al_2O_{3(l)} \Rightarrow 2 Al_{(g)} + \frac{3}{2} O_{2(g)}$	3250	2166,52
$Cu_2O_{(s)} \Rightarrow \frac{1}{2} Cu_2O_{(l)} + \frac{1}{4} O_{2(g)}$	1300	135,4
$Cu_2O_{(s)} \Rightarrow Cu_2O_{(l)}$	1517	65,6
$Cu_2O_{(l)} \Rightarrow 2 Cu_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	2070	115,2

Annexe F. Modèle Cinétique : Variations de chaleur

Tableau F.2 – Variation de chaleur due à chacune des réactions chimiques considérées dans notre modèle cinétique de combustion d'une thermitte Al/CuO.

Réaction	Variation de chaleur (kJ/s)
$Al_{(sf)} \rightleftharpoons Al_{(g)}$	$\Delta H_r \left(E_{Al_{(sf)}} s_{Al_{(sf)}} - \phi_{Al_{(g)}} s_{Al_{(sf)}} \right)$
$2Al_{(sf)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{2}{3}\phi_{O_{2(g)}} s_{Al_2O_{3(c)}} C_s \right)$
$Al_2O_{3(c)} \Rightarrow 2Al_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$	$\Delta H_r \left(E_{Al_2O_{3(c)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$CuO_{(s)} \Rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O_{(l)} + \frac{1}{4}O_{2(g)}$	$\Delta H_r \left(E_{CuO_{(c)}} s_{CuO_{(c)}} - 4\phi_{O_{2(g)}} s_{Cu_2O_{(c)}} \right)$
$Cu_2O_{(c)} \rightleftharpoons 2Cu_{(c)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	$\Delta H_r \left(E_{Cu_2O_{(c)}} s_{Cu_2O_{(c)}} - 2\phi_{O_{2(g)}} s_{Cu_{(c)}} \right)$
$Cu_{(c)} \rightleftharpoons Cu_{(g)}$	$\Delta H_r \left(E_{Cu_{(c)}} s_{Cu_{(c)}} - \phi_{Cu_{(g)}} s_{Cu_{(c)}} \right)$
$2Al_{(g)} + 3CuO_{(c)} \Rightarrow Al_2O'_{3(c)} + 3Cu_{(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{2}\phi_{Al_{(g)}} s_{CuO_{(c)}} \right)$
$2Al_{(g)} + 3Cu_2O_{(c)} \Rightarrow Al_2O'_{3(c)} + 6Cu_{(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{2}\phi_{Al_{(g)}} s_{Cu_2O_{(c)}} \right)$

Si $\frac{1}{2}\phi_{Al}(Al_xO_y) < \frac{2}{3}\phi_{O_2}(Al_xO_y)$:

$Al_2O_{(g)} + O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\phi_{Al_2O_{(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$AlO_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \Rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{2}\phi_{AlO_{(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$Al_2O_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\phi_{Al_2O_{2(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$AlO_{2(g)} \Rightarrow \frac{1}{4}O_{2(g)} + \frac{1}{2}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{2}\phi_{AlO_{2(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$Al_2O_{3(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\phi_{Al_2O_{3(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$

Si $\frac{1}{2}\phi_{Al}(Al_xO_y) > \frac{2}{3}\phi_{O_2}(Al_xO_y)$:

$Al_2O_{(g)} \Rightarrow \frac{4}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{3}\phi_{Al_2O_{(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$AlO_{(g)} \Rightarrow \frac{1}{3}Al_{(g)} + \frac{1}{3}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{1}{3}\phi_{AlO_{(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$Al_2O_{2(g)} \Rightarrow \frac{2}{3}Al_{(g)} + \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{2}{3}\phi_{Al_2O_{2(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$AlO_{2(g)} + \frac{1}{3}Al_{(g)} \Rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\frac{2}{3}\phi_{AlO_{2(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$
$Al_2O_{3(g)} \Rightarrow Al_2O_{3(c)}$	$\Delta H_r \left(\phi_{Al_2O_{3(g)}} \left((1 - C_s) s_{Al_2O_{3(c)}} + s_{Al_2O'_{3(c)}} \right) \right)$

Etapes clés du logiciel ALICKIA

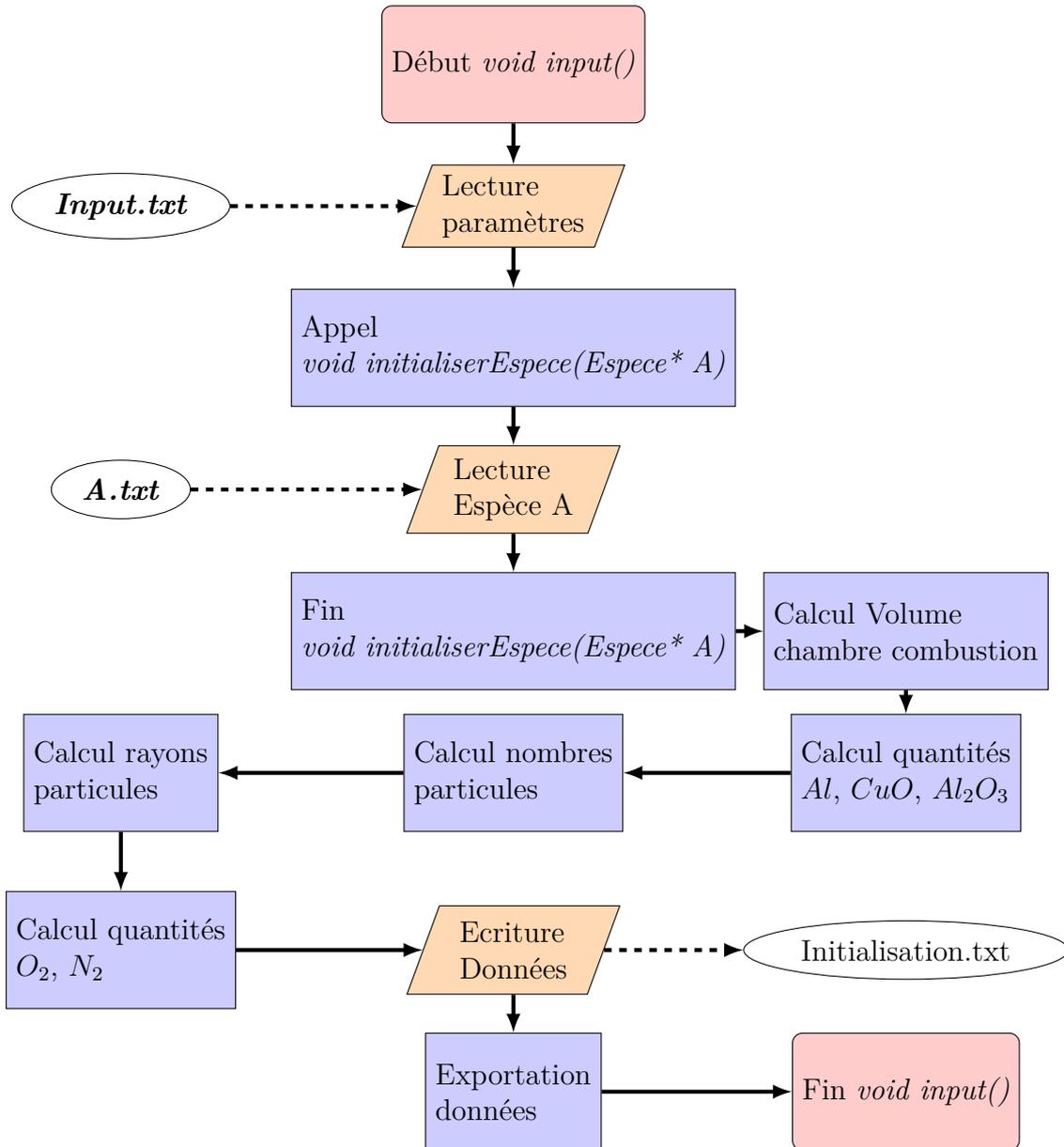


FIGURE G.1 – Organigramme de programmation de la fonction `Donnees input()` du logiciel de simulation de la combustion ALICKIA.

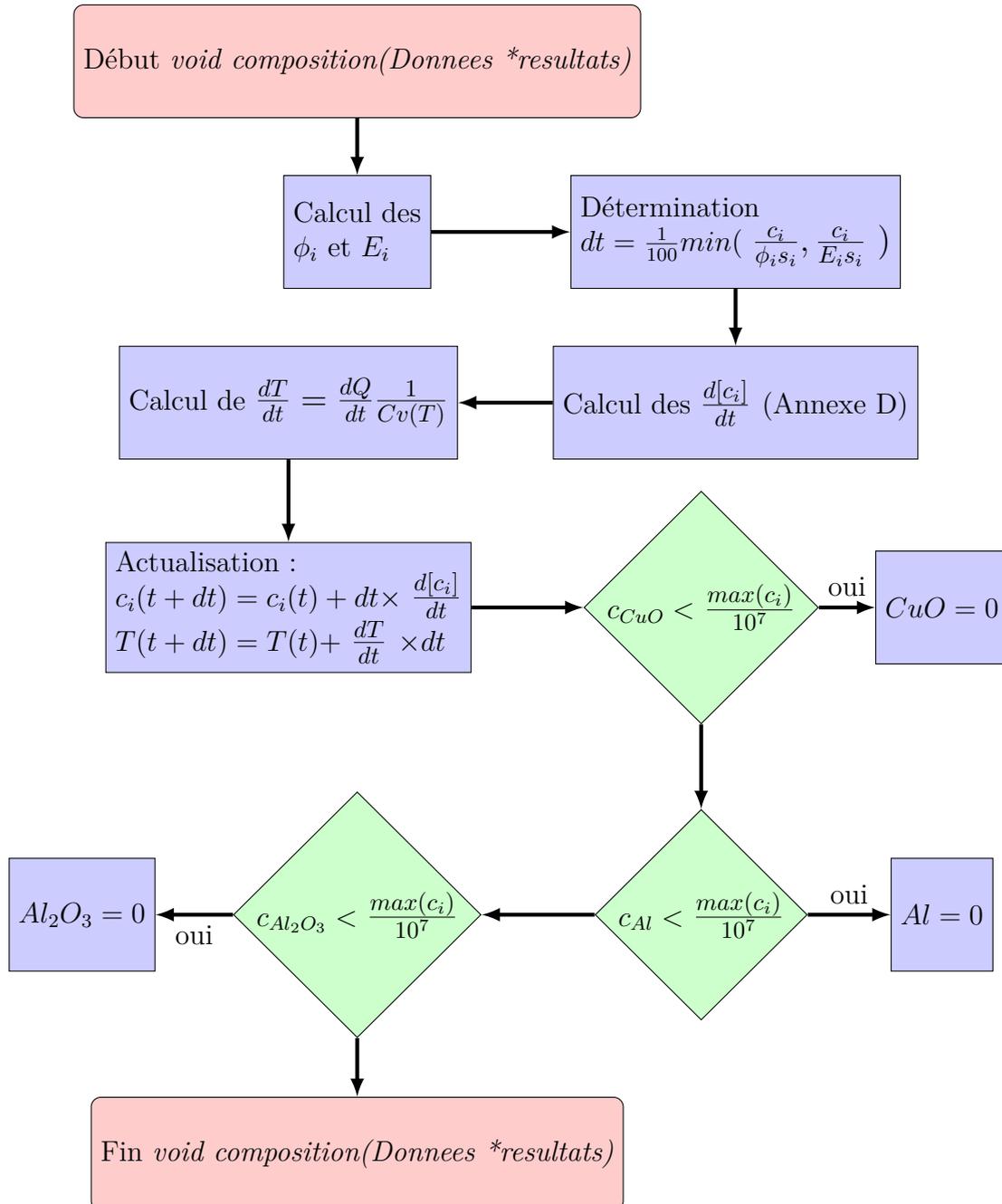


FIGURE G.2 – Organigramme de programmation de la fonction void composition(Donnees *resultats) du logiciel de simulation de la combustion ALICKIA.

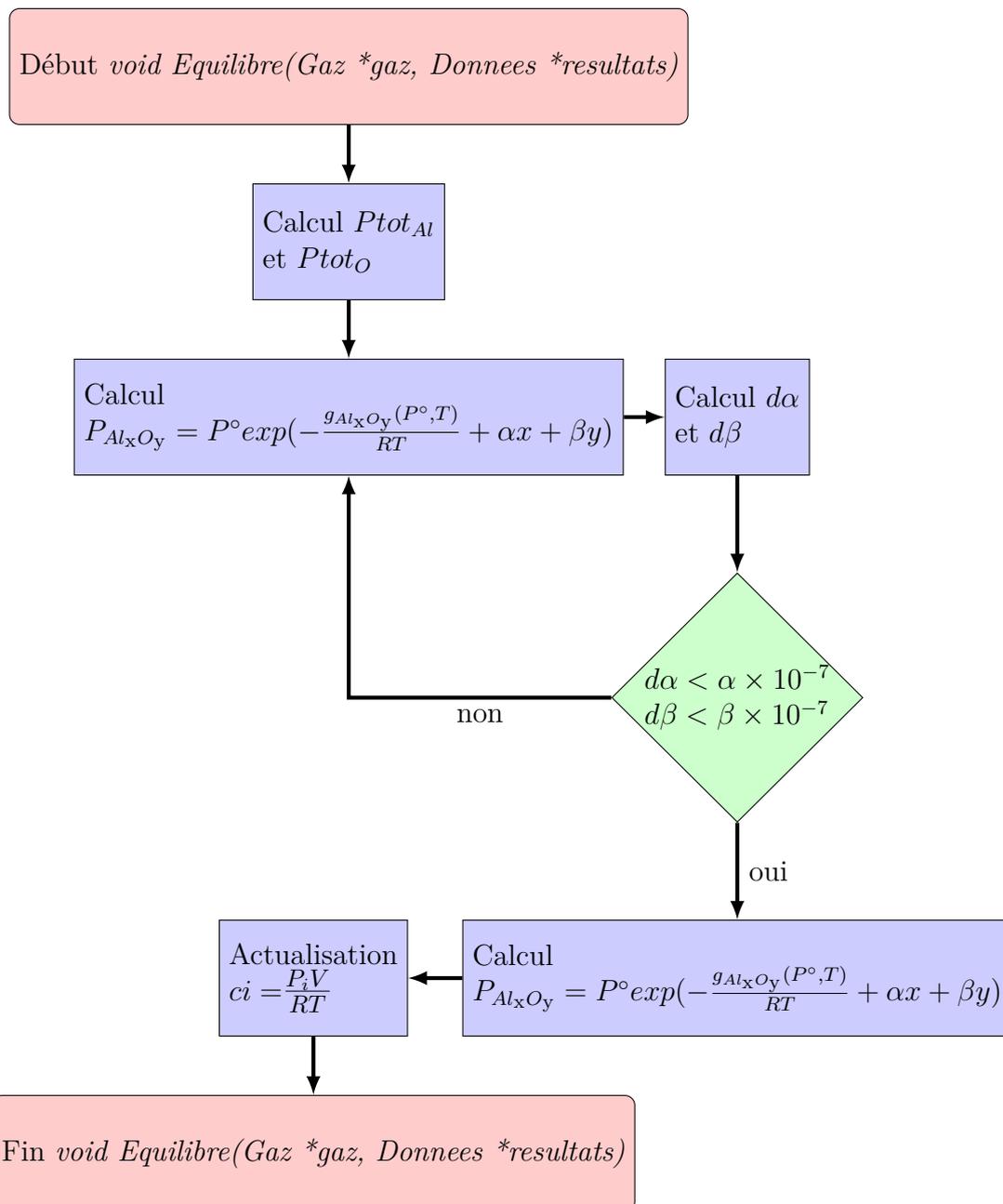


FIGURE G.3 – Organigramme de programmation de la fonction `void Equilibre(Gaz *gaz, Donnees *resultats)` du logiciel de simulation de la combustion ALICKIA.

Proposition de description de la mécanique de la phase gazeuse

L'étude de la propagation de la réaction de combustion demande de traiter explicitement le milieu diphasique, avec une propagation explicite du gaz dans la chambre de combustion. Dans ce but, nous nous proposons de nous appuyer sur les équations de Rankine-Hugoniot qui sont habituellement utilisées dans le cadre des matériaux énergétiques pour décrire l'écoulement d'un fluide compressible [117].

Nous nous intéressons à la propagation de la combustion dans un tube cylindrique fermé. Ici, l'écoulement est unidimensionnel selon l'axe longitudinal du cylindre, que l'on notera axe x , et qui sera considéré comme la seule variable spatiale.

Nous considérons des particules de taille nanométrique. La surface des nanoparticules en contact avec la phase gazeuse est très importante et la friction entre le gaz et celles-ci ne peut pas être négligée. Nous écrivons, pour commencer, l'équation de conservation de la quantité de mouvement en considérant une contrainte σ qui s'oppose au déplacement de la phase gazeuse et qui représente cette friction. L'équation de conservation de la quantité de mouvement devient :

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} = \sigma \quad (\text{H.1})$$

Avec v la vitesse du gaz et ρ la densité du gaz. Afin de déterminer la valeur de la contrainte σ , nous supposons que le gaz possède un écoulement de type Stokes autour des particules. Retenons que cette hypothèse réductrice nous donne une valeur surestimée de la contrainte par friction gaz/particules :

$$\sigma = -6\pi\mu v \sum_{\text{particules}} n_{pi} r_i$$

avec μ la viscosité dynamique du fluide, prise comme celle de l'air, fonction de la température, n_{pi} le nombre de particules du composé i , et r_i leur rayon.

Ensuite, nous pouvons écrire l'équation de continuité, ou de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial x} = \text{reactions} \quad (\text{H.2})$$

Cette équation possède un terme source, *reactions*, qui représente la variation des quantités de gaz due aux réactions chimiques qui sont décrites dans le modèle cinétique de combustion.

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

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial vH}{\partial x} + \rho V \left(v \frac{\partial v}{\partial t} + v^2 \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (\text{H.3})$$

où H est l'enthalpie, que l'on peut écrire $H = CvT$, avec Cv la capacité thermique. Là encore, l'équation est dotée d'un terme source, $\frac{\partial Q}{\partial t}$, qui représente la quantité de chaleur produite à chaque instant par les réactions chimiques relatives à la combustion.

Il est alors possible de déterminer la vitesse du gaz v , la composition et la température en tout point du système, à partir des équations H.1, H.2, H.3 et de l'équation des gaz parfaits.

Nous pouvons constater que les Equations H.1 et H.3 sont non linéaires, sans compter toutes les équations décrivant les variations des quantités de matière dues aux réactions chimiques (Annexe D). La résolution numérique de ce système d'équations différentielles couplées non linéaire est alors très complexe.

Lors d'une première tentative, nous avons résolu ces équations à l'aide d'une méthode des différences finies avec un schéma d'approximation centré.

Pour cela, nous avons discrétisé spatialement la chambre de combustion. Nous rappelons que, dans notre approximation, la flamme ne se propage que suivant la direction longitudinale x . Une discrétisation simple revient à choisir un pas de discrétisation régulier sur toute la longueur de la chambre de combustion. En ce qui concerne la discrétisation temporelle, nous utilisons la méthode d'Euler, avec un pas dt variable en fonction des cinétiques de réactions chimiques, ce qui sera détaillé dans la section suivante.

Pour une grandeur quelconque $y(x, t)$, nous avons approximé les dérivées spatiales et temporelles par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial y(x, t)}{\partial t} &= \frac{y(x, t + dt) - y(x, t)}{dt} + o(dt) \\ \frac{\partial y(x, t)}{\partial x} &= \frac{y(x + dx, t) - y(x - dx, t)}{2dx} + o(dx) \end{aligned} \quad (\text{H.4})$$

Nous résolvons le système d'équations à l'aide de ce schéma de résolution numérique, dans des conditions de références qui sont détaillées en Section 4.1.1. Nous constatons que la vitesse de déplacement du gaz sur les 200 premiers micromètres de la chambre de combustion, représentée en Figure H.1, présente des oscillations. On peut ainsi voir, sur la Figure H.1, qu'à 436 μs la vitesse augmente sur 100 μm pour atteindre un maximum de 16,7 m/s, puis elle diminue ensuite. A 441 μs , l'allure globale de la vitesse n'a pas changé mais on note que la vitesse présente des oscillations. De plus, l'amplitude de ces oscillations augmente avec le temps, modifiant de manière importante l'allure générale de la vitesse, puis conduit à une divergence les valeurs devenant alors infiniment grandes ou infiniment petites.

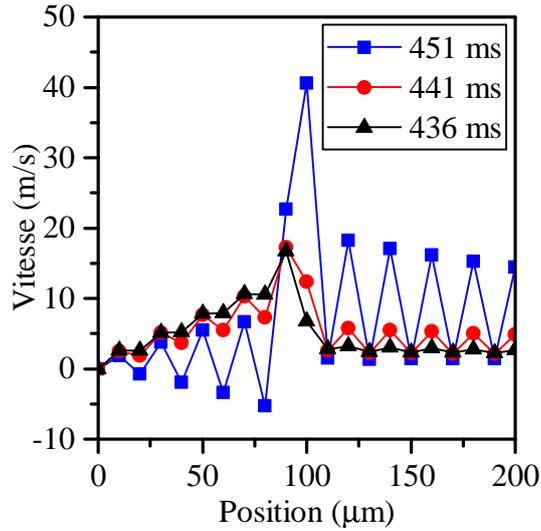


FIGURE H.1 – Vitesse de déplacement du gaz en fonction de la position, sur les 200 premiers micromètres de la chambre de combustion à trois temps : 436 ms, 441 ms et 451 ms.

La divergence est due au choix des pas de discrétisation, à la fois spatiale et temporelle. Du côté temporel, les plus petits pas correspondent aux temps de réactions chimiques, utilisés dans le modèle micro-cinétique de la section 3.2. Ces pas de temps sont largement trop courts pour permettre le développement du mouvement des gaz car ils conduisent à des variations négligeables de vitesse. Il faut donc envisager deux pas de temps : un pour la cinétique chimique et un autre, beaucoup plus grand, pour les équations de la mécanique des fluides. Cependant, ce pas de temps hydrodynamique dt_{hydro} doit rester compatible avec la vitesse macroscopique de propagation de la réaction de combustion, ou vitesse de flamme v_{flamme} . En d'autres termes, il ne doit pas dépasser le temps de combustion d'une tranche de largeur dx , donc satisfaire la condition de stabilité de Courant-Friedrichs-Lewy $v_{flamme} \times dt_{hydro} < dx$ [118].

Du côté spatial, le pas de discrétisation doit être suffisamment fin pour que l'échange de matière et de chaleur, à chaque pas de temps, puisse amener un changement non négligeable de température et de concentrations. Avec un pas de discrétisation spatial trop grand, les échanges de matière et de chaleur, distribués sur une grande longueur, ne changeront pas, de manière significative, la température et les concentrations d'espèces. Dans notre cas, la limite physique du pas de discrétisation spatiale est de 100 nm qui correspond à la taille des nanoparticules. Des pas de discrétisation plus grands sont tout à fait compatibles avec des pas de temps hydrodynamiques envisagés. Toutefois, nous devons traiter des tubes d'une longueur totale de 1 cm au minimum, pour observer les phénomènes expérimentaux, en particulier :

- Une vitesse de propagation de flamme en régime stationnaire.
- Eviter une réflexion trop rapide de l'onde et la formation d'onde stationnaire.

Cependant, même un pas de discrétisation spatiale largement supérieure à sa limite physique de 100 nm, aboutit à des temps de calcul prohibitifs.

La solution à envisager consiste à implémenter un algorithme avec un pas de discrétisation spatiale variable, à l'instar des pas de temps utilisés dans le modèle micro-cinétique de la section 3.2. Ainsi, l'espace sera finement discrétisé au voisinage du front de flamme, là où les échanges de matière et d'énergie sont importants. Par contre, une discrétisation grossière suffira aux points éloignés :

- Avant le front, où la combustion n'a pas encore commencé.
- Après le front, où le combustible a déjà brûlé.

Le problème est que le front se déplaçant, la discrétisation doit être modifiée avec le temps. L'implémentation de cette discrétisation spatiale, avec des pas variables et mobiles en même temps, n'a pas pu être réalisée dans le temps imparti. Cependant, cet objectif reste une perspective immédiate et aisément réalisable de ce travail.

Bibliographie

- [1] Carole Rossi. Nano matériaux énergétiques : perspectives d'intégration dans les microsystèmes. *Techniques de l'ingénieur Nanotechnologies pour l'énergie, l'environnement et la santé*, base documentaire : TIB514DUO(ref. article : nm5050), April 2008. (Cité en page 1.)
- [2] Hans Goldschmidt. Method of producing metals and alloys, March 1897. Cooperative Classification Y10S164/12, Y10S75/959, C22B34/32. (Cité en page 1.)
- [3] Kenji Saita, Kenichi Karimine, Masaharu Ueda, Katsuya Iwano, and Takeshi Yamamoto Kiyoshi Hiroguchi. Trends in Rail Welding Technologies and Our Future Approach. *Nippon steel & sumitomo metal technical*, 0(105), December 2013. (Cité en page 1.)
- [4] Hans Goldschmidt. Method of uniting rails and the like., March 1914. U.S. Classification 164/54, 164/94, 238/150, 164/DIG.120 ; Cooperative Classification Y10S164/12, B23K23/00. (Cité en pages 1 et 9.)
- [5] Carole Rossi, Danick Briand, Maxime Dumonteuil, Thierry Camps, Phuong Quyên Pham, and Nicolaas F. de Rooij. Matrix of 10 x 10 addressed solid propellant microthrusters : Review of the technologies. *Sensors and Actuators A : Physical*, 126(1) :241–252, January 2006. (Cité en page 2.)
- [6] Dana Teasdale, Veljko Milanovic, Paul Chang, and Kristofer S. J. Pister. Microrockets for Smart Dust. *Smart Materials and Structures*, 10(6) :1145, December 2001. (Cité en page 2.)
- [7] Shuji Tanaka, Ryuichiro Hosokawa, Shin-Ichiro Tokudome, Keiichi Hori, Hirobumi Saito, Masashi Watanabe, and Masayoshi Esashi. MEMS-Based Solid Propellant Rocket Array Thruster. *Japan Society of Aeronautical Space Sciences Transactions*, 46 :47–51, 2005. (Cité en page 2.)
- [8] Chien-Chong Hong, Suresh Murugesan, Sanghyo Kim, Gregory Beaucage, Jin-Woo Choi, and Chong H. Ahn. A functional on-chip pressure generator using solid chemical propellant for disposable lab-on-a-chip. *Lab on a Chip*, 3(4) :281–286, November 2003. (Cité en page 2.)
- [9] Oleg Vasylykiv and Yoshio Sakka. Nanoexplosion synthesis of multimetal oxide ceramic nanopowders. *Nano Letters*, 5(12) :2598–2604, December 2005. (Cité en page 2.)
- [10] Karen S. Martirosyan. Nanoenergetic Gas-Generators : principles and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26) :9400, 2011. (Cité en page 2.)
- [11] Ludovic Glavier, Guillaume Taton, Jean-Marie Ducere, Vincent Bajjot, Stéphane Pinon, Theo Calais, Alain Esteve, 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. (Cité en pages 2, 9, 14, 15, 70, 94, 95 et 116.)
- [12] Sergey A. Grinshpun, Atin Adhikari, Michael Yermakov, Tiina Reponen, Edward Dreizin, Mirko Schoenitz, Vern Hoffmann, and Shasha Zhang. Inactivation of Aerosolized Bacillus atrophaeus (BG) Endospores and MS2 Viruses by Combustion of Reactive Materials. *Environmental Science & Technology*, 46(13) :7334–7341, July 2012. (Cité en page 2.)
- [13] S. Rafi Ahmad and Michael Cartwright. *Laser Ignition of Energetic Materials*. John Wiley & Sons, October 2014. (Cité en page 2.)
- [14] Carole Rossi. *Conception et réalisation d'un système de rehydratation pour patch transdermique à partir de micro actionneurs pyrotechniques*. PhD thesis, 1997. (Cité en page 2.)
- [15] C. Rossi and D. Estève. Micropyrotechnics, a new technology for making energetic microsystems : review and prospective. *Sensors and Actuators A : Physical*, 120(2) :297–310, May 2005. (Cité en page 2.)
- [16] G Taton, D Lagrange, V Conedera, L Renaud, and C Rossi. Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23 :105009, 2013. (Cité en pages 2 et 9.)
- [17] 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. (Cité en page 2.)
- [18] Sf Palopoli and Tb Brill. Thermal-Decomposition of Energetic Materials .52. on the Foam Zone and Surface-Chemistry of Rapidly Decomposing Hmx. *Combustion and Flame*, 87(1) :45–60, October 1991. (Cité en page 2.)
- [19] E. Kaisersberger and J. Opfermann. Kinetic Evaluation of Exothermal Reactions Measured by Dsc. *Thermochimica Acta*, 187 :151–158, September 1991. (Cité en page 2.)
- [20] Td Sewell and Dl Thompson. Classical Dynamics Study of Unimolecular Dissociation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (rdx). *Journal of Physical Chemistry*, 95(16) :6228–6242, August 1991. (Cité en page 2.)
- [21] Jr Cox and Ih Hillier. Abinitio Mo Studies of the Decomposition of Energetic Materials .1. Hydrogen Transfer in Tnt and in Model Systems. *Chemical Physics*, 124(1) :39–46, August 1988. (Cité en page 2.)
- [22] E. B. Washburn, J. N. Trivedi, L. Catoire, and M. W. Beckstead. The Simulation of the Combustion of Micrometer-Sized Aluminum Particles with Steam. *Combustion Science and Technology*, 180(8) :1502–1517, June 2008. (Cité en pages 2, 27, 28 et 64.)

Bibliographie

- [23] M. W. Beckstead, Y. Liang, and K. V. Pudduppakkam. Numerical simulation of single aluminum particle combustion (review). *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 41(6) :622–638, 2005. (Cité en pages 3 et 26.)
- [24] S. Gordon and B. J. McBride. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations. Interim Revision, March 1976. Technical report, NASA Technical reports, March 1976. (Cité en pages 3 et 19.)
- [25] H. Wang, G. Jian, W. Zhou, J. B. DeLisio, V. T. Lee, and M. R. Zachariah. Metal Iodate-Based Energetic Composites and Their Combustion and Biocidal Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(31) :17363–17370, August 2015. (Cité en page 8.)
- [26] Xizheng Wang, Tao Wu, and Michael R. Zachariah. Doped Perovskites To Evaluate the Relationship between Fuel Oxidizer Thermite Ignition and Bond Energy, Electronegativity, and Oxygen Vacancy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1) :147–152, January 2017. (Cité en page 8.)
- [27] S. Fischer and M. Grubelich. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications. In *SAND-95-2448C*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, July 1996. (Cité en pages 9, 40 et 41.)
- [28] Marine Petrantoni. *Nanomatériaux énergétiques sur puce :  laboration, modélisation et caractérisation*. PhD thesis, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, December 2010. (Cité en page 9.)
- [29] Ludovic Glavier. *Conception et développement d'un micro détonateur électrique intégrant des nanothermites pour l'amorçage par impact d'explosifs secondaires*. PhD thesis, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017. (Cité en page 9.)
- [30] Theo Calais. *Exploration des nanotechnologies ADN pour l'auto-assemblage de nanoparticules d'aluminium et d'oxyde de cuivre : application à la synthèse de matériaux énergétiques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2017. (Cité en page 9.)
- [31] Mathilde Guiltat. *Développement d'une plateforme de simulation atomistique pour les procédés en phase vapeur par une approche multi-niveaux : application au dépôt de CuO sur Al (111)*. PhD thesis, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016. (Cité en page 9.)
- [32] Guillaume Taton. *Conception et réalisation d'un microsystème d'initiation pyrotechnique intelligent et sécurisé pour applications spatiales*. PhD thesis, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, December 2013. (Cité en page 9.)
- [33] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, and J. A. Martin. Oxidation behavior of aluminum nanopowders. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(3) :1178–1183, May 1995. (Cité en pages 9 et 25.)

-
- [34] Michelle L. Pantoya and John J. Granier. Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites : Nano versus Micron Composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30(1) :53–62, February 2005. (Cité en pages 9 et 25.)
- [35] 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, December 2008. (Cité en pages 9 et 25.)
- [36] B. Rufino, F. Boule’h, M. V. Coulet, G. Lacroix, and R. Denoyel. Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder. *Acta Materialia*, 55(8) :2815–2827, May 2007. (Cité en page 9.)
- [37] Valery I. Levitas, Jena McCollum, and Michelle Pantoya. Pre-Stressing Micron-Scale Aluminum Core-Shell Particles to Improve Reactivity. *Scientific Reports*, 5, January 2015. (Cité en page 9.)
- [38] Rajesh Shende, Senthil Subramanian, Shameem Hasan, Steven Apperson, Rajagopalan Thiruvengadathan, Keshab Gangopadhyay, Shubhra Gangopadhyay, Paul Redner, Deepak Kapoor, Steven Nicolich, and Wendy Balas. Nanoenergetic Composites of CuO Nanorods, Nanowires, and Al-Nanoparticles. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(2) :122–130, April 2008. (Cité en page 9.)
- [39] 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, June 2013. (Cité en page 9.)
- [40] Alexander E. Gash, Randall L. Simpson, and Joe H. Satcher. Aerogels and Sol-Gel Composites as Nanostructured Energetic Materials. In Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, and Matthias M. Koebel, editors, *Aerogels Handbook*, pages 585–606. Springer New York, New York, NY, 2011. (Cité en page 9.)
- [41] Swati M. Umbrajkar, Mirko Schoenitz, and Edward L. Dreizin. Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 451(1-2) :34–43, December 2006. (Cité en pages 9 et 33.)
- [42] A. Rai, K. Park, L. Zhou, and M. R. Zachariah. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion Theory and Modelling*, 10(5) :843–859, October 2006. (Cité en pages 10, 30, 31, 61, 62 et 71.)
- [43] 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) :071909, 2006. (Cité en pages 10, 35 et 61.)
- [44] John J. Granier and Michelle L. Pantoya. Laser ignition of nanocomposite thermites. *Combustion and Flame*, 138(4) :373–383, September 2004. (Cité en pages 11 et 12.)
- [45] Daniel Prentice, Michelle L. Pantoya, and Alexander E. Gash. Combustion Wave Speeds of Sol Gel Synthesized Tungsten Trioxide and Nano Aluminum :

Bibliographie

- The Effect of Impurities on Flame Propagation. *Energy & Fuels*, 20(6) :2370–2376, November 2006. (Cité en pages 11 et 12.)
- [46] Ani Abraham, John Obamedo, Mirko Schoenitz, and Edward L. Dreizin. Effect of composition on properties of reactive Al-B-I2 powders prepared by mechanical milling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 83 :1–7, August 2015. (Cité en page 12.)
- [47] 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, 13 et 16.)
- [48] K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, and D. Luss. Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use. *Nanotechnology*, 20(40) :405609, October 2009. (Cité en pages 15 et 16.)
- [49] B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, and J. T. Mang. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites. *Journal of Applied Physics*, 98(6) :064903, 2005. (Cité en page 16.)
- [50] M.R. Weismiller, J.Y. Malchi, J.G. Lee, R.A. Yetter, and T.J. Foley. Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2) :1989–1996, January 2011. (Cité en page 17.)
- [51] Snehaunshu Chowdhury, Kyle Sullivan, Nicholas Piekriel, Lei Zhou, and Michael R. Zachariah. Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20) :9191–9195, May 2010. (Cité en pages 17, 18 et 64.)
- [52] Alejandro Strachan, Edward M. Kober, Adri C. T. van Duin, Jonas Oxgaard, and William A. Goddard III. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 122(5) :054502, 2005. (Cité en page 19.)
- [53] Kaushik Joshi and Santanu Chaudhuri. Observation of deflagration wave in energetic materials using reactive molecular dynamics. *Combustion and Flame*, 184(Supplement C) :20 – 29, 2017. (Cité en page 19.)
- [54] Sergei Izvekov, Peter W. Chung, and Betsy M. Rice. Non-equilibrium molecular dynamics simulation study of heat transport in hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine (RDX). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(25) :5623 – 5632, 2011. (Cité en page 19.)
- [55] O. Politano and F. Baras. Molecular dynamics simulations of self-propagating reactions in Ni–Al multilayer nanofoils. *Journal of Alloys and Compounds*, 652(Supplement C) :25 – 29, 2015. (Cité en page 19.)
- [56] Mathew J. Cherukara, Timothy P. Weihs, and Alejandro Strachan. Molecular dynamics simulations of the reaction mechanism in Ni/Al reactive intermetallics. *Acta Materialia*, 96(Supplement C) :1 – 9, 2015. (Cité en page 19.)

- [57] Lin Lin, Sheng Hui, Gui Lu, Shuo-Lin Wang, Xiao-Dong Wang, and Duu-Jong Lee. Molecular dynamics study of high temperature wetting kinetics for Al/NiAl and Al/Ni₃Al systems : Effects of grain boundaries. *Chemical Engineering Science*, 174(Supplement C) :127 – 135, 2017. (Cité en page 19.)
- [58] Zhi-Yang Zhu, Bo Ma, Cui-Ming Tang, and Xin-Lu Cheng. Molecular dynamic simulation of thermite reaction of Al nanosphere/Fe₂O₃ nanotube. *Physics Letters A*, 380(1) :194 – 199, 2016. (Cité en page 19.)
- [59] Fuyuki Shimojo, Aiichiro Nakano, Rajiv K. Kalia, and Priya Vashishta. Enhanced reactivity of nanoenergetic materials : A first-principles molecular dynamics study based on divide-and-conquer density functional theory. *Applied Physics Letters*, 95(4) :043114, 2009. (Cité en page 19.)
- [60] Gordon Sanford and McBride Bonnie J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis. Technical Report NASA RP-1311, NASA Technical reports, October 1994. (Cité en pages 19 et 20.)
- [61] P. R. Santhanam, V. K. Hoffmann, M. A. Trunov, and E. L. Dreizin. Characteristics of Aluminum Combustion Obtained from Constant-Volume Explosion Experiments. *Combustion Science and Technology*, 182(7) :904–921, June 2010. (Cité en page 19.)
- [62] K. T. Sullivan, N. W. Piekuel, S. Chowdhury, C. Wu, M. R. Zachariah, and C. E. Johnson. Ignition and Combustion Characteristics of Nanoscale Al/AgIO₃ : A Potential Energetic Biocidal System. *Combustion Science and Technology*, 183(3) :285–302, December 2010. (Cité en page 19.)
- [63] Kyle Sullivan and Michael Zachariah. Simultaneous Pressure and Optical Measurements of Nanoaluminum Thermites : Investigating the Reaction Mechanism. *Journal of Propulsion and Power*, 26(3) :467–472, May 2010. (Cité en page 19.)
- [64] Rohit J. Jacob, Diana L. Ortiz-Montalvo, Kyle R. Overdeep, Timothy P. Weihs, and Michael R. Zachariah. Incomplete reactions in nanothermite composites. *Journal of Applied Physics*, 121(5) :054307, February 2017. (Cité en page 19.)
- [65] Guoqiang Jian, Nicholas W. Piekuel, and Michael R. Zachariah. Time-Resolved Mass Spectrometry of Nano-Al and Nano-Al/CuO Thermite under Rapid Heating : A Mechanistic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(51) :26881–26887, December 2012. (Cité en pages 19, 64, 65, 66 et 68.)
- [66] J. Siegel. *Forensic Chemistry : Fundamentals and Applications*. Forensic Science in Focus. Wiley, 2015. (Cité en page 22.)
- [67] 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, December 2007. (Cité en page 23.)

Bibliographie

- [68] 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, March 2014. (Cité en page 25.)
- [69] A.B. Vorozhtsov, M. Lerner, N. Rodkevich, H. Nie, A. Abraham, M. Schoenitz, and E.L. Dreizin. Oxidation of nano-sized aluminum powders. *Thermochimica Acta*, 636 :48–56, July 2016. (Cité en pages 26, 31, 62 et 63.)
- [70] 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, July 2016. (Cité en page 26.)
- [71] Mark T. Swihart and Laurent Catoire. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from ab initio molecular orbital calculations. *Combustion and flame*, 121(1) :210–222, 2000. (Cité en pages 26 et 65.)
- [72] M. W. Beckstead. A summary of aluminum combustion. Technical report, DTIC Document, 2004. (Cité en page 26.)
- [73] Julien Glorian, Laurent Catoire, Stany Gallier, and Nathalie Cesco. Gas-surface thermochemistry and kinetics for aluminum particle combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2) :2439–2446, 2015. (Cité en page 26.)
- [74] Yongjun Liang and Merrill Beckstead. Numerical simulation of quasi-steady, single aluminum particle combustion in air. In *36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1998. (Cité en page 26.)
- [75] Yongjun Liang and Merrill Beckstead. Numerical simulation of unsteady, single aluminum particle combustion in air. In *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, June 1998. (Cité en page 26.)
- [76] Ying Huang, Grant A. Risha, Vigor Yang, and Richard A. Yetter. Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) :2001–2009, January 2007. (Cité en page 29.)
- [77] Ying Huang, Grant A. Risha, Vigor Yang, and Richard A. Yetter. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. *Combustion and Flame*, 156(1) :5–13, January 2009. (Cité en page 29.)
- [78] Marie-Vanessa Coulet, Benoit Rufino, Pierre-Henry Esposito, Thomas Neisius, Olivier Isnard, and Renaud Denoyel. Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(44) :25063–25070, November 2015. (Cité en pages 30 et 31.)
- [79] L. Zhou, N. Piekiet, S. Chowdhury, and M. R. Zachariah. Time-Resolved Mass Spectrometry of the Exothermic Reaction between Nanoaluminum and Metal Oxides : The Role of Oxygen Release. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33) :14269–14275, August 2010. (Cité en pages 32 et 33.)

- [80] Guoqiang Jian, Snehaunshu Chowdhury, Kyle Sullivan, and Michael R. Zachariah. Nanothermite reactions : Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition? *Combustion and Flame*, 160(2) :432–437, February 2013. (Cité en pages 32 et 33.)
- [81] Guoqiang Jian, Lei Zhou, Nicholas W. Piekiet, and Michael R. Zachariah. Low Effective Activation Energies for Oxygen Release from Metal Oxides : Evidence for Mass-Transfer Limits at High Heating Rates. *ChemPhysChem*, 15(8) :1666–1672, June 2014. (Cité en pages 32, 48 et 106.)
- [82] Lei Zhou, Nicholas Piekiet, Snehaunshu Chowdhury, and Michael R. Zachariah. T-Jump/time-of-flight mass spectrometry for time-resolved analysis of energetic materials. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(1) :194–202, January 2009. (Cité en page 32.)
- [83] D. Stamatis, A. Ermoline, and E. L. Dreizin. A multi-step reaction model for ignition of fully-dense Al-CuO nanocomposite powders. *Combustion Theory and Modelling*, 16(6) :1011–1028, December 2012. WOS :000311944700004. (Cité en page 33.)
- [84] A. Ermoline, D. Stamatis, and E. L. Dreizin. Low-temperature exothermic reactions in fully dense Al-CuO nanocomposite powders. *Thermochimica Acta*, 527 :52–58, January 2012. (Cité en page 34.)
- [85] N. Cabrera and N. F. Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 12(1) :163, January 1949. (Cité en pages 33 et 71.)
- [86] Valery I. Levitas, Blaine W. Asay, Steven F. Son, and Michelle Pantoya. Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal. *Journal of Applied Physics*, 101(8) :083524, 2007. (Cité en page 35.)
- [87] Valery I. Levitas, Michelle L. Pantoya, and Steven Dean. Melt dispersion mechanism for fast reaction of aluminum nano- and micron-scale particles : Flame propagation and SEM studies. *Combustion and Flame*, 161(6) :1668–1677, June 2014. (Cité en page 35.)
- [88] K. T. Sullivan, N. W. Piekiet, C. Wu, S. Chowdhury, S. T. Kelly, T. C. Hufnagel, K. Fezzaa, and M. R. Zachariah. Reactive sintering : An important component in the combustion of nanocomposite thermites. *Combustion and Flame*, 159(1) :2–15, January 2012. (Cité en page 35.)
- [89] Rohit J. Jacob, Guoqiang Jian, Philip M. Guerieri, and Michael R. Zachariah. Energy release pathways in nanothermites follow through the condensed state. *Combustion and Flame*, 162(1) :258–264, January 2015. (Cité en pages 35, 36, 37 et 63.)
- [90] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*. Taylor & Francis, June 2006. (Cité en pages 48 et 129.)

Bibliographie

- [91] C. Boissière and G. Fiorese. Équation d'état des métaux prenant en compte les changements d'état entre 300 et 200 000 K pour toute compression. Application au cas du cuivre et de l'aluminium. *Revue de Physique Appliquée*, 12(5) :857–872, 1977. (Cité en page 48.)
- [92] P. H. Zhang, R. Z. Chang, Z. Wei, H. Cao, and X. N. Zhou. The melting point, latent heat of solidification, and enthalpy for both solid and liquid α -Al₂O₃ in the range 550–2400 K. *International Journal of Thermophysics*, 7(4) :811–819, 1986. (Cité en page 48.)
- [93] R. D. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente, and A. Revcolevschi. Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu₂O. *Journal of Crystal Growth*, 23(2) :113–120, 1974. (Cité en page 48.)
- [94] T. V. Charlu and O. J. Kleppa. A calorimetric determination of the enthalpy of vaporization of MoO₃. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 3(5) :697–700, 1971. (Cité en page 57.)
- [95] S. H. Hosseini, M. Saghafi, and S. Heshmati-Manesh. Effect of Different Parameters on Synthesis of MoO₃ Nanopowder by the Evaporation–Condensation Technique. *Materials and Manufacturing Processes*, 27(12) :1271–1275, 2012. (Cité en page 57.)
- [96] N. A. Asryan, A. S. Alikhanyan, and G. D. Nipan. p–T–x Phase Diagram of the Sb–O System. *Inorganic Materials*, 40(6) :626–631, June 2004. (Cité en page 57.)
- [97] A.H. Heuer. Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃ : How much do we really understand? *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7) :1495–1507, January 2008. (Cité en page 61.)
- [98] A. E. Paladino and W. D. Kingery. Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 37(5) :957–962, September 1962. (Cité en page 61.)
- [99] M. Garcia-Mendez, N. Valles-Villarreal, G. A. Hirata-Flores, and M. H. Farias. Study of thermal diffusion between Al₂O₃ and Al thin films. *Applied surface science*, 151(1) :139–147, 1999. (Cité en page 61.)
- [100] Wenbo Zhou, Jeffery B. DeLisio, Xizheng Wang, Garth C. Egan, and Michael R. Zachariah. Evaluating free vs bound oxygen on ignition of nano-aluminum based energetics leads to a critical reaction rate criterion. *Journal of Applied Physics*, 118(11) :114303, September 2015. (Cité en pages 62, 66, 67, 71, 131 et 132.)
- [101] J. Drowart, G. DeMaria, R. P. Burns, and M. G. Inghram. Thermodynamic Study of Al₂O₃ Using a Mass Spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*, 32(5) :1366–1372, May 1960. (Cité en page 64.)
- [102] J Guo, J Goodings, and A Hayhurst. What are the main gas-phase species formed by aluminum when added to a premixed flame? *Combustion and Flame*, 150(1-2) :127–136, July 2007. (Cité en page 64.)

-
- [103] Weiqiang Wang, Richard Clark, Aiichiro Nakano, Rajiv K. Kalia, and Priya Vashishta. Effects of oxide-shell structures on the dynamics of oxidation of Al nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 96(18) :181906, 2010. (Cité en page 64.)
- [104] Carlo Badiola, Robert J. Gill, and Edward L. Dreizin. Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments. *Combustion and Flame*, 158(10) :2064–2070, October 2011. (Cité en page 64.)
- [105] Samuel Goroshin, Jorin Mamen, Andrew Higgins, Tim Bazyn, Nick Glumac, and Herman Krier. Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) :2011–2019, January 2007. (Cité en page 64.)
- [106] Thuvan N. Piehler, Frank C. DeLucia, Chase A. Munson, Barrie E. Homan, Andrzej W. Miziolek, and Kevin L. McNesby. Temporal evolution of the laser-induced breakdown spectroscopy spectrum of aluminum metal in different bath gases. *Applied optics*, 44(18) :3654–3660, 2005. (Cité en page 64.)
- [107] Malte Von Arnim and Reinhart Ahlrichs. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 19(15) :1746–1757, November 1998. (Cité en page 66.)
- [108] Michael Bär Reinhart Ahlrichs. Electronic structure calculations on workstation computers : The program system TURBOMOLE. *Chemical Physics Letters*, 162(3) :165–169, 1989. (Cité en page 66.)
- [109] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, October 1996. (Cité en page 66.)
- [110] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, December 1996. (Cité en page 66.)
- [111] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn : Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18) :3297–3305, August 2005. (Cité en page 66.)
- [112] Karin Eichkorn, Oliver Treutler, Holger Ohm, Marco Haser, and Reinhart Ahlrichs. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chemical Physics Letters*, 240(4) :283–290, June 1995. (Cité en page 66.)
- [113] Karin Eichkorn, Florian Weigend, Oliver Treutler, and Reinhart Ahlrichs. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 97(1-4) :119–124, October 1997. (Cité en page 66.)
- [114] Bruce E. Deal and A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12) :3770–3778, 1965. (Cité en page 71.)

Bibliographie

- [115] Andréa Nicollet, Guillaume Lahiner, Andres Belisario, Sandrine Souleille, Mehdi Djafari-Rouhani, Alain Estève, and Carole Rossi. Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition. *Journal of Applied Physics*, 121(3) :034503, January 2017. (Cité en page 95.)
- [116] Garth C. Egan and Michael R. Zachariah. Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites. *Combustion and Flame*, 162(7) :2959–2961, July 2015. (Cité en page 119.)
- [117] André LALLEMAND. Écoulement des fluides étude physique et cinématique. *Techniques de l'ingénieur Fluides et combustion*, base documentaire : TIB213DUO.(ref. article : be8151), 2017. (Cité en page 149.)
- [118] R. Courant, K. Friedrichs, and H. Lewy. On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics. *IBM J. Res. Dev.*, 11(2) :215–234, March 1967. (Cité en page 151.)

Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d'une thermitte composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion.

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse porte sur la compréhension et la modélisation de la combustion de mélange de nanoparticules composée d'aluminium et d'oxydes métallique.

Dans ce cadre, nous avons développé un modèle cinétique, reposant sur un ensemble de phénomènes élémentaires : diffusion, réactions, condensations, évaporations et décompositions.

Nous avons montré que ce modèle permet de prédire l'évolution de la pression générée en fonction de nombreux paramètres : la compaction, la proportion d'aluminium et d'oxyde métallique et la taille des particules du mélange.

Enfin, ce modèle a été couplé à une description des transferts thermiques lors de la combustion, afin d'étudier l'effet des pertes thermiques dans une chambre de combustion.

Multi-scale modeling and simulating of the combustion of a thermitte made of nanoparticle Al/CuO : from microscopic phenomena to the simulation of system in combustion.

ABSTRACT

This thesis work deals with understanding and modeling the combustion of a mixture of nanoparticle made of aluminum and metal oxide.

In this context, we developed a kinetic model, based on multiple elementary phenomena : diffusion, reaction, condensation, vaporization and decomposition.

We showed that this model allows to predict the evolution of the pressure generated during the combustion as a function of multiple parameters : packing, proportion of aluminum and metal oxide, and particle sizes.

Finally, this model have been coupled with a description of the thermal transport, in order to study the effect of heat losses in a combustion chamber.

Mots clés : Thermitte, Nanoparticules, Modélisation multi-échelle, Combustion, Cinétique Chimique, *Al/CuO*.
