THESE

présentée

A L'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ENSTA ParisTech

Discipline : Chimie Physique

par

Julien Glorian

Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium

Soutenance le 1er décembre 2014, devant le jury composé de :

John Wen	Président du jury - Université de Waterloo
Luigi De Luca	Rapporteur - Politecnico di Milano
Jean-François Pauwels	Rapporteur - Université de Lille 1
Antoine Osmont	Examinateur - CEA Gramat
Yves Fabignon	Examinateur - ONERA Palaiseau
Nathalie Cesco	Co-encadrante - CNES Direction des Lanceurs
Stany Gallier	Co-encadrant - SAFRAN Herakles
Laurent Catoire	Directeur de thèse - ENSTA ParisTech

Laboratoire d'accueil : Unité Chimie et Procédés (UCP) à L'ENSTA ParisTech

Remerciements

Ce travail a pu être accompli grâce soutien du Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et de SAFRAN-Herakles. Il a été réalisé à l'Unité de Chimie et Procédés (UCP) de l'ENSTA ParisTech ainsi qu'au Centre de Recherches du Bouchet (CRB) de SAFRAN-Herakles. Je tiens à remercier tout d'abord Walter Fürst, Directeur du laboratoire UCP ainsi que Franck Godfroy, Directeur de l'équipe aérothermochimie du centre de calculs scientifiques du CRB, pour leur accueil au sein de leurs laboratoires respectifs.

Je remercie John Wen de l'Université de Waterloo pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie de même les rapporteurs Luigi De Luca et Jean François Pauwels respectivement de Politecnico di Milano et de l'Université de Lille 1 pour l'attention portée à mon manuscrit. Mes remerciements vont également à Antoine Osmont et Yves Fabignon qui ont accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie particulièrement Laurent Catoire, Directeur de cette thèse, pour son soutien, son écoute, ses corrections et la confiance qu'il m'a accordé avant et pendant cette thèse.

Je remercie Nathalie Cesco, mon encadrante CNES, pour avoir suivi ce travail. Je remercie de même sincèrement Stany Gallier, mon encadrant SAFRAN-Herakles, pour m'avoir fait découvrir les joies de la simulation CFD et la survie en conférence scientifique.

Je remercie l'ensemble des membres de l'UCP (Elise, Elodie, Johnny, Patrice et Didier) ainsi que ceux du CRB (Alban, Pauline, Marie-Jo, Jean-Paul, Pierre, Julien, Giles) pour leur sympathie et leur accueil chaleureux. Je tiens à remercier par la même Matthieu Plaud et Michel Sybarite-Yiao pour leur précieuse aide sur la partie numérique de ce travail.

Je tiens à remercier et saluer mes anciens collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires, qui m'ont accompagné durant cette thèse : Amir, ami avec qui j'ai partagé le bureau pendant 2 ans, Mickael, compère de longue date, Jean-Baptiste l'Americano, Jérémie, Ayako, Prasanth, Jiri, Vanessa, Yasmine, Kodjo et Abdoul. Je remercie et souhaite tout mon courage à ceux qui termine leur thèse : Aurélien a.k.a Dédé, Zhewei, Luis, Ramy et Karl.

Enfin je remercie Marie-Cécile pour avoir été à mes côtés pendant cette thèse ainsi que ma famille qui m'a toujours soutenu.

Table des matières

Remerciements **3**

Préambule **11**

CHAPITRE A. **13**

Introduction : Généralités, motivations et approche suivie pour ce travail **13**

I. Propulsion à propergols solides 15

I.1. Généralités sur la propulsion fusée 15

I.1.1. Rappels historiques 15

I.1.2. Propulsion fusée : principes 15

I.1.3. Application : l'exemple d'Ariane 5 19

I.2. Combustion des propergols solides 21

I.3. Combustion des propergols solides aluminisés 22

I.4. Instabilités de fonctionnement 25

II. Motivations de l'étude 27

III. Description de l'étude : une approche multi-échelle 28

CHAPITRE B. **33**

Généralités sur la cinétique hétérogène. Importance des réactions de surface lors de la combustion des particules d'aluminium **33**

I. Cinétique hétérogène 35

I.1. Notions d'adsorption : physisorption et chimisorption 35

I.1.1 Généralités sur l'adsorption 35

I.1.2. Techniques expérimentales de la science des surfaces 37

I.2. Lois de la chimisorption 38

I.2.1. Adsorption d'une espèce A 39

I.2.2. Désorption d'une espèce A 40

I.2.3. Théorie de l'état de transition 40

I.3. Réactions élémentaires en surface 43
I.3.1. L'adsorption 43
I.3.2. La désorption 43
I.3.3. Réactions à la surface 44
I.4. Mécanismes cinétiques hétérogènes en surface métallique 45
II. Généralités sur la combustion de l'aluminium 47
II.1. Allumage et combustion 47
II.2. Mécanismes réactionnels en phase gaz 53
II.2.1. Cinétique dans l'air 54
II.2.2. Cinétique en ambiance propergol 56
II.3. Influences de l'atmosphère de combustion 58
II.4. Combustion en surface de la goutte d'aluminium 61
II.4.1. Influence de la taille de la particule 61
II.4.2. Observations à la surface de la particule d'aluminium 63
CHAPITRE C. 69
Thermodynamique statistique appliquée à la réactivité sur une surface d'aluminium 69
I. Méthodes de calcul 71
I.1. Chimie quantique : Méthodes *ab initio* 71
I.2. VASP : Vienna *ab initio* Simulation Package 75
II. Validation du code pour l'aluminium 76
II.1. Validation sur des données en phase gazeuse 77
II.2. Validation sur des données thermodynamiques de solides 85
III. Résultats 87
III.1. Construction du slab 87
III.2. Détermination des positions des adsorbats 89
III.2.1. Positions possibles 89
III.2.2. Positions calculées 91
III.2.3. Propriétés vibrationnelles calculées 94
III.2.4. Comparaison avec la littérature 95

III.3. Calculs des enthalpies de formation et données cinétiques 97
III.3.1. Méthode Nudged Elastic Band (NEB) 97
III.3.2. Calcul de barrières d'énergies 98
III.3.3. Détermination de l'enthalpie standard de formation 109
CHAPITRE D. 115
Construction et évaluation du mécanisme cinétique de surface. Interactions chimie en phase gazeuse et chimie de surface pendant la période de pré-inflammation. 115
I. Construction du mécanisme 117
I.1. Hypothèses et limitations 117
I.2. Données thermodynamiques 119
I.3. Schéma mécanistique de surface 120
I.4. Paramètres cinétiques 122
I.4.1. Coefficient de collage 122
I.4.2. Estimation des facteurs pré-exponentiels *A* 123
I.4.3. Mécanisme de cinétique hétérogène 125
II. Evaluation cinétique des interactions entre les réactions en phase gazeuse et les réactions de surface 127
II.1. SKSAMPLE 128
II.2. Conditions des calculs 128
II.3. Pression partielle d'aluminium à l'équilibre 129
II.4. Flux d'aluminium dans O_2 130
II.4.1. Influence de la chimie de surface sur les débits d'aluminium dans O_2 130
II.4.2. Profils d'espèces 131
II.4.3. Concentration d'espèces en surface 133
II.4.4. Flux d'alumine produit 134
II.4.5. Influence de la température 134
II.5. Flux d'aluminium dans d'autres atmosphères 136
II.5.1. O_2/N_2 136
II.5.2. O_2/H_2O 137
II.5.3. O_2/HCl 139

II.5.4. O_2/CO_2 140
II.5.5. Ambiance Propergol 141
CHAPITRE E. 145
Simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium 145
I. Présentation de CPS 147
I.1. Equations principales 147
I.2. Données de transport 149
I.3. Méthode numérique 152
II. Solveur cinétique de surface 153
II.1. Calcul du taux de production des espèces 153
II.2. Calcul des constantes de vitesse 154
II.3. Calcul des constantes de vitesses avec un coefficient de collage 155
II.4. Conditions de saut à l'interface gaz-surface 156
III. Validation du solveur cinétique de surface 157
III.1. Cas de la vaporisation 157
III.2. Cas de la réactivité en surface 158
IV. Modélisation de la combustion de la goutte 161
IV.1. Maillage 161
IV.2. Méthode de calcul 162
V. Résultats 164
V.1. Goutte de Bucher 164
V.1.1. Condensation en phase gazeuse 164
V.1.2. Simulations avec chimie de surface 166
V.2. Effet de la taille 169
V.2.1. Influence sur la température et le profil d'AlO 169
V.2.2. Influence de la taille sur les fractions de sites 170
V.2.3. Influence de la taille de goutte sur les débits 171
V.3. Effet de la pression 174
V.3.1. Influence de la pression sur la température de surface 174

V.3.2. Influence de la pression sur les débits 175
V.4. Temps de combustion 176
V.5. Taille des résidus d'alumine 180
V.6. Tension de vapeur d'aluminium dans le cas d'une combustion de goutte 182
V.7. Effet de l'atmosphère 183
V.7.1. Ambiance CO_2 184
V.7.2. Ambiance CO 187
V.7.3. Ambiance H_2O 189
Conclusion 193
ANNEXES 197
Références Bibliographiques 231

Préambule

Du fait de son pouvoir énergétique élevé et son faible coût, l'aluminium est le métal le plus utilisé en tant qu'additif dans le domaine spatial et militaire. Il intervient en particulier dans les propulseurs à propergol solide P230 du lanceur européen Ariane 5. La combustion de l'aluminium permet d'augmenter significativement la température des gaz brûlés dans les moteurs à propergol solide.

Des décennies de recherche ont été consacrées à la compréhension des phénomènes intervenants dans la combustion des particules d'aluminium et pourtant l'intégralité de ces phénomènes n'est toujours pas comprise. La combustion des particules d'aluminium est très complexe et peut induire des phénomènes non désirables tels que des instabilités de fonctionnement ou encore l'accumulation de flaques d'alumine dans le moteur. Pour ces raisons, afin de maîtriser ces phénomènes, il est important d'avoir une connaissance aussi fine que possible de l'ensemble des paramètres concernant la combustion des particules d'aluminium.

Pour pallier ce manque de connaissances, ce travail ajoute une partie chimie de surface aux simulations de combustion de goutte d'aluminium isolée. La chimie quantique, la thermochimie, la cinétique chimique et la mécanique des fluides sont mises en œuvre au sein de cette thèse interdisciplinaire afin de pouvoir évaluer l'importance de la cinétique hétérogène dans la combustion de l'aluminium.

Le chapitre A introduit la propulsion dans ses grandes lignes ainsi que la phénoménologie de la combustion des particules d'aluminium au sein des moteurs à propergol solide. Les motivations et notre approche sont expliquées, il s'agit d'utiliser des modélisations multi-échelles afin de construire un mécanisme cinétique détaillé gaz/surface puis de l'intégrer à un code de mécanique des fluides afin de simuler et prédire la combustion d'une particule d'aluminium.

En ce qui concerne le chapitre B, les généralités et théories relatives à la cinétique hétérogène sont présentées. Les généralités sur la combustion de l'aluminium et les phénomènes de surface observés expérimentalement sont exposées.

Le chapitre C est essentiellement basé sur le calcul théorique. Un rappel des bases de la chimie quantique y figure. Le code VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) y est présenté et validé pour les espèces en phase gaz ou en phase solide contenant de l'aluminium. Enfin, des résultats obtenus par calcul de chimie quantique sont rapportés et servent de bases de données pour la construction d'un mécanisme détaillé de surface.

La construction de ce mécanisme détaillé de surface est décrite dans le chapitre D. Ce mécanisme retranscrit la réactivité en surface ou à l'interface d'une surface d'aluminium. Le mécanisme cinétique est évalué succinctement par des modélisations zéro dimensionnelles.

Le chapitre E expose l'intégration de cette chimie de surface dans un code de mécanique des fluides. Le code permet la simulation d'une goutte d'aluminium isolée en atmosphère contrôlée. Les résultats de cette étude numérique sont directement comparés à des résultats expérimentaux issus de la littérature.

CHAPITRE A.

Introduction : Généralités, motivations et approche suivie pour ce travail

I. Propulsion à propergols solides

I.1. Généralités sur la propulsion fusée

I.1.1. Rappels historiques

C'est à partir de 1945 que la France s'est investie dans la propulsion solide. Il s'agissait de rattraper un retard technologique vécu pendant la guerre, face à l'Allemagne et aux Etats-Unis, en ce qui concerne l'armement [**1**]. Du fait de la guerre froide (1945-1990), la course à l'armement s'est accélérée aussi au niveau international. Les Etats-Unis et la Russie ont principalement mené la recherche à propos des propergols solides. L'armement n'était pas la seule raison d'augmenter les connaissances sur les systèmes propulsifs, une autre course se tenait, celle de la conquête de l'espace. En 1957, les soviétiques positionnent le premier satellite en orbite « Spoutnik ». En 1973, l'Europe se lance dans le programme Ariane. Avec le temps, les objectifs deviennent commerciaux et les lanceurs Ariane mettent aujourd'hui en orbite plus de la moitié des satellites commerciaux mondiaux sous la direction commerciale de la société Arianespace. En 1979, le premier tir Ariane 1 est un succès. Il s'ensuit des dizaines d'autres tirs par les lanceurs Ariane 2 à 4. Dès 1999, Ariane 5 permet de lancer des satellites plus volumineux et lourds, le lanceur répond aux besoins du marché. Ce programme démarré en 1987 met en jeu plusieurs parties dont l'ESA (European Space Agency), maître d'ouvrage, et le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales), maître d'œuvre. Récemment, ces mêmes organismes ont développé un lanceur léger nommé VEGA [**2**]. Son premier vol fut réalisé en février 2012. Il permet la mise en orbite basse d'une charge utile (de 0,3 à 2,3 tonnes) et repose principalement sur la propulsion solide.

I.1.2. Propulsion fusée : principes

La propulsion réside dans l'acte de changer le mouvement d'un corps. Les mécanismes de propulsion fournissent une force permettant le déplacement d'objets initialement à l'arrêt, de changer leur vitesse ou encore de surmonter les forces de résistance d'un objet en mouvement. Les fusées ou missiles militaires utilisent des mécanismes de type propulsion à réaction, le terme réaction faisant référence au principe des actions réciproques d'Isaac Newton. *Tout corps A exerçant une force sur un corps B subit une force d'intensité égale, de même direction mais de sens opposé, exercée par le corps B.* Dans le cas d'une fusée, le moteur produit des quantités de gaz en abondance à grande vitesse dans une direction donnée et exerce une force (l'action). De ce fait, le corps propulseur subit la même force dans le sens opposé (la poussée) et est ainsi propulsé. Les gaz de propulsion permettant la poussée sont généralement obtenus grâce à la réaction chimique entre un fuel et un oxydant.

Il est possible de définir différents types de propulsion selon la source d'énergie utilisée. Trois principales sources entrent en compte : le rayonnement solaire, la réaction nucléaire et la réaction chimique (combustion). Celle qui a le plus d'applications fonctionnelles et utilisées est la propulsion chimique. Des réactions de combustion à haute pression et température permettent d'obtenir, à partir de propergols, une énergie suffisante pour qu'il y ait propulsion. Cette énergie, provenant généralement de la réaction entre un fuel et un oxydant, permet l'échauffement des gaz produits de combustion à hautes températures (2770 à 4400 K). Ces gaz sont ensuite détendus dans un dispositif spécifique (ex : type tuyère ou buse) et sont accélérés.

Selon le type de moteur, les propergols peuvent être utilisés sous les trois états physiques : liquide, gaz et/ou solide. Les moteurs à propulsion liquide utilisent des ergols liquides conduits sous pression dans une chambre de combustion. Ainsi, un couple d'ergols, l'un oxydant (ex : dioxygène liquide), l'autre fuel (ex : kérosène), peuvent réagir pour donner l'énergie requise à la propulsion. Certains liquides sont des monergols, c'est-à-dire qu'ils jouent le rôle à la fois de fuel et d'oxydant (ex : eau oxygénée). Ils se décomposent exothermiquement sur un lit catalytique. Le principal avantage de ces propergols liquides est que la réaction est contrôlée et peut être arrêtée à tout moment et reprise ensuite. Les moteurs à propulsion gazeuse utilisent des gaz stockés sous pression. L'inconvénient est que stocker des gaz nécessite l'utilisation de réservoirs trop lourds ou trop volumineux pour des applications spatiales. L'utilisation du moteur à propergol solide est plus courante dans le domaine militaire et aérospatial. Enfin il existe aussi le mode de propulsion « hybride » associant un propergol solide et un propergol liquide.

Dans cette section il s'agit de faire une liste des différents paramètres permettant de caractériser la propulsion. [**3**]

Impulsion totale I_{tb}

L'impulsion totale I_{tb} est la force de poussée F (qui peut varier en fonction du temps) intégrée sur le temps de combustion t :

$$I_{tb} = \int_0^t F\,dt \qquad (A.1)$$

F est en Newton et *t* le temps de combustion en secondes. Pour une poussée constante et des transitions départ-arrêt négligeables l'équation devient :

$$I_{tb} = Ft \qquad (A.2)$$

I_{tb} est proportionnelle à l'énergie totale libérée par tout le propergol que contient le système de propulsion. Son unité est le Newton-secondes.

Impulsion spécifique I_s

L'impulsion spécifique I_S est l'un des paramètres importants de la propulsion. Elle est à la propulsion ce qu'est la consommation aux 100 km dans l'automobile. Il s'agit donc de calculer l'impulsion totale par unité de poids de propergol :

$$I_s = \frac{\int_0^t F\,dt}{g_o \int \dot{m}\,dt} \qquad (A.3)$$

où g_o est l'accélération de la pesanteur et $\dot{m}$ le débit massique de gaz en $kg.s^{-1}$. Elle s'exprime généralement en secondes (s). Cela revient à dire que l'impulsion spécifique est le temps pendant lequel un kilogramme du propergol fournit une poussée égale à un newton.

Pour un débit propergol et une poussée constante, l'équation peut être simplifiée par :

$$I_s = I_{tb} / (m_p\, g_o) \qquad (A.4)$$

Dans cette dernière équation la masse de propergol m_p (en kg). $m_p g_o$ représente le poids total w du propergol d'où :

$$I_s = I_{tb} / w. \qquad (A.5)$$

Le tableau A.1 regroupe les impulsions spécifiques de différents types de propulsion.

Tableau A.1 : Caractérisation de la propulsion selon I_s (ordres de grandeur), la température de gaz en K et la durée de propulsion. Les valeurs de l'I_s peuvent changer selon l'endroit et/où les conditions d'utilisation.

Type d'énergie	Impulsion spécifique (s)	Température (K)	Durée de propulsion	Statut
Propergol solide - Couple d'ergols liquides	200-410	2700 - 4400	Secondes/quelques minutes	Vol prouvé
Monergol	180-223	900 - 1100	Secondes/ minutes	Vol prouvé
Fission Nucléaire	500-860	3000	Secondes/minutes	Développement stoppé
Arc électrique - électrothermique	280-1200	20 300	Jours	Vol prouvé
Plasma pulsé	700-2500	/	Semaines	Vol prouvé
Energie solaire	400-700	1600	Jours	En développement
Propulsion ionique	5000 - 25000	/	Années	En développement

Il est à noter que pour obtenir une impulsion spécifique importante, il faut une température élevée. Les méthodes chimiques ont des impulsions spécifiques relativement faibles comparées aux autres méthodes mais leurs mises en œuvre sont plus faciles et les charges embarquées nettement plus importantes. Contrairement aux autres méthodes, les méthodes chimiques permettent des poussées importantes et suffisantes pour la propulsion d'engins tels que des fusées.

La poussée F et la Vitesse Efficace c

La poussée est la force produite par le système de propulsion agissant sur le missile ou la fusée [**4**]. Elle est assurée par l'éjection de gaz à l'extrémité arrière de l'engin et utilise la force de réaction qui en résulte. La Figure A.1 représente le bilan des forces mises en jeu avec :

V_s est la vitesse d'éjection (en m/s),

A_s est la surface de la section de sortie de la tuyère (en m²),

P_a est la pression atmosphérique (1 atm),

p_s est la pression statique dans la section de sortie (en atm).

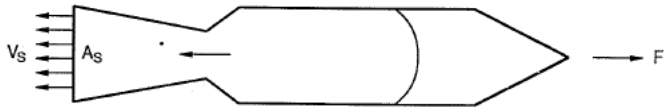


Figure A.1 : Schématisation du bilan des forces dans une tuyère.

La poussée qui s'exerce sur un engin dans une configuration type tuyère est :

$$F = \dot{m}V_s + A_s (p_s - p_a) \qquad (A.6)$$

On peut aussi calculer le rapport entre la poussée et le poids de propergol F/w avec w le poids total du propergol. Le tableau A.2 fournit cette information pour différents types de propulsions. Il est à noter que, pour les propergols solides, ce rapport est élevé et cela donne un certain avantage à cette technologie.

La vitesse de gaz brûlés à la section de sortie n'est pas uniforme. Cependant la vitesse efficace [**4**] (vitesse axiale uniforme [**3**] ou vitesse d'éjection réelle [**5**]) de symbole c (en m/s) peut être calculée par :

$$c = I_s g_o = F/\dot{m} = V_s + (p_s - p_a)A_s/\dot{m} \qquad (A.7)$$

Tableau A.2 : Rapport entre la poussée et le poids du moteur F/w.

Type d'énergie	F/w
Propergol solide - Couple d'ergols liquides	10^{-2} - 100
Monergol	$10^{-1} – 10^{-2}$
Fission Nucléaire	10^{-2} - 30
Arc électrique - électrothermique	$10^{-4} – 10^{-2}$
Plasma pulsé	$10^{-6} – 10^{-4}$
Energie solaire	$10^{-3} – 10^{-2}$

Cette introduction à la propulsion justifie l'intérêt porté à la combustion des propergols solides. Bien que les autres types de propulsion chimique aient leur importance, celle de type solide retient notre attention tout particulièrement car l'aluminium est un des constituants des propergols solides les plus couramment utilisé.

I.1.3. Application : l'exemple d'Ariane 5

Suite au succès commercial et technique des lanceurs Ariane 1 à 4, l'ESA (Agence Spatiale Européenne) décide de lancer en 1987 le projet Ariane 5 (figure A.2). Le lanceur Ariane 5 a pour mission de placer des charges utiles lourdes (plusieurs tonnes) sur orbite géostationnaire ou sur orbite basse. Son site de lancement est situé, de même que pour les missions précédentes, à Kourou en Guyane. C'est un lanceur dit à trois étages car son architecture est faite d'un étage principal, de deux boosters et d'un étage supérieur. La partie centrale est l'EPC ou étage principal cryogénique, soit un cylindre de 30,525 m de haut contenant principalement deux réservoirs d'oxygène et d'hydrogène liquides (160 tonnes à 20 K) qui alimentent le moteur Vulcain. Le moteur Vulcain est le premier moteur allumé dans le protocole suivi pour le lancement. Cela permet de contrôler son bon fonctionnement. Suite à ce contrôle la première phase de vol est assurée principalement par les deux moteurs latéraux identiques (EAP ou MPS). Les EAP (étages à accélération à poudre) assurent 92% de la poussée au décollage pendant 125 secondes de propulsion, ils sont aussi appelés les MPS (moteurs à propulsion solide). Dès qu'ils sont allumés, la combustion se poursuit jusqu'à épuisement du propergol solide. La combustion terminée, les boosters se séparent du lanceur au dessus de l'atlantique. Ces EAP mesurent 31 m de hauteur, 3 m de diamètre pour une masse à vide de 38 tonnes. Après la séparation des EAP, l'étage principal permet de maintenir la poussée pour la seconde phase de vol et se détache à son tour. Enfin l'étage supérieur, fonctionnant grâce à la propulsion liquide, développe une poussée bien inférieure à celle de l'étage principal ou des MPS mais adaptée aux conditions de vol à cette altitude. Ces poussées sont suffisantes pour assurer la mise en orbite du satellite.

La partie haute d'Ariane 5 contient la coiffe et la case à équipement, cette partie est modulable selon la mission à accomplir (figure A.2).

Figure A.2 : Schémas d'Ariane 5. Les 3 coiffes sont différentes selon la mission à accomplir.

Le MPS n'est pas qu'un cylindre rempli de propergol solide, il est composé de différents sous–ensembles (Figure A.3). Le premier est bien sûr l'enveloppe métallique en acier. Cette structure est protégée des gaz de combustion par des protections thermiques internes (PTI). L'extrémité basse de cette enveloppe comporte une tuyère permettant de transformer l'énergie des gaz de combustion en énergie cinétique et ainsi créer la force propulsive. L'allumage est contrôlé par un système initiant une charge pyrotechnique. Enfin, la dernière partie est le chargement, 240 tonnes de propergol composite de type Butalane® 68/18 comportant : 68 % de perchlorate d'ammonium (PA), 18% d'aluminium et 14% de liant polymérisé, le polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT).

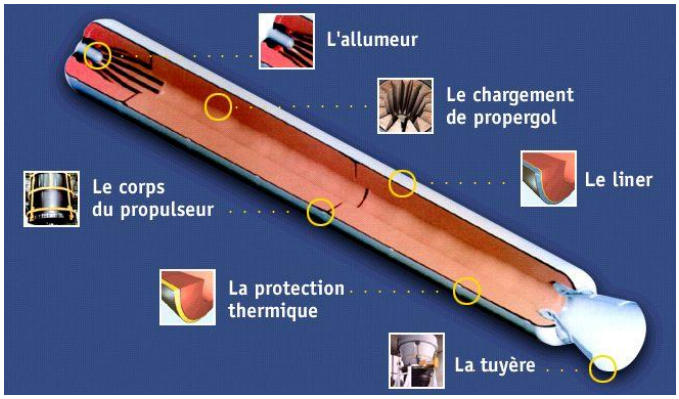


Figure A.3 : Schématisation de la coupe transversale d'un moteur MPS Ariane 5.

Le chargement suit une configuration bien définie. Sur le schéma donné en figure A.4, nous notons que le moteur à propergol solide est segmenté en 3 parties. En effet, les performances

nécessaires au décollage d'Ariane 5 imposent une certaine architecture au propergol contenu dans l'enveloppe. Les boosters contiennent un premier segment (segment avant) S1 contenant 26 tonnes de propergols. La forme intérieure étoilée permet une surface de combustion importante et la plus constante possible au cours du phénomène.

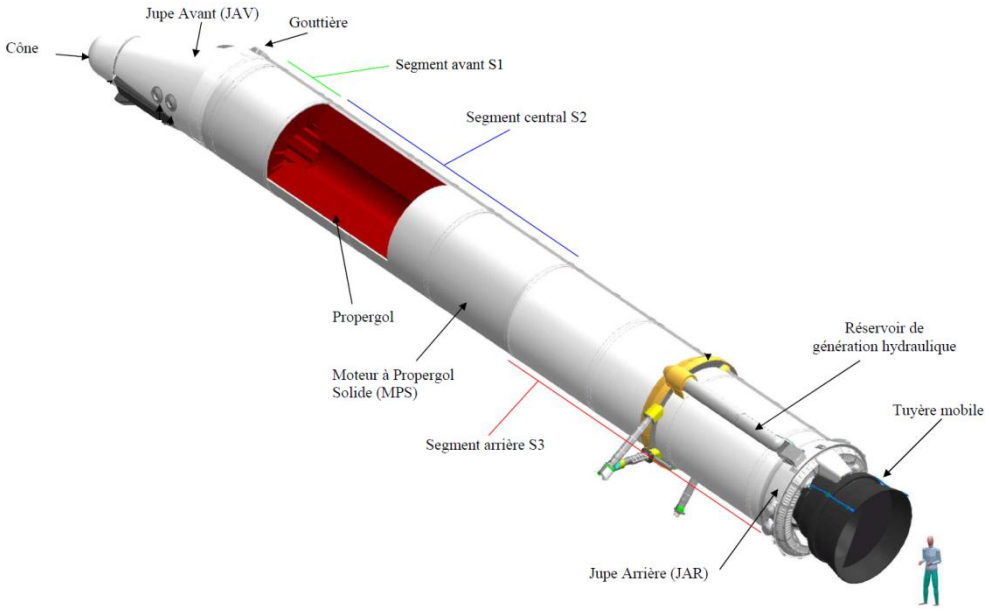


Figure A.4 : Schématisation d'un moteur MPS Ariane 5.

Les segments S2 et S3 contiennent tous les deux 107 tonnes de propergol et ont tous les deux une forme cylindro-conique. La tuyère est mobile, ce qui permet d'orienter les jets de gaz de combustion et ainsi de piloter le lanceur [**6**].

I.2. Combustion des propergols solides

La finalité des propergols est de brûler et de produire du gaz détendu dans la tuyère (voir Figure A.1, A.3 et A.4) ce qui permet une propulsion. Dans le cas d'un propergol solide la combustion correspond à la régression de la surface après allumage. La vitesse de régression de la paroi du propergol (ou vitesse de combustion) peut être liée à la distance parcourue par le front de flamme par unité de temps. Le front de flamme progresse à une vitesse de quelques $mm.s^{-1}$. La vitesse de combustion d'un propergol v est fonction de la pression p dans le moteur selon une loi semi-empirique appelée loi de Vieille :

$$v \propto p^n \qquad (A.8)$$

avec n l'exposant de pression.

Dans le cas d'une combustion de propergol composite de type PA/PBHT, on observe un système de flamme complexe en proche surface. Ce système de flammes est composé de deux parties :

la première est très proche (à quelques micromètres) de la surface, c'est une flamme de prémélange du PA; la seconde, à une distance d'environ 100 µm, est une flamme de diffusion entre les produits (oxydants) de dégradation du PA et les hydrocarbures dégagés (réducteurs) par le liant PBHT (Figure A.4). La température adiabatique de flamme pour un propergol non métallisé contenant environ 80% de PA est de l'ordre de 2300 K. [**7**]

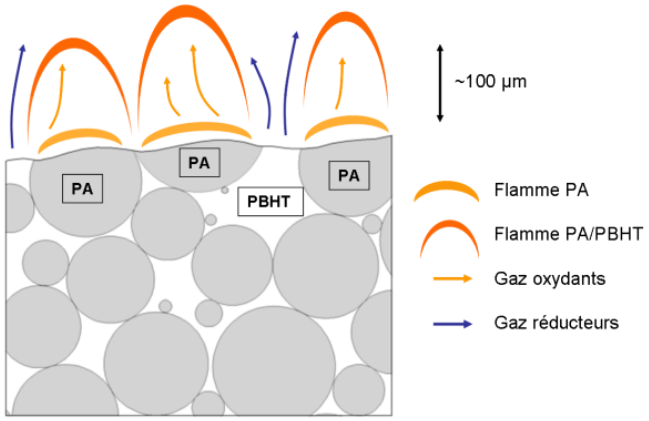


Figure A.5 : Schéma de la combustion d'un propergol composite de type PA/PBHT.

I.3. Combustion des propergols solides aluminisés

La Butalane® est un propergol composite composé de PA/PBHT et d'environ 20 % particules d'aluminium. La température de flamme typique pour un propergol aluminisé (type Butalane®) est de 3500 K (2300 K sans aluminium). La combustion des particules permet donc un apport d'énergie considérable. L'aluminium brûle dans une zone de proche paroi de l'ordre de quelques mm dans la phase gazeuse et ne modifie pas la combustion du propergol (la flamme du propergol se situe à environ 100 µm de la surface). On retrouve, à cette température, dans cette phase gazeuse les produits finaux stables de décomposition du propergol à savoir: N_2, H_2O, CO, CO_2, HCl. Les particules micrométriques dont la surface est recouverte d'alumine (la couche d'alumine a une épaisseur d'environ 50 Å) quittent la surface du propergol et s'agglomèrent en proche surface jusqu'à atteindre des diamètres d'environ 100 µm. Toutes les particules d'aluminium ne s'agglomèrent pas forcément, 70 % d'entre elles se retrouvent directement dans l'écoulement de la chambre du propulseur [**8**]. Dans un second temps cet agglomérat brûle, libérant des fumées d'alumine de petite taille (environ 1 µm). La combustion des agglomérats d'aluminium est généralement complète à condition que le temps de séjour dans le moteur soit suffisant. Cette combustion complète des agglomérats laisse des résidus d'alumine de taille de l'ordre de 10 µm.

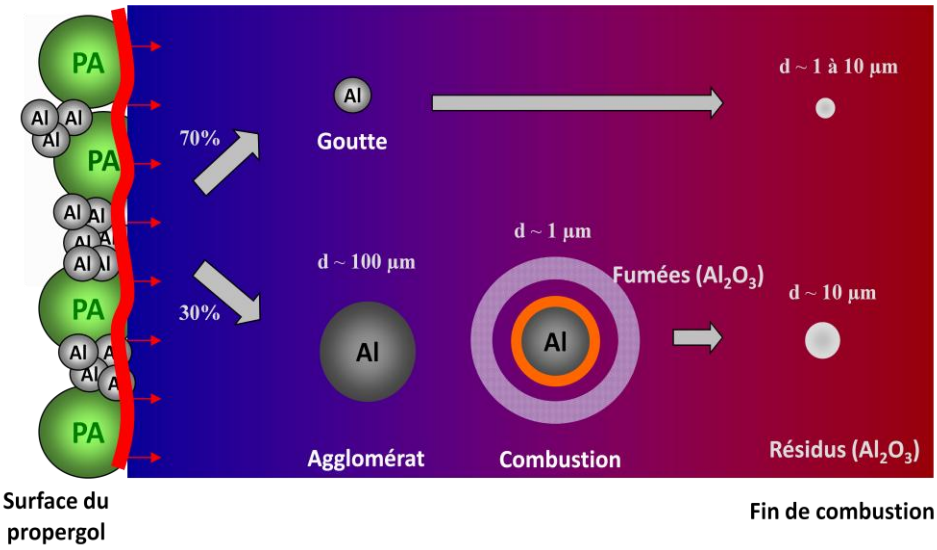


Figure A.6 : Schématisation du comportement d'une particule d'aluminium dans un moteur.

Chacune des étapes illustrées sur la figure A.6 sont détaillées ci-dessous.

Agglomération

Ainsi que précisé ci-dessus, l'agglomération est un phénomène qui est localisé en surface ou proche de la surface du propergol qui concerne environ 30 % des particules [**8**] [**9**] [**10**]. L'agglomération dépend fortement de l'arrangement granulométrique du propergol. Gany et Caveny [**11**] tentent de modéliser ce phénomène, ils font l'hypothèse que des particules se trouvent en contact à des températures (environ 700 K) en dessous de la température de fusion de l'aluminium (933 K) et s'unifient à la température de fusion de l'alumine (environ 2300 K). Ils en déduisent que ce phénomène est favorisé pour les particules de petites tailles. Razdorbreev *et al.* [**12**] voient l'agglomération comme un processus multi-étapes où les petites particules sont attirées par les plus grosses. Selon les mêmes auteurs l'épaisseur de la couche d'oxyde entourant les particules peut retarder les phénomènes d'agglomération. Enfin selon l'étude de Babuk *et al.* [**13**], il existe différentes conditions favorisant le phénomène d'agglomération : la température à la surface du propergol, la composition, la granulométrie du PA et de l'aluminium et la vitesse de combustion du propergol.

Allumage et combustion de la particule

La combustion de la particule non agglomérée et de l'agglomérat peut être découpée en plusieurs étapes. Initialement la particule est composée d'un cœur d'aluminium enrobé d'une fine couche naturelle d'alumine Al_2O_3. La régression du propergol libère la particule qui se détache de la surface. Sous l'influence des gaz chauds de décomposition du propergol, l'aluminium fond à environ 930 K. A cette température, l'aluminium liquide est « protégé » des potentiels oxydants (CO_2, H_2O, CO, HCl) par son enveloppe d'oxyde, la température de fusion de l'alumine étant de 2300 K. C'est à cette température que commence la phase d'allumage (figure A.7) : lorsque l'enveloppe d'alumine

fond, les espèces oxydantes peuvent désormais réagir avec l'aluminium liquide ou gazeux du fait de sa tension de vapeur ou du fait de réactions à la surface.

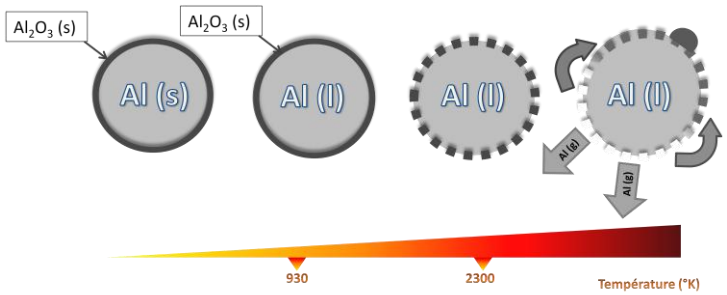


Figure A.7 : Schéma de l'allumage d'une particule d'aluminium.

La vapeur d'aluminium diffuse depuis la surface de la particule vers la phase gazeuse qui contient les espèces oxydantes (figure A.8). Une flamme de diffusion se forme alors autour de la particule. Le mécanisme est complexe, de nombreuses espèces sont impliquées telles que les oxydes d'aluminium : AlO, Al_2O, AlO_2 ou encore des dérivés nitrés et chlorés. Le produit principal de cette combustion est l'alumine Al_2O_3 que l'on retrouve sous forme de fines particules liquides. Ces fumées proviennent des phénomènes de condensation de l'alumine formée en phase gazeuse ou formée directement en phase condensée. On retrouve aussi l'alumine en tant que produit qui forme un lobe qui grossit tout le long de la combustion et peut devenir plus gros que la particule d'aluminium elle-même. Il se peut aussi qu'une partie de l'alumine formée en phase gazeuse revienne par diffusion vers la particule sur le lobe d'Al_2O_3.

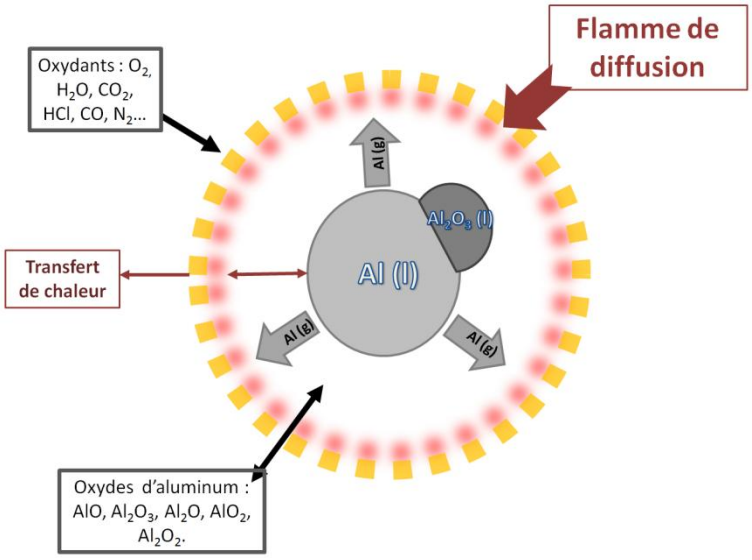


Figure A.8 : Schéma de la combustion d'une particule d'aluminium en ambiance propergol.

La combustion est stoppée dès que l'aluminium est consommé laissant place à une particule ou résidu d'alumine issu du lobe.

Résidu d'alumine

L'alumine est le principal produit de la combustion de l'aluminium. Elle se forme grâce à deux mécanismes. L'Al_2O_3 formée en phase gaz peut se condenser. Elle est évacuée sous forme de fumée dans la chambre du moteur. Cette formation et ces condensations sont fortement exothermiques. Le second mécanisme aboutit à des particules d'alumine de diamètres plus importants, nous les appellerons les résidus. Ces résidus sont issus du lobe d'alumine. Salita [**14**] rassemble des résultats expérimentaux et propose une loi simple permettant de calculer le diamètre du résidu. Le diamètre final D_{res} du résidu est exprimé comme la fraction β du diamètre initial de la particule (ou agglomérat) d'aluminium D_0 :

$$D_{res} = \beta D_0 \qquad (A.9)$$

Turns *et al.* [**15**] ont déterminé que la valeur de β varie de 0,6 à 0,8 pour différents diamètres de particules initiaux et différentes conditions. Les simulations de Marion *et al.* [**16**] sont en accord avec ces valeurs. Cependant des résultats expérimentaux montrent des β inférieurs à 0,6 (β = 0,1 - 0,2) [**17**]. Il y a donc une disparité dans les mesures expérimentales. La physique de la formation des résidus d'alumine est donc actuellement mal connue.

Selon la géométrie du moteur les résidus peuvent s'accumuler et se stocker sous forme de flaques. Des simulations numériques présentent la possibilité d'accumulation de l'Al_2O_3 dans l'intégration de la tuyère [**18**] [**19**] [**20**]. Cette accumulation est problématique car cette alumine stockée dans l'intégration de la tuyère est une masse supplémentaire à propulser, ce qui diminue les performances du moteur.

L'écoulement dans la chambre de combustion d'un moteur est composé de gaz, de résidus et de fumées d'alumine (inertes) et en consèquence le gaz va perdre de l'énergie cinétique du fait de l'inertie de ces particules. Ce phénomène tend à diminuer la vitesse de l'écoulement. Ces résidus inertes conduisent généralement à un amortissement systématique des instabilités présentes, sauf dans le cas où des structures tourbillonnaires sont présentes [**21**]. Lorsqu'une instabilité est présente, la vitesse du gaz fluctue par rapport au champ moyen. Les particules vont tenter de suivre cette fluctuation et vont par là même la diminuer selon leurs tailles. Les causes de ces instabilités de fonctionnement sont expliquées ci-après.

I.4. Instabilités de fonctionnement

Les instabilités de fonctionnement ont lieu au sein du moteur. Elles se traduisent par des fluctuations de pression et de vitesse autour de la valeur moyenne. Comme tout système dynamique,

un moteur soumis à une fluctuation de pression peut, sous certaines conditions de sollicitation, amplifier cette perturbation. Ces oscillations de pression (ODP) ne remettent pas en cause l'intégrité du moteur (en tout cas pour les gros moteurs) mais peuvent être une source gênante de vibration pour la charge utile (satellite ou système de guidage). Chaque moteur a son propre fonctionnement instable causé par plusieurs paramètres (géométrie du moteur, obstacles présents dans la chambre de combustion, composition du propergol...). Plusieurs phénomènes présents au sein de la chambre de combustion peuvent contribuer à amplifier une perturbation, d'autres auront quant à eux tendance à l'atténuer. La stabilité du moteur résulte d'une compétition entre ces différents termes. Maitriser ces instabilités revient à améliorer le confort des charges utiles et la robustesse des moteurs à propergols solides.

On compte deux principaux types d'instabilités de fonctionnement:

- les instabilités hydrodynamiques
- les instabilités de combustion

Dans les phénomènes d'ODP, l'acoustique joue un rôle essentiel et est commune aux deux types d'instabilités citées ci-dessus. Les ODP sont liées à l'acoustique de la chambre de combustion. De ce fait les ODP sont observées lorsque les modes acoustiques et les modes soit de combustion, soit hydrodynamiques se couplent. Les modes acoustiques sont définis par la nature des produits de combustion, qui détermine la valeur de la vitesse du son dans le milieu, et les géométries de la chambre et de la tuyère.

Instabilités hydrodynamiques:

Les instabilités hydrodynamiques sont causées par un écoulement instable produisant des structures tourbillonnaires. Le champ de vitesse de l'écoulement pilote l'instabilité, celui-ci dépend de la géométrie intérieure du moteur et des propriétés thermodynamiques des gaz de combustion [**22**].

Les trois types d'instabilités hydrodynamiques (figure A.9) sont : le VSP (Vortex Shedding Parietal) qui est une source tourbillonnaire à la surface en combustion pour un propulseur à canal cylindrique suffisamment long; le VSA (Vortex Shedding d'Angle) qui se produit dans la couche de cisaillement qui se forme au passage de l'écoulement à proximité d'un angle débitant; le VSO (Vortex Shedding d'Obstacle) qui est lié à la présence d'obstacles dans l'écoulement.

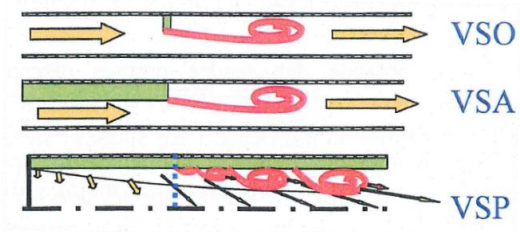


Figure A.9: Schéma des écoulements tourbillonnaires: VSO, VSA et VSP.

Pour comprendre le lien entre l'acoustique et les instabilités hydrodynamiques, une analogie avec un instrument à vent peut être faite. Dans une flûte, l'écoulement de l'air génère des tourbillons aux embouchures. Les tourbillons engendrés vont générer une perturbation acoustique qui en retour va exciter la formation de tourbillons. Le son dans l'instrument, comme l'instabilité dans le moteur, résulte de ce couplage. La fréquence de ces tourbillons est directement proportionnelle à la vitesse d'écoulement.

Instabilités de combustion:

Dans le cadre des instabilités de combustion il existe deux mécanismes principaux responsables d'une déstabilisation de l'écoulement :

- Le premier est lié à la réponse en combustion du propergol, fonction de transfert complexe entre les variations de vitesse de combustion et les variations de pression. Lorsque la pression fluctue dans le moteur, la combustion du propergol ne répond pas instantanément (la loi de Vieille (équation A.8) n'est alors plus valide) du fait de l'inertie thermique du solide. L'amplitude de cette réponse dépend de la fréquence de la fluctuation (phénomène de résonance).
- L'énergie dégagée lors de la combustion des particules métalliques peut induire un couplage avec les vibrations acoustiques des moteurs à propergols solides, ce qui entretient les instabilités. Les instabilités liées au couplage entre l'acoustique et la combustion de l'aluminium sont dites thermo acoustiques (ou ITHAC). La combustion des particules d'aluminium a été présentée précédemment. Contrairement au front de flamme du propergol qui lui est localisé en surface, les particules brûlent dans le volume [**23**]. Cette combustion dite "volumique" ou "distribuée" joue un rôle important dans les instabilités donnant naissance aux ODP. Dans le cadre de l'ITHAC, trois paramètres essentiels de la combustion de l'aluminium sont considérés [**24**]:
    - l'énergie dégagée par la combustion
    - l'épaisseur de la couche en combustion : la distance sur laquelle la particule brûle (dépend de la vitesse des particules en proche paroi)
    - Le temps de combustion : modèle en "D^2" (sur lequel nous revenons plus tard dans le chapitre B)

II. Motivations de l'étude

La motivation principale de cette étude est d'améliorer les connaissances sur la physico-chimie de la combustion des particules d'aluminium et de la formation des résidus d'alumine. Compte tenu des

nombreux phénomènes se produisant pendant la combustion d'une particule, que ce soit à l'échelle de laboratoire ou dans un moteur à propergol solide, cette thématique est complexe. Plus d'un demi-siècle a été consacré à cette étude et cependant l'ensemble des phénomènes n'est pas encore bien maitrisé.

Sur le plan de la chimie, la combustion en phase gaz est plutôt bien comprise et intégrée dans les simulations numériques, plus de détails seront présentés dans le chapitre suivant à ce propos (Chapitre B. II). Le but de cette thèse est d'introduire la combustion de surface, qui apporte un degré supplémentaire de connaissance à la thématique.

D'un point de vue technique la chimie de surface se traduit par un mécanisme cinétique détaillé mettant en œuvre une réactivité à l'interface gaz/surface et en surface de la particule d'aluminium. Toutes les données que ce soit cinétiques ou thermodynamiques sont à calculer et/ou estimer. Une approche largement utilisée auparavant est d'étudier la combustion à l'échelle de la goutte [**25**] [**26**] [**27**] en considérant une chimie gazeuse connue et un débit constant de gaz d'aluminium provenant de la goutte. La chimie de surface intégrée aux simulations numériques va permettre une approche innovante.

La simulation directe d'une combustion de goutte va permettre le calcul de paramètres importants difficilement accessibles par la mesure. Ces paramètres sont les suivants.

- Les temps de combustion : ils indiquent le temps qu'une goutte met à brûler. Dans le cas où celui-ci est trop long, cela peut engendrer des pertes diphasiques par combustion incomplète de la goutte.
- Taille de résidus d'alumine : cette étude concernant la réactivité en surface peut aussi apporter des indications sur la formation des résidus d'alumine de taille importante. Pendant la combustion d'une particule, le lobe d'alumine ne cesse de croître jusqu'à l'extinction de celle-ci. Beaucoup d'indications laissent à penser que cette croissance serait liée à des phénomènes de surface. Certaines hypothèses avancent que les résidus les plus imposants seraient en fait des restes de lobes d'alumine issus de la combustion de particules. L'amélioration de la compréhension sur la formation du résidu peut amener des indications sur sa taille et plus tard permettre d'accéder à une meilleure maîtrise vis-à-vis des pertes diphasiques dans les moteurs.

Par la suite certains de ces paramètres peuvent être utilisés comme données d'entrée pour la simulation des instabilités de combustion dites thermo-acoustiques.

III. Description de l'étude : une approche multi-échelle

La maîtrise des systèmes énergétiques macroscopiques est possible à condition d'avoir préalablement compris de manière précise les phénomènes présents à l'échelle moléculaire. En

combustion, les espèces chimiques ont des durées de vie très courtes. Entreprendre des mesures expérimentales sur des phénomènes moléculaires et/ou radicalaires sur des temps très courts s'avère délicat. La complexité de la phénoménologie de la combustion d'une particule métallique rend les expériences d'autant plus difficiles. Il parait, dans ce cas, compliqué de se concentrer exclusivement sur la réactivité de surface de manière expérimentale. Pour ces raisons la chimie quantique est utilisée pour la détermination des propriétés physico-chimiques des espèces en surface. Les méthodes basées la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent aujourd'hui d'obtenir des données difficilement accessibles expérimentalement.

Pour comprendre un système réactif catalytique, il faut scinder un problème en plusieurs échelles, ainsi qu'exposé par Salciccioli *et al.* [**28**]. Les auteurs appellent cette méthode : la modélisation multi-échelles (multiscale modeling). Le principe est de s'intéresser dans un premier temps à la plus petite échelle dite électronique ou microscopique. Ce qui revient à estimer des paramètres concernant des espèces chimiques présentes dans les systèmes réactifs gaz/surface, grâce à des méthodes semi-empiriques ou purement théoriques (type DFT). Les outils théoriques sont basés sur l'évolution des électrons des atomes d'un système moléculaire. Le choix des méthodes est principalement dépendant du temps de calcul dont on dispose. La deuxième échelle porte sur l'étude de la réactivité et conduit à déterminer des constantes de vitesse. Encore une fois plusieurs méthodes computationnelles sont disponibles. Enfin la dernière échelle est macroscopique. C'est celle du réacteur mettant en jeu la cinétique des réactions et les phénomènes physiques du système. Cela fait intervenir des codes ou logiciels de mécanique des fluides (CFD).

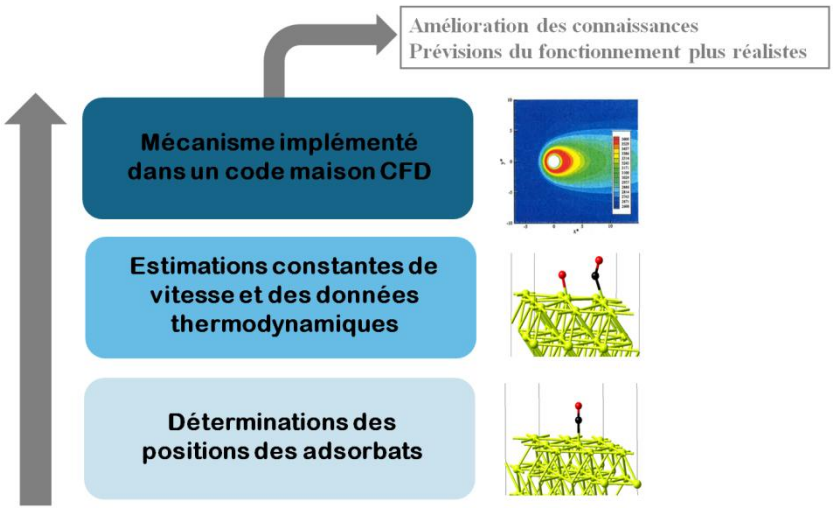


Figure A.10 : Modélisation multi-échelle pour la cinétique hétérogène de la combustion de l'aluminium.

Notre problème est de même scindé en trois échelles. Nous employons une méthode de modélisation multi-échelle dans le cadre d'une cinétique de combustion hétérogène (Figure A.10).

L'échelle moléculaire voire atomique est la plus petite échelle étudiée et elle concerne la stabilité des espèces d'intérêt en surface d'aluminium. La seconde échelle relève de l'étude de la thermochimie et de la cinétique chimique des espèces adsorbées en surface (ou adsorbats), ce qui revient à estimer les énergies se rapportant à ce système. L'outil de calcul utilisé pour résoudre ces deux premières étapes est le code VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [**29**], code de chimie quantique appliqué aux systèmes réactifs gaz/surface, adsorbat/adsorbat et adsorbat/gaz. Une étape intermédiaire entre la deuxième et troisième échelle sera de construire un mécanisme cinétique hétérogène (ou de surface), composé de réactions élémentaires, avec les données calculées dans les deux premières échelles. Enfin la troisième et dernière étape est d'implémenter le mécanisme cinétique de surface dans un code de mécanique des fluides permettant la simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium. L'ajout de la réactivité de surface constitue donc une nouvelle approche des phénomènes survenant lors de la combustion d'une goutte d'aluminium et ainsi améliorer les connaissances à ce sujet.

CHAPITRE B.

Généralités sur la cinétique hétérogène. Importance des réactions de surface lors de la combustion des particules d'aluminium

Une fois les enjeux et motivations du sujet abordés au chapitre A, ce chapitre B présente des généralités sur la cinétique hétérogène et fait un état de l'art concernant la combustion des particules d'aluminium. Toutes les observations, mesures et modélisations des six dernières décennies de recherche sur la combustion de l'aluminium sont décrites et mises en perspective par rapport au sujet traité dans la deuxième partie de ce chapitre.

I. Cinétique hétérogène

On retrouve la thématique des réactions de surface dans certains milieux en combustion tels que la combustion des particules, la combustion du charbon, la formation des suies, la combustion catalytique, la dépollution des gaz d'échappement, etc. Cette cinétique de surface est régie par des mécanismes réactionnels relativement identiques à ceux rencontrés en catalyse si ce n'est qu'ici le matériau est consommé. Le phénomène peut être généralement découpé en cinq étapes dans les cas simples : la diffusion des réactifs vers la surface, l'adsorption à la surface du ou des réactifs, les réactions mettant en jeu des espèces à la surface, la désorption des produits de réaction et la diffusion des produits dans la phase gazeuse.

I.1. Notions d'adsorption : physisorption et chimisorption

L'adsorption est la fixation de molécules de fluide à la surface du solide, sans pénétration à l'intérieur du solide. On distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.1.1 Généralités sur l'adsorption

Au début des années 1900, Langmuir étudie le processus d'adsorption et en distingue deux types : la physisorption et la chimisorption. Les forces mises en jeu dans la physisorption sont de natures physiques, aucune liaison entre la surface (ou adsorbant) et l'adsorbat (atome ou molécule s'adhérant à la surface) n'est formée directement. De ce fait, la surface est peu sélective. L'adsorbat est retenu en surface par des interactions faibles de type Van der Waals. Les enthalpies accompagnant une physisorption sont inférieures à 5 kcal/mol. Cette faible énergie peut être absorbée par le matériau ou dissipée dans le milieu. La physisorption s'observe à basse température et se caractérise par des adsorptions en monocouche (isotherme de Langmuir) ou en multicouches (isothermes de types II à V). La chimisorption met en jeu beaucoup plus d'énergie que la physisorption, l'adsorbat étant chimiquement lié à la surface le plus souvent de manière covalente. De ce fait, la surface est souvent

sélective. Les enthalpies de chimisorption sont de l'ordre de -10 à -100 kcal/mol. La chimisorption est une adsorption en monocouche et s'observe à plus haute température. La Figure B.1 est le diagramme de Lennard-Jones représentant l'énergie en fonction de la distance de l'espèce (molécule ou atome) à la surface. La courbe de potentiel en gras représente une espèce ayant une énergie cinétique nulle. Les deux autres courbes annotées chimisorption et physisorption représentent les énergies potentielles d'espèces ayant une énergie cinétique non nulle se stabilisant à l'approche de la surface. Cette stabilisation passe par une chute d'énergie potentielle au fond d'un « puits de potentiel ».

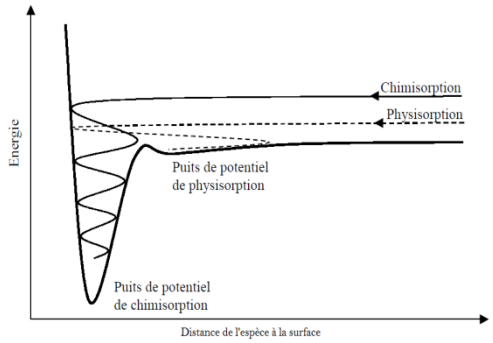


Figure B.1 : Courbes potentielles de chimisorption et physisorption.

La Figure B.2 illustre de manière schématique ce que l'on entend par monocouche et multicouche. Généralement l'adsorbat est soumis à un processus de physisorption qui précède la chimisorption. La distance entre la surface et l'adsorbat est plus courte dans le cas d'une chimisorption que pour une physisorption. Ainsi qu'il a été dit auparavant la cinétique hétérogène haute température relève de la chimisorption. La chimisorption dépend de quatre paramètres : la surface, l'adsorbat, la température et la pression [**30**].

Figure B.2 : (a) Adsorption monocouche, (b) Adsorption multicouche.

La topologie d'une surface monocristalline peut varier selon les dégradations potentielles causées par le milieu dans lequel elle évolue. Le milieu ainsi que les phénomènes d'adsorption/désorption vont constamment modifier la surface. Cependant on retrouve des éléments communs à toutes les surfaces (Figure B.3). Une surface monocristalline est constituée de terrasses, de plans de grande densité atomique et de faibles indices de Miller, délimitées par des lisières, avec formation de crans et de marches, constituées du couple terrasse-lisière. Des défauts peuvent apparaître soit sous forme d'atomes, métalliques ou non, adsorbés, les adatomes, soit sous forme de lacunes.

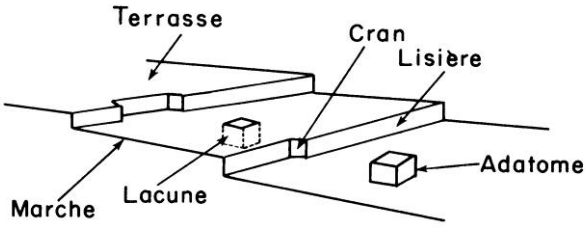


Figure B.3 : Représentation schématique d'une surface [**31**].

La caractérisation de l'état d'une surface relève de diverses techniques expérimentales qui ne sont pas mises en œuvre ici mais néanmoins recensées dans la section I.1.2.

I.1.2. Techniques expérimentales de la science des surfaces

Certains des résultats expérimentaux issus de cette science sont importants pour le travail présenté ici. Le tableau B.1 décrit succinctement certaines des techniques expérimentales qui ont permis d'obtenir des résultats qui seront confrontés aux résultats des calculs présentés dans le chapitre C.

Tableau B.1 : Méthodes d'analyse des surfaces [**32**].

Méthode d'analyse de surface	**Acronyme anglais**	**Type d'informations obtenues**
Diffraction d'électrons lents (Low-energy electron diffraction)	LEED	Structure atomique de la surface et des gaz adsorbés à celle-ci.
Spectroscopie Auger (Auger Electron Spectroscopy)	AES	Composition des éléments de la surface.
Spectromètre de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (High-resolution electron energy loss spetroscopy)	HREELS	Structure et liaison des atomes de surface et des espèces adsorbées, fréquences de vibration.
Spectroscopie infrarouge (Infrared spectroscopy)	IRS	Structure et liaisons des espèces adsorbées, fréquences de vibration.
Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ou ultraviolets (X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy)	XPS, UPS	Structure électronique et état d'oxydation des atomes de surface et des atomes adsorbés.
Spectrométrie par faisceau d'ions (Ion scattering spectroscopy)	ISS	Structures atomiques et composition des surfaces solides.
Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (Secondary ion mass spectroscopy)	SIMS	Composition de la surface
Spectroscopie d'absorption des rayons X (Extended x-ray absorption fine structure analysis)	EXAFS	Structure atomique des surfaces et des gaz adsorbés
Spectrométrie par désorption thermique (Thermal desorption spectroscopy)	TDS	Energies d'adsorption, composition des adsorbats

C'est grâce à des mesures provenant de ces techniques que nous validons, dans le chapitre C, des résultats obtenus par calculs de chimie quantique.

I.2. Lois de la chimisorption

Pour étudier cette réactivité (ou micro-cinétique), il est difficile de tenir compte de tous les paramètres d'une surface et les hypothèses exposées ci-après sont celles généralement faites pour la mise en équation de la chimisorption (isotherme de Langmuir). Il y a :

- une relation entre la quantité de gaz chimisorbée en couche monomoléculaire et la pression de ce gaz, à T constante, pour une surface d'aire donnée
- un nombre donné de sites d'adsorption
- un équilibre adsorption ↔ désorption

D'autre part,

- l'enthalpie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement (pas de gêne stérique entre molécules chimisorbées)
- les énergies d'activation d'adsorption et de désorption sont les mêmes pour tous les sites (surface uniforme). On considère que tous les sites superficiels sont thermodynamiquement et cinétiquement identiques.

Ces hypothèses fortes seront maintenues dans le chapitre D concernant la description cinétique de ce travail.

Tout comme pour les réactions en phase gazeuse, les constantes de vitesse des réactions de chimisorption peuvent être interprétées à l'aide de la théorie des collisions et de la théorie de l'état de transition (ou du complexe activé).

I.2.1. Adsorption d'une espèce A

Le taux d'adsorption dans ce cas est limité par le taux de collisions des molécules ou atomes en phase gazeuse à la surface. La réaction d'adsorption d'une espèce en phase gazeuse A sur un site de surface * donne comme produit l'espèce adsorbée A* d'où :

$$A + * \text{ --> } A*$$

La cinétique formelle appliquée à l'adsorption conduit à l'expression de la vitesse d'adsorption v_{ads} suivante :

$$v_{ads} = k_{ads} P_A(1 - \theta) \qquad (B.1)$$

avec k_{ads} la constante de vitesse d'adsorption ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), P_A la pression partielle de l'espèce A (Pa) et θ la fraction de sites occupés. A noter que cette vitesse peut aussi s'exprimer en faisant intervenir la concentration en A plutôt que la pression partielle correspondante.

La vitesse d'adsorption v_{ads} peut aussi être exprimée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz comme le produit de la fréquence de collision Z_P des molécules gazeuses avec la surface multipliée par le coefficient de collage γ (ou sticking coefficient) d'où :

$$v_{ads} = \gamma \, Z_P = \frac{\gamma \, P_A}{\sqrt{2\pi m k_b T}} \qquad (B.2)$$

avec γ compris entre 0 et 1, si γ est égal à 0 aucune collision n'aboutit à une adsorption, et si γ est égal à 1, toutes les collisions mènent à une adsorption en surface. m est la masse de l'adsorbat en kg, k_b est la constante de Boltzmann égale à $k_b = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J.K^{-1} et enfin la température T est en K.

I.2.2. Désorption d'une espèce A

La désorption de A s'écrit selon : A* --> A + * et la vitesse de désorption v_{des} :

$$v_{des} = k_{des}\theta \qquad (B.3)$$

avec θ la fraction de sites occupés par l'espèce A. L'hypothèse faite qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption conduit à écrire $v_{ads} = v_{des}$ d'où

$$k_{ads}P_A(1-\theta) = k_{des}\theta \qquad (B.4)$$

On peut écrire que :

$$\theta = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}}P_A}{1+\frac{k_{ads}}{k_{des}}P_A} = \frac{\lambda P_A}{1+\lambda P_A} \qquad (B.5)$$

ou

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \lambda P_A \qquad (B.6)$$

où $\lambda = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ est le coefficient d'adsorption qui dépend de la nature de la surface, de celle du gaz et de la température. Il existe deux cas limites :

- Si $\lambda P << 1$, $\theta \approx \lambda P$, la pression est faible (ou λ faible), θ est proportionnel à P.
- $\lambda P >> 1$, $\theta \approx 1$, la surface est saturée par une couche monomoléculaire chimisorbée, la pression P est élevée (ou λ élevé)

La théorie des collisions s'avère utile pour obtenir une estimation des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. Cependant, cette estimation ne peut être que grossière car expérimentalement les valeurs de γ ont été mesurées comme étant comprises entre 10^{-6} et 1. Tout comme pour les réactions en phase gazeuse, la théorie du complexe activé, ou de l'état de transition, peut être mise en œuvre.

I.2.3. Théorie de l'état de transition

Cette théorie repose sur l'existence d'un équilibre établi entre les réactifs et un complexe activé [**33**]. Ce complexe activé est une espèce chimique réactive dans un état dit de transition entre l'état initial et l'état final. Dans le cas de l'adsorption, une espèce G en phase gazeuse forme un

complexe activé $G^{\neq}$ avec un site actif en surface. Ce complexe activé évolue pour former l'espèce G* adsorbée. Le diagramme énergétique de l'adsorption dans le cadre de la théorie du complexe activé est donné sur la figure B.4. * désigne un site d'adsorption libre.

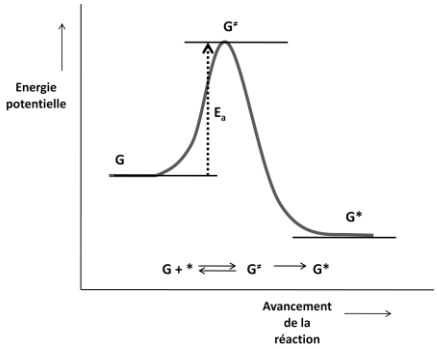


*Figure B.4 : Schéma énergétique simplifié de la chimisorption selon la théorie de l'état de transition (ou du complexe activé). L'adsorption d'une molécule G sur un site * conduit à l'espèce adsorbée G* en passant par le complexe activé $G^{\neq}$ selon G + * <=> $G^{\neq}$ --> G*.*

Le complexe activé peut avoir deux comportements : mobile ou immobile. Dans le cas où les sites d'adsorption voisins sont suffisamment proches le complexe acquiert une mobilité et peut se déplacer de sites en sites. Il est immobile dans le cas où il reste fixe sur son site d'adsorption.

<u>Expression de la vitesse d'adsorption dans le cadre de la théorie du complexe activé</u>

L'expression de la vitesse d'adsorption dans le cadre de la théorie de l'état de transition est :

$$v_{ads} = \frac{k_b T}{h} \frac{Q''_{G\neq}}{Q'''_G} \exp\left(-\frac{\Delta E^{0\neq}}{k_b T}\right) \frac{N_G}{V} \qquad (B.7)$$

pour un complexe activé mobile

avec v_G est la vitesse de réaction exprimée en molécule.cm^{-2}.s^{-1}

$\Delta E^{0\neq}$ est l'énergie au zéro absolu associée à la formation du complexe activé $G^{\neq}$ en J.molécule^{-1}

k_b est la constante de Boltzmann. k_b = 1,381.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1} ou J.K^{-1}

T est la température en K

h est la constante de Planck. h = 6,626068.10^{-34} m^2.kg.s^{-1} ou J.s

N_G est le nombre de molécules G

V est le volume en cm^3

$Q''_{G\neq}$ et Q'''_G sont les fonctions de partition du complexe activé (adsorbé) et du réactif en phase gazeuse, respectivement.

$Q''_{G\neq}$, la fonction de partition moléculaire du complexe activé G≠ adsorbé par unité de surface (en molécules.cm^{-2}) s'exprime selon $Q''_{G\neq} = q''_{G\neq trans}\ q_{G\neq rot}\ q_{G\neq vib}$ (B.8)

avec la fonction de partition de translation $q''_{G\neq trans} = \frac{2\pi m_G k_b T}{h^2}$; (B. 9)

la fonction de partition de rotation $q_{G\neq rot} = \frac{8\pi^2 I_G k_b T}{\sigma_r h^2}$ (B.10) pour un complexe activé linéaire ;

la fonction de partition de rotation $q_{G\neq rot} = \frac{8\pi^2\sqrt{8\pi^3 I_{G1} I_{G2} I_{G3}}(k_b T)^{\frac{3}{2}}}{\sigma_r h^3}$ (B.10) pour un complexe activé non-linéaire;

la fonction de partition de vibration

$$q_{G\neq vib} = \prod_j \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_{Gj}}{k_b T}\right)} \qquad \text{(B.11)}$$

Q_G''' est la fonction de partition moléculaire par unité de volume (en molécules.cm^{-3}) pour une espèce en phase gaz, ici G. $Q_G''' = q_{Gtrans}''' q_{Grot} q_{Gvib}$ (B.12)

avec $q_{Gtrans}''' = \frac{(2\pi m_G k_b T)^{3/2}}{h^3}$ (B.13)

Les expressions mathématiques de q_{Grot} et q_{Gvib} sont identiques à celles de $q_{G\neq rot}$ et $q_{G\neq vib}$ données ci-dessus. Où m_G est la masse d'une molécule G, I_G est le moment d'inertie pour une molécule linéaire sur un axe et I_{G1} I_{G2} I_{G3} sont les moments d'inerties pour une molécule non-linéaire selon trois axes principaux de cette molécule. σ_r est le nombre de rotations symétriques et ν_{Gj} est la fréquence des modes normaux de vibrations j (3n-5 pour une molécule linéaire en phase gaz et 3n-6 pour une molécule non-linéaire en phase gaz avec n le nombre d'atomes dans la molécule).

Pour un complexe activé adsorbé possédant une mobilité surfacique nulle, la vitesse d'adsorption (G + * <=> G≠ --> G*) est donnée par :

$$v_{ads} = \frac{k_b T}{h}\frac{Q''_{G\neq}}{Q'''_G}\exp\left(-\frac{\Delta E^{0\neq}}{k_b T}\right)\frac{N_G}{V}(1-\theta) \qquad \text{(B.13)}$$

Avec $1-\theta$ la fraction de sites libres. Sous une forme d'Arrhenius :

$$v_{ads} = A_{ads}\exp\left(-\frac{\Delta E^{0\neq}}{k_b T}\right)\frac{N_G}{V}(1-\theta) \qquad \text{(B.14)}$$

avec A_{ads} le coefficient pré-exponentiel

$$A_{ads} = \frac{k_b T}{h}\frac{Q''_{G\neq}}{Q'''_G} \qquad \text{(B.15)}$$

Expression de la vitesse de désorption dans le cadre de la théorie du complexe activé

Pour un complexe activé adsorbé possédant une mobilité surfacique nulle, la vitesse de désorption v_{des} (G* <=> G≠ --> G + *) est donnée par :

$$v_{des} = \frac{k_b T}{h}\frac{Q''_{G\neq}}{Q''_{G*}}\exp\left(-\frac{\Delta E^{0\neq}}{k_b T}\right)\theta \qquad \text{(B.16)}$$

Avec $Q''_{G*} = \left(\frac{2\pi m_G k_b T}{h^2}\right) q_{G*rot}\ q_{G*vib}$ (B.17)

Si le complexe activé a une structure très semblable à l'adsorbat alors $\frac{Q''_{G^{\neq}}}{Q''_{G^{*}}} \approx 1$

D'où $v_{des} = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E^{0\neq}}{k_b T}\right) \theta$ (B.18)

avec un coefficient pré-exponentiel de désorption : $A_{des} = \frac{k_b T}{h}$ (B.19)

L'adsorption et la désorption ne sont pas les seules réactions élémentaires présentes en surface. La section suivante présente les différents types de réactions se produisant en surface et à l'interface tout en apportant des compléments sur l'adsorption et la désorption.

I.3. Réactions élémentaires en surface

I.3.1. L'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption de Langmuir et l'adsorption dissociative.

Adsorption de Langmuir

C'est le plus simple des cas d'adsorption où une espèce gazeuse A, suite à une collision, est adsorbée sur un site en surface sans être dissociée : A + * --> A*.

Son expression de vitesse sous une forme Arrhenius, mentionnée en équation B.14, est donnée par :

$$v_{ads} = A_{ads} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) P_A (1 - \theta) \qquad (B.20)$$

Adsorption dissociative

Dans ce cas une molécule s'adsorbe de la même manière que dans le cas d'une adsorption de Langmuir mis à part qu'elle se dissocie pour occuper deux sites ou plus : A_2 + 2* --> 2A*. En surface métallique, cela peut être le cas pour le dihydrogène (H_2) qui se dissocie en 2 atomes H ou encore du méthane se dissociant en CH_3 ou CH_2 et un ou deux atome(s) H.

$$v_{ads} = A_{ads} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) P_{A_2} (1 - \theta)^2 \qquad (B.21)$$

I.3.2. La désorption

Les deux réactions présentées précédemment sont réversibles, c'est-à-dire qu'une espèce adsorbée peut quitter son site d'adsorption à condition que l'espèce détienne suffisamment d'énergie pour rompre la liaison formée entre la surface et elle-même. On parle alors de désorption.

Désorption

La désorption se produit quand une espèce adsorbée A*, rompt sa ou ses liaisons en surface et quitte la surface: A* --> A + *.

Son expression de vitesse sous une forme Arrhenius est donnée par :

$$v_{des} = A_{des}\ \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right)\theta_{A*} \qquad (B.22)$$

Désorption associative

Autrement appelée désorption du second ordre, la désorption associative concerne un cas où deux espèces "collisionnent" en surface et simultanément se désorbent en une espèce gaz : 2A* --> A_2 + 2*.

$$v_{des} = A_{des}\ \exp\left(-\frac{-E_A}{k_b T}\right)\theta_{A*}{}^2 \qquad (B.23)$$

I.3.3. Réactions à la surface

Suite à la présence en surface d'une ou deux espèces (molécules ou atomes) il peut se produire des réactions entre adsorbats ou entre espèces gazeuses et adsorbats. Ces produits formés peuvent ensuite se désorber (voir figure B.5).

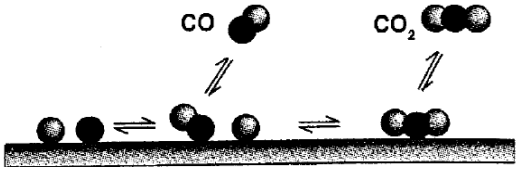


Figure B.5 : Schéma des réactions en surface pour l'oxydation de CO en CO_2 [**34**].

$$CO + * \leftrightarrows CO*$$

$$CO* + * \leftrightarrows C* + O*$$

$$CO* + O* \rightarrow CO_2 + 2*$$

Réaction de Langmuir-Hinshelwood

Une réaction de Langmuir-Hinshelwood est une réaction bimoléculaire où deux adsorbats "collisionnent" et réagissent pour former un ou des produits : A* + B* --> Produit(s). La vitesse de cette réaction est exprimée de la façon suivante :

$$v_{L-H} = A\ \exp\left(-\frac{-E_A}{k_b T}\right)\theta_{A*}\theta_{B*} \qquad (B.24)$$

Réaction d'Eley-Rideal

La réaction d'Eley-Rideal met en jeu une espèce en phase gaz (A) et une espèce adsorbée (B*) en surface. Ces deux espèces réagissent et forment un ou plusieurs produit(s): A + B* --> Produits.

L'expression de la vitesse de réaction est :

$$v_{E-L} = A\ \exp\left(-\frac{-E_A}{k_b T}\right)P_A\theta_{B*} \qquad (B.25)$$

I.4. Mécanismes cinétiques hétérogènes en surface métallique

La plupart des études des réactions à la surface des métaux relèvent de la catalyse, c'est-à-dire d'un processus pour lequel le métal intervient dans le phénomène sans être consommé. C'est pourquoi la plupart des études recensées portent sur la réactivité sur des métaux comme le platine ou le palladium. Il en va autrement bien entendu dans le cas de la combustion des particules d'aluminium puisque la "surface" se vaporise. Naumovets [**35**] fait un état de l'art de l'adsorption sur des surfaces métalliques qu'il définit comme l'insertion d'une molécule ou d'un atome de gaz dans un système particulier à deux dimensions. Ci-dessous, un tableau d'après Atkins et De Paula [**30**] discute l'aptitude à la chimisorption de différentes espèces sur différents métaux :

Tableau B.2 : Aptitude à la chimisorption (+, forte chimisorption ;± faible chimisorption ;- pas de chimisorption).

Métaux	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Pd, Pt	+	+	+	+	+	-	-
Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Zn, Pb	+	-	-	-	-	-	-

Eley et Moore [**36**] décrivent les réactions d'adsorption et désorption du monoxyde de carbone CO et de l'oxygène O_2 sur une surface d'alliage palladium-or (Pd-Au). Dans un premier temps le monoxyde de carbone s'adsorbe sur un site libre, préférentiellement sur une zone riche en Palladium : CO + * --> CO*. Ils décrivent ensuite la réaction de chimisorption de l'oxygène suivant une adsorption dissociative : O_2 + 2* --> O* + O*. Enfin les auteurs indiquent une étape de réaction entre

le monoxyde de carbone et un atome d'oxygène adsorbés conduisant à la formation de CO_2 par une étape de Langmuir-Hinshelwood : CO* + O* --> CO_2 + 2*.

Warnatz *et al.* [**37**] ont étudié le mécanisme réactionnel de la combustion de l'hydrogène avec comme oxydant l'oxygène sur une surface catalytique, le platine. Ils proposent le couplage d'un mécanisme détaillé en phase gaz avec un mécanisme détaillé de 11 réactions en surface. On retrouve ainsi des réactions d'adsorption, de désorption et de Langmuir-Hinshelwood conduisant à la formation de H_2O adsorbé, d'atomes et de radicaux adsorbés : O*, H* et OH*. Ces mécanismes sont utilisés sous Surface Chemkin, logiciel prenant en compte aussi bien la réactivité en phase gaz que la réactivité en surface dans les simulations. Les auteurs se servent des enthalpies d'adsorption mesurées et estimées mais aussi des entropies de désorption calculées pour déduire une base de données thermodynamiques pour chaque espèce adsorbée. Ils arrivent ainsi à prédire l'inflammation du mélange H_2/O_2 catalysée par le platine et affirme que celle-ci est sensible à la réaction de dissociation de H_2 sur le platine.

Une étude de Försth *et al.* [**38**] met en avant l'importance de l'ajout d'un mécanisme détaillé de réaction de surface à la modélisation de la combustion des mélanges H_2/O_2 avec la présence d'une surface catalytique de platine. Son mécanisme détaillé reprend celui de Warnatz *et al.*[**37**], il y ajoute 3 réactions supplémentaires. En ce qui concerne les constantes de vitesse k, le facteur pré-exponentiel *A* des réactions diffère selon la nature des réactifs pour les réactions de Langmuir-Hinshelwood et de désorption et est égal au coefficient de collage pour les réactions d'adsorption. L'exposant de température β n'est pas significatif dans le cas de réactions de surface. Le but de cette étude étant de vérifier numériquement le rôle des réactions de surface à l'inflammation du mélange. En effet, selon les auteurs, la surface de platine permet la production de radicaux H et O réagissant en phase gaz, ce qui a tendance à promouvoir l'inflammation et la combustion du mélange.

Dogwiler *et al.* [**39**] font une étude numérique similaire aux deux études présentées ci-dessus si ce n'est qu'ils étudient l'inflammation du mélange pauvre méthane-air en présence de platine. Ils proposent un mécanisme détaillé de réactions élémentaires en surface comptant 23 réactions. On trouve des réactions d'adsorption non dissociative, d'adsorption dissociative, de Langmuir-Hinshelwood et de désorption. Des analyses de sensibilité montrent que les réactions d'adsorption du CH_4 et de désorption de l'atome O promeuvent l'inflammation tandis que l'adsorption de O_2 inhibe l'inflammation.

Allian *et al.* [**40**] étudient les mécanismes de chimisorption du monoxyde de carbone CO sur des surfaces nanométriques de platine. Ils utilisent des données expérimentales et des données théoriques calculées selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT pour Density Functional Theory). Les auteurs décrivent une oxydation du CO* adsorbé en surface par deux mécanismes. L'un implique l'adsorption d'une molécule d'oxygène O_2 pour un O_2* précurseur réagissant avec le CO* : CO* + O_2* --> CO_2 + O* + *. L'autre voie implique l'oxydation d'un CO* par une molécule d'oxygène en phase gaz (selon le mécanisme d'Eley-Rideal) : CO* + O_2 --> CO_2 + O*. Les deux voies

passent par la formation d'une espèce intermédiaire : O*--O--C*=O. Enfin ils notent que l'indice de coordination des atomes à la surface peut influencer la thermochimie.

II. Généralités sur la combustion de l'aluminium

La combustion d'une particule d'aluminium comporte plusieurs étapes (cf chapitre A). Différents paramètres et techniques permettent de caractériser cette combustion propre aux particules d'aluminium. Les mécanismes cinétiques en phase gaz sont ici décris, ils tiennent compte des espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère de combustion. Deux paramètres pouvant influencer la chimie à la surface de la goutte sont présentés : le diamètre de la particule et l'atmosphères gazeuse. La composition de l'atmosphère a différents effets sur la chimie de surface de la goutte.

II.1. Allumage et combustion

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en œuvre pour obtenir des informations sur les deux principales étapes de la combustion d'une particule d'aluminium : l'allumage et la combustion.

Techniques d'allumage

Un nombre assez conséquent d'études a été réalisé. Cependant de nombreux facteurs peuvent différer pour une même technique expérimentale employée : diamètre des particules, composition de l'atmosphère oxydante, etc. Il existe aussi de nombreux moyens pour allumer la ou les particule(s). Une première possibilité est d'utiliser directement un mélange propergol (tableau B.3). L'avantage est que la combustion de la ou des particule(s) se fait dans les produits de décomposition du propergol utilisé.

Tableau B.3 : Auteurs ayant utilisé un mélange propergol.

Auteurs (année)	Taille particule	Pression
[11**] Gany et Caveny (1979)**	5-100 µm	10-100 atm
[41**] Liu et Hsieh (1996)**	7-30 µm	20-68 atm
[42**] Dokhan (2002)**	0,1-30 µm	13-68 atm
[43**] Glotov (2006)**	10-30 µm	1-65 atm
[44**]Glotov et Zhukov (2008)**	100 µm	7 - 8 atm

L'inflammation peut se faire sur un brûleur (Tableau B.4). Dans ce cas les particules d'aluminium s'enflamment à la température de flamme des gaz de combustion et il est possible de reproduire une ambiance de gaz propergol ($CO_2/H_2O/HCl$) et/ou étudier l'influence qu'à un gaz sur l'allumage ou la combustion.

Tableau B.4 : Auteurs ayant utilisé un brûleur.

Auteurs (année)	**Taille particule**	**Mélange de gaz initial**	**Pression**
[45**] Olsen et Beckstead (1995)**	40-80 µm	H_2O/CO_2	1 atm
[46**] Foelsche *et al.* (1998)**	21-53 µm	$H_2/O_2/N_2$	38-145 atm
[47**] Huang *et al.* (2007)**	Mélange 100 nm/5-8 µm	Air	1 atm

Une autre technique est d'utiliser un laser permettant d'induire l'inflammation d'une particule isolée, dans différentes conditions de pression, température et ambiance oxydante. Le faisceau laser est focalisé sur la particule, provoque son échauffement et éventuellement son inflammation. Le tableau B.5 présente une liste d'auteurs ayant utilisé des lasers ainsi que les modalités expérimentales de ces études (diamètre des particules, composition du gaz ou mélange gazeux oxydant, etc.).

Tableau B.5 : Auteurs ayant utilisé des techniques d'allumage lasers.

Auteurs (année)	Type de Laser	Taille particule	Mélange de gaz initial	Pression
[48**] Leibowitz et Mishler (1967)**	Laser Rubis	100 mm	H_2O	1-10 atm
[49**] Wilson et Williams (1971)**	Laser CO_2	50 µm	O_2/Ar	0,5-5 atm
[16**] Marion *et al.* (1996)**	Laser CO_2	40 µm	Air	1-40 atm
[50**] Bucher *et al.* (1999)**	Laser CO_2	127 µm	O_2/N_2, O_2/Ar, N_2O, CO_2, CO, H_2O	1 atm
[51**] Legrand *et al.* (2001)**	Laser CO_2	50 - 106 µm	CO_2	1 - 20 atm
[52**] Sarou-Kanian *et al.* (2005)**	Laser CO_2	3 mm	H_2O, H_2O/O_2, H_2O/Ar, H_2O/N_2, O_2/N_2	1 atm
[53**] Sarou-Kanian *et al.* (2006)**	Laser CO_2	3 mm	CO_2/H_2O, CO_2/H_2, CO_2/Ar, CO_2/He	1 atm
[54**] Escot Bocanegra et al (2007)**	Laser CO_2	32-40 µm	Air/CO_2	1-6 atm
[55**] Mohan *et al.* (2010)**	Laser CO_2	4,5-7 µm	Air, CO_2, H_2O/N_2, CO_2/O_2, $H_2O/N_2/O_2$	1 atm
[56**] Gill *et al.* (2010)**	Laser CO_2	10-14 µm	Air, O_2/N_2, N_2	1 atm
[56**] Badiola *et al.* (2011)**	Laser CO_2	2-30 µm	O_2/N_2	1 atm

L'allumage peut aussi être obtenu par onde de choc (voir tableau B.6), dans un tube à choc par exemple, ce qui permet de travailler à pression élevée, avec différents gaz ou mélanges de gaz.

Tableau B.6 : Auteurs ayant utilisé des techniques d'allumage par onde de choc.

Auteurs (année)	Taille particule	Mélange de gaz initial	Pression
[57**] Epstein *et al.* (2000)**	14-260 µm	H_2O	67-310 atm
[58**] Servaites *et al.* (2001)**	5-10 µm	$H_2O/O_2/Ar$ et $CO_2/O_2/Ar$	8,5 atm
[59**] Glumac *et al.* (2005)**	5-10 µm	CO_2/Ar et CO_2/N_2	8,5 atm
[60**] Bazyn *et al.* (2007)**	80 nm - 45 µm	O2/Ar et CO2/Ar	8,5 atm
[61**] Schöffel *et al.* (2009)**	5 µm	Ar	
[62**] Lynch *et al.* (2009)**	3-11 µm	O2 – CO2 – H2O	4 - 25 am

L'allumage peut être obtenu grâce à d'autres techniques. Yuasa et Isoda [**63**], Yuasa *et al.* [**64**] et Zhu *et al.* [**65**] utilisent des systèmes à induction électromagnétique tandis que Dreizin [**66**] [**67**] [**68**] et Escot Bocanegra [**69**] optent pour l'allumage effectué par un micro-arc ou étincelle électrique.

Paramètres d'allumage

En ce qui concerne les mélanges gazeux homogènes on distingue l'inflammation et l'auto-inflammation. Ces deux notions ont aussi un sens pour des particules dans un gaz. Cependant on parlera par la suite d'allumage d'une manière générale sachant que cela peut désigner une inflammation ou une auto-inflammation ou des allumages difficiles à classer.

Deux paramètres sont importants en ce qui concerne l'allumage de la particule : le délai et la température d'inflammation (à une pression donnée dans une atmosphère donnée).

La température d'inflammation T_i est un seuil critique au-dessus duquel une particule se met à brûler. Elle peut être mesurée par pyrométrie optique et avec un ou des thermocouples. Selon Friedman et Maček [**70**], T_i est de l'ordre de 2300K, ce qui est proche de la température de fusion de l'alumine. Ermakov *et al.* [**71**] et Yuasa *et al.* [**72**] montrent que T_i est indépendante de la pression mais dépend du mode de chauffe utilisé. Une augmentation de la puissance de chauffe appliquée peut entrainer une baisse de T_i à des températures en dessous du point de fusion de l'alumine. La taille de la particule influence T_i, selon Huang *et al.*[**47**]. Ainsi pour les particules de 1 à 100 µm l'allumage peut se faire de 1300 à 2300K tandis que pour les nano-particules T_i approche les 900K. Le fait que la particule puisse s'allumer à une température inférieure au point de fusion de l'alumine est dû à une rupture prématurée de l'enveloppe d'alumine. Cette rupture prématurée s'explique, selon Trunov *et al.* [**73**], par les changements de phase que l'alumine subit pour des températures à partir de 900 K. Ces changements de phases entrainent des changements de propriétés mécaniques de l'alumine et peuvent éventuellement la rendre plus fragile.

Le délai d'inflammation τ_i représente le temps pendant lequel la particule est chauffée sans que la combustion ait réellement commencé. Autrement dit, τ_i est le délai que met la particule pour passer de sa température initiale à sa température T_i. Ce délai prend fin à peu près au moment où le film d'alumine enrobant la particule se rompt. Il dépend principalement de la méthode utilisée pour allumer la particule, plus l'apport d'énergie est grand plus ce délai est court. De plus, la taille des particules influence grandement ce délai. En effet plus la particule est grande, plus le temps nécessaire à la chauffer l'est, cela est décrit par Razdobreev [**74**]. Friedman et Maček [**70**] ont montré que τ_i est proportionnel au carré du diamètre de la particule (D^2). τ_i ne dépend pas de la composition de l'atmosphère oxydante. La pression influence τ_i, selon Foelsche *et al.* [**46**], ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation des propriétés de transfert de chaleur accompagnant l'augmentation de pression.

Dans la cas d'un propergol, le délai d'inflammation peut inclure le temps que met la particule à se détacher de la surface du propergol avant de brûler concrètement. Ce temps de détachement de la particule représente un délai d'inflammation de nature physique s'ajoutant au τ_i défini ci-dessus.

Paramètres de combustion

Un grand nombre d'études réalisées visent à mesurer ou modéliser le temps de combustion t_c. Ce temps débute avec l'inflammation et se termine dès que l'aluminium est totalement consommé par l'oxydant ou dès qu'il n'y plus d'émission lumineuse, provenant de la flamme, détectable. Le critère principal influençant le temps de combustion est la taille de la particule ainsi que le montre la figure B.6.

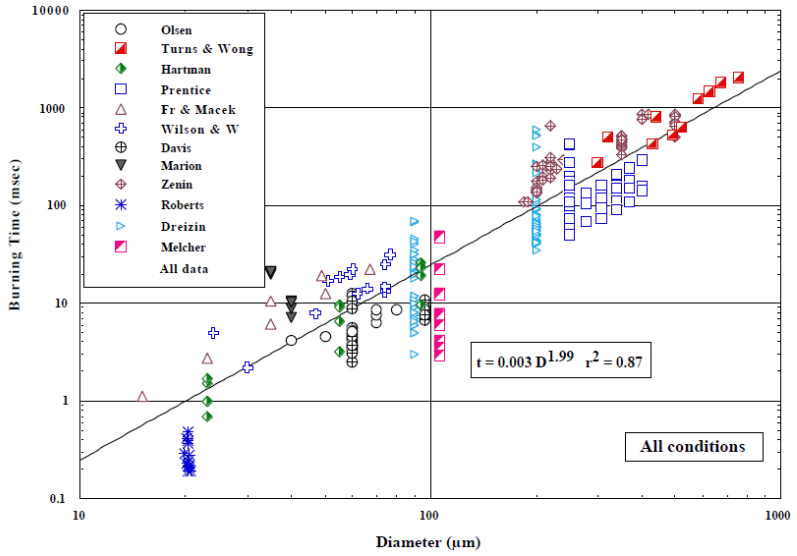


Figure B.6 : Graphique récapitulatif de Beckstead [**75**][**76**] *des temps de combustion en fonction de la tailles des particules d'aluminium.*

En considérant que la combustion d'une particule d'aluminium présente des analogies avec celle d'une goutte d'hydrocarbure, les premières études faites par Glassman et Brzustowski [**77**] ont montré que t_c est proportionnel au carré du diamètre de la particule.

Dans un graphique, concernant les temps de combustion de l'aluminium, Beckstead [**75**] [**76**] rassemble les résultats provenant de différents auteurs et techniques (Figure B.6) et déduit cette loi en D^2. Une telle loi en D^n où n=2 est représentative d'une combustion de goutte pilotée par une flamme de diffusion [**78**]. Cependant, cette loi en D^2 est sujette à caution tant il est vrai que l'aluminium a des particularités de combustion que l'on ne retrouve pas avec les hydrocarbures. La figure B.6 fait aussi état d'une dispersion importante. D'autres lois en « D^n » pour lesquelles les valeurs du coefficient n sont comprises entre 1,5 et 1,8 existent et de ce fait plusieurs expressions peuvent être utilisées.

Un second critère à prendre en compte dans le calcul du temps de combustion à partir de corrélations empiriques est l'influence de l'atmosphère oxydante où la nature et la concentration des espèces ont une importance. Ainsi les particules d'aluminium brûlent plus rapidement dans O_2 que dans H_2O et/ou CO_2 [**51**]. On constate que réduire les concentrations en oxydant augmente t_c et qu'il existe des concentrations limites minimales pour l'allumage d'une particule. Beckstead [**76**] propose une corrélation pouvant permettre d'estimer les temps de combustion, t_c en ms, selon le diamètre de la particule D en µm à la puissance n, la fraction molaire effective en oxydant X_{eff}, la pression P en atm et la température initiale T_0 du milieu en K :

$$t_c = \frac{aD^n}{(T_0^{0,2} P^{0,1} X_{eff})} \qquad (B.26)$$

L'auteur propose deux utilisations de son équation, l'une avec n = 1,5 (avec a = 0,0244) et l'autre avec n = 1,8 (a = 0,00735), sachant qu'il note qu'utiliser n = 1,8 réduit l'erreur. La fraction molaire effective en oxydant se calcule de la manière suivante : $X_{eff} = X_{O2} + 0{,}6\, X_{H2O} + 0{,}22\, X_{CO2}$.

Plus tard, Huang *et al.* [**79**] proposent une équation permettant de calculer t_c pour des particules de diamètres de l'ordre du nanomètre :

$$t_c = \frac{D^{0.3}}{C_2 e^{-E_b/RT} X_{eff}} \qquad (B.27)$$

avec $E_b = 73{,}6.10^3$ J.mol^{-1} ; $C_2 = 5{,}5.10^4$; R est la constante des gaz parfaits (R = 8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}), d est en cm et X_{eff} est le même que ci-dessus. Il est à noter que pour les particules nanométriques n passe de 1,8 ou 1,5 à 0,3. Les particules nanométriques n'ont plus le même mode de combustion que les particules micrométriques.

Enfin, récemment Lynch *et al.* [**62**] discutent de la validité de l'équation (B.26). Selon les auteurs la corrélation de Beckstead [**76**] n'est plus valable pour les particules de diamètres inférieurs à 20 µm. Ils proposent alors une équation qu'ils valident expérimentalement pour des particules de 3 à 11 µm grâce à des expériences effectuées en tube à choc :

$$t_{c,i} = a_0 X_{ox}^{a_1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_2} D^n \qquad (B.28) \qquad \text{avec} \qquad n = 2 \exp(-4{,}3\, X_{ox}) \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0,3} \qquad (B.29)$$

Avec $t_{c,i}$ en µs (i représente une atmosphère oxydante donnée), D en µm et P en atm. X_{ox} est la fraction molaire d'oxydant.

Ces équations décrivent l'influence de l'oxydant, de sa concentration et de la pression. Les constantes a_0, a_1 et a_2 sont attribuées pour chacun des oxydants. Dans le cas d'un mélange de gaz oxydant, l'équation suivante est à utiliser :

$$t_{c,mix} = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{t_{c,i}} \right)^{-1} \qquad (B.30)$$

Ces équations ont été utilisées dans des codes de calcul afin de pouvoir réaliser des simulations de la combustion de l'aluminium mais l'approche reste relativement sommaire de par son empirisme et des approches plus fines sont souhaitables et souhaitées. Ceci représente une motivation pour la construction de mécanismes cinétiques détaillés susceptibles de décrire plus finement la combustion.

II.2. Mécanismes réactionnels en phase gaz

Des études ont été réalisées sur les mécanismes cinétiques impliqués dans la phase gazeuse entourant la particule (tant au niveau de la zone où siège la flamme que des autres zones de la phase gazeuse tant en aval qu'en amont de la flamme). Ces mécanismes, dans leurs versions les plus détaillées, s'intéressent aussi bien à l'allumage qu'à la combustion. Dans des versions moins détaillées, ou réduites, ils peuvent traiter soit de l'allumage (ou du non allumage) soit de la combustion. En règle générale, l'un n'allant pas sans l'autre il peut être d'un intérêt tout relatif de ne considérer que l'un au détriment de l'autre. Ces mécanismes réactionnels détaillés entrent, ou peuvent entrer, dans les modèles numériques permettant de simuler la combustion d'une particule. Certaines publications présentent des mécanismes dans le cas où la particule brûle dans une ambiance gaz de propergol qui est anaérobie et comporte majoritairement H_2O et CO_2 et une part non négligeable de chlorure d'hydrogène HCl. D'autres études proposent un mécanisme où l'aluminium réagit en présence d'oxygène et d'azote car en fait, le plus souvent par commodité, la plupart des études visaient à étudier la combustion des particules d'aluminium dans l'air. Cependant, il est du plus grand intérêt de concevoir des mécanismes aussi généraux que possible susceptibles de pouvoir prendre en compte n'importe quel oxydant ou mélange d'oxydants.

II.2.1. Cinétique dans l'air

C'est en 1990 que Kashireninov propose un schéma mécanistique pouvant servir pour la combustion des métaux dans l'oxygène comme bien sûr l'aluminium mais aussi les métaux suivants : béryllium, magnésium, titane, zirconium et le fer [**80**].

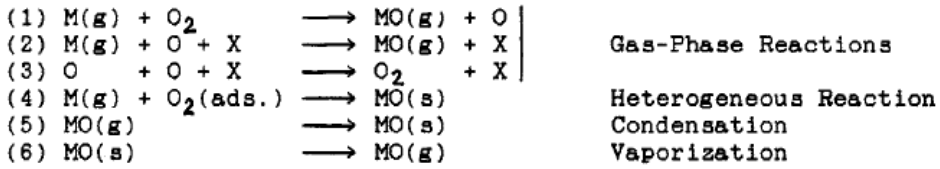


Figure B.7 : Schéma réactionnel de Kashireninov [**80**]. *Aucune constante de vitesse n'est proposée. La réaction (4) n'est pas équilibrée et est rapportée telle que donnée dans l'article.*

Son schéma cinétique considère le métal à l'état gazeux et inclut une réaction hétérogène entre le métal en phase gazeuse et une molécule d'O_2 adsorbée mais, et c'est un manque, aucune étape d'adsorption de O_2 n'est précisée. De plus la réaction (4) n'est pas équilibrée. L'auteur a conscience de l'importance que peut présenter une chimie hétérogène en surface du métal, notamment sur des changements de débit de métal vaporisé. Cependant il indique qu'il lui est "actuellement difficilement possible" d'intégrer dans son modèle une telle chimie de surface du fait du manque de connaissances vis-à-vis des données cinétiques et thermodynamiques.

Bucher *et al.* [**81**] présentent une liste de réactions possibles conduisant aux formations et réactions de divers oxydes d'aluminium. Leurs étapes incluent une étape élémentaire d'évaporation de l'aluminium, des réactions des différents oxydes et les réactions conduisant à la formation d'Al_2O_3 liquide. Cet Al_2O_3 liquide est, selon les auteurs, formé en phase gazeuse puis transporté et déposé à la surface par thermophorèse. Bien que ces mécanismes soient très complets, sachant qu'on ne considère que O_2 comme oxydant, ils étaient difficilement exploitables à une époque encore récente en raison du nombre trop important d'espèces et des manques de données thermodynamiques et cinétiques.

En s'appuyant sur les travaux de Fontijn et Felder [**82**] et de Kashirenivov [**80**], Yuasa *et al.* [**72**] concluent à un mécanisme réactionnel en 8 étapes mais ne donnent pas de données cinétiques. Liang et Beckstead [**83**] sont les premiers à fournir un mécanisme partiellement muni de constantes cinétiques (pour leurs réactions 3 et 4) (tableau B.7).

Tableau B.7 : Mécanismes réactionnels Al/air.

Bucher *et al.* [81]	**Yuasa *et al.* [72]**	**Liang et Beckstead [83]**
Réactions avec Al et AlO	1. Al(l) --> Al	1. Al(l) --> Al
1. Al + O + M -->AlO + M	2. AlO + Al(l) --> Al_2O	2. AlO + Al(l) --> Al_2O
2. Al + O_2 -->AlO + O	3. Al +O_2 -->AlO + O	3. Al +O_2 -->AlO + O
Réactions avec AlO_2	4. O +O +M--> O_2+ M	4. O + O +M--> O_2+ M
3. AlO + O + M -->AlO_2 + M	5. Al + O + M --> AlO + M	5. AlO + O_2 --> AlO_2 + O
4. *AlO + O -->AlO_2 + O	6. AlO + O_2 --> AlO_2 + O	6. Al_2O_3(l) --> AlO + 1/2O_2
5. AlO + AlO -->AlO_2 + Al	7. AlO + AlO_2 --> Al_2O_3(l)	7. 2AlO + 1/2O_2 --> Al_2O_3(l)
Réactions avec Al_2O	8. Al_2O + O_2 --> Al_2O_3(l)	8. Al_2O + O_2 --> Al_2O_3(l)
6. Al + AlO + M -->Al_2O + M		9. 2AlO_2 --> Al_2O_3(l) + 1/2O_2
7. Al_2O + O -->AlO + AlO		
8. Al_2O + O_2 -->AlO + AlO_2		
Réactions avec Al_2O_2		
9. AlO + AlO + M -->Al_2O_2 + M		
10. AlO_2 + Al + M -->Al_2O_2 + M		
11. Al_2O + O + M --> Al_2O_2 + M		
12. Al_2O + O_2 -->Al_2O_2 + O		
13. AlO + Al_2O -->Al_2O_2 + Al		
14. Al_2O_2 + AlO -->Al_2O + AlO_2		
Gazéification de la surface		
15. Al(l) -->Al		
16. Al(l) + AlO -->Al_2O		
Formation d'Al_2O_3		
17. 2Al + 3/2 O_2 -->Al_2O_3(l)		
18. 2AlO + 1/2 O_2 -->Al_2O_3(l)		
19. AlO_2 + AlO -->Al_2O_3(l)		
20. Al_2O + O_2 -->Al_2O_3(l)		
21. Al_2O_2 + 1/2O_2 -->Al_2O_3(l)		

* réaction non équilibrée rapportée telle que donnée dans l'article.

Enfin un mécanisme détaillé écrit par L. Catoire (tableau B.8) sert de base assez souvent aux calculs numériques effectués aujourd'hui concernant la combustion en phase gazeuse de l'aluminium dans l'air.

Comme dans les autres mécanismes, l'azote est considéré comme inerte et/ou diluant. Des chemins réactionnels, non présentés dans le tableau B.8 conduisent à l'alumine. Les constantes de vitesse sont données selon la loi d'Arrhénius modifiée :

$k = A_i T^{\beta i} e^{-E_i/RT}$. A_i est le facteur pré-exponentiel (mol-cm-s-K), β_i est un exposant qui s'applique à la température T et E_i est l'énergie d'activation qui, pour ce mécanisme, est une température d'activation (E_i/R) en K.

Tableau B.8 : Mécanisme détaillé, hors formation d'alumine, de la réactivité d'Al/air en phase gazeuse.

N°	Réactions	A_i (mol-cm-s-K)	β_i	E_i (K)
1	$Al + O_2 = AlO + O$	$9{,}72.10^{13}$	0	160,0
2	$Al + O + M = AlO + M$	$3{,}0.10^{17}$	0	0,0
2bis	$AlO = Al + O$	$3{,}0.10^{15}$	0	122350,0
3	$AlO + O_2 = AlO_2 + O$	$4{,}62.10^{14}$	0	19886,0
4	$AlO_2 = AlO + O$	$3{,}0.10^{15}$	0	96150,0
5	$Al_2O = Al + AlO$	$3{,}0.10^{15}$	0	129500,0
6	$Al_2O_2 = AlO_2 + Al$	$3{,}0.10^{15}$	0	126300,0
7	$Al_2O_2 = AlO + AlO$	$3{,}0.10^{15}$	0	152500,0
8	$Al_2O_2 = Al_2O + O$	$3{,}0.10^{15}$	0	119150,0
9	$O_2 + M = O + O + M$	$1{,}2.10^{14}$	0	107782,8

Ce mécanisme peut être complété par les réactions globales de formation de l'alumine que l'on retrouve dans l'article de Huang *et al.* [**79**] ou Liang et Beckstead [**83**]. Les auteurs leur attribuent une constante arbitrairement élevée de façon à imiter une réaction très rapide tout comme le font Gallier *et al.* [**27**]. Une cinétique de formation de l'alumine en phase gazeuse a été proposée par Catoire *et al.* [**84**] et cette approche permet de prendre en compte une part importante de l'énergie libérée lors de la formation de l'alumine liquide sans tomber dans l'absurdité physique.

II.2.2. Cinétique en ambiance propergol

Schématiser chimiquement une ambiance gaz de propergol peut revenir à considérer l'aluminium en combustion réagissant majoritairement avec H_2O et CO_2. Cependant, il se forme du chlorure d'hydrogène HCl en quantités non négligeables dans les gaz de combustion et cette espèce n'est pas inerte.

Fontijn et Felder [**85**] ont réalisé avec le CO_2 une étude similaire à celle effectuée avec l'oxygène [**82**] pour la réaction $Al + CO_2 \dashrightarrow AlO + CO$. Ils proposent des constantes pour des températures de 300 à 1880 K. Plus tard King [**86**] propose un mécanisme en quatre étapes pour la combustion de l'aluminium en présence de CO_2. Les espèces AlO, Al_2O, AlO_2 et Al_2O_2 participent à ces étapes. Trois étapes en phase hétérogène sont aussi ajoutées : elles conduisent à la formation de l'alumine liquide. King s'appuie sur les travaux de Fontijn et Felder et propose la constante de vitesse pour la réaction $Al + CO_2 \dashrightarrow AlO + CO$:

$$k = 7{,}8 \times 10^{-13} T^{0.5} \exp\left(-1500/T\right) \text{ (mL.molecule}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \qquad \text{(B.31)}$$

McClean *et al.* [**87**] étudient la cinétique réactionnelle du système Al/H_2O sur une gamme de température de 298-1174 K. La constante de la réaction $Al + H_2O \dashrightarrow AlO + H_2$ est décrite par cette expression :

$$k = 9{,}63 \times 10^{13} \exp\left(E_1/RT\right) + 1{,}14 \times 10^{13} \exp\left(E_2/RT\right) \qquad \text{(B.32)}$$

Avec k en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, E_1 = -5700 $cal.mol^{-1}$, E_2 = -880 $cal.mol^{-1}$, R = 1,985 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$ et T en K.

Un mécanisme réduit de la combustion en ambiance gaz de propergol écrit par Catoire et utilisé dans les travaux de Orlandi [**26**] est exposé dans le tableau B.9.

Tableau B.9 : Mécanisme réduit ambiance propergol. Orlandi **[**26**]**

	N°	Réactions	A_i (mol-cm-s-K)	β_i	E_i/R (K)
Réactions avec CO_2	**10**	$Al + CO_2 = AlO + CO$	$1{,}74.10^{14}$	0,00	6400,00
	11	$AlO + CO_2 = AlO_2 + CO$	$1{,}50.10^{10}$	0,00	-795,0
	12	$CO_2 = CO + O$	$9{,}0.10^{12}$	0,00	129700,0
	12bis	$CO_2 + M = CO + O + M$	$5{,}1.10^{14}$	0,00	110400,0
	14	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$1{,}53.10^{12}$	0,00	47691,00
	15	$Al_2O + 2\,CO_2 = Al_2O_3 + 2\,CO$	$2{,}0.10^{20}$	0,00	0,00
	16	$2AlO + CO_2 = Al_2O_3 + CO$	$2{,}0.10^{20}$	0,00	0,00
Réactions avec H_2O	**17**	$Al + H_2O = AlO + H_2$	$9{,}6.10^{13}$	0,00	5700,00
	18	$Al_2O + 2H_2O = Al_2O_3 + 2H_2$	$2{,}0.10^{20}$	0,00	0,00
	19	$2AlO + H_2O = Al_2O_3 + H_2$	$2{,}0.10^{20}$	0,00	0,00
	20	$H + OH + M = H_2O + M$	$2{,}20.10^{22}$	-2,00	0,00
	21	$H + H + M = H_2 + M$	$1{,}80.10^{18}$	-1,00	0,00
Réactions avec HCl	**22**	$Al + HCl = AlCl + H$	$9{,}0.10^{13}$	0,00	0,00
	23	$AlCl + H = AlH + Cl$	$4{,}44.10^{13}$	0,00	0,00
	24	$AlCl + HCl = H + AlCl_2$	$6{,}62.10^{12}$	0,00	0,00
	25	$H_2 + Cl = HCl + H$	$2{,}868.10^{8}$	1,58	0,00

Comme indiqué dans le chapitre A (section I.3.), les gaz de combustion contiennent du chlorure d'hydrogène HCl. Cet HCl réagit avec l'aluminium d'après le mécanisme donné tableau B.9. Swihart et Catoire ont étudié les données thermodynamiques des espèces impliquées [**88**] ainsi que les constantes de vitesse des réactions pour un mécanisme détaillé aussi exhaustif que possible [**89**] et [**90**]. Washburn *et al.* [**84**] utilisent ce mécanisme détaillé Al/Cl/O/C/H de 89 équations et 33 espèces. Cependant les études incluent rarement les étapes concernant l'HCl dans leurs modèles, par exemple elles ne sont pas incluses dans le modèle de Beckstead [**76**].

Les mécanismes, détaillés ou pas, pris en compte dans les modèles de combustion ainsi que certains résultats expérimentaux ont permis d'étudier l'influence que peuvent avoir différentes atmosphères oxydantes.

II.3. Influences de l'atmosphère de combustion

Chaque atmosphère oxydante (O_2, H_2O, CO_2, HCl) ou diluante (N_2, He, Ar) entraine une chimie différente, donc des aspects de la combustion différents selon l'environnement gazeux dans lequel une particule brûle. Le tableau B.10 tente de regrouper les résultats d'études réalisées expérimentales ou de simulations.

Tableau B.10 : Synthèse des études qui traitent les influences des gaz sur la combustion de l'aluminium. (exp) fait référence à une étude expérimentale et (sim) fait référence à des résultats issus de simulations.

Espèce	Rôle	Observations	Sources
O_2	Oxydant	• t_c varie selon la nature du diluant (N_2 ou autres) • Production d'AlO et autres oxydes d'aluminium. • 3 étapes selon Dreizin (1996) : dans la première la particule brûle symétriquement. La seconde étape est marquée par la dissolution de l'O_2 dans la particule : à 14 % d'O_2 dissous, il y a un épaississement de la zone de flamme et une mise en rotation de la particule. Enfin, il décrit une troisième étape où la combustion est asymétrique car le lobe d'alumine se forme. • Allumage à température inférieure au point de fusion de l'Al_2O_3. • La combustion en atmosphère O_2 offre de meilleurs taux de combustion qu'en atmosphère H_2O. • Le calcul numérique concernant les réactions en phase gazeuse sont en accord avec les résultats expérimentaux sur le fait que le temps de combustion augmente quand la pression décroit. • Plus la proportion d'O_2 dans le N_2 est faible, plus la température de flamme T_f est faible (à 10 % O_2, $T_f \approx 2000$ K) ainsi que les émissions de AlO. L'émission d'AlO est citée comme indicateur de combustion en phase gaz de l'aluminium. Ils définissent la combustion en 3 étapes : dans la 1ère la température de la flamme ainsi que l'émission d'AlO augmentent, ensuite on a une étape où la température et l'émission d'AlO stagnent. Ces deux étapes correspondent à une combustion en phase vapeur de la particule. Enfin la T_f et les émissions décroissent laissant place à des réactions d'oxydations en surface.	• Prentice *et al.* [**91**](exp) • Felder et Fontijn [**82**] (exp) • Dreizin [**67**] (exp) • Yuasa *et al.* [**72**] (exp) • Sarou-Kanian *et al.* [**53**] (exp) • Washburn *et al.* [**92**] (sim) • Badiola *et al.* [**56**] (exp)
H_2O	Oxydant	• H_2O augmente les transferts de chaleur et de masse en phase gaz. • L'aluminium est capable de réagir avec l'eau à 1770 K, cet allumage à basse température est expliqué par le fait que les conditions (eau et	• Sarou-Kanian *et al.* [**53**] (exp) • Epstein *et al.* [**57**] (exp)

		température) amènent l'Al_2O_3, qui enrobe la particule, à un état métastable (état liquide à une température inférieure au point de solidification). • Le t_c décroit avec l'augmentation de concentration de l'oxydant. La température initiale a très peu d'influence sur les temps de combustion du moment qu'elle soit suffisante pour assurer l'allumage. La température de flamme augmente avec la pression, la température initiale, le diamètre de la particule et la concentration en H_2O. • La présence d'H_2O (27 % en volume) dans une atmosphère O_2/Ar permet une oxydation complète de l'aluminium à des températures nettement plus faibles. H_2O stabiliserait l'alumine γ à travers laquelle OH pourrait diffuser à une vitesse plus rapide que l'oxygène. • Pour une composition molaire inférieure à 45 % en oxydant (dans de l'argon), l'aluminium réagit de manière plus rapide dans l'oxygène, ensuite dans le CO_2 et enfin dans l'H_2O. De 45 à 65 % le t_c de l'aluminium dans H_2O est plus faible que dans CO_2. De plus le t_c dans la vapeur d'eau augmente avec la pression *a contrario* de ce qui est observé dans le CO_2 et le O_2.	• Washburn *et al.* [**84**] (sim) • Schoenitz *et al.* [**93**] (exp) • Lynch *et al.* [**62**] (exp)
CO_2	Oxydant	• Production d'AlO par réaction en phase gazeuse d'Al et CO_2 . Le coproduit est le CO. • Selon les calculs faits d'après une loi en D^2, CO_2 a le moins d'effets sur les temps de combustion derrière les espèces H_2O et O_2. • La température adiabatique de flamme est de 3990 K en atmosphère CO_2 pur. • L'allumage d'une particule en atmosphère CO_2-Ar est indépendant de la pression. Pendant la combustion la luminosité décroit de manière monotone de la surface de la particule vers les alentours. Enfin plus la pression est forte, plus le temps de combustion décroit. • Pour une combustion à 1 atm, et à 21 % en oxydant, la température de flamme en atmosphère CO_2 ($T_f \approx 2700$ K) est beaucoup plus faible qu'en atmosphère O_2 ou H_2O ($T_f \approx 4000$ K). Il y a beaucoup moins d'énergie dans la flamme de CO_2. Enfin la flamme se stabilise plus loin de la surface qu'une flamme d'O_2 ou H_2O. • La température à la surface de la particule est plus faible dans le cas d'une combustion en atmosphère CO_2 qu'en O_2.	• Fontijn et Felder [**85**] (exp) • Brooks et Beckstead [**94**] (sim) • Glumac *et al.* [**59**] (exp) • Legrand *et al.* [**51**] (exp) • Beckstead [**75**] (sim) • Washburn *et al.* [**92**] (sim)
CO	Oxydant	• Comparaison de la luminosité de flammes qui entourent la particule dans différentes atmosphères (H_2O, O_2/N_2, O_2/Ar, N_2O, CO_2, CO). Pour toutes les atmosphères la particule a une enveloppe lumineuse en phase vapeur excepté en atmosphère	• Bucher *et al.* [**50**] (exp)

		CO. Il s'agit donc d'une combustion hétérogène. De plus, la combustion dans CO se différencie des autres atmosphères par la couleur des fumées, dans le cas de CO les fumées sont grises tandis qu'elles sont blanches pour les autres atmosphères. • D'un point de vue CO n'a aucun effet sur la production d'alumine pour une gamme de pression de 1-14mbar et pour de faibles concentrations. Cependant en quantités importantes, CO serait l'un des promoteurs de la réaction. Ils précisent aussi que le rôle de CO doit être approfondi.	• Catoire et Swihart [**95**] (sim)
HCl	Oxydant	• HCl est l'un des produits de décomposition du propergol. Très peu de travaux expérimentaux ont été réalisés. • Pas de combustion observée en ambiance HCl pur. HCl a un effet inhibiteur sur la cinétique globale. • Mesure expérimentale de la constante de vitesse de la réaction Al/HCl. • Mécanisme détaillé de la réactivité Al/HCl.	• Legrand [**96**] (exp) • Rogowski *et al.* [**97**] (exp) • Swihart *et al.* [**90**] (sim)
N_2	Diluant	• La combustion de gouttes d'aluminium en atmosphère oxydante diluée par N_2 conduit à la formation de larges résidus d'AlN en surface. • Pour des particules de 0,1 µm en combustion dans l'air, il y a formation de nitrures AlN en phase gaz par réaction endothermique ($\Delta H_f^{2800\,K} \approx$ 585 kJ/mol) entre Al_2O et N_2. AlN se dirige à la surface par condensation et est stabilisé par encapsulation dans Al_2O_3. • N_2 n'a pas d'influence sur la phase gaz mais intervient dans les réactions hétérogènes. • Formation d'AlN par voie hétérogène pour des micro- et nano-particules métalliques : Al, Ti, Zr.	• Boborykin *et al.* [**98**] (exp) • Kwon *et al.* [**99**] (exp) • Sarou-Kanian *et al.* [**52**] (exp) • Gromov *et al.* [**100**] (exp)
Ar / He	Diluant	• Aucune réaction recensée avec l'aluminium, ce sont des diluants inertes. Ils permettent d'obtenir des températures de flammes plus élevées qu'en utilisant N_2 comme diluant.	

Comme le tableau B.10 le montre, la phase gazeuse, oxydante ou diluante, influence en effet la production de certaines espèces dans la zone où se situe la flamme ainsi que la température de celle-ci. Cependant, selon les observations de plusieurs auteurs, l'influence des gaz comburants ne se limite pas qu'à cette zone de flamme, des événements en surface ou proches de la surface semblent avoir une importance non négligeable.

II.4. Combustion en surface de la goutte d'aluminium

II.4.1. Influence de la taille de la particule

Il semble que le rôle des réactions de surface soit variable selon la taille de la particule. En effet plusieurs auteurs ont remarqué que les particules de l'ordre du micromètre et moins ont un mode de combustion différent des "grosses" particules. Précédemment il a été montré que, selon les temps de combustion, les lois en "D^2" n'étaient plus valables pour les particules de diamètres nanométriques [**79**]. La littérature rapporte que pour les particules submicroniques, le régime de combustion est contrôlé par la cinétique. Gremyachkin *et al.* [**101**] [**102**] ainsi que Merril K. King [**86**] écrivent leurs modèles en faisant l'hypothèse que la cinétique de surface est prépondérante pour des particules suffisamment petites (estimées par les auteurs inférieures à 50 µm).

En effet la phénoménologie de la combustion de goutte dans le cadre d'un moteur expliquée précédemment est valable pour des tailles de particules suffisamment grosses (Figure B.8 schéma de gauche). Dans ce cadre la vitesse de la cinétique est beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion des espèces, ce qui conduit à un régime globalement contrôlé par la diffusion. Les études rapportent dans ce cadre un mode de combustion contrôlé par la diffusion.

Les particules de très petites tailles ont été étudiées dans un cadre plutôt expérimental. Legrand *et al.* [**96**] observent une intensité lumineuse décroissante avec le diamètre de la particule tout en observant des processus exothermiques à la surface ou très proche de la surface. Pour les petites particules, la flamme se trouve plus proche de la surface. La vitesse de diffusion est, dans ce cas, beaucoup plus grande que celle de la cinétique. La consommation de l'aluminium dépend donc fortement de la vitesse des réactions. Les études, concernant les tailles de particules suffisamment petites, parlent d'un mode de combustion contrôlé par la cinétique. Le fait que la flamme est plus proche de la surface augmente la concentration d'espèces oxydantes en proche surface, ce qui a tendance à augmenter la part d'importance des réactions de surface. Globalement la température du système tend à baisser pour les petits diamètres de particules [**60**] (Figure B.8).

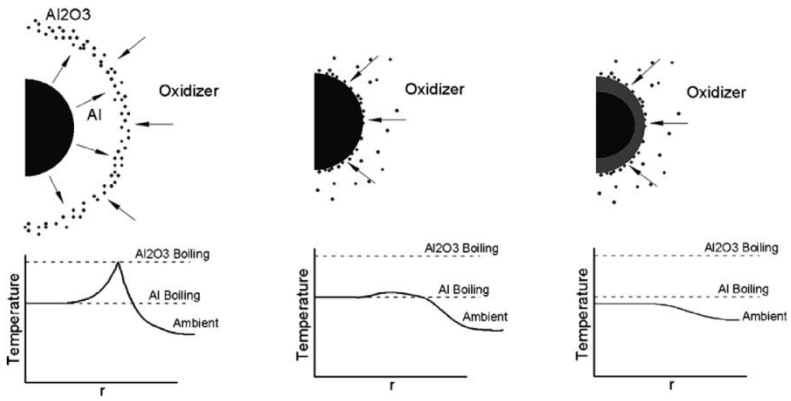


Figure B.8 : Schéma de la structure de flamme selon la taille de la particule [**60**]. *A gauche le schéma représente une combustion pour une particule suffisamment grosse, la flamme est éloignée de la particule et est le siège de condensation d'Al_2O_3 liquide. La température mesurée est proche de la température d'ébullition de l'Al_2O_3. Le schéma du milieu représente la combustion d'une particule pour des diamètres de 2,8 à 10 µm. La température mesurée est proche de la température d'ébullition de l'aluminium, la chimie de surface y est dominante. Le schéma de droite représente une hypothèse proposée par les auteurs pour les particules nanométriques. Les tensions de surfaces présentes font que l'alumine est produite et adhère à la surface d'aluminium, la réactivité se fait grâce à la diffusion de l'oxydant dans la couche d'alumine.*

L'étude de Zaseck *et al.* [**103**] mentionne qu'il existe, selon le diamètre de particules, une transition de régime de combustion (Figure B.8, schéma du milieu). Ils montrent que la taille de la particule influe sur le taux de combustion du propergol (vitesse du front de flamme en $cm.s^{-1}$). Ils rapportent que le taux de combustion, $r_b = a\ P^m$ (avec r_b le taux de combustion, P la pression, a le coefficient du taux de combustion et m l'exposant), augmente quand la taille des particules, inclues dans le propergol, diminue. L'exposant m passe de ~0.5 pour les mélanges composés de particules de 12 µm à ~1.0 pour les compositions comprenant des particules de 3 µm. Les auteurs confirment l'étude de Bazyn *et al.* [**60**]: pour les gouttes de diamètre inférieur à environ 10 µm, il existe une transition d'un régime de combustion contrôlé par la diffusion vers un régime contrôlé par la cinétique.

Bazyn *et al.* [**60**] montrent que les particules de diamètres inférieurs à 10 µm ont un régime de combustion contrôlé par la cinétique. La gamme de diamètres de particules 2,8-10 µm représente, selon eux, une limite de transition d'un régime de combustion limité par la diffusion vers un régime dominant limité par la cinétique. Pour des diamètres supérieurs à 10 µm la température de combustion est supérieure à la température d'ébullition de l'aluminium, une flamme de diffusion entoure la particule, la vitesse de combustion dépend alors de la diffusion des gaz alimentant cette flamme. L'étude de particules de 2,8 à 10 µm révèle une température de combustion proche du point d'ébullition de l'aluminium (~ 2750 K) et une flamme en proche surface, ce qui explique selon les auteurs le mode de combustion limité par une cinétique de surface. Dans le cas d'une combustion en atmosphère CO_2, ils observent une flamme proche de la surface pour des particules de 2 à 40 µm. Ce

qui montre que la taille de la particule n'est pas le seul paramètre pouvant permettre une réactivité en surface, la composition chimique de l'atmosphère tient aussi un rôle.

II.4.2. Observations à la surface de la particule d'aluminium

Bartlett *et al.* [**104**] sont les premiers à observer que la vitesse de combustion d'une particule dépend de la cinétique en phase gazeuse mais aussi d'une vitesse de réaction en surface de la particule. Plus tard Gremyachkin *et al.* [**101**][**102**] font l'hypothèse dans leur modèle de la présence d'oxydant à la surface conduisant à la formation d'oxydes d'aluminium (AlO et Al_2O). Selon leur modèle les réactions en surface interviennent infiniment rapidement alors que les réactions en phase gaz interviennent infiniment lentement. On retrouve la même hypothèse chez Malinin *et al.* [**105**]. Leur modèle se base sur 3 cinétiques globales indépendantes les unes des autres : une évaporation de l'aluminium (Al(L) --> Al), une oxydation de l'aluminium en phase gaz et une oxydation (hétérogène) de l'aluminium liquide en surface.

En présence d'H_2O

Washburn *et al.* [**84**] obtiennent des résultats à partir de la simulation de la combustion de particules d'aluminium micrométriques avec de la vapeur d'eau. Le modèle et mécanisme utilisé retranscrit une combustion en phase gazeuse entourant la particule. Certains résultats provenant du modèle ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux, notamment ceux concernant la variation du temps de combustion en fonction de la pression. Les auteurs supposent que ce désaccord provient de certains phénomènes qui ne sont pas inclus dans le modèle, dans le cas de la combustion en présence d'eau, comme les réactions en surface.

Gill *et al.* [**106**] mesurent les temps de combustion et les profils d'intensité d'émissions lumineuses de particules micrométriques d'aluminium dans différents environnements gazeux. Selon la composition de la phase gaz oxydante, les profils d'émission pendant la combustion diffèrent. Les réactions hétérogènes en surface de la particule en combustion provoquent des changements d'intensité reproductibles et la formation d'une flamme asymétrique. Cependant la présence de vapeur d'eau dans l'environnement gazeux se traduit par une intensité d'émission plus faible que pour les autres mélanges gazeux (composés de O_2 et CO_2). L'auteur explique cela par une combustion principalement menée par une oxydation en surface.

Dufaud *et al.* [**107**] remarquent que la présence de vapeur d'eau peut augmenter la sévérité d'une explosion de particules d'aluminium. Cette sévérité de l'explosion repose sur deux paramètres : la pression maximale de l'explosion et la vitesse d'augmentation de pression pendant l'explosion. Les auteurs expliquent cela dans un premier temps par une "modification" de l'état de surface de la

particule due à la présence d'eau dans le mélange oxydant. Cette "modification" pourrait perturber la diffusion de l'aluminium en phase gazeuse pendant la combustion. Une caractérisation XPS (voir tableau B.1) explique cette "modification" provient de l'adsorption des espèces H_2O*, OH* et AlH_x* à la surface de la particule aluminium. Selon les auteurs la chimisorption de l'eau rend possible la génération de H_2 en phase gazeuse, augmentant la sévérité de l'explosion.

En présence de CO_2

King [**86**] propose un modèle simulant la combustion d'une particule d'aluminium dans un environnement CO_2-N_2. Il explique l'accumulation d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 par des réactions hétérogènes. Il définit dans son modèle une zone étroite proche de la surface où l'oxydant et certains produits de combustion de la phase gaz (principalement AlO) sont "piégés" et réagissent dans cette zone. C'est dans cette zone qu'est produite l'espèce Al_2O grâce aux réactions entre l'aluminium liquide en surface et le CO_2. L'espèce Al_2O se retrouve ensuite en phase gaz. Ce type d'observation affirmant que la combustion de la particule se situe à la surface ou proche de la surface en atmosphère CO_2 sous pression élevée se retrouve chez Legrand *et al.* [**51**].

Les travaux de Glumac *et al.* [**59**] ciblent les mesures de températures et d'émissions spectrales de l'espèce AlO. Leurs résultats montrent l'existence d'une zone à la surface ou proche de celle-ci où la température mesurée est inférieure à la température adiabatique de flamme ou à celle du point d'ébullition de l'alumine. Cette zone est, selon eux, le lieu d'une combustion hétérogène où l'on retrouve notamment l'espèce AlO.

Sarou-Kanian *et al.* [**53**] étudient les processus dans le cas d'une combustion de particule d'aluminium de 250 µm de diamètre dans des mélanges CO_2/H_2O et CO_2/Ar. Ils notent que dans ces deux mélanges, il n'y pas de modification du taux de combustion, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'influence de l'eau sur le régime de combustion en phase gaz. Cependant la combustion est différente au niveau de la surface. Ils définissent une première phase de combustion dans laquelle la particule brûle dans un régime de combustion en phase gaz où 50 à 80 % de sa masse est consommée. Durant cette phase le monoxyde de carbone CO formé se dissout au niveau de la surface liquide de la particule. Suite à la régression de la taille de la particule et la saturation en CO à sa surface, un processus « d'éjection de carbone » est observé. Ce processus arrête la vaporisation de l'aluminium en phase gaz, la particule entre dans un second et nouveau régime de combustion gouverné par des réactions hétérogènes. Ce régime dépend de la présence ou non du lobe d'oxyde Al_2O_3. Sans lobe d'oxyde, le CO empoisonne la surface, la combustion est donc stoppée. Avec la présence du lobe d'Al_2O_3, le CO adsorbé se transforme en oxycarbure d'aluminium pouvant fondre et laisser place à des réactions en surface entre le CO_2 et l'aluminium. Cela conduit à une oxydation plus lente de la particule accompagnée de la désorption et production du CO. Une forte production d'espèces en surface se gazéifiant peut entrainer une fragmentation de la particule. De plus, la présence de vapeur

d'eau peut conduire à la formation de H_2 en phase gazeuse. Grâce à ses propriétés de transport, l'hydrogène se chimisorbe à la surface d'aluminium, donnant lieu à une adsorption compétitive avec le CO et de ce fait à un ralentissement du processus de dissolution du carbone.

En présence de O_2

Bucher *et al.* [**81**] étudient la combustion d'une particule d'aluminium isolée dans l'air. Ils mesurent une forte concentration d'AlO dans une zone très proche de la surface. Selon eux AlO serait une espèce produite en phase gaz qui ensuite diffuse vers la surface. La surface serait le lieu de réaction entre l'AlO et l'Al en surface produisant l'espèce Al_2O. Il peut y avoir une faible production d'AlO ou d'Al_2O en surface suite à des réactions entre le lobe d'alumine et l'aluminium composant la surface.

Suite à ses études expérimentales, Dreizin [**67**] propose d'ajouter des processus hétérogènes Al-O_2 aux processus de réactions en phase gazeuse. Il fait l'hypothèse que les oxydes d'aluminium AlO et AlO_2 formés en phase gazeuse diffusent vers la surface. L'oxygène (sous forme AlO et AlO_2) participerait par réactions hétérogènes à la formation du lobe d'alumine.

Badiola *et al.* [**56**] analysent des profils d'émission d'AlO et de température de flamme pour la combustion de particules d'aluminium en atmosphère O_2/N_2 à différentes proportions (21, 15 et 10 % d'O_2). Pour les proportions 15 et 21 % d'O_2, les auteurs décrivent une combustion en 2 étapes principales. Dans la première la température est élevée (environ 3000 K) et les émissions d'AlO sont élevées. Ils attribuent à cette étape un régime de combustion en phase gazeuse. La seconde étape est marquée par une diminution progressive des émissions d'AlO et de la température. Pendant cette seconde étape la flamme, siège de la combustion en phase gazeuse, se rapproche de la surface de la particule, augmentant la contribution des réactions hétérogènes. A 10 % d'O_2 la température de flamme est beaucoup plus faible (proche de 2000 K), ce qui indiquerait selon eux un processus contrôlé par les réactions de surface.

En présence de N_2

Les mesures de Bucher *et al.* [**81**] montrent la présence et la formation de l'espèce AlN en surface de la particule durant la combustion dans des atmosphères où N_2 est présent (exemple : en atmosphère O_2/N_2). L'espèce AlN en surface est observée pour des températures inférieures à 2550 K.

Sarou-Kanian *et al.* [**52**] détectent eux aussi la présence de l'espèce AlN produite en surface. L'auteur précise l'existence d'un temps de latence dépendant de la quantité et de la pression d'azote. L'azote s'adsorbe à la surface puis se dissout pendant un certains temps jusqu'à une saturation locale d'azote permettant la nucléation de l'AlN. Ce temps de latence peut être interprété comme un processus contrôlé par la cinétique hétérogène. L'AlN est capable de réagir en surface avec le lobe

d’oxyde d’aluminium pour former des oxynitrures d’aluminium (AlON) de différentes compositions. Le diagramme de phase AlN-Al_2O_3 montre que la nature liquide ou solide de ces (AlON) dépend des quantités d’alumine du lobe et d’AlN. Une trop forte quantité d’AlN et la présence de ces (AlON) peut amener à une encapsulation de la particule pouvant provoquer un arrêt de la combustion et/ou une fragmentation de la particule.

Les analyses par rayons X de Gromov *et al.* [**100**] lors de la combustion dans l’air de poudres d’aluminium micrométriques et nanométriques relèvent la présence de cristaux d’AlN et de Al_3O_3N. Des nitrures métalliques semblent se former aussi pendant la combustion des poudres de titanes et de zirconium. Selon les auteurs ces nitrures sont produits grâce à des réactions mettant en jeu la phase gazeuse, les oxydes formés et la surface de la particule.

CHAPITRE C.

Thermodynamique statistique appliquée à la réactivité sur une surface d'aluminium

I. Méthodes de calcul

Des éléments du chapitre précédent nous indiquent que la science des surfaces est complexe. Certaines des grandeurs physiques ou chimiques qui se rapportent aux sujets traités ici sont parfois difficilement accessibles par les techniques qu'offre l'expérience. Les progrès des ordinateurs (ou stations de travail) de ces dernières décennies associés au développement de méthodes dites *ab initio* ont permis de décrire les interactions entre l'adsorbat et la surface. Ces méthodes permettent aux physico-chimistes d'accéder aux énergies d'un système réactif de son état initial jusqu'à son état final. Autrement dit d'étudier une réaction élémentaire par une voie théorique.

I.1. Chimie quantique : Méthodes *ab initio*

Approche *ab initio*

Le terme latin *ab initio* signifie « depuis le commencement ». Ici le but est d'obtenir des grandeurs caractéristiques des systèmes moléculaires à partir des équations fondamentales. Les calculs de chimie quantique s'appuient sur la résolution de l'équation de Schrödinger; l'objectif étant d'obtenir des informations telles que des propriétés chimiques et physiques (énergies, propriétés mécaniques et/ou structurelles…) pour des systèmes atomiques en phase gaz ou condensée. L'équation de Schrödinger à l'état stationnaire pour un système multi-atomique s'écrit de la manière suivante :

$$H\,\Psi = E\,\Psi \qquad (C.1)$$

Où Ψ est la fonction d'onde, H est l'opérateur Hamiltonien et E l'énergie de l'état fondamental du système. L'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{en} + V_{ee} \qquad (C.2)$$

Où T_n et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons du système. V_{nn}, V_{en} et V_{ee} sont respectivement les opérateurs d'interaction coulombienne entre noyau-noyau, électron-noyau et électron-électron.

L'équation de Schrödinger n'a de solutions analytiques que pour des systèmes simples à un seul électron (exemple : un atome d'hydrogène). Compte tenu du nombre d'atomes qu'une structure peut contenir, la résolution de l'équation passe par le biais d'approximations.

Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est celle de Born-Oppenheimer, celle-ci est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Les électrons, plus légers, évoluent à une vitesse beaucoup plus grande que les noyaux, plus lourds. A l'état fondamental, on peut donc résoudre les

équations des électrons en supposant les noyaux immobiles. Il est alors possible de scinder l'Hamiltonien en une partie nucléaire, indépendante des électrons, et une partie électronique. Cette approximation est commune à toutes les méthodes. Il existe d'autres approximations spécifiques à chaque méthode qui permettent aux utilisateurs d'utiliser différents niveaux de précision et de temps de calcul. Ces méthodes de résolution ont fait l'objet de théories dans les années 1960 à 1970 et ont valu à John Pople et Walter Kohn, leurs initiateurs, un prix Nobel de chimie en 1998.

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit la difficulté du problème, cependant elle n'est pas suffisante pour la résolution des systèmes que nous souhaitons étudier. Plusieurs approches sont alors disponibles, dont la méthode de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT). La méthode HF est une approximation assez grossière, elle permet des calculs rapides et montre ses limites dans les calculs d'énergie. L'approche utilisée dans notre cas est la DFT. Elle permet d'étudier des systèmes métalliques de taille raisonnable.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode très largement répandue dans les calculs relatifs aux sciences des surfaces et de la physique de l'état solide. Globalement, l'idée est d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique comme une fonctionelle de la densité électronique ρ. Cette densité électronique devient alors la variable unique du problème, ce qui facilite la résolution mathématique. Cette théorie prend ses origines dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927 qui ont mis au point un modèle statistique qui permet d'approximer la distribution électronique autour d'un atome.

La DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn démontrant l'existence d'une unique fonctionnelle qui détermine de manière exacte l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique. L'énergie E est scindée en plusieurs termes : E^T est l'énergie cinétique, E^V est la somme des énergies potentielles des interactions entre noyaux et de celles entre noyaux et électrons, E^J est l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons, E^{EC} représente les termes de corrélation et d'échange, c'est la partie non coulombienne des interactions entre électrons.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{EC} \quad (C.3)$$

$$E^{EC} = E^E + E^C$$

Les trois premières fonctions sont des fonctionnelles de la densité électronique ρ. La quatrième se décompose en un terme d'échange E^E lié aux interactions entre les électrons de même spin et un terme de corrélation E^C représentant les électrons de spin opposés. Ces deux fonctionnelles dépendent de ρ mais aussi de son gradient. Le terme E^{EC} de corrélation et d'échange ne peut pas être déterminé directement et il faut recourir à des approximations.

Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Il existe plusieurs types de fonctionnelles développées pour décrire le terme E^{EC}. Pour cette approximation, les deux fonctionnelles les plus courantes en physique de la matière condensée sont la LDA et la GGA. La LDA est l'approximation locale de la densité (Local Density Approximation) et la GGA est l'approximation du gradient généralisé (Generalised Gradient Approximation).

En ce qui concerne la LDA, l'hypothèse est que la densité électronique varie très lentement dans l'espace et que de ce fait, la fonctionnelle de corrélation et d'échange ne contient que des termes qui dépendent de la densité électronique au point r de l'espace considéré. Le terme E^{EC} est ainsi remplacé par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité électronique ρ au point r :

$$E^{EC}(\rho(r)) = \int \varepsilon^{EC}(r).\rho(r)d^3r \qquad (C.4)$$

Où ε^{EC} est la densité d'échange et corrélation au point r pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ**.** La force de cette méthode est qu'elle décrit de manière précise la liaison métallique et est préconisée dans l'étude des lacunes dans les métaux. Cependant cette approximation n'est pas suffisante en ce qui concerne les systèmes où on considère des adsorbats sur une surface métallique et c'est pour cela que nous utiliserons dans notre étude l'approximation GGA.

Contrairement à la LDA, l'approximation GGA prend en compte les variations locales de la densité à travers son gradient. Dans la cadre de la GGA on ajoute au terme local, contenu dans la description de la LDA de la fonctionnelle d'échange de corrélation, des termes qui font intervenir les dérivés de la densité. Sous le terme générique GGA se range un certain nombre d'approximations qui font intervenir le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de corrélation et d'échange en plus de la valeur de la densité elle-même. La GGA est réputée pour calculer des résultats proches de l'expérience. Différents types de GGA existent, les plus utilisées sont : PW91, PBE et rPBE.

Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont eu l'idée de remplacer la fonctionnelle de l'énergie cinétique E^T par une autre fonctionnelle d'électrons non interagissant et de transférer les termes inconnus dans la fonctionnelle de corrélation et d'échange E^{EC}. L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, KS ont proposé une équation qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Le principe est donc de réintroduire des fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i qui vérifient l'équation de KS :

$$H_{KS}\,\Psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\,\Psi_i(\boldsymbol{r}) \qquad (C.5)$$

Où H_{KS} est l'Hamiltonien monoélectronique de KS et ε_i est la valeur propre de l'énergie associée à la fonction d'onde monoélectronique Ψ_i. L'Hamiltonien s'écrit de la manière suivante :

$$H_{KS} = -\frac{\Delta}{2} + V_S \qquad \text{(C.6)}$$

avec $$V_S = V_{noyau} + V_H + V_{EC} \qquad \text{(C.7)}$$

Où V_S est un potentiel externe effectif monoélectronique contenant les termes suivants : V_{noyau} représente le potentiel généré par le noyau atomique, V_H décrit le potentiel coulombien de répulsion entre électrons et V_{EC} est le potentiel d'échange et corrélation, dérivée fonctionnelle de E^{EC} introduit en C.4, qui dépend directement de la densité électronique.

La résolution des équations de KS va permettre la détermination des orbitales $\Psi_i(\boldsymbol{r})$. Ces orbitales reproduisent la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \qquad \text{(C.8)}$$

Avec N le nombre d'états électroniques occupés.

Pour résoudre l'Hamiltonien de KS, les codes utilisent une méthode itérative appelée méthode de champ auto-cohérent (ou self consistent method en anglais) qui dépend de la densité électronique. Le code part d'une densité initiale ρ_0 qui est généralement la somme des densités de charge des atomes isolés présents dans la cellule de calcul. Celle-ci permet de calculer le terme V_S et ainsi de déterminer les fonctions de KS. Une nouvelle densité ρ_1 est calculée grâce à l'équation C.8.

Si la différence ρ_1 - ρ_0 n'est pas suffisamment faible (cela dépend du critère de convergence), un mélange (ou mixage) de ρ_1 et ρ_0 est utilisé pour bâtir un nouvel Hamiltonien H_{KS}. Ces étapes sont répétées jusqu'à la convergence de la densité électronique (figure C.1) [**108**].

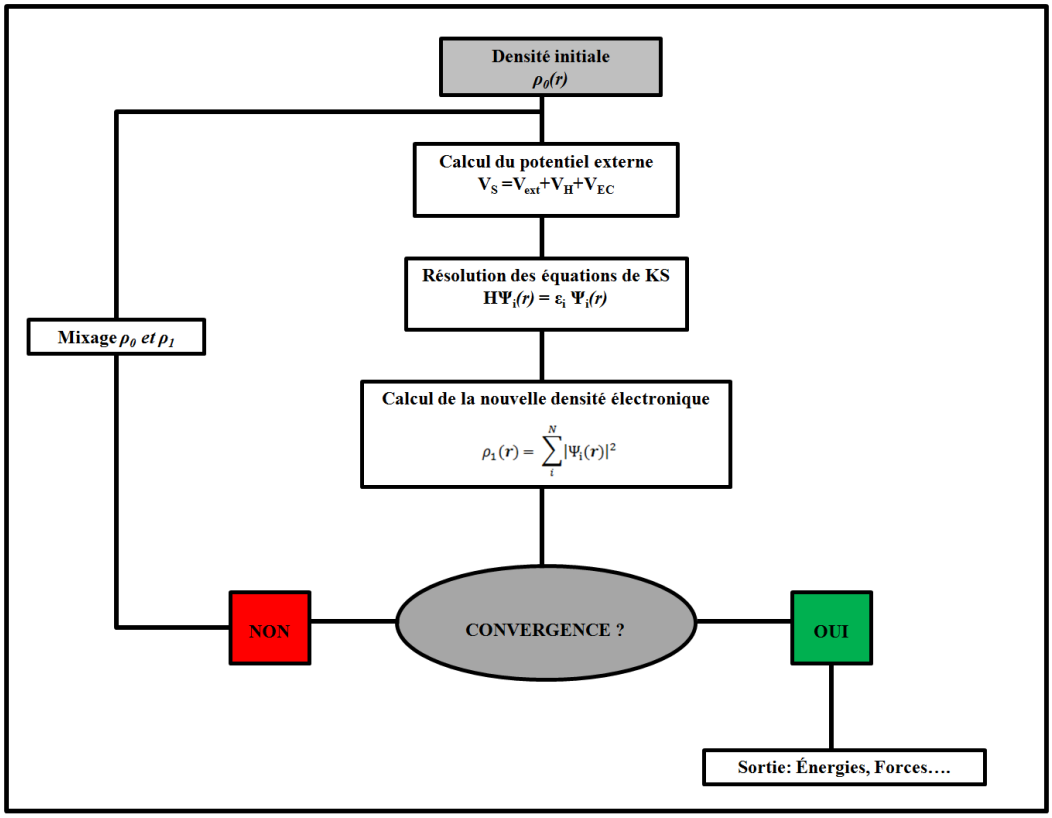


Figure C.1: Organigramme schématique du cycle auto-cohérent.

Maintenant que la théorie concernant les méthodes ab initio est globalement expliquée, le but de la partie suivante est de présenter brièvement le code utilisé pour cette étude : VASP.

I.2. VASP : Vienna *ab initio* Simulation Package

Le code VASP a été développé par Kresse, Furthmüller et Hafner [**29**] [**109**]. Il est utilisé pour les travaux présentés dans ce chapitre pour effectuer le calcul des propriétés suivantes : enthalpies de formation standard, fréquences de vibration pour les espèces moléculaires ou radicalaires et barrières d'énergie pour des réactions élémentaires.

VASP applique la méthode DFT sur des systèmes périodiques 3D, c'est-à-dire que les simulations se font sur un motif élémentaire périodiquement répété dans toutes les directions de l'espace. Ce qui est idéal pour représenter un système périodique infini comme un cristal parfait. La résolution des fonctions d'ondes se fait grâce au théorème de Block, qui permet d'adapter les fonctions d'onde à la symétrie de translation sur un espace réciproque. L'espace réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs **k** tels que: exp(i**k.r**)=1 pour les vecteurs position **r** du réseau de Bravais. Dans le cadre de la résolution des fonctions d'ondes monoélectronique $\Psi_i(\boldsymbol{r})$ de KS, le théorème de Bloch affirme que :

$$\Psi_i(\boldsymbol{r}) = \Phi_i(\boldsymbol{r}).\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{r}) \quad \text{(C.9)}$$

Avec $\Phi_i(\boldsymbol{r})$ représentant les bases utilisées pour décrire la fonction d'onde du système. Il existe deux grandes familles de bases : les orbitales atomiques (types gaussiennes) et les ondes planes. VASP utilise des bases d'ondes planes faisant intervenir une énergie de coupure (cut-off). L'énergie de cut-off est une variable réglable par l'utilisateur et permet de jouer sur la précision du calcul.

Les bases d'ondes planes sont associées à l'utilisation de pseudopotentiels. Dans un matériau, les propriétés sont généralement déterminées par les électrons de valence qui forment les liaisons chimiques. Dans le cas des métaux, les électrons de valence se délocalisent dans toute la structure. Les autres électrons, dits électrons de cœur, sont fortement liés aux noyaux et ne participent pas à la liaison chimique. Les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons périphériques se produisant dans la région de cœur nécessitent pour la description de nombreuses ondes planes. Pour éviter de prendre en compte ces oscillations et alléger le temps de calcul VASP fait appel à des pseudopotentiels. Dans le cas de ces pseudopotentiels, les électrons de cœur sont considérés comme étant figés dans un état fondamental au cours du calcul. Près du cœur, le potentiel coulombien est alors remplacé par un pseudopotentiel qui lui est identique au-delà d'un certain rayon critique. Le code VASP contient une bibliothèque de pseudopotentiels par élément et par méthode.

Pour ce travail le code VASP 5.2 est utilisé sous MedeA [**110**], commercialisé par Material Design, une interface graphique permettant d'interagir facilement avec le code. Cette interface permet de construire les structures, les fichiers d'entrée, lancer les calculs et enfin analyser les fichiers de sortie. Nous avons utilisé la méthode GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation - Perdew, Burke et Ernzerhof) [**111**] tout au long de ce travail. Cette méthode est la plus largement utilisée et est adaptée aux calculs d'énergies où l'on considère des interactions entre une surface et un adsorbat [**112**] [**113**]. La méthode GGA-PBE permet un bon compromis entre précision et temps de calcul. De plus une pression de 0,0001 GPa (soit 1 atm) est imposée dans les calculs. Le paramètre de nombre de point **k** est gardé par défaut et est suffisant pour une bonne représentation du système électronique de l'étude. Seule l'énergie de coupure, directement liée à la précision, est changée selon le type d'étude.

II. Validation du code pour l'aluminium

Il nous faut nous assurer que la méthode GGA-PBE utilise de bonnes approximations en ce qui concerne le pseudopotentiel de l'aluminium. La littérature contient peu de données expérimentales pour les espèces adsorbées en surface d'aluminium permettant de valider nos résultats. Dans un premier temps le but est de calculer des données de molécules en phase gaz intervenant dans la

combustion de l'aluminium et de les comparer avec la littérature expérimentale et, le cas échant, numérique. Dans un second temps le même travail est effectué sur des structures solides.

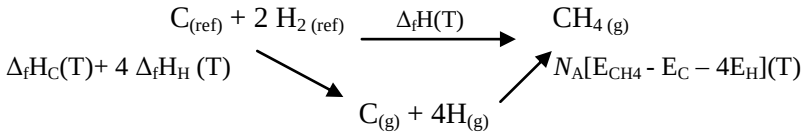
II.1. Validation sur des données en phase gazeuse

Les molécules étudiées proviennent du mécanisme de combustion en phase gaz de l'aluminium [**88**]. Les deux paramètres auxquels nous nous intéressons sont l'enthalpie de formation dans les conditions de température et de pression standards (1 atm, 298K) et les fréquences de vibrations.

Le logiciel MedeA permet d'extraire directement l'enthalpie de formation à 0 K. Le calcul pour les molécules est peu coûteux c'est pourquoi la précision du calcul est choisie « Accurate » avec une énergie de cut-off de 400 eV. Le code procède à une optimisation de structure permettant la relaxation des positions atomiques vers un minimum d'énergie donc vers l'état fondamental (figure C.1). On obtient alors la structure optimisée de la molécule ainsi que son énergie de formation à 0 K. La molécule est dans une cellule cubique d'arêtes mesurant 10 angströms.

A cette optimisation, nous ajoutons un calcul dit Phonon qui nous permet d'accéder aux propriétés vibrationnelles des molécules.

Une méthode pour obtenir l'enthalpie de formation consiste à écrire le cycle thermodynamique, ou cycle de Hess, de l'atomisation de la molécule. Dans le cas particulier du méthane [**114**], le cycle s'écrira de la manière suivante :



Avec $A_{(ref)}$ l'état de référence de l'élément A, N_A le nombre d'Avogadro. Les E_i sont des énergies, les $\Delta_f H$ des enthalpies molaires. On a donc :

$$\Delta_f H = N_A\,[E_{CH4\,(g)} - E_{C\,(g)} - 4E_{H\,(g)}] + \Delta_f H_{C\,(g)} + 4\Delta_f H_{H\,(g)} \qquad \text{(C.10)}$$

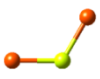
Le code VASP calcule de manière similaire une énergie de formation. Pour obtenir l'énergie de formation, le code calcule l'énergie totale des éléments de la cellule (*VASP energy*) et soustrait une énergie d'état standard propre au code VASP pour chaque atome composant la molécule. De plus le logiciel soustrait un terme PV (pression*volume) à cette énergie de formation, on obtient alors l'enthalpie de formation de l'espèce à zéro Kelvin.

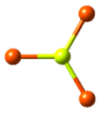
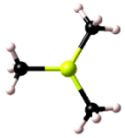
Le fichier de sortie nous permet aussi d'accéder aux fréquences vibrationnelles des molécules. Ces fréquences s'avèrent utiles pour recalculer l'énergie de point zéro (ZPE):

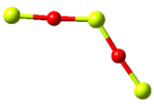
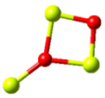
$$ZPE = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_i \qquad \text{(C.11)}$$

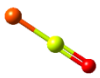
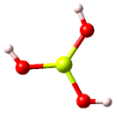
Avec h la constante de Planck en J.s et $\sum_i \nu_i$ la somme des fréquences de vibration de la molécule à laquelle on s'intéresse. L'énergie de point zéro et la correction de l'enthalpie à 298,15 K sont des termes correctifs que l'on ajoute à l'enthalpie de formation à 0 K pour ainsi obtenir l'enthalpie de formation des composés à 298,15 K (**VASP $\Delta_f H°(298\ K)$**). Grâce à cette donnée nous pouvons comparer nos résultats avec des données expérimentales (table JANAF [**115**]) mais aussi avec les résultats issus de calculs (Burcat [**116**] et Catoire [**88**]).

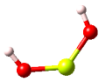
Tableau C.1: Enthalpie de formation standard (en kJ.mol^{-1}) à 298 K pour des espèces en phase gazeuse contenant un ou plusieurs atomes d'aluminium.

		VASP $\Delta_f H°(298\ K)$	**JANAF [115]**	**Burcat [116]**	**Catoire (+/- 12 kJ.mol^{-1}) [88]**
AlH		248	259	249	241
AlH_2		271	268	268+/-7,5	264
AlH_3		104	/	128	123
AlCl		-50	-51	-51	-53
$AlCl_2$		-201	-280	-240	-216

$AlCl_3$		-574	-584	-584	-584
AlO		32	66	67+/-5	78
OAlO (Lin)		-172	-184 +/- 20	-38+/-20	-42
AlN		557	523	/	566
AlC		839	689	723+/-12	841
AlCO		129	/	/	/
$Al(CH_3)_3$		-35	[-86 ± 4,8] [-57 ± 9,7] [-88]	/	/

$AlClH_2$		-114	/	/	-120
AlOH		-205	-179	-179+/-13	-183
HAlO		-55	/	/	/
AlOO		-42	/	-38+/-20	/
AlOAl		-161	-145	-145+/-17	-148
Al_2O_3 ang		-411	/	/	-495
Al_2O_3 Cyc		-415	/	/	-393

AlCN		247	/	/	296
AlNC		225	/	/	267
AlHCl		35	/	/	19
$AlHCl_2$		-348	/	/	-358
OAlOH		-433	-460	/	/
OAlCl		-265	-348	/	-228
$Al(OH)_3$		-1042	/	-1012 ; -978+/-13	/

$Al(OH)_2$		-492	/	-460 ; -466+/-12,3	/

JANAF [**115**] est une compilation de données thermodynamiques provenant d'études expérimentales directes ou indirectes. Les tables de Burcat [**116**] regroupent des données aussi bien calculées qu'expérimentales. Les données provenant de Swihart et Catoire [**88**] sont des données calculées avec la méthode G2 implémentée dans le logiciel Gaussian 98.

Pour les molécules de types AlH_x et $AlCl_x$ (x = 1 à 3) nous obtenons des résultats sensiblement proches des mesures expérimentales ainsi que des calculs réalisés. Les écarts entres les valeurs comparées restent minimes. L'enthalpie de formation de AlO semble un peu sous estimée mais reste dans le même ordre de grandeur que les autres enthalpies mesurées ou calculées. Notre donnée calculée d'enthalpie de formation pour la molécule AlO_2 linéaire semble plus proche de la donnée expérimentale (JANAF) que celles calculées par les auteurs ([**88**] et [**116**]).

Les calculs pour le reste des espèces semblent convenables. Nous avons pu même réaliser des calculs sur des espèces où peu voire pas de données sont présentes dans la littérature tel que $Al(OH)_2$ et $Al(OH)_3$.

Nous nous sommes aussi intéressés aux fréquences de vibrations des molécules et radicaux. Les fichiers de sortie nous permettent d'accéder à ces fréquences en THz que nous convertissons en longueur d'onde en mètre ($\lambda=c/\nu$ avec c la célérité de la lumière). Cette longueur d'onde est enfin convertie en nombre d'onde ω en cm^{-1} ($\omega=1/\lambda$). Ces calculs figurent en annexe C.1. Le tableau C.2 regroupe les espèces pour lesquelles des données dans la littérature existent.

Tableau C.2: Nombres d'onde (en cm^{-1}) calculés pour des espèces contenant un ou plusieurs atomes d'aluminium. Comparaison avec les valeurs de la littérature.

	Données calculées ω VASP	**Données JANAF [115]**	**Données BURCAT [116]**
AlO_2 lin	184	200	70
	185	200	70
	750	700	625
	1008	930	918
AlN	763	746	/
AlCl	447	480	/
$AlCl_2$	130	160	130
	419	430	460
	531	570	562
$AlCl_3$	139	146	148
	139	146	148
	194	183	214
	369	371	375
	598	610	616
	599	610	616
AlH	1577	1682	/
AlH_2	723	/	850
	1717	/	1900
	1773	/	2000
AlH_3	435	/	700
	441	/	1000
	681	/	1000
	1785	/	2000
	1785	/	2000
	1859	/	1900
AlO	985	979	979
AlOH	62	1000	430
	103	1300	430
	809	1300	810
	3864	3600	3790
HAlO	391	900	500

	391	1000	500
	1036	1000	1050
	1928	1600	1900
AlOAl	95	/	150
	95	/	150
	489	/	480
	953	/	1008
OAlOH	190	400	380
	201	500	400
	472	700	750
	753	1100	1000
	1127	1200	1200
	3847	3400	3700
OAlCl	164	350	/
	166	350	/
	472	450	/
	1073	900	/
$Al(OH)_3$	203	/	270
	239	/	280
	258	/	280
	267	/	300
	305	/	300
	334	/	300
	567	/	650
	642	/	900
	675	/	900
	751	/	1050
	846	/	1150
	916	/	1150
	3815	/	3400
	3824	/	3400
	3844	/	3400

Pour les molécules diatomiques (AlN, AlCl, AlO et AlH) nous notons que les fréquences calculées par VASP sont très proches des données que l'on trouve dans les tables de JANAF et Burcat. Les fréquences de vibration des molécules polyatomiques respectent la tendance indiquée par les données des tables.

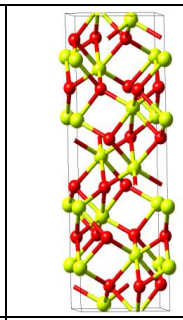
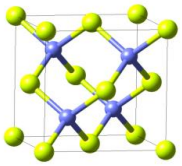
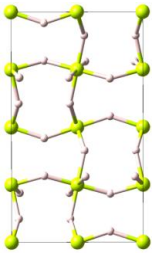
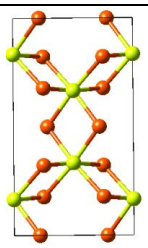
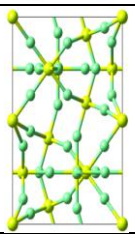
Ces résultats obtenus pour des espèces en phase gaz ne sont qu'un premier pas vers les données thermodynamiques et cinétiques pour les espèces adsorbées. Cette étape permet une bonne prise en main de VASP ainsi qu'une bonne compréhension des fichiers de sortie. Nous avons pu voir que pour les espèces contenant des atomes d'aluminium les résultats sont satisfaisants. La validité du code VASP, pour le calcul de données thermodynamiques pour des espèces "aluminisées", a été ici démontrée.

II.2. Validation sur des données thermodynamiques de solides

De la même manière, l'étude ici se penche sur le calcul de l'enthalpie de formation standard cette fois-ci pour des structures solides. Les matériaux étudiés contiennent tous de l'aluminium. Les propriétés vibrationnelles des matériaux ne sont pas ici calculées.

Le protocole de calcul utilisé est le même que pour les espèces en phase gaz. Suite au calcul pour chaque structure, l'énergie de formation standard est directement donnée dans le fichier de sortie. Les enthalpies standard de formation calculées sont confrontées à des données expérimentales provenant des tables JANAF. Les résultats figurent dans le tableau C.3 :

Tableau C.3: Enthalpies standards de formation (en kJ.mol^{-1}) pour des structures solides à base d'aluminium.

Structures solides		**VASP**	**JANAF [115]**
Al_2O_3 (α)		-1456,5	-1663,1 +/- 1,2
AlN		-266,7	-317,9 +/- 1,2
AlH_3		6,8	-9,9
$AlCl_3$		-589,3	-705,6
AlF_3		-1372,4	-1510,4 +/- 1,3

On trouve un accord raisonnable entre les résultats calculés et les données expérimentales. L'écart entre le calcul et l'expérimental semble visiblement plus grand que pour les espèces en phase gaz, cependant beaucoup plus d'atomes sont considérés dans ces structures, ce qui augmente sensiblement l'erreur de calcul. Cependant pour ces cinq structures les résultats sont plutôt convenables.

Nous trouvons une thermochimie valable pour les gaz et solides. Le code semble adapté pour les calculs sur les espèces aluminisées. Il va nous permettre d'effectuer des calculs pour des espèces adsorbées sur une surface d'aluminium tout en nous donnant des résultats raisonnables.

III. Résultats

III.1. Construction du slab

Les calculs d'interactions surface/adsorbat nécessitent un travail préalable concernant la surface servant de substrat. Il existe deux grands types de substrats métalliques possibles pour traiter ce cas. Le premier est appelé cluster. Un cluster est un agrégat d'atomes liés fortement entre eux de manière à reproduire un morceau de surface. La taille d'un cluster peut varier de 3 à une centaine d'atomes. Le principal défaut de cette approche est que l'énergie calculée de l'adsorbat varie selon le nombre d'atomes qui composent le cluster. Cette sensibilité est non désirable et c'est pour cela que nous choisissons l'approche dite slab (ou périodique). Un slab est un motif élémentaire répété périodiquement dans toutes les directions de l'espace. Ce slab est contenu dans une super-cellule. Un espace de vide suffisant au dessus du substrat est essentiel, la structure se répète périodiquement le long de l'axe z (Figure C.2) dans le but d'éviter les interactions avec la partie inférieure de la surface.

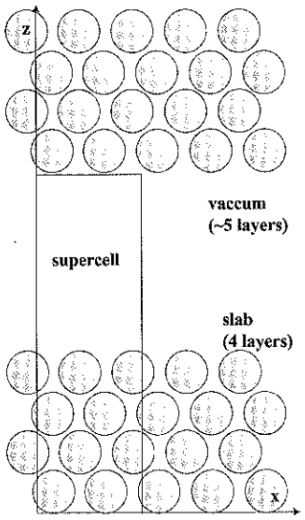


Figure C.2: Schéma d'une structure périodique de type slab [**113**].

Pour construire une structure d'aluminium sans défauts il faut d'abord choisir une cristallographie. La majorité des études expérimentales publiées sur la réactivité des surfaces d'aluminium considèrent des surfaces de cristallographie (111), nous utilisons cette cristallographie de manière à pouvoir comparer nos résultats avec la littérature disponible. Les autres cristallographies (110) et/ou (100) existent mais ne sont pas considérées dans cette étude.

Un cut-off d'énergie pour les calculs d'optimisation de structure est choisi à 400 eV (précision « accurate »), il sera conservé pour les calculs d'énergie concernant les positions des espèces.

Nous réalisons à partir d'une maille élémentaire optimisée cubique faces centrées, une surface (111) d'un nombre de couches souhaitées. Nous utilisons cette surface optimisée pour créer une super cellule avec 3x3 atomes par couches. La structure retenue compte 5 couches et les deux couches inférieures sont gelées. C'est-à-dire qu'une contrainte est portée sur les atomes des deux dernières couches. Cette contrainte empêche les atomes de se relaxer durant l'optimisation de structure de la surface. Cela permet de reproduire en quelques couches une surface considérée infinie d'atomes dite « bulk like ». L'empilement des plans est réalisé de la manière suivante : entre deux plans parfaitement superposés, dits plans A, on peut placer deux plans décalés B et C et ainsi on a l'alternance A/B/C/A. Grâce à cette surface « bulk-like », l'étude des adsorbats est possible. La figure C.3 montre les étapes suivies lors de la construction de la surface Al(111). La dernière structure représente une molécule de monoxyde de carbone adsorbée sur le substrat d'aluminium (111). Cette structure bulk-like sera gardée identique pour l'ensemble des calculs.

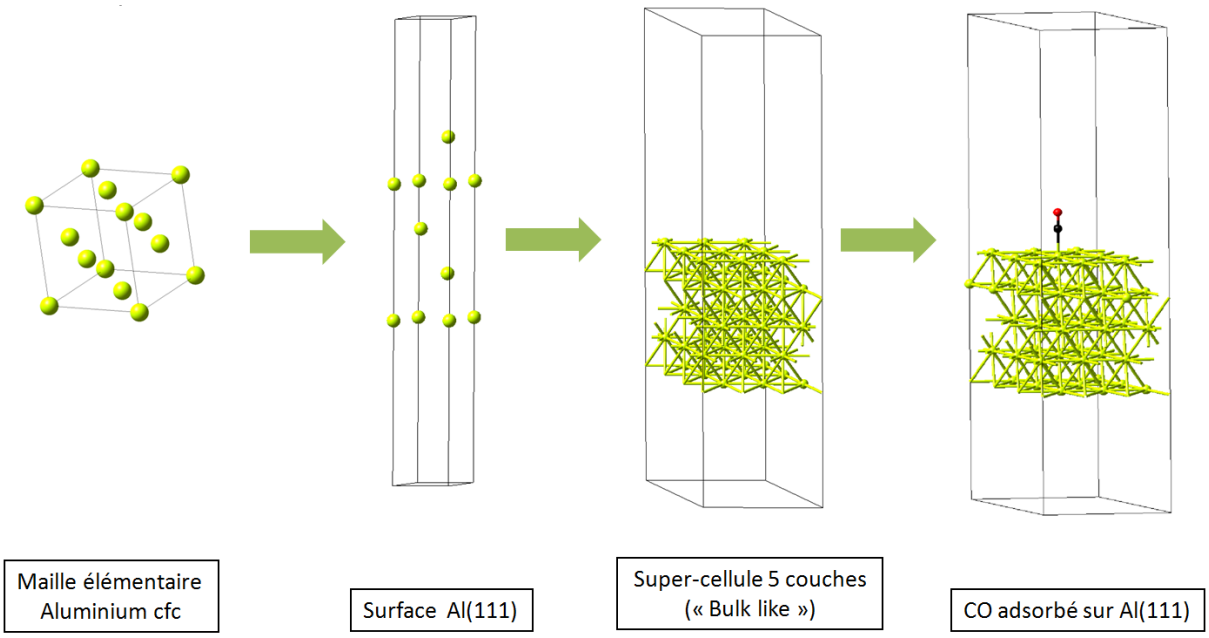


Figure C.3: Schéma de la construction du slab, de la maille élémentaire à l'espèce adsorbée sur le slab.

Le nombre de couches considéré est un paramètre important. Ferrari *et al.* [**117**] recommandent les super-cellules de 3 à 5 couches comme étant un compromis raisonnable entre temps de calcul et précision. Nous avons aussi mené des calculs pour des structures allant de 1 à 6 couches avec trois types d'adsorbats (O, H et Cl) en surface. Les énergies de formation sont présentées sur la figure C.4. Nous remarquons qu'au-delà d'une couche, nous obtenons des structures d'énergie semblables.

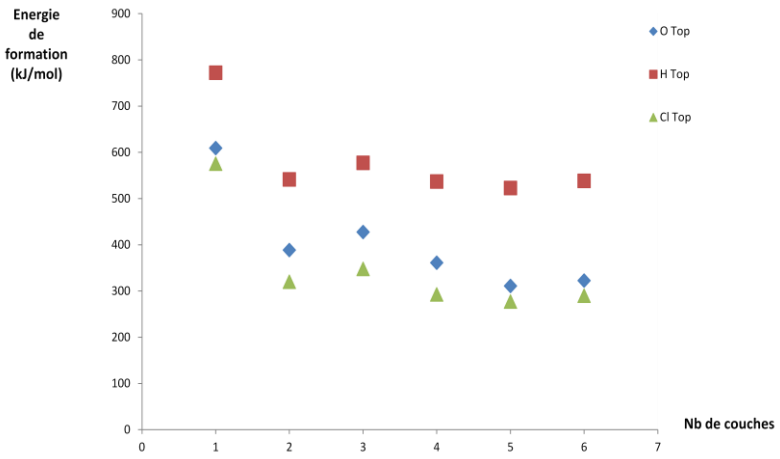


Figure C.4: Energies de formation (en kJ/mol d'adsorbat) en fonction du nombre de couches.

Ces courbes suivent la même tendance pour chaque atome. L'énergie de formation des adsorbats semble se stabiliser à partir de 4 couches. C'est pour cette raison que nos cellules dans la suite de cette étude comporteront 5 couches.

Lors de la combustion d'une particule d'aluminium la surface est liquide. Cependant la quasi-exclusivité des rares études expérimentales concernent l'aluminium solide. L'aluminium solide a une structure cubique faces centrées ce qui implique un nombre de coordination de 12. La distance interatomique en surface dans ce cas est 2.863 Å [**118**], c'est exactement la valeur que nous trouvons pour notre slab. Cependant, la densité d'un solide est fonction de la température et la conservation de la structure lors de la transition solide⇆liquide est donc à discuter. Krishnan et Price [**119**] ont étudié l'aluminium liquide. Ils rapportent un nombre de coordination de 11.5±0.5 avec des distances interatomiques de 2.79 Å à 953K, 2.80 Å à 1323K et 2.82 Å à 1450K. Par conséquent la structure de l'aluminium solide peut être considérée comme conservée lors du passage à l'état liquide.

III.2. Détermination des positions des adsorbats

III.2.1. Positions possibles

Les molécules, radicaux et atomes peuvent avoir différents sites d'adsorption. Les trois sites d'adsorption principaux sont les suivants : Top (ou atop), Bridge et Hollow (ou three-fold site) et sont schématisés en figure C.5.

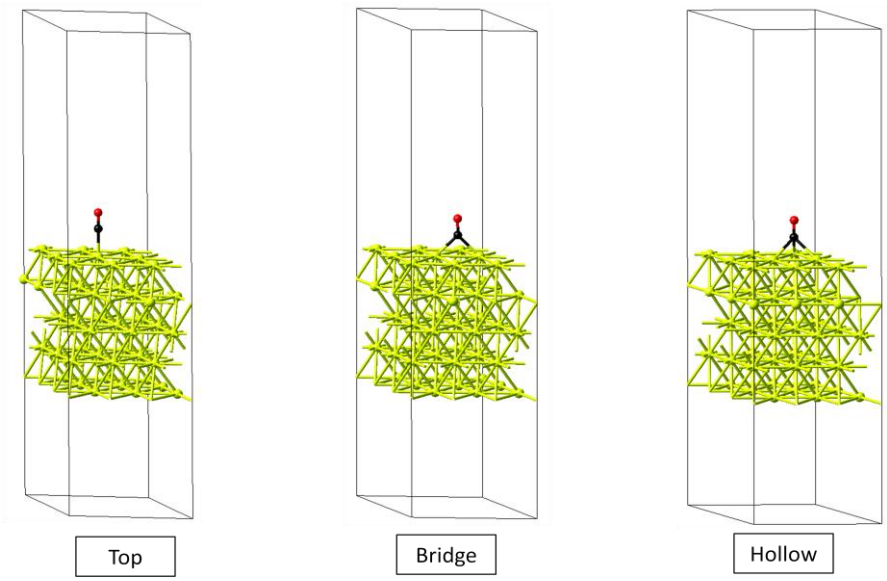


Figure C.5: Représentation des positions Top, Bridge et Hollow. Des représentations schématiques plus détaillées sont données en figures C.6 et C.7.

La position top est l'adsorption d'un atome ou molécule formant une ou des liaisons avec un atome d'aluminium de la surface. Pour la position Bridge, l'adsorbat forme des liaisons avec deux atomes d'aluminium. Enfin en ce qui concerne la position Hollow, l'adsorbat se place au centre d'un site formé par 3 atomes. Deux types de sites Hollow existent sur une surface d'aluminium. L'un est dit "FCC" (cubique faces centrées) et l'autre "HCP" (hexagonal compact). La différence entre ces deux sites n'est pas évidente à visualiser. Du fait de la cristallographie certains sites Hollow n'ont pas d'atomes d'aluminium figurant dans la couche juste sous la surface, c'est le cas des sites FCC. Les autres sont des sites HCP. La figure C.6 représente les positions Hollow.

Figure C.6: Schéma des positions Hollow FCC et Hollow HCP et l'adsorption d'une molécule trigonale plane sur ces sites [**120**].

La figure C.7 présente une vue du dessus des différentes positions pour une structure compacte A/B/C de cristallographie (111) semblable au modèle slab mis en œuvre ici.

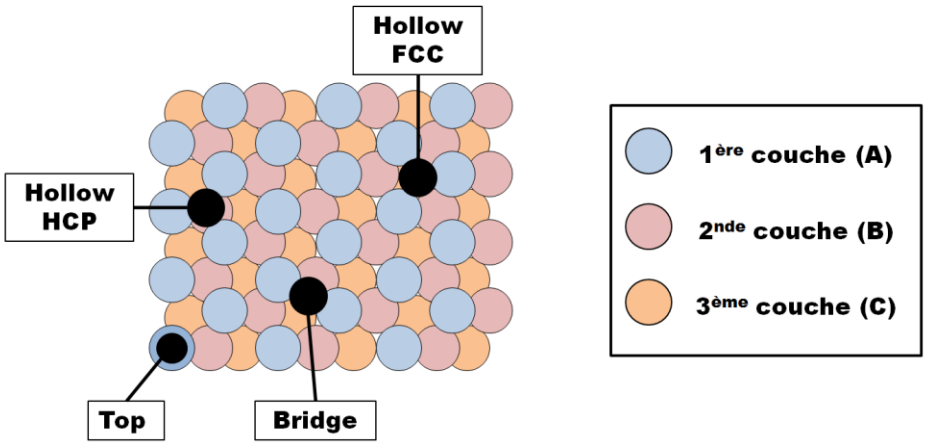


Figure C.7: Vue du dessus des positions sur un plan A/B/C.

Ces 4 positions sont les plus courantes. Il en existe d'autres comme le "Long Bridge" ou le "Short Bridge", beaucoup moins fréquentes. Pour certaines espèces de taille importante plusieurs sites peuvent être occupés. Les espèces présentées lors de la combustion de l'aluminium en atmosphère propergol sont généralement petites.

III.2.2. Positions calculées

Les calculs réalisés pour la détermination des positions pour chaque adsorbat considéré nécessitent un calcul d'optimisation de structure. Pour chaque adsorbat, les 4 positions (Top, Bridge, Hollow FCC et HCP) sont examinées. Pendant l'optimisation de structure, les atomes composant l'adsorbat ainsi que la surface vont se relaxer et converger vers une configuration *a priori* de plus basse énergie. Le code calcule une énergie totale (*VASP energy*) de la structure et de son adsorbat suite à l'optimisation. Les énergies totales sont comparées et les structures optimisées sont visualisées. Pour quelques adsorbats, il arrive que la position initialement suggérée ne soit plus la même au terme du calcul.

Dans cette étude, nous considérons un adsorbat pour une surface de 9 atomes, ce qui correspond à un taux de couverture de l/9 ML ("monolayer"). Les espèces à l'étude (tableau C.4) sont celles que l'on peut trouver dans un mélange de gaz issus de la décomposition des propergols, c'est-à-dire H_2O, CO_2, CO, HCl, CH_4 ainsi les radicaux issus de leurs réactivités.

Tableau C.4: Energies totales des structures surface/adsorbat (en kJ.mol^{-1}) optimisées. La forme de plus basse énergie est surlignée en jaune.

	VASP energy kJ.mol^{-1}			
Adsorbat	**Top**	**Bridge**	**Hollow HCP**	**Hollow FCC**
Al*	-15954,547	b	-15996,645	-15999,377
C*	-16180,48	d	-16524,09	-16490,23
H*	-16045,84	-16040,52	c	-16041,1
O*	-16404,49	b	-16633,04	-16668,89
N*	-16310,03	b	-16650,3	-16682,85
Cl*	-16138,25	a	a	a
CH_3*	-17710,56	a	a	a
CH_2*	c	-173131,31	c	a
CH*	- 16683,39	d	-16974,43	-16943,95
OH*	- 16900,64	-16912,77	c	-16906,77
CO*	-17233,72	-17234,56	-17232,19	-17231,87
H_2O*	-17183,76	a	a	a
CO_2*	f	-18011,7	c	c
AlO*	-16676,2	-16701,76	-16704,74	16704,15
OAlO*	e	b	-17734,029	-17731,361
AlOH*	-17143,5	d	-17203,07	-17199,26
AlN*	g	g	-16547,83	-16552,37
AlH*	-16349,96	-16349,88	-16351,51	-16350,76
AlCl*	d	d	16434,27	16430,69

a = s'optimise en Top
b = s'optimise en Hollow FCC
c = s'optimise en Bridge
d= s'optimise en Hollow HCP
e = adsorption couvrant plusieurs sites. Cette position est de plus basse énergie.
f = pas d'adsorption
g = adsorption par le N et couvre plusieurs sites. Cette position est de plus basse énergie.

Il est procédé de même pour des plus grosses molécules qui occupent plusieurs sites. Nous avons suggéré des positions d'entrées (A, B, C, D) aléatoires et différentes pour chaque espèce qui sont en annexe C.2.

Tableau C.4 bis: Energies totales des structures surface/adsorbat (en kJ.mol^{-1}).

	A	B	C	D
Al_2O	-17197,92	-17194,43	-17197,88	-17201,66
Al_2O_2	-18069,24	-17901,02		
OAlCl	-17330,33	-17330,28	disso*	
Al_2O_3	-18949,65			

** signifie que suite à l'optimisation l'espèce OAlCl se dissocie.*

Pour chaque adsorbat, une position est conservée (surlignée en jaune), celle de plus basse énergie totale. Les positions présentant l'énergie la plus basse sont celles qui existent majoritairement. Nous conservons une position pour chaque espèce car il est difficilement imaginable de considérer chaque position dans le mécanisme cinétique. Le taux de recouvrement est très bas dans cette étude et de ce fait les adsorbats ne subissent pas l'influence d'autres adsorbats. Il est fort probable que ces

positions soient différentes pour des taux de recouvrement plus importants. Le tableau C.5 récapitule les positions des adsorbats.

Tableau C.5: Adsorptions préférentielles des adsorbats.

Adsorbat	Position
Al*	Hollow FCC
C*	Hollow HCP
H*	Top
O*	Hollow FCC
N*	Hollow FCC
Cl*	Top
CH_3*	Top
CH_2*	Bridge
CH*	Hollow HCP
OH*	Bridge
CO*	Bridge
H_2O*	Top
CO_2*	Bridge
AlO*	Hollow HCP
OAlO*	Autre
AlOH*	Hollow HCP
AlN*	Autre
AlH*	Hollow HCP
AlCl*	Hollow HCP
OAlCl*	Autre
Al_2O*	Autre
Al_2O_2*	Autre
Al_2O_3*	Autre

Les structures des positions préférentielles sont en annexe C.3.

Les molécules N_2, O_2, Cl_2, H_2 et HCl ont aussi été étudiées. Cependant il n'y a pas eu de convergence vers des positions stables en surface. Plusieurs angles d'approche pour l'adsorption (molécule/surface) ont été envisagés. Les espèces Cl_2 et O_2 ne conserve pas leur intégrité suite à l'optimisation, leurs atomes s'adsorbent de manière dissociative. C'est ce que constate expérimentalement Smith [**121**] dans le cas du Cl_2. Pour N_2, H_2 et HCl l'optimisation converge vers une situation où la molécule est distante de la surface. On considère que ces espèces ne s'adsorbent pas en surface d'aluminium.

Ces faits ne remettent pas en cause leur réactivité en surface. D'un point de vue cinétique chimique, cela laisse entendre que les molécules O_2 et Cl_2 se dissocient à la surface sans passer de barrière d'énergie. Par contre on peut supposer que la dissociation des molécules H_2, N_2 et HCl passe par une barrière d'énergie importante. Cela sera discuté ultérieurement dans ce chapitre.

III.2.3. Propriétés vibrationnelles calculées

Pour chaque structure préférentielle, nous ajoutons un calcul dit Phonon permettant d'accéder aux propriétés vibrationnelles des espèces. Dans le tableau C.6 ne figurent que les résultats que l'on a pu confronter à des données expérimentales. Les nombres d'onde calculés de l'ensemble des adsorbats apparaissent dans l'annexe C.4.

Tableau C.6: Comparaison des nombres d'onde calculés (en cm^{-1}) et expérimentaux d'adsorbats.

	Nombres d'onde calculés ω(cm^{-1})	**Données expérimentales**	**Auteurs**
H	1715.9	1700 - 1900	Kim *et al.* [**122**]
O	486.3 488.5 519.9	490	Zhukov *et al.* [**123**]
CH	573.0 573.4 575.1 657.7 659.7 3023.1	/ / / / 760 2960	Head *et al.* [**124**]
OH	483.6 759.7 3558.3	325 765 3745	Crowell *et al.* [**125**]
H_2O	308.0 488.7 523.5 1518.7 3504.1 3601.0	215-240 ; 215 ; 300 660 ; ; 645 785 ; 775 ; 825 1665 ; 1650 ; 1610 3445 ; 3450 ; 3460 3445 ; 3710 ; 3735	Crowell *et al.* [**125**]; Chen *et al.* [**126**] ; Jacobi *et al.* [**127**]

Nous obtenons des valeurs relativement proches de ce qui a été mesuré. Pour notre calcul, le taux de couverture est de 1/9 ML tandis qu'expérimentalement cette valeur peut être difficilement accessible. Pour des taux de recouvrement supérieurs à 1/9 ML, il y a de fortes chances que les

fréquences de vibrations soient modifiées. De plus nos calculs de nombres d'onde ne considèrent que la position préférentielle alors que dans une situation réelle la majeure partie des adsorbats se positionne bien sur cette position pendant que l'autre partie se positionne sur d'autres sites.

III.2.4. Comparaison avec la littérature

Nous avons comparé précédemment quelques données expérimentales pour les propriétés vibrationnelles des adsorbats. On trouve aussi quelques indications sur la position des adsorbats dans la littérature expérimentale.

Adsorption d'atomes

L'adsorption préférentielle de l'atome d'oxygène se fait sur les sites Hollow FCC. Cette espèce a une importance essentielle dans le phénomène de combustion car elle participe à la formation initiale d'alumine en surface [**128**]. Les observations expérimentales faites sur l'adsorption de l'oxygène atomique se rejoignent toutes sur le fait qu'il s'adsorbe sur les sites Hollow FCC ([**129**] [**130**]). Un grand nombre de calculs clusters ou slab, comme ceux de Jacobsen *et al.* [**131**] et Trost *et al.* [**132**], ont été effectués et tous mènent au même résultat.

Nos calculs révèlent que l'atome de carbone s'adsorbe préférentiellement en position Hollow HCP. C'est la constatation expérimentale que font Brune *et al.* [**133**] et Mezhenny *et al.* [**134**]. Ils calculent aussi que cette position est préférentielle. De même que dans nos calculs, leurs énergies totales entre le carbone positionné en Hollow FCC et HCP ne présentent pas une grande différence.

L'hydrogène atomique est connu pour réagir fortement avec l'aluminium pour produire différents hydrures d'aluminium (AlH_x) [**135**]. Hjelmberg [**136**] a calculé une position Top et Bridge pour l'hydrogène. L'énergie totale la plus basse dans notre cas se manifeste pour la position Top. On trouve un bon accord entre nos calculs de fréquences de vibration de l'hydrogène atomique et la mesure expérimentale de Kim *et al.* [**122**].

En ce qui concerne les atomes d'azote, chlore et aluminium, il n'y a pas de données expérimentales disponibles.

Adsorption de molécules

Les positions des molécules diatomiques homonucléaires (N_2, O_2, Cl_2, H_2) et HCl ont déjà été discutées ci-dessus. Globalement nous trouvons très peu de données expérimentales permettant de valider les positions des molécules. L'aluminium surfacique étant très réactif, il est en effet difficilement envisageable d'étudier des positions stables dans le temps pour ces adsorbats moléculaires.

L'eau en tant que molécule adsorbée sur une surface d'aluminium a été étudiée expérimentalement. Le but de ces études était d'avoir une meilleure compréhension de la corrosion du matériau et/ou du pouvoir catalytique de cette surface. Les optimisations de structures obtenues par VASP nous permettent de déterminer une position de plus basse énergie sur un site Top. H_2O forme une liaison avec un atome d'aluminium en surface par le O et son orientation forme un plan incliné par rapport à la surface. Nous trouvons un accord tout à fait raisonnable entre nos calculs de propriétés vibrationnelles et les mesures réalisées (tableau C.6) par Crowell *et al.* [**125**] , Chen *et al.* [**126**] et Jacobi *et al.* [**127**] . Netzer et Madey [**137**] déterminent aussi expérimentalement une adsorption moléculaire par le O. Les calculs de Jin et Head [**138**] rapportent une adsorption moléculaire avec comme position de plus basse énergie un site Top.

Nous déterminons pour le radical hydroxyle une position de plus basse énergie en Bridge avec un plan perpendiculaire à la surface. L'adsorption se fait par le O. Les travaux de Crowell *et al.* [**125**] rapportent des fréquences de vibrations qui valident nos calculs sur cette espèce. Ils déterminent aussi que le radical OH se lie perpendiculairement à la surface et par le O.

Les énergies totales calculées pour le monoxyde de carbone CO sont très proches, surtout pour les positions Top et Bridge (tableau C.4). La plus basse énergie calculée concerne la position Bridge par l'atome de carbone. L'adsorption du CO sur l'Al (111) a été expérimentalement observée par Flodström et Martinsson [**139**] pour de faibles concentrations sur une surface propre. Il est possible que l'oxydation et les défauts de surface puissent conduire à une adsorption dissociative du CO selon Khonde *et al.* [**140**]. Persson et Müller [**141**] calculent comme position préférentielle un site Hollow, ils utilisent une méthode cluster avec comme approximation la LDA. Abild-Pedersen et Andersson [**142**] ont effectué des calculs avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation rPBE et PW91. Avec la fonctionnelle rPBE ils déterminent le site Top comme position stable pour le CO. La fonctionnelle PW91 leur donne trois positions stables : Top, Bridge et Hollow HCP. Ils accordent une meilleure précision et plus de crédibilité à la fonctionnelle rPBE. Les faibles différences d'énergies calculées d'une position à une autre font que selon l'approximation utilisée pour le calcul, on peut aboutir à une position de plus basse énergie différente.

Nos calculs réalisés pour le radical CH_3 conduisent à une position préférentielle en Top par le C. Il n'y pas de mesure expérimentale pouvant valider ce résultat. Les calculs de Nakajima *et al.* [**143**] conduisent aussi à ce résultat. Head *et al.* [**124**] déterminent la position de plus basse énergie Top pour le CH_3 et Hollow HCP pour le radical CH. Nous déterminons par calcul aussi une position préférentielle Hollow HCP pour le CH. Head *et al.* [**124**] mesurent 2 principales fréquences de vibration qui sont très proches des deux plus hauts nombres d'onde ici calculées. Mezhenny *et al.* [**134**] déterminent aussi ces positions pour CH et CH_3.

Il n'y a pas d'indication expérimentale ou théorique pour les autres adsorbats étudiés. Nous obtenons globalement un accord satisfaisant entre nos calculs et ce qui a pu être mesuré, observé et

calculé. Cela nous apporte un élément de validation supplémentaire et nous permet de considérer les positions préférentielles des espèces comme des bases valables avec lesquelles nous pouvons poursuivre l'étude. La suite repose sur le calcul des barrières d'énergies réactionnelles et de l'enthalpie de formation standard des espèces dans leurs positions préférentielles.

III.3. Calculs des enthalpies de formation et données cinétiques

III.3.1. Méthode Nudged Elastic Band (NEB)

La méthode NEB est utilisée pour effectuer un calcul du chemin d'énergie minimum en considérant des réactions chimiques élémentaires. Cela consiste à trouver le chemin d'énergie minimale en construisant un ensemble de structures (ou images), qui relient la configuration initiale à la configuration finale. Un calcul de minimisation des forces (optimisation) est effectué pour chacune des images intermédiaires. Les atomes des structures intermédiaires sont autorisés à se relaxer sous contraintes. Ces contraintes sont imposées par des forces de rappel, comme celles d'un ressort, ajoutées entre les images adjacentes pour assurer la continuité du chemin, formant ainsi une bande élastique.

La théorie de l'état de transition a été présentée dans le chapitre B dans la section I.2.3. Dans le cas de l'adsorption, une espèce G en phase gazeuse forme un complexe activé $G^{\neq}$ avec un site libre en surface. Ce complexe activé évolue pour former l'espèce G* adsorbée. Le diagramme énergétique de l'adsorption dans le cadre de la théorie du complexe activé avait été donné sur la figure B.4. La figure C.8 reprend le diagramme B.4 en y ajoutant les paramètres calculés dans cette section dans le cadre de la théorie de l'état de transition.

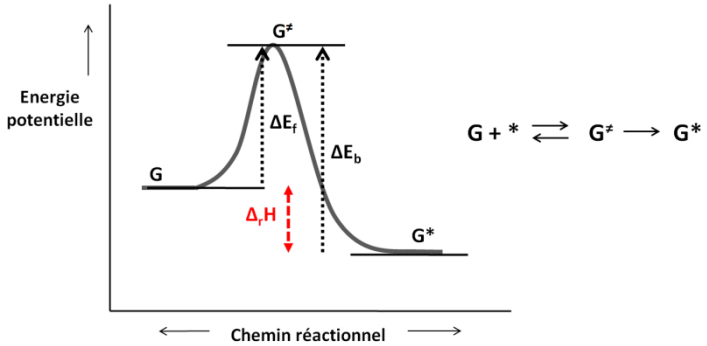


Figure C.8: Représentation simplifiée de la théorie de l'état de transition.

Le diagramme représenté en figure C.8 montre une adsorption franchissant une barrière d'énergie faisant intervenir un état de transition $G^{\neq}$. Nous verrons plus tard que cette barrière n'existe pas pour toutes les réactions. La méthode NEB nous permet de calculer l'énergie potentielle le long de la réaction d'adsorption de G. On peut ainsi déduire la barrière d'énergie à franchir pour la réaction de

G à G* (ΔE_f) et celle de la réaction élémentaire inverse (ΔE_b). Ces barrières d'énergies seront plus tard utilisées comme énergies d'activation dans le cadre de la loi d'Arrhenius. Nous déduisons aussi de cette théorie l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H$ qui est la différence d'énergie entre l'énergie potentielle de l'état initial et celle de l'état final. Une représentation schématique simplifiée est donnée figure C.8.

Pour les calculs suivants nous avons utilisé les mêmes paramètres que précédemment dans le code VASP mis à part que l'énergie de coupure a été abaissée à 300 eV pour minimiser le temps de calcul.

III.3.2. Calcul de barrières d'énergies

La méthode NEB décrite ci-dessus va nous permettre de calculer des barrières d'énergies pour des réactions élémentaires hétérogènes. L'ensemble de ces réactions tente de couvrir un maximum de possibilités réactionnelles pour aboutir au schéma réactionnel le plus complet possible. Les résultats obtenus pour des barrières d'énergies dans le sens direct et inverse de chaque réaction sont ici classés et discutés. Nous n'avons pas tenu compte de la réactivité des radicaux CH_3, CH_2 et CH. Nous faisons l'hypothèse que ces espèces sont en trop petites proportions dans les gaz issus de la décomposition des propergols pour avoir une influence sur la réactivité globale tant en phase gaz qu'en phase condensée.

Atomes

Cette première série de résultats concerne l'adsorption et désorption des atomes sur un site surfacique préférentiel déterminé précédemment en III.2.2. La géométrie initiale est l'atome en phase gaz et la surface propre de cristallographie (111). La géométrie finale est l'atome adsorbé formant une ou des liaisons chimiques avec son site préférentiel. Ces géométries sont préalablement optimisées avec une haute précision de calcul (400 eV).

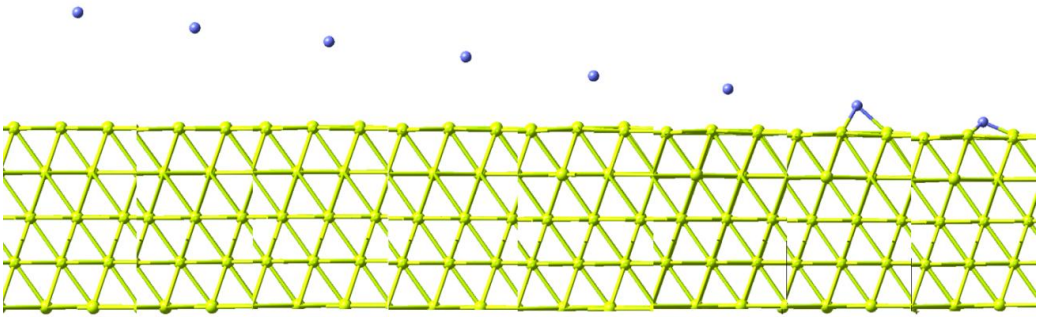


Figure C.9: Schéma de l'adsorption d'un atome d'azote (N) sur une surface d'aluminium.

Dans le tableau ci-dessous figurent les barrières énergétiques calculées pour l'adsorption et la désorption des atomes. Le formalisme est le même que précédemment : un atome considéré en phase gaz s'écrit par son abréviation (Cl, H, O, N, C), un site se précise par * et un atome adsorbé sur un site porte un * (Cl*, H*, O*, N*, C*).

Tableau C.7: Barrières d'énergies ΔE pour les adsorptions et désorptions d'atomes.

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
Cl + * --> Cl*	0,0	0,0
Cl* --> Cl + *	290	69,3
H + * --> H*	0,00	0,00
H* --> H + *	268,6	64,2
O + * --> O*	0,00	0,00
O* --> O + *	799,6	191,1
N + *--> N*	0,00	0,00
N* --> N + *	857,5	204,9
C + * --> C*	0,00	0,00
C* --> C + *	711,7	170,1

Le constat est que, les adsorptions d'atomes ne franchissent pas de barrière d'énergie. L'énergie potentielle le long du chemin réactionnel de l'adsorption d'un atome décroit jusqu'à une énergie plus faible. L'adsorption de ces atomes ne nécessite pas d'apport d'énergie du système pour pouvoir s'effectuer. Cependant la désorption présente une barrière d'énergie. Pour cette barrière d'énergie nous avons considéré la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final.

Molécules diatomiques homonucléaires

Le même type de calcul est réalisé sur les molécules diatomiques homonucléaires (Cl_2, O_2, H_2, N_2). Les réactions considérées dans le sens direct et inverse sont respectivement l'adsorption dissociative (A_2 + 2* --> 2A*) et la désorption associative (2A* --> A_2 + 2*).

Tableau C.8: Barrières d'énergies ΔE pour les adsorptions dissociatives et les désorptions associatives des molécules diatomiques.

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
Cl_2 + 2* --> 2Cl*	0,00	0,00
2Cl* --> Cl_2 + 2*	375,4	89,7
O_2 + 2* --> 2O*	0,00	0,00
2O* --> O_2 + 2*	985,1	235,5
H_2 + 2* --> 2H*	190,8	45,6
2H* --> H_2 + 2*	117,8	28,1
N_2 + 2* --> 2N*	336,9	80,5
2N* --> N_2 + 2*	536,3	128,2

Comme nous l'avons précisé antérieurement, ces molécules ne s'adsorbent pas en gardant leur intégrité. L'adsorption de ces molécules se fait de manière dissociative.

Selon nos calculs, Cl_2 et O_2 ne franchissent pas de barrière d'énergie pour s'adsorber de façon dissociative. La figure C.10 représente l'adsorption dissociative d'une molécule d'oxygène (O_2) sur une surface d'aluminium.

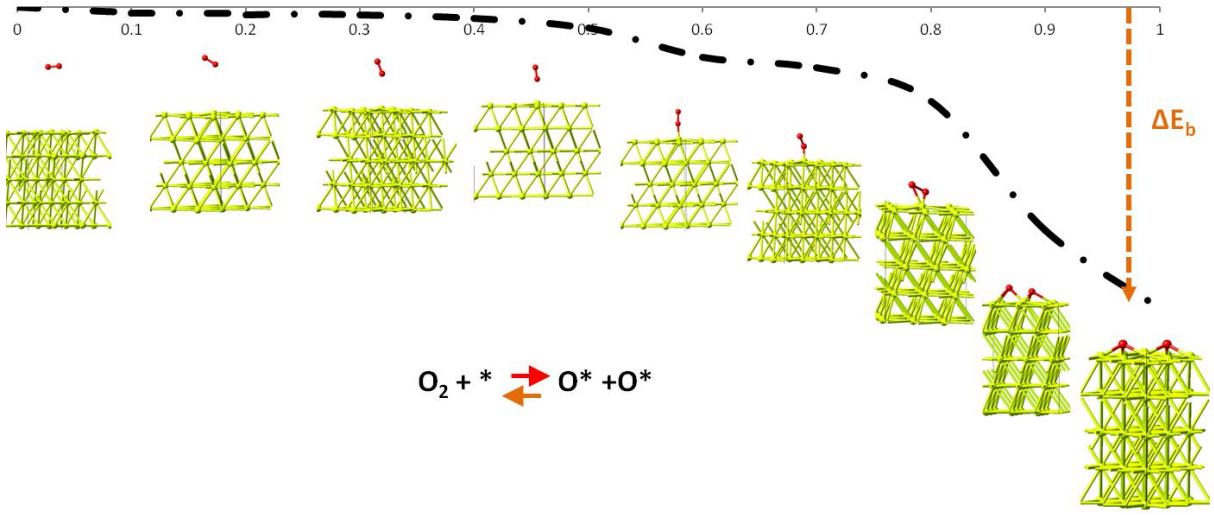


Figure C.10 : Schéma de l'adsorption dissociative d'une molécule d'oxygène (O_2) sur une surface d'aluminium. Cette adsorption s'effectue sans franchissement de barrière d'énergie.

Le chemin réactionnel de la dissociation de l'oxygène moléculaire commence par une molécule d'oxygène distante de la surface et se termine par deux atomes d'oxygènes adsorbés sur des sites Hollow FCC. L'oxygène est connu pour avoir une très forte affinité avec l'aluminium et comprendre la passivation de l'aluminium est toujours aujourd'hui un défi [**144**] [**145**]. Il a été observé

expérimentalement [**146**] [**147**] que l'oxygène moléculaire se dissocie à la surface. La réaction entre l'oxygène et la surface d'aluminium peut avoir comme résultat une dissociation (avec deux atomes adsorbés) ou peut se faire de manière abstractive avec un atome d'oxygène adsorbé et un atome dans la phase gaz. Libisch *et al.* [**144**] ont identifié l'adsorption abstractive comme réaction dominante à basse température. A haute température, l'adsorption est très certainement dissociative et donc intéressante dans le domaine de la combustion. On trouve dans la littérature quelques barrières énergétiques mesurées ou calculées : de 19,3 à 38,6 kJ.mol^{-1} [**148**], environ 28,9 kJ.mol^{-1} [**149**], et 57,9 kJ.mol^{-1} [**144**]. Österlund *et al.* [**150**] soutiennent qu'il n'est pas légitime de considérer une seule barrière d'énergie. Selon les auteurs il faut plutôt considérer une gamme de barrières d'énergie. La valeur de ces barrières dépend de l'orientation de la molécule (parallèle, perpendiculaire ou avec un angle) à la surface, du point d'impact sur la surface et des niveaux d'excitations internes de la molécule. Dans le cadre d'un calcul, l'existence ou non d'une barrière d'énergie est discutée par Sasaki et Ohno [**151**]. Ces auteurs ne calculent pas de barrière non plus en utilisant la fonctionelle GGA tout comme Libisch *et al.* [**144**] et Honkala et Laasonen [**149**]. Il y a cependant des approximations de la DFT qui calculent correctement ces barrières d'énergies pour des métaux [**144**] de transition (Platine et Palladium). Selon Honkala et Laasonen [**149**], l'approximation GGA-rPBE est supposée donner un meilleur résultat concernant la dissociation de l'oxygène moléculaire.

Les systèmes O_2/Al(111) et Cl_2/Al(111) sont étudiés et comparés par Österlund *et al.* [**150**] et Poon *et al.* [**152**]. Pour ces deux systèmes, le transfert d'électrons de Cl_2 et O_2 est important dans la dissociation. Ce fait explique probablement pourquoi les deux systèmes réagissent de la même manière. La courbe d'énergie potentielle débute par la molécule de chlore en phase gaz et termine avec deux atomes de chlore sur des sites Top adjacents. Des barrières d'énergies quasi nulles (1,9-3,8 kJ.mol^{-1}) ont été mesurées pour une adsorption dissociative de Cl_2 sur de l'aluminium [**153**]. Ce qui est en accord avec nos résultats. Une étude théorique [**154**] rapporte une barrière d'activation nulle pour la dissociation du chlore moléculaire pour un système Cl_2/Al(001).

L'affinité de l'azote et de l'hydrogène moléculaire (N_2 et H_2) avec l'aluminium est faible, ce qui est reconnu dans la littérature. Pour ces deux dissociations nous calculons une barrière d'énergie. A basse température, les réactions N_2 et H_2 sur l'aluminium ont probablement peu d'importance. Toutefois, le domaine d'application de cette étude est la haute température, ces réactions ne sont alors pas à négliger.

En ce qui concerne le système N_2/Al(111) la barrière d'énergie calculée pour la dissociation est de 336,9 kJ.mol^{-1}. La réaction débute avec une molécule d'azote parallèle à la surface et conduit à deux atomes d'azote centrés sur deux sites Hollow FCC adjacents. Le chemin réactionnel est donné figure C.11.

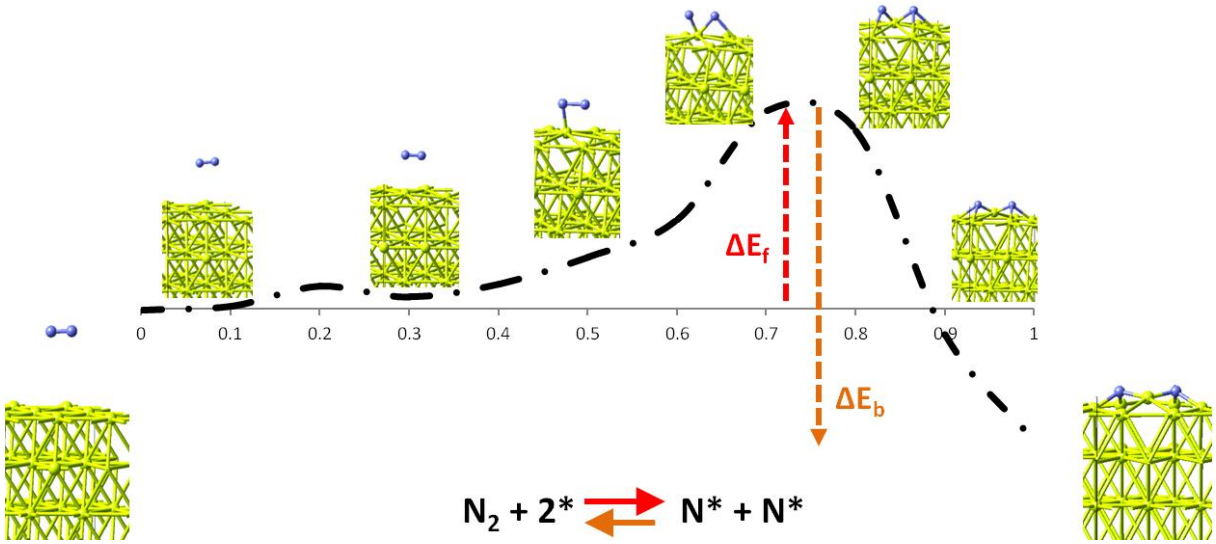


Figure C.11: Surface d'énergie potentielle de l'adsorption dissociative d'une molécule d'azote (N_2) sur une surface d'aluminium. Cette adsorption s'effectue avec franchissement de barrière d'énergie.

Une étude expérimentale de Jarrold et Bower [**155**] rapporte une barrière mesurée de 340,6 kJ.mol^{-1}. Nos calculs sont en accord avec cette mesure. Le même type de calcul mais cette fois-ci en considérant une surface d'aluminium liquide et une orientation parallèle de la molécule face à la surface rapporte une barrière d'énergie à 290 kJ.mol^{-1}. Cao *et al.* [**156**] soutiennent qu'une surface fondue d'aluminium a tendance à diminuer la barrière d'énergie correspondant à la dissociation de l'azote moléculaire.

Pour le système H_2/Al(111), aucune étude expérimentale n'est rapportée dans la littérature. Berger et Rendulic [**157**] ont étudié la dissociation de l'hydrogène moléculaire sur le système Cu(110) et Al(110). Ils ont observé des taux d'adsorption similaires pour les deux systèmes. Trois autres études (méthodes clusters) prévoient des valeurs de barrières d'énergies aux alentours de 96 kJ.mol^{-1} [**158**] [**159**] [**160**]. Pour cette réaction nous avons considéré l'hydrogène moléculaire distant et parallèle à la surface, son adsorption se fait sur deux sites Top adjacents. La barrière d'énergie calculée est 190,2 kJ.mol^{-1}.

Espèces diatomiques comportant un atome d'aluminium

Cette étude est aussi réalisée sur les molécules diatomiques comportant un atome d'aluminium. Ces espèces sont présentes en phase gaz. Bien que certaines soient probablement très minoritaires, elles sont incluses dans le schéma pour évaluer leur importance en phase condensée. Nous réalisons le même type de calcul que précédemment et nous nous intéressons à la fois à l'adsorption et à la désorption de ces espèces ainsi qu'aux réactions localisées en surface (Langmuir-Hinshelwood). Les résultats sont donnés dans le tableau C.9.

Tableau C.9: Barrières d'énergies ΔE *pour la réactivité des espèces diatomiques hétéronucléaires contenant un atome d'aluminium.*

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
AlCl + * -->AlCl*	0,00	0,00
AlCl* --> AlCl + *	94,68	22,63
AlCl* + * --> Al* + Cl*	93,91	22,45
Al* + Cl* --> AlCl* + *	44,91	10,73
AlO + * --> AlO*	0,00	0,00
AlO* --> AlO + *	160,05	38,25
AlO* + * -->Al* +O*	49,54	11,84
Al* +O* -->AlO* + *	255,85	61,15
AlH + * -->AlH*	0,00	0,00
AlH* --> AlH + *	172,04	41,12
AlH* + * --> Al* + H*	123,69	29,56
Al* + H* --> AlH* + *	63,28	15,12
AlN + * --> AlN*	0,00	0,00
AlN* --> AlN + *	622,77	148,85

Globalement nous ne trouvons pas de données expérimentales pour ce type d'espèces. Tout comme pour les atomes, l'adsorption se fait sans activation, la barrière d'énergie est nulle. Chen *et al.* [**161**] ont déterminé des barrières d'énergies pour les réactions de surface faisant intervenir les espèces Cl, AlCl, $AlCl_2$ et $AlCl_3$ sur une surface Al(110). Leur barrière calculée pour la dissociation en surface, ou réaction de Langmuir Hinshelwood (L-H), de AlCl* est de 198,76 $kJ.mol^{-1}$. Notre résultat pour cette réaction est de 93,91 $kJ.mol^{-1}$.

Dioxyde et monoxyde de carbone

Les molécules CO et CO_2 sont présentes en fortes proportions dans le gaz propergol. Il parait évident de s'intéresser à leur réactivité en surface. Des barrières d'énergies pour des réactions d'adsorption, désorption et L-H ont été calculées (voir tableau C.10).

Tableau C.10: Barrières d'énergies ΔE *pour la réactivité de CO et CO_2.*

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
CO + * --> CO*	0,00	0,00
CO* --> CO + *	21,13	5,05
CO* + * --> C* + O*	473,65	113,21
C* + O* --> CO* + *	581,34	138,94
CO_2 + * --> CO_2*	65,97	15,77
CO_2* --> CO_2 + *	74,51	17,81
CO_2* + * --> CO* + O*	178,61	42,69
CO* + O* --> CO_2* + *	278,5	66,56

Il n'y a pas de donnée rapportée pour le système CO_2/Al(111) aussi bien expérimentalement que théoriquement, nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats avec la littérature. L'étude de Mesarwi et Ignatiev [**162**] révèle, pour les systèmes CO_2/Al(111) et CO/Al(111), une réactivité en surface où les espèces s'adsorbent, se décomposent et s'associent pour se désorber. On note une barrière d'énergie sur l'adsorption de CO_2. Cette barrière est certainement due à la modification de l'angle O--C--O de la molécule initialement de 180°.

Bien que les énergies de liaison semblent faibles [**140**] et [**163**], le monoxyde de carbone peut s'adsorber sur l'aluminium tout en conservant son intégrité. Cependant, l'étude de Müller [**164**] fait état de la tendance qu'a le CO adsorbé à se dissocier. La liaison C-O en phase gaz est plus courte que pour le CO adsorbé. Cela se traduit par une fragilisation de la liaison C-O permettant à la molécule de se dissocier plus facilement qu'en phase gaz. Selon le même auteur la dissociation est due à une occupation partielle de l'orbitale 2π* de cette liaison. Nous calculons une énergie de 473,65 kJ/mol^{-1} pour la dissociation du monoxyde de carbone adsorbé en C* et en O*. Jarrold et Bower [**155**] mesurent une énergie de 186,22 $kJ.mol^{-1}$. Il semblerait que nos calculs surestiment cette barrière d'énergie.

Eau (H_2O) et radical hydroxyle (OH)

L'eau est présente dans les gaz de propergol. A haute température il semble logique que le radical hydroxyle apparaissent dans les produits de combustion. Tout comme le système précédent nous retrouvons des réactions d'adsorption, de désorption et de L-H (voir tableau C.11).

Tableau C.11: Barrières d'énergies ΔE *pour la réactivité de H_2O.*

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
H_2O + * --> H_2O*	0,00	0,00
H_2O* --> H_2O + *	28,69	6,86
H_2O* + * --> H* + OH*	151,37	36,18
H* + OH* --> H_2O* + *	174,39	41,68
OH + * --> OH*	0,00	0,00
OH* --> OH + *	373,09	89,17
H* + O* --> OH* + *	170,42	40,73
OH* + * --> H* + O*	188,34	45,01
2OH* --> H_2O* + O*	233,45	55,80
H_2O* + O* --> 2OH*	224,49	53,65
AlOH + * --> AlOH*	0,00	0,00
AlOH* --> AlOH + *	84,52	20,20

Les adsorptions de H_2O et OH sont des réactions qui ne nécessitent pas de franchir de barrière d'énergie. La littérature manque de données à propos des barrières d'énergies du système H_2O/Al(111). Seuls Fort Jr. et Wells [**165**] font état d'une valeur pour le passage de la molécule d'eau de l'état physisorbé à chimisorbé. Cette barrière est de 2,6 kcal.mol^{-1}, ce qui reste très faible et proche de zéro. D'autres auteurs [**126**] révèlent par spectroscopie qu'à basse température la molécule d'eau présente des fréquences de vibrations. Ces fréquences de vibration disparaissent suite à une hausse de température pour laisser place au radical OH adsorbé. Netzer et Madey [**137**] et Crowell *et al.* [**125**] montrent qu'un mécanisme réactionnel est nécessaire pour décrire la réactivité du système H_2O/Al(111) car il y a bien décomposition de H_2O adsorbé faisant intervenir les espèces OH*, O*, H*.

Espèces chlorées

L'acide chlorhydrique fait partie des gaz de décomposition des propergols contenant du PA. Sa décomposition permet la formation d'espèces chlorées comme OAlCl que l'on retrouve en phase gaz. Des réactions d'adsorption, de désorption et de L-H sont utilisées pour décrire la réactivité en surface de ces espèces (voir tableau C.12).

Tableau C.12: Barrières d'énergies ΔE *pour la réactivité des espèces chlorées.*

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
HCl + 2* --> H* + Cl*	39,54	9,45
H* + Cl* --> HCl + 2*	108,62	25,96
OAlCl + * --> OAlCl*	0,00	0,00
OAlCl* -->OAlCl+ *	325,01	77,68
OAlCl* + * --> AlO* + Cl*	362,9	86,74
AlO* + Cl* --> OAlCl* + *	85,61	20,46

L'acide chlorhydrique est reconnu pour avoir un effet inhibiteur sur la combustion en phase gaz [**96**]. En surface nos résultats ne prévoient pas d'adsorption de la molécule mais orientent la réaction vers une adsorption dissociative. Cette adsorption dissociative est accompagnée d'une barrière d'énergie relativement faible. Le comportement du système HCl/Al(111) n'est pas rapporté dans la littérature. La validité de ces résultats repose donc sur les validations des résultats précédents.

Mécanismes d'abstraction

Afin de considérer l'ensemble de la réactivité possible en surface de l'aluminium nous avons étudié les mécanismes d'abstraction. L'abstraction correspond à un arrachement d'un atome sur une molécule adsorbé, cet atome arraché part en phase gaz (exemple: G_2*--> G* + G). La réaction inverse (exemple: G* + G --> G_2*) correspond à une collision entre un atome en phase gaz et un atome ou une molécule lié(e) à la surface. Ces mécanismes sont autrement appelés mécanismes d'Eley-Rideal (E-R). Rettner *et al.* [**166**] et Meijer *et al.* [**167**] soutiennent que la majorité des réactions bimoléculaires gaz-surface sont censées se produire selon le mécanisme L-H. Cependant le mécanisme E-R a aussi démontré son importance pour certaines réactions. Compte tenu de la haute réactivité associée à la combustion d'une particule, ces réactions ne sont pas à négliger.

Nous présentons dans le tableau C.13 les barrières d'énergies pour les réactions élémentaires décrivant les mécanismes E-R pour les espèces considérées.

Tableau C.13: Barrières d'énergies ΔE *pour la réactivité des réactions d'abstractions du type E-R.*

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
CO* --> C* + O	764,5	182,72
C* + O --> CO*	122,01	29,16
OH* --> O* + H	285,6	68,26
O* + H --> OH*	62,8	15,01
AlH* --> Al* + H	321,36	76,81
Al* + H --> AlH*	0,00	0,00
AlCl* --> Al* + Cl	350,14	83,69
Al* + Cl --> AlCl*	0,00	0,00
AlO* --> Al* + O	605,66	144,76
Al* + O --> AlO*	0,00	0,00
H_2O* --> H + OH*	303,88	72,63
H + OH* --> H_2O*	55,79	13,33
CO_2* --> CO* + O	779,79	186,37
CO* + O --> CO_2*	164,6	39,34

La littérature ne contient pas de donnée expérimentale ou théorique pouvant valider nos résultats. Nous calculons des barrières d'énergies pour la majorité de ces réactions élémentaires à l'exception de trois réactions. Les réactions pour lesquelles les barrières d'énergies sont nulles concernent les réactions de collisions entre les atomes en phase gaz H, Cl et O formant les espèces adsorbées AlH*, AlCl* et AlO*.

Oxydes d'aluminium

Enfin les mécanismes concernant la réactivité des espèces Al_xO_y (avec x=1 ou 2 et y=1 à 3) sont étudiés. Tous les types de réactions (Adsorption, désorption, L-H, E-R) sont ici considérés. La forte affinité entre l'aluminium et l'oxygène, notamment dans un milieu hautement réactif tel qu'une combustion de goutte, laisse à penser qu'il faut envisager un maximum de possibilités. Les résultats du tableau C.14 présentent les barrières énergétiques relatives à ces réactions élémentaires faisant intervenir les espèces Al_xO_y.

Tableau C.14: Barrières d'énergies ΔE pour la réactivité des réactions d'oxydes d'aluminium.

	ΔE (kJ/mol)	***ΔE (kcal/mol)***
Al_2O + * --> Al_2O*	0,00	0,00
Al_2O* --> Al_2O + *	110,66	26,45
AlO* + Al --> Al_2O*	0,00	0,00
Al_2O* --> AlO* + Al	477,81	114,20
AlO + Al* --> Al_2O*	0,00	0,00
Al_2O* --> AlO + Al*	420,29	100,45
Al* + AlO* --> Al_2O* + *	0,00	0,00
Al_2O* + * --> Al* + AlO*	473,47	0,00
OAlO + * --> OAlO*	0,00	0,00
OAlO* --> OAlO + *	601,37	143,73
AlO + O* --> OAlO*	0,00	0,00
OAlO* --> AlO + O*	354,66	84,77
Al_2O_2 + * --> Al_2O_2*	0,00	0,00
Al_2O_2* --> Al_2O_2 + *	301,59	72,08
AlO_2 + Al* --> Al_2O_2*	0,00	0,00
Al_2O_2* --> AlO_2 + Al*	692,37	165,48
AlO* + AlO --> Al_2O_2*	0,00	0,00
Al_2O_2* --> AlO* + AlO	648,31	154,95
Al_2O +O* --> Al_2O_2*	197,04	47,09
Al_2O_2* --> Al_2O +O*	310,19	74,14
Al_2O* + O -->Al_2O_2*	0,00	0,00
Al_2O_2* --> Al_2O* + O	809,65	193,51
Al_2O_3 + * --> Al_2O_3*	0,00	0,00
Al_2O_3* --> Al_2O_3 + *	542,57	129,68
AlO_2 + AlO* --> Al_2O_3*	0,00	0,00
Al_2O_3* -->AlO_2+AlO*	962,44	230,03
AlO_2* + AlO --> Al_2O_3*	0,00	0,00
Al_2O_3* --> Al_2O* + AlO	471,23	112,63
Al_2O_2* + O --> Al_2O_3*	0	0,00
Al_2O_3* --> Al_2O_2* + O	788,76	188,52
Al_2O_2* + O* --> Al_2O_3* + *	239,14	57,15
Al_2O_3* + * -->Al_2O_2* + O*	213,59	51,04
AlO_2* + AlO* --> Al_2O_3* + *	165,96	39,67
Al_2O_3* + * --> AlO_2* + AlO*	293,33	70,11

Ces mécanismes ne sont pas à considérer comme l'ensemble des réactions permettant la formation de l'alumine en surface. Ils y participent probablement mais ils ne sont pas les seuls éléments entrant en jeu pour ce phénomène. D'autres travaux toujours en cours [**144**] [**145**] étudient ces phénomènes d'oxydation de la surface grâce à la dynamique moléculaire (MD simulation) qui

s'éloigne de la réactivité dans son cadre élémentaire comme nous la considérons. La littérature ne comporte pas de donnée expérimentale ou théorique sur ces mécanismes. Nous rapportons des barrières d'énergies nulles pour la majeure partie de ces réactions pour le sens direct. Il semble que la formation de ces espèces soit plutôt favorable en surface car elle ne nécessite pas d'énergie de l'extérieur.

III.3.3. Détermination de l'enthalpie standard de formation

La méthode NEB permet de calculer une enthalpie de formation dans les conditions standard de pression et température (1 atm et 298 K) pour les espèces adsorbées. Elle n'est pas la seule manière de calculer cette donnée, il existe des méthodes semi-empiriques. Deux méthodes relevées dans la littérature et une méthode théorique sont largement exploitées et expliquées ci-dessous.

Méthodes

Carter [**168**] propose une méthode nommé QVB (Quasi empirical Valence Bond) qui repose sur un cycle thermodynamique. Pour calculer l'enthalpie de formation $\Delta_f H(X^*)$ de l'espèce X*, cette méthode nécessite :

- l'enthalpie de formation de l'espèce X en phase gaz $\Delta_f H(X)$,
- l'énergie de liaison métal-adsorbat D(M-X) entre un atome de métal (de la surface considérée) et l'adsorbat à l'étude. *N* est le nombre de liaisons engagées par l'adsorbat à la surface,
- une énergie d'excitation ΔE^{ex} dans le cas où la molécule n'est pas à un état électronique favorable pour former une ou plusieurs liaisons avec la surface. Si pour un adsorbat, l'état de liaison de X considéré est le même que pour X*, $\Delta E^{ex}=0$.

Il suffit donc d'utiliser : $\Delta_f H(X^*) = \Delta_f H(X) + \Delta E^{ex} - N D(M\text{-}X)$ (C.12)

Cette méthode donne des résultats convenables seulement si on considère une surface propre et des adsorbats de petites tailles.

Une méthode semi-empirique similaire est proposée par Shustorovich : Unity Bond Index – Quadratic Exponential Potential (UBI-QEP) [**169**] [**170**]. L'auteur s'appuie sur des résultats expérimentaux (enthalpies d'adsorption atomiques et énergies de liaisons adsorbats-surface) et des principes de thermodynamique tels que la conservation d'ordre des liaisons de Morse. Il établit ainsi un formalisme mathématique permettant de calculer des enthalpies d'adsorption moléculaire et des énergies d'activation pour certaines étapes élémentaires sur des surfaces métalliques. Cette théorie se base sur l'hypothèse d'une interaction entre deux centres sphériques : l'atome de la molécule engageant une liaison et l'atome de la surface. La première information nécessaire aux calculs est la ou les géométrie(s) d'adsorption, le site préférentiel d'adsorption (Top, Bridge ou Hollow) ainsi que le

nombre de liaisons formées à la surface. Le second renseignement est l'énergie d'adsorption atomique expérimentale des éléments et atomes auxquels on s'intéresse. Selon le cas étudié, il est nécessaire de connaitre des énergies de dissociation de liaisons en phase gaz. La validité de cette méthode a été démontrée plusieurs fois en ce qui concerne des réactions hétérogènes sur les métaux de transitions. Cette méthode fait appel à des données expérimentales qui sont rarement accessibles en ce qui concerne l'aluminium.

Les auteurs Salciccioli *et al.* [**28**] et Dumesic *et al.* [**33**] mentionnent une règle importante à prendre en compte : la cohérence thermodynamique. Pour que cette cohérence soit respectée il faut utiliser une seule et même méthode pour calculer les barrières d'énergie et les données thermodynamiques.

Dans le cadre de la théorie de l'état de transition, respecter cette cohérence thermodynamique implique que pour chaque réaction élémentaire:

$$\Delta E_b = \Delta E_f - \Delta_r H \qquad \text{(C.13)}$$

Pour les adsorptions, le $\Delta_r H$ est alors une enthalpie d'adsorption $\Delta_{ads} H$ où:

$$\Delta_{ads} H = \Delta_f H_{X*} - \Delta_f H_X - \Delta_f H_* = \Delta_f H_{X*} - \Delta_f H_X \qquad \text{(C.14)}$$

Avec $\Delta_f H_{X*}$ l'enthalpie de formation de l'adsorbat X*, $\Delta_f H_X$ l'enthalpie de formation de l'espèce X en phase gaz et $\Delta_f H_*$ l'enthalpie de formation du bulk. Nous faisons l'hypothèse que $\Delta_f H_*$ est nulle car notre bulk est une surface propre chimiquement à l'état de référence. Enfin pour calculer l'enthalpie de formation des adsorbats nous avons utilisé :

$$\Delta_f H_{X*} = - (\Delta E_b - \Delta E_f) + \Delta_f H_X \qquad \text{(C.15)}$$

On retrouve dans la littérature pour les adsorbats une donnée très présente qui intéresse le domaine des sciences des surfaces : l'énergie de liaison E_L. C'est l'énergie nécessaire pour briser une liaison formée entre le substrat et l'adsorbat. La littérature est légèrement confuse à ce sujet, certains auteurs considèrent l'énergie de liaison comme l'énergie nécessaire pour briser toutes les liaisons formées entre la surface et l'adsorbat. Dans notre cas, elle est calculée de la façon suivante :

$$E_L = -\Delta_{ads} H / N \qquad \text{(C.16)}$$

Avec *N* le nombre de liaisons formées entre la surface et l'adsorbat.

Résultats et discussion

L'équation (C.15) est appliquée avec les résultats obtenus antérieurement sur les barrières d'énergies. Les enthalpies des espèces en phase gaz $\Delta_f H_X$ sont les enthalpies référencées dans les tables JANAF [**115**]. La thermochimie de ces espèces n'est pas toujours accessible expérimentalement [**168**] et pour certains cas nous pourrons comparer nos calculs avec d'autres calculs provenant de la

littérature. Il n'est pas évident non plus de discuter de la précision des résultats obtenus. Hammer et Norskov [**112**] soutiennent que l'incertitude minimum pour un calcul d'énergie d'adsorption en utilisant une approximation GGA (incluant la GGA-PBE) est de 25 kJ.mol^{-1}. Les résultats figurent dans le tableau C.15.

Tableau C.15: Enthalpie standard de formation des adsorbats en kJ.mol^{-1}et kcal.mol^{-1}. Les chiffres après la virgule ne sont pas significatifs mais ont été utilisés de la sorte pour le calcul des polynômes NASA dans le chapitre E.

Adsorbat X*	**$\Delta_f H_{X*}$ (kJ.mol^{-1})**	**$\Delta_f H_{X*}$ (kcal.mol^{-1})**
Al*	96,83	23,14
Cl*	-168,70	-40,32
H*	-50,57	-12,09
O*	-550,42	-131,55
N*	-384,84	-91,98
C*	5,02	1,20
AlCl*	-146,14	-34,93
AlO*	-93,11	-22,25
AlH*	87,37	20,88
AlN*	-99,77	-23,85
CO*	-131,66	-31,47
CO_2*	-401,66	-96,00
H_2O*	-270,52	-64,65
OH*	-334,10	-79,85
OAlCl*	-673,12	-160,88
OAlO*	-829,28	-198,20
AlOH*	-264,43	-63,20
AlOAl*	-256,29	-61,25
Al_2O_2*	-696,66	-166,51
Al_2O_3*	-937,16	-223,99

Nous avons aussi calculé les énergies de liaisons $\mathbf{E_L}$ grâce à l'équation (C.16) :

Tableau C.16: Enthalpie d'adsorption et énergies de liaisons en kJ.mol^{-1}

Adsorbat X*	$\Delta_{ads}H$ (kJ.mol^{-1})	*N*	E_L (kJ.mol^{-1})
Al*	-233,2	3	77,7
Cl*	-290,0	1	290,0
H*	-268,6	1	268,6
O*	-799,6	3	266,5
N*	-857,5	3	285,8
C*	-711,7	3	237,2
AlCl*	-94,7	3	31,6
AlO*	-160,1	3	53,4
AlH*	-172,0	3	57,3
AlN*	-622,8	3	207,6
CO*	-21,1	1	21,1
CO_2*	-8,2	2	4,1
H_2O*	-28,7	1	28,7
OH*	-373,1	2	186,5
OAlCl*	-325,0	4	81,3
OAlO*	-743,1	6	123,8
AlOH*	-84,5	3	28,2
AlOAl*	-111,1	4	27,8
Al_2O_2*	-302,1	4	75,5
Al_2O_3*	-543,9	5	108,8

N.B : En ce qui concerne le CO les positions Top et Bridge sont proches en énergie, N=2 aurait pu être considéré

Ces résultats sont comparés aux données de la littérature, les adsorbats pour lesquelles les informations manquent ne sont pas renseignés ci-dessous.

L'enthalpie d'adsorption calculée pour l'atome d'oxygène O est égale à -799,6 kJ.mol^{-1}. Les auteurs Trost *et al.* [**132**] et Engdahl [**171**] rapportent respectivement des énergies de liaisons par moles d'atomes égales à 733 kJ.mol^{-1} et 714 kJ.mol^{-1}. Ce qui est en accord avec nos résultats.

En ce qui concerne l'atome H adsorbé, nous calculons une enthalpie d'adsorption de -268,6 kJ.mol^{-1} et une enthalpie de formation de -50,5 kJ.mol^{-1}. Nous utilisons le schéma de Carter [**168**] pour discuter ce résultat. Nous considérons la réaction $AlH_{3(g)}$ --> $AlH_{2(g)}$ + $H_{(g)}$ pour ainsi déterminer l'énergie de liaison de Al-H qui est de 361,9 kJ.mol^{-1} par mole de liaison. La méthode de Carter conduit à une enthalpie de formation de -143,9 kJ.mol^{-1}. Cependant cette méthode fait l'hypothèse que l'énergie de liaison de Al-H en phase gaz est la même que celle entre la surface et l'adsorbat. Quarante ans plus tôt, des calculs utilisant le modèle atome-Jellium, modèle ancien et peu juste représentant une surface métallique quelconque, rapportent des énergies de liaisons égales à

183 kJ.mol^{-1} [**132**] et 144,7 kJ.mol^{-1} [**172**]. Ce qui reste du même ordre de grandeur que notre calcul (268 kJ.mol^{-1}).

L'atome de carbone présente une enthalpie d'adsorption égale à -711,6 kJ.mol^{-1}. Mezhenny *et al.* [**134**] utilisent aussi le code VASP avec la fonctionnelle PBE et calculent des enthalpies d'adsorption de -623 et -652 kJ.mol^{-1} pour le carbone sur des sites Hollow FCC et HCP, respectivement.

Une enthalpie de formation de -168 kJ.mol^{-1} est calculée pour le chlore. Il n'y a pas de mesure expérimentale dans la littérature pour la validation de cette donnée. Encore une fois nous utilisons la méthode de Carter [**168**] pour confronter le résultat obtenu à une donnée estimée. L'énergie de liaison Al-Cl d'après $AlCl_{3(g)}$ --> $AlCl_{2(g)}$ + $Cl_{(g)}$ est de 425 kJ.mol^{-1}. Le schéma de Carter [**168**] conduit à une enthalpie de formation de -304,2 kJ.mol^{-1}. L'ordre de grandeur est le même que notre calcul, rappelons que cette estimation de Carter ne prend pas en compte les interactions surface/adsorbat.

Le monoxyde de carbone, adsorbée sur une surface Al(111), est l'espèce la plus présente dans la littérature et est reconnue pour avoir une énergie de liaison très faible. Nous calculons une énergie de liaison de 21,1 kJ.mol^{-1}et une enthalpie d'adsorption de -21,1 kJ.mol^{-1}. Chiang *et al.* [**163**] mesurent une enthalpie d'adsorption de -20,6 kJ.mol^{-1}. Jacobi *et al.* [**127**] estiment expérimentalement une valeur maximale de 19,3 kJ.mol^{-1} pour l'énergie de liaison entre le CO et une surface Al(111). L'accord entre ces valeurs et nos calculs est satisfaisant et amène un élément de validation supplémentaire pour notre méthode de calcul d'enthalpie de formation. Les calculs de Müller [**164**], Hammer *et al.* [**173**] rapportent des valeurs équivalentes.

Nous calculons l'énergie de liaison de la molécule d'eau à 28,7 kJ.mol^{-1}. Jin et Head [**138**] effectuent des calculs clusters considérant 13 atomes d'aluminium et 2 couches. Ils estiment une énergie de liaison pour H_2O comprise entre 54,4 et 83,7 kJ.mol^{-1}. Müller [**164**] utilise une méthode LDA et calcule une énergie de liaison de 51,1 kJ.mol^{-1} pour une surface (001). Ces résultats restent théoriques, cependant ils sont en relatif accord avec le nôtre.

CHAPITRE D.

Construction et évaluation du mécanisme cinétique de surface. Interactions chimie en phase gazeuse et chimie de surface pendant la période de pré-inflammation.

Ce chapitre est dédié à la construction du mécanisme cinétique détaillé de réactions de surface. La chimie à l'interface surface/gaz et à la surface est ici sujette à des hypothèses et limitations, celles-ci sont expliquées dans ce chapitre. Le but est d'exploiter les données thermodynamiques et cinétiques calculées dans le chapitre précédent. Les données thermodynamiques et cinétiques calculées sont retranscrites dans le mécanisme et rendues interprétables pour les simulations de cinétique chimique.

La dernière section de ce chapitre est consacrée à une évaluation des mécanismes pendant la pré-inflammation grâce au logiciel SKAMPLE permettant une simulation 0D (zéro dimensionnelle) en considérant simplement une surface recouverte par un gaz. Le mécanisme de surface est mis en œuvre en association avec le mécanisme phase gaz.

I. Construction du mécanisme

I.1. Hypothèses et limitations

La construction d'un mécanisme de chimie détaillée hétérogène repose sur quelques hypothèses. Tous les paramètres complexes liés à la morphologie de la surface ne peuvent être, de nos jours, retranscrits dans un cadre cinétique détaillé. Certaines de ces hypothèses ont déjà été citées au Chapitre B en section I.2.

Morphologie de la surface

Une surface n'est pas parfaite (sans défauts), cependant elle est ici considérée comme parfaite. Les terrasses, crans, lisières où encore les adatomes (Chapitre B section I.1.1.) peuvent modifier la thermochimie d'un adsorbat. Cet effet ne peut être pris en compte ici. Les espèces en phase gaz viennent s'adsorber en surface en couche monomoléculaire uniforme.

Densité de sites

Pour toutes les surfaces, il existe un nombre donné de sites d'adsorption. Le nombre de sites d'adsorption dépend directement de la cristallographie de la surface. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculés dans le chapitre précédent en considérant une cristallographie (111) bien que dans la réalité la surface d'une particule puisse comporter plusieurs cristallographies différentes. La cristallographie peut influer plus ou moins sensiblement sur la cinétique et la thermodynamique des espèces adsorbées. L'hypothèse ici est que la surface d'aluminium est uniformément dans un état cristallin (111).

Les logiciels de cinétique chimique tiennent compte d'une densité de sites Γ_{tot}, ici exprimée en $mol.cm^{-2}$. Cette densité est déterminée à partir de la supercellule utilisée (Figure D.1) pour les calculs de chimie quantique (chapitre C).

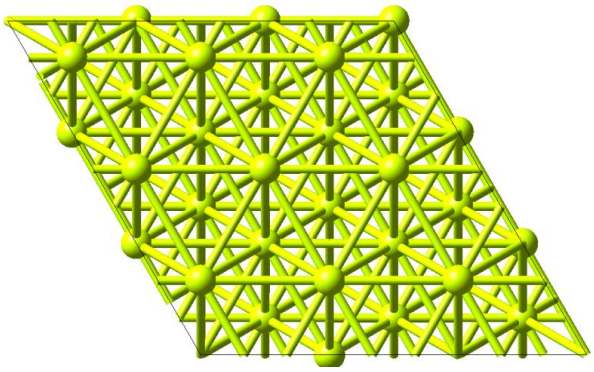


Figure D.1: Surface de la supercellule.

La cellule périodique compte en surface 9 atomes pour une aire de 63,9 Å², ce qui correspond, dans le cas où l'on considère seulement les sites d'adsorption Top, à une densité de sites Γ_1 de $2{,}34.10^{-9}$ mol.cm^{-2}. Cependant, toutes les espèces du mécanisme ne s'adsorbent pas forcément de préférence en position Top, une partie des espèces « préfèrent » les sites Hollow. Sur la surface de la cellule périodique il y a potentiellement 8 positions Hollow. La densité de site correspondant aux sites Hollow est de $\Gamma_2 = 2{,}08.10^{-9}$ mol.cm^{-2}. La différence entre les sites FCC et HCP n'entre pas en compte dans le calcul de la densité de site, il y a en surface autant de sites FCC que de sites HCP. Les sites Bridge ne sont pas considérés dans le calcul de la densité de sites. La densité de sites totale Γ_{tot} supposée pour l'étude est donc la somme des sites Top et Hollow ($\Gamma_{tot} = \Gamma_1 + \Gamma_2$) et vaut $4{,}42.10^{-9}$ mol.cm^{-2}. Cette densité sert de donnée d'entrée et est spécifiée dans le fichier contenant le mécanisme.

Un autre paramètre, pris en compte dans le fichier d'entrée contenant le mécanisme, est le nombre de sites qu'occupent les espèces. Les sites préférentiels des espèces ont été déterminés dans le chapitre C et sont présentés dans le tableau C.5. Pour les espèces s'absorbant préférentiellement en Top ou Hollow, le nombre de sites occupés est de 1. Pour les Bridge il est de 2 et enfin pour les espèces qui occupent plusieurs sites (Al_2O et Al_2O_2) ce nombre de sites occupés est de 3.

Réactivité et thermochimie

Les énergies d'activation d'adsorption et désorption sont supposées être les mêmes pour tous les sites pour une réaction considérée, c'est-à-dire que tous les sites superficiels sont thermodynamiquement et cinétiquement identiques. Ceci reste de même hypothétique, la valeur du taux de recouvrement ou taux de couverture (la concentration d'adsorbats en surface) peut inhiber certaines réactions et/ou changer la thermochimie des espèces en surface. L'enthalpie d'adsorption est donc présumée indépendante du taux de recouvrement. Cette hypothèse est discutable. Le taux de recouvrement est très bas dans les calculs précédents, et les adsorbats ne subissent donc pas l'influence d'autres adsorbats mais il est fort probable que les énergies mises en jeu soient différentes pour des taux de recouvrement plus importants.

Cela implique aussi la prise en compte de la position préférentielle pour chaque espèce car il est difficile de tenir compte de chaque position (Top, Bridge, Hollow HCP et FCC) dans le mécanisme cinétique. Sans cette hypothèse, une réaction élémentaire d'adsorption pourrait exister 4 fois considérant les 4 sites d'adsorption possibles pour une même espèce. Pour cette raison nous choisissons de conserver uniquement la position préférentielle (de plus basse énergie) pour chaque espèce.

Enfin, il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption. Les étapes élémentaires du mécanisme sont réversibles et équilibrées en atomes et en sites.

I.2. Données thermodynamiques

Toute espèce chimique, qu'elle soit en phase gaz ou en surface, est associée à des données thermodynamiques. Ces données sont utilisées pour le calcul de la constante inverse pour les réactions réversibles ainsi que pour le calcul de l'enthalpie dégagée par ces réactions. En ce qui concerne les espèces en phase gaz, plusieurs sources [**115**] [**116**] disponibles proposent des tables pour un grand nombre d'espèces intervenant dans les mécanismes de combustion. Ces tables présentent pour chaque espèce un double jeu de sept coefficients a_1 à a_7. Les 5 premiers coefficients définissent la capacité calorifique à pression constante c_p. Deux coefficients complémentaires s'y ajoutent pour l'enthalpie H (a_6) et l'entropie S (a_7). Chaque jeu correspond à une plage de température, une plage basse de 300K jusqu'à une température intermédiaire (1000 à 1500 K selon l'espèce) et une plage haute de la température intermédiaire jusqu'à 4000 voire 6000K. Ce format est appelé NASA ou encore CHEMKIN. Ces coefficients sont utilisés dans les polynômes qui suivent pour déterminer les propriétés thermodynamiques.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

Il n'existe malheureusement pas de base de données pour les espèces adsorbées. Leur thermochimie est dépendante de plusieurs paramètres (nature et défauts de la surface, cristallographie, taux de recouvrement...) et de plus il est difficile d'obtenir, de manière expérimentale, ces données au vu des plages de températures pouvant imposer des changements d'états de surface. C'est pour cette raison que le recours au calcul semble une solution adaptée. Très peu de données ont été évaluées et très peu d'auteurs les rapportent, Warnatz [**37**] fait partie des rares auteurs à publier ce type de données pour des adsorbats en surface de platine.

Le calcul de l'enthalpie de formation dans les conditions standards (1 bar, 298 K) de chaque adsorbat sur son site d'adsorption préférentiel a été réalisé dans le chapitre précédent. Ces données sont thermodynamiquement cohérentes avec les barrières d'énergies associées aux réactions. Salciccioli *et al.* font [**28**] l'hypothèse que durant le passage d'une espèce d'un état gazeux à adsorbé, la capacité calorifique à pression constante change peu. Les coefficients a_1 à a_5 sont donc supposés identiques pour une même espèce gazeuse et adsorbée. Dans le cadre de cette étude nous maintenons cette hypothèse pour l'entropie. Le changement d'entropie d'une espèce d'un état gaz à un état adsorbé est donc négligé.

La mise au format compatible avec CHEMKIN des données thermodynamiques des espèces adsorbées se fait grâce à un programme utilitaire de CHEMKIN nommé FITDAT. Il utilise comme données d'entrée une description de la molécule : nombres et types d'atomes, enthalpie de formation à l'état standard et la température intermédiaire séparant les plages hautes et basses températures. Cette description est suivie par des valeurs de propriétés thermodynamiques. Elles se présentent sous forme de colonnes contenant : la chaleur spécifique (c_p = f(T)), les valeurs d'enthalpie (H_T-$H_{298,15}$ = f(T)) et d'entropie (S = f(T)) en fonction de la température.

Le programme génère un fichier contenant les données thermodynamiques de l'espèce adsorbée considérée. Un exemple des données pour le monoxyde de carbone est présenté ci-dessous.

```
CO(S)                   O   1C   1          L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.98745045E+00 1.44840252E-03-5.38051181E-07 9.05306273E-11-5.62158045E-15    2
-1.65451571E+04 6.36409552E+00 4.00378841E+00-3.71284595E-03 8.84766641E-06    3
-7.26251103E-09 2.10661298E-12-1.66936298E+04 1.73482647E+00                   4
```

Les données thermodynamiques des espèces adsorbées utilisées dans le mécanisme sont disponibles dans l'Annexe D.1. Le terme "(S)" signifie que l'espèce est adsorbée. Dans le cas de l'aluminium (Al) et l'alumine (Al_2O_3), il existe deux types (L) et/ou (B). Le type (L) signifie que l'espèce est présente en surface. Le type (B) signifie que l'espèce est "Bulk", une espèce bulk est une espèce recouverte par une espèce de surface c'est-à-dire soit par une espèce adsorbée ou par un atome d'aluminium en surface.

I.3. Schéma mécanistique de surface

Le schéma mécanistique est présenté dans le Tableau D.1. La quasi totalité des réactions à l'étude du chapitre précédent sont ici retranscrites : la chimie des CH_3, CH_2, CH n'est pas incluse dans le mécanisme. Il est à noter que le CH_4 ainsi que ses radicaux peuvent se former dans le cas d'une combustion en atmosphère propergol du fait de la présence d'espèces carbonées (CO et CO_2) et hydrogénées (HCl, H_2, H_2O). Ces espèces existent cependant dans des concentrations très faibles. Les

réactions de surface (tableau D.1) sont équilibrées en sites. Quand une espèce s'adsorbe sur un site Al(L), celui-ci est recouvert et devient une espèce bulk Al(B). De même, quand une espèce initialement adsorbée quitte la surface (désorption) elle libère un site Al(L). Comme il a été signalé auparavant, chaque réaction est équilibrée en éléments (ou masse) et en sites.

Tableau D.1: Schéma cinétique de surface. Le formalisme utilisé est celui interprétable par CHEMKIN. Cependant le formalisme utilisé ici et le précédent sont en fait les mêmes. La réaction auparavant écrite CO → C*+O* étant ici écrite CO(S) → C(S) + O(S).*

Al+Al(L)=Al(B)+Al(L)	**C(S)+O+Al(L)=CO(S)+Al(B)**
Cl+Al(L)=Cl(S)+Al(B)	**O(S)+H+Al(L)=OH(S)+Al(B)**
H+Al(L)=H(S)+Al(B)	**Al(L)+H=AlH(S)**
O+Al(L)=O(S)+Al(B)	**Al(L)+Cl=AlCl(S)**
N+Al(L)=N(S)+Al(B)	**Al(l)+O=AlO(S)**
C+Al(L)=C(S)+Al(B)	**H+OH(S)+Al(B)=H_2O(S)+Al(L)**
Cl_2+2Al(L)=Cl(S)+Cl(S)+2Al(B)	**CO(S)+O=CO_2(S)**
O_2+2Al(L)=2O(S)+2Al(B)	**AlOAl+3Al(L)=Al_2O(S)+3Al(B)**
H_2+2Al(L)=2H(S)+2Al(B)	**AlO(S)+Al+2Al(L)=Al_2O(S)+2Al(B)**
N_2+2Al(L)=2N(S)+2Al(B)	**AlO+Al(L)+2Al(L)=Al_2O(S)+2Al(B)**
AlCl+Al(L)=AlCl(S)+Al(B)	**Al(L)+AlO(S)+Al(L)=Al_2O(S)+Al(B)**
AlCl(S)+Al(L)=Al(L)+Cl(S)+Al(B)	**2Al(L)+O+Al(L)=Al_2O(S)+Al(B)**
Al(L)+AlO=AlO(S)+Al(B)	**OAlO+Al(L)=OAlO(S)+Al(B)**
AlO(S)+Al(L)=Al(L)+O(S)+Al(B)	**2O(S)+Al+Al(B)=OAlO(S)+Al(L)**
AlH+Al(L)=AlH(S)+Al(B)	**AlO+O(S)=OAlO(S)**
AlH(S)+Al(L)=Al(L)+H(S)+Al(B)	**AlOAlO+3AL(L)=AL_2O_2(S)+3AL(B)**
AlN+Al(L)=AlN(S)+Al(B)	**OAlO+Al(L)+2Al(L)=Al_2O_2(S)+2Al(B)**
CO+2Al(L)=CO(S)+2Al(B)	**AlO(S)+AlO+2Al(L)=Al_2O_2(S)+2Al(B)**
CO(S)=C(S)+O(S)	**AlOAl+O(S)+2Al(L)=Al_2O_2(S)+2Al(B)**
CO_2+2Al(L)=CO_2(S)+2Al(B)	**Al_2O(S)+O=Al_2O_2(S)**
CO_2(S)+Al(L)=CO(S)+O(S)+Al(B)	**Al_2O_3=>Al_2O_3(B)**
H_2O+Al(L)=H_2O(S)+Al(B)	**OAlO+AlO(S)+Al(B)=Al_2O_3(B)+Al(L)**
H_2O(S)+2Al(L)=H(S)+OH(S)+2Al(B)	**OAlO(S)+AlO+Al(B)=Al_2O_3(B)+Al(L)**
OH+2Al(L)=OH(S)+2Al(B)	**Al_2O_2(S)+O+3Al(B)=Al_2O_3(B)+3Al(L)**
H(S)+O(S)=OH(S)	**2AlO(S)+O(S)+3Al(B)=Al_2O_3(B)+3Al(L)**
2OH(S)+2Al(B)=H_2O(S)+O(S)+2Al(L)	**Al_2O_2(S)+O(S)+4Al(B)=Al_2O_3(B)+4Al(L)**
HCl+2Al(L)=H(S)+Cl(S)+2Al(B)	**OAlO(S)+AlO(S)+2Al(B)=Al_2O_3(B)+2Al(L)**
OAlCl+Al(L)=OAlCl(S)+Al(B)	**Al_2O(S)+2O(S)+5Al(B)=Al_2O_3(B)+5Al(L)**
OAlCl(S)+Al(L)=AlO(S)+Cl(S)+Al(B)	

N.B : Les espèces CO_2, CO et OH occupent deux sites. Cela est déclaré dans le fichier d'entrée.

I.4. Paramètres cinétiques

Les réactions constituant le mécanisme cinétique hétérogène sont réversibles. Les logiciels de cinétique chimique lisent la réaction ainsi que sa constante de vitesse *k*. Celle-ci est définie par la loi d'Arrhénius modifiée : $k = A.T^{\beta}.\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$. (D.1)

avec T la température en K, β le coefficient de température, Ea l'énergie d'activation en J.mol^{-1} et R la constante des gaz parfaits en J.mol^{-1}.K^{-1}. Les unités de A et k dépendent de l'ordre de la réaction. La réversibilité est précisée par =. La constante de la réaction inverse est calculée grâce aux données thermodynamiques de chaque espèce.

Les 3 paramètres cinétiques à renseigner pour le calcul des constantes de vitesses sont A, β et E_a. La barrière d'énergie a été calculée dans le chapitre précédent et est considérée ici comme l'énergie d'activation.

Dans le cas d'une chimie hétérogène, il existe deux formalismes pour exprimer la constante de vitesse. La première utilise un coefficient de collage, l'autre plus classique, utilise un facteur pré-exponentiel.

I.4.1. Coefficient de collage

Les réactions d'adsorption, qu'elles soient de Langmuir ou dissociatives, peuvent être définies par un coefficient de collage γ_i. C'est ce formalisme qui est utilisé ici pour les atomes et certaines espèces moléculaires. Le coefficient de collage est la probabilité qu'une collision entre une espèce gaz et la surface résulte en une adsorption. γ_i a déjà été introduit dans le chapitre B II.2.1 dans le cadre de la théorie des collisions.

Les coefficients de collage sont convertis en constante de vitesse par l'équation :

$$k_{fi} = \frac{\gamma_i}{\Gamma_{tot}}\sqrt{\frac{R\,T}{2\,\pi\,M}} \qquad (D.2)$$

avec Γ_{tot} la densité de sites en moles.cm^{-2} et M la masse molaire de l'espèce en phase gaz en kg.mol^{-1}. Dans le formalisme CHEMKIN, cette relation est appliquée en utilisant le mot clé "STICK" situé sur la ligne qui suit la réaction considérée. Si γ_i est proche de 1, un facteur de correction, introduit par Motz et Wise [**174**], est pris en compte dans le calcul de k_{fi} :

$$k_{fi} = \left(\frac{1}{1-\frac{\gamma_i}{2}}\right)\frac{\gamma_i}{\Gamma_{tot}}\sqrt{\frac{R\,T}{2\,\pi\,M}} \qquad (D.3)$$

Le coefficient de collage pour l'adsorption des atomes (Al, H, C, O, N, Cl) est choisi égal à 1, et le mot clé "STICK MWON" est indiqué sous la réaction d'intérêt. Cette valeur de 1 est fréquemment observée lors de l'adsorption des atomes sur les surfaces métalliques [**37**] [**38**] [**39**]. Les auteurs [**175**] [**176**] [**177**] [**178**] [**179**] rapportent respectivement pour OH, H_2O et CO les valeurs 1, 0.75 et 0.84 pour des mécanismes traduisant une chimie hétérogène en surface de platine ou de palladium. Une valeur de 1 est ici de même employée pour les coefficients de collage des espèces diatomiques AlO, AlN et AlCl. Pour des raisons stériques, nous attribuons aux espèces triatomiques et plus une valeur de 0.75.

Des résultats expérimentaux sont présents dans la littérature pour l'adsorption dissociative de l'oxygène et du chlore moléculaire. Brune *et al.* [**128**] mesurent une valeur γ_i de 5.10^{-3} ($\pm 5.10^{-4}$) sur une surface d'aluminium (111) à 300 K. Smith [**121**] rapporte une valeur γ_i proche de 1.10^{-2} pour la dissociation du chlore sur une surface d'aluminium à température ambiante. Nous attribuons ces mêmes valeurs aux réactions d'adsorption dissociative pour les espèces O_2 et Cl_2. En ce qui concerne l'adsorption dissociative de H_2 et N_2, la littérature ne comporte pas de valeurs de coefficients de collage, nous utilisons donc une loi de type Arrhenius avec un facteur pré-exponentiel. L'estimation de ce facteur est expliquée dans la section suivante.

I.4.2. Estimation des facteurs pré-exponentiels *A*

Le facteur pré-exponentiel est le seul paramètre cinétique non calculé dans cette étude. Il pourrait l'être en traçant $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ où k la constante de vitesse serait calculée à l'aide de la théorie de complexe activé. Zhdanov [**32**] donne dans son ouvrage des gammes de facteurs pré-exponentiels selon les différentes réactions élémentaires hétérogènes. Les gammes de *A* de son étude sont cependant trop vastes pour être utilisées, certaines valeurs varient de huit ordres de grandeur pour une même réaction.

Ce paramètre est aussi estimé dans une étude de Dumesic *et al.* [**33**] . Les estimations de *A* reposent sur la théorie de l'état de transition. Dans le chapitre B, section II.2.2., cette théorie est exposée, le facteur pré-exponentiel d'une réaction élémentaire est estimé grâce aux fonctions de partitions apparaissant dans les expressions de vitesse de réaction données par les auteurs.

Ces auteurs [**33**] se servent d'approximations des fonctions de partitions pour estimer *A*. Ces approximations dépendent de l'état de mobilité du complexe activé (espèce suivie d'un ≠). Le taux de recouvrement par les espèces a été choisi comme étant faible dans les calculs quantiques. Pour une espèce considérée en surface, il existe des sites libres l'entourant, d'où la possibilité pour l'espèce d'être mobile. Le complexe activé est donc dans notre cas considéré mobile. Le tableau D.2 résume les estimations pour chaque réaction élémentaire en considérant un complexe activé mobile.

Tableau D.2: Estimation du facteur pré-exponentiel selon la théorie du complexe activé selon les types de réaction [**33**].

Type de réaction	**Formalisme état de transition**	**Expression du facteur pré-exponentiel**	**Estimation Dumesic [33]**
Adsorption de Langmuir	A + * = A≠ --> A*	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A\neq}}{Q'''_A}$	10^3 ($Pa^{-1}.s^{-1}$)
Désorption	A* = A≠ --> A + *	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A\neq}}{Q''_{A*}} \approx \frac{k_B T}{h}$	10^{13} (s^{-1})
Adsorption dissociative	A_2 + 2* = A_2≠ --> 2A*	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A2\neq}}{Q'''^2_A}$	10^3 ($Pa^{-1}.s^{-1}$)
Désorption associative	2A* = A_2≠ --> A_2 + 2*	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A2\neq}}{Q''^{\,2}_{A*}}$	10^{11} (s^{-1})
Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood	A* + B* = AB≠ --> C* + D*	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{AB\neq}}{Q''_{A*} Q''_{B*}}$	10^{11} (s^{-1})
Mécanisme de Eley-Rideal	A* + B = AB≠ --> C*	$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{AB\neq}}{Q''_{A*} Q'''_B}$	10^3 ($Pa^{-1}.s^{-1}$)

Le schéma réactionnel est composé de réactions élémentaires réversibles. Si l'on considère une adsorption, la vitesse de réaction est calculée par ses paramètres cinétiques (*A*, β et Ea) et son évolution en concentration, les données thermodynamiques associées à l'espèce (adsorbée ou gaz) permettent de calculer la vitesse de réaction inverse, donc dans ce cas, la vitesse de désorption. C'est pourquoi les valeurs de facteurs pré-exponentiels retenues pour le mécanisme détaillé sont celles concernant les réactions de Langmuir-Hinshelwood, de Eley-Rideal et les adsorptions dissociatives (pour N_2 et H_2).

Dumesic *et al.* [**33**] rapportent des valeurs en $Pa^{-1}.s^{-1}$, ce qui n'est pas compatible avec les codes classiques tels que CHEMKIN. De plus les auteurs expriment leurs constantes pour des lois cinétiques basées sur le taux de couverture alors que le formalisme CHEMKIN se base sur des concentrations surfaciques. Nous avons dû recourir à la conversion d'un système d'unités en un autre. Celle-ci est détaillée en annexe D.2. Les coefficients pré-exponentiels utilisés dans le mécanisme, en dimensions mol-cm-s, sont indiqués dans le tableau D.3.

Tableau D.3: Facteurs pré-exponentiels de Dumesic et al. (tableau D.2) convertis.

Type de réaction	Facteur pré-exponentiel converti (mol-cm-s)
Adsorption dissociative	$1{,}44.10^{22}$
Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood	$2{,}26.10^{19}$
Mécanisme de Eley-Rideal	$2{,}29.10^{13}$

I.4.3. Mécanisme de cinétique hétérogène

Le mécanisme hétérogène est présenté en figure D.2. Il compte 57 réactions élémentaires réversibles et 58 espèces (gaz, surface et bulk) dont 20 espèces de surface.

```
!evaporation-condensation AL(Liquid)
AL+AL(L)=AL(B)+AL(L)                    1.00E+00    0.    0.00
STICK  MWON
CL+AL(L)=CL(S)+AL(B)                    1.00E+00    0.    0.00
STICK MWON
H+AL(L)=H(S)+AL(B)                      1.00E+00    0.    0.00
STICK MWON
O+AL(L)=O(S)+AL(B)                      1.00E+00    0.    0.00
STICK MWON
N+AL(L)=N(S)+AL(B)                      1.00E+00    0.    0.00
STICK MWON
C+AL(L)=C(S)+AL(B)                      1.00E+00    0.    0.00
STICK MWON
!
!Dissociative adsorption (homonuclear)
!
CL2+2AL(L)=CL(S)+CL(S)+2AL(B)           1.00E-02    0.    0.00 ! T. Smith 1972
STICK
O2+2AL(L)=2O(S)+2AL(B)                  5.00E-03    0.    0.00 ! Brune et al 1993
STICK
H2+2AL(L)=2H(S)+2AL(B)                  1.44E+22    0.    45607.07
N2+2AL(L)=2N(S)+2AL(B)                  1.44E+22    0.    80521.03
!
!Adsorption and Langmuir-Hinshelwood (heteronuclear)
!
AlCl+AL(L)=ALCL(S)+AL(B)                1.00E+00    0.    0.00
STICK
ALCL(S)+AL(L)=AL(L)+CL(S)+AL(B)         2.26E+19    0.    22445.02  !L-H
AL(L)+AlO=ALO(S)+AL(B)                  1.00E+00    0.    0.00
STICK
ALO(S)+AL(L)=AL(L)+O(S)+AL(B)           2.26E+19    0.    11840.34  !L-H
AlH+AL(L)=ALH(S)+AL(B)                  1.00E+00    0.    0.00
STICK
ALH(S)+AL(L)=AL(L)+H(S)+AL(B)           2.26E+19    0.    29562.61  !L-H
AlN+AL(L)=ALN(S)+AL(B)                  1.00E+00    0.    0.00
STICK
CO+2AL(L)=CO(S)+2AL(B)                  0.84        0.    0.00
STICK
CO(S)=C(S)+O(S)                         2.26E+19    0.    113205.06 !L-H
CO2+2AL(L)=CO2(S)+2AL(B)                0.75        0.    15767.20
STICK
CO2(S)+AL(L)=CO(S)+O(S)+AL(B)           2.26E+19    0.    42688.81  !L-H
H2O+AL(L)=H2O(S)+AL(B)                  0.75        0.    0.00
```

```
STICK
H2O(S)+2AL(L)=H(S)+OH(S)+2AL(B)          2.26E+19   0.    36178.29  !L-H
OH+2AL(L)=OH(S)+2AL(B)                   1.00E+00   0.    0.00
STICK
OH(S)=H(S)+O(S)                          2.26E+19   0.    45010.00  !L-H
2OH(S)+2AL(B)=H2O(S)+O(S)+2AL(L)         2.26E+19   0.    55795.88  !L-H
HCL+2AL(L)=H(S)+CL(S)+2AL(B)             1.44E+22   0.    9450.28   !Disso ads
OALCL+AL(L)=OALCL(S)+AL(B)               0.75E+00   0.    0.00
STICK
OALCL(S)+AL(L)=ALO(S)+CL(S)+AL(B)        2.26E+19   0.    86735.18  !L-H
!
!ELEY RIDEAL
!
C(S)+O+AL(L)=CO(S)+AL(B)                 2.29E+13   0.    29161.09  !E-R
O(S)+H+AL(L)=OH(S)+AL(B)                 2.29E+13   0.    15009.56  !E-R
AL(L)+H=ALH(S)                           2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AL(L)+CL=ALCL(S)                         2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AL(L)+O=ALO(S)                           2.29E+13   0.    0.00      !E-R
H+OH(S)+AL(B)=H2O(S)+AL(L)               2.29E+13   0.    13334.13  !E-R
CO(S)+O=CO2(S)                           2.29E+13   0.    39340.34  !E-R
!
!ALUMINUM OXIDES SPECIES
!
AlOAl+3AL(L)=AL2O(S)+3AL(B)              0.75E+00   0.    0.00
STICK
ALO(S)+AL+2AL(L)=AL2O(S)+2AL(B)          2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AlO+AL(L)+2AL(L)=AL2O(S)+2AL(B)          2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AL(L)+ALO(S)+AL(L)=AL2O(S)+AL(B)         2.26E+19   0.    0.00      !L-H
2AL(L)+O+AL(L)=AL2O(S)+AL(B)             2.29E+13   0.    0.00      !E-R
OAlO+AL(L)=OALO(S)+AL(B)                 0.75E+00   0.    0.00
STICK
2O(S)+AL+AL(B)=OALO(S)+AL(L)             2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AlO+O(S)=OALO(S)                         2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AlOAlO+3AL(L)=AL2O2(S)+3AL(B)            0.75E+00   0.    0.00
STICK
OAlO+AL(L)+2AL(L)=AL2O2(S)+2AL(B)        2.29E+13   0.    0.00      !E-R
ALO(S)+AlO+2AL(L)=AL2O2(S)+2AL(B)        2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AlOAl+O(S)+2AL(L)=AL2O2(S)+2AL(B)        2.29E+13   0.    47093.69  !E-R
AL2O(S)+O=AL2O2(S)                       2.29E+13   0.    0.00      !E-R
Al2O3=>AL2O3(B)                          1.00E+00   0.    0.00
STICK
OAlO+ALO(S)+AL(B)=AL2O3(B)+AL(L)         2.29E+13   0.    0.00      !E-R
OALO(S)+AlO+AL(B)=AL2O3(B)+AL(L)         2.29E+13   0.    0.00      !E-R
AL2O2(S)+O+3AL(B)=AL2O3(B)+3AL(L)        2.29E+13   0.    0.00      !E-R
2ALO(S)+O(S)+3AL(B)=AL2O3(B)+3AL(L)      2.26E+19   0.    0.00      !L-H
AL2O2(S)+O(S)+4AL(B)=AL2O3(B)+4AL(L)     2.26E+19   0.    0.00      !L-H
OALO(S)+ALO(S)+2AL(B)=AL2O3(B)+2AL(L)    2.26E+19   0.    0.00      !L-H
AL2O(S)+2O(S)+5AL(B)=AL2O3(B)+5AL(L)     2.26E+19   0.    0.00      !L-H
END
```

Figure D.2 : Mécanisme cinétique hétérogène pour la réactivité en surface d'aluminium. L-H : Langmuir-Hinshelwood. E-R : Eley-Rideal.

II. Evaluation cinétique des interactions entre les réactions en phase gazeuse et les réactions de surface

La combustion des particules d'aluminium est souvent découpée en deux phases : l'allumage et la combustion. Pendant l'allumage surviennent tous les phénomènes qui vont mener à l'apparition de la flamme : l'échauffement de la particule, la fusion de l'aluminium, la fusion de la couche d'alumine, la rupture de cette couche, la mise en contact de la surface d'aluminium avec l'atmosphère oxydante, la création d'un débit d'aluminium vaporisé, la diffusion, les réactions en phase gazeuse, les réactions à la surface puis l'apparition de la flamme. On peut définir le temps d'allumage comme étant le temps s'écoulant entre le début de l'échauffement de la particule jusqu'à l'apparition de la flamme. Ce temps comprend en fait des temps physiques et des temps chimiques. La combustion succède à l'allumage et on peut de même définir un temps de combustion. La combustion comprend de nombreux phénomènes physiques et chimiques successifs et/ou simultanés. Dans ces conditions il est difficile de dissocier, tant expérimentalement que numériquement, les temps physiques des temps chimiques aussi bien pendant l'allumage que pendant la combustion d'où l'intérêt d'implémenter des mécanismes réactionnels dans des codes qui tiennent déjà compte au mieux des phénomènes physiques. Cependant entre les calculs des constantes de vitesse et données thermodynamiques (exposés au chapitre C) et la modélisation de la combustion (exposée au chapitre E) et après l'écriture du mécanisme cinétique détaillé (exposée dans la première partie du présent chapitre D), il faut tester le mécanisme de surface non pas seul mais en présence du mécanisme en phase gazeuse car il y a bien évidemment des interactions entre les deux. Bien entendu il s'agit d'implémenter dans CPS deux mécanismes « cohérents ». Il s'agit aussi de réaliser une analyse cinétique chimique plus poussée en « isolant » certains aspects chimiques pour déterminer, par exemple, quelles sont les réactions importantes à la fois dans la phase gazeuse et à la surface. Pour ce faire, on considèrera un temps chimique compris dans la phase d'allumage appelé délai de pré-allumage que l'on peut définir comme le temps s'écoulant entre le moment où la particule est rendue inflammable et le moment où elle s'enflamme effectivement. Le temps zéro de ce délai de pré-allumage est l'instant à partir duquel la surface d'aluminium est exposée aux gaz oxydants et qu'elle commence à débiter de l'aluminium gazeux. Le but de cette deuxième partie du chapitre D est donc d'examiner au début du délai de pré-allumage, dans des zones proches de la surface et à la surface :

- l'influence des réactions de surface sur le flux d'aluminium gazeux issu de la surface. Si l'on néglige les réactions de surface, seules la vaporisation et les réactions en phase gazeuse sont responsables de cette consommation.
- l'influence des réactions de surface sur la chimie en phase gazeuse et donc sur la composition de cette phase gazeuse. Le sujet est intéressant puisque la flamme prend naissance en phase gazeuse (au moins pour l'oxydant O_2).

L'étude menée ici est principalement qualitative car en fait les expérimentateurs se sont souvent très peu intéressées au délai de pré-allumage au profit des temps de combustion et aucune corrélation claire n'a jamais été établie même entre le temps d'allumage et le temps de combustion, *a fortiori* entre le délai de pré-allumage et le temps de combustion.

Le code SKSAMPLE est utilisé pour apporter des réponses à ces questions. L'intérêt de ce code et ses limitations sont décrits en II.1.

Le mécanisme traitant de la chimie hétérogène issue de cette étude est donné en figure D.2. En ce qui concerne la chimie en phase gaz, le mécanisme utilisé est celui de Swihart et Catoire [**89**] [**90**] (annexe D.4). Les données thermodynamiques des espèces surfaciques et gaz sont respectivement en annexes D.1 et D.5.

II.1. SKSAMPLE

SKSAMPLE est un code de CHEMKIN qui permet de simuler l'évolution temporelle d'un système fermé à volume et température fixes comportant une chimie en phase gaz, en surface et à l'interface gaz-surface. La boite fermée simulée contient une paroi réactive et est initialement remplie en réactifs gazeux. Il n'est pas possible de simuler tous les phénomènes impliqués dans la combustion des particules d'aluminium. Ce code rend cependant possible la compréhension de certains phénomènes intervenant dans la combustion d'une particule : vaporisation de l'aluminium, réactions entre l'aluminium atomique vaporisé et les espèces oxydantes en phase gaz (O_2, H_2O, CO_2, CO ...) et la production d'alumine au début de la période de pré-inflammation dans une zone proche de la surface considérée initialement propre et uniforme. En réalité, une fine couche d'alumine recouvre la particule mais il est reconnu que cette couche d'alumine doit être rompue pour que la réaction survienne. Un contact entre la surface d'aluminium et/ou avec l'aluminium vaporisé et l'atmosphère oxydante est nécessaire pour qu'il y ait pré-inflammation, inflammation puis combustion.

L'hypothèse d'une température constante pendant la phase de pré-inflammation est cohérente avec les observations de Friedman et Macek [**70**]. La phase gazeuse proche de la surface est considérée comme homogène durant le temps de simulation.

II.2. Conditions des calculs

Dans les simulations, on considère une fine couche de gaz prémélangés de 5 microns d'épaisseur. Le rapport surface sur volume (S/V) est calculé en considérant une particule de 50 microns. SKSAMPLE utilise comme donnée d'entrée S/V (ici S/V=1812 m^{-1}). Dans les conditions décrites ci-dessus (température constante, phase gazeuse homogène, volume constant) le code simule

une boîte fermée l'équilibre peut donc être très vite atteint dans les cas où le gaz oxydant est complètement consommé ou si la surface est complètement recouverte. Dans la réalité, les espèces en phase gaz diffusent continuellement vers la surface de la particule et l'équilibre est atteint lorsque la combustion cesse. Les tendances obtenues ici grâce aux calculs permettent d'apporter quelques explications sur ce qui se passe pendant la période de pré-allumage d'une particule. Aucune corrélation n'a jamais été établie formellement entre le délai d'allumage et les temps de combustion; les conclusions de ce travail ne peuvent donc être étendues aux temps de combustion. Ceci est dû au fait que des processus très différents caractérisent ces deux temps (exothermicité importante et existence d'une flamme pendant le temps de combustion). Il est aussi vrai que les données au sujet des temps de pré-inflammation sont rares.

Dans le travail présenté ci-après, le protocole suivi consiste à examiner l'influence que peut avoir une chimie hétérogène sur le flux d'aluminium issu de la particule, ou sur la composition de la phase gazeuse, entre 1 et 50 atm à 2300 K. La température est choisie en cohérence avec les observations de Merzhanov *et al.* [**180**] soutenant que la température d'allumage est située autour de 2300 K.

II.3. Pression partielle d'aluminium à l'équilibre

Il est important de contrôler dans un premier temps que le modèle calcule correctement la pression de vapeur saturante de l'aluminium dans des conditions données de température et de pression en atmosphère non réactive (sans atmosphère gazeuse ou dans de l'argon).

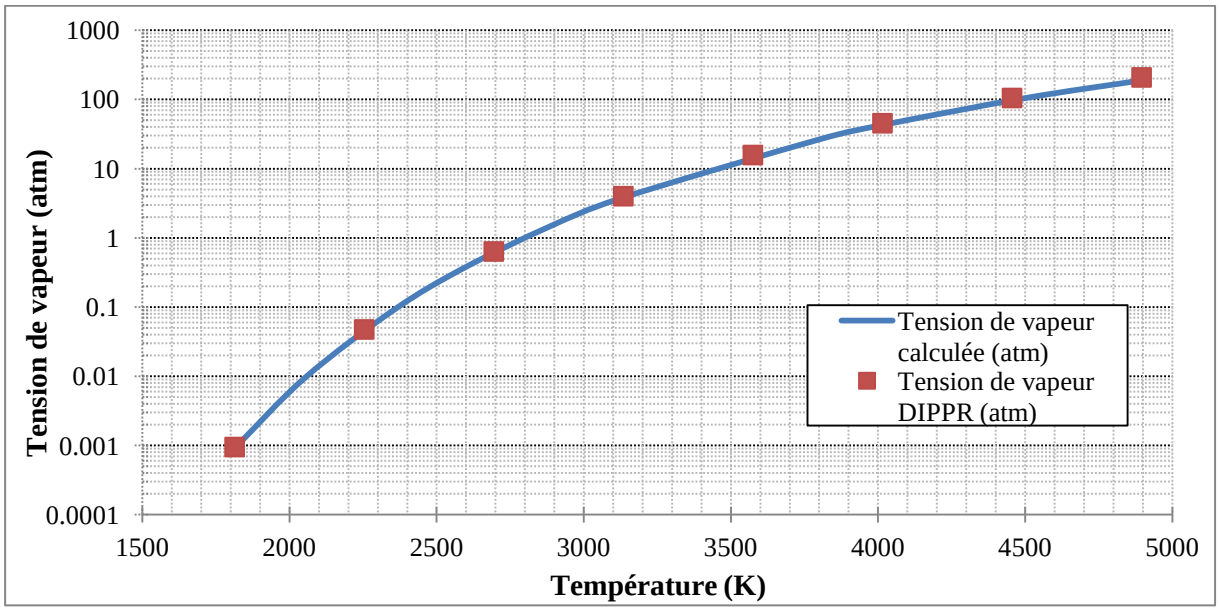


Figure D.3: Comparaisons des tensions de vapeur saturante calculées avec les données DIPPR.

Les tensions de vapeur à l'équilibre liquide/vapeur sont calculées grâce à SKSAMPLE et rapportées sur la figure D.3. Celles-ci sont cohérentes avec les valeurs de la base de données DIPPR [**181**]. Cette base de données regroupe des corrélations de données expérimentales pour les propriétés physiques des espèces. Ce résultat n'est pas surprenant, l'équilibre dépend des thermochimies de l'aluminium liquide et gaz qui sont bien connues. Cependant, l'intérêt ici est d'introduire dans les simulations la cinétique de vaporisation de l'aluminium liquide, l'état d'équilibre rapporté sur la figure D.3 n'étant obtenu qu'au bout d'un certain temps.

II.4. Flux d'aluminium dans O_2

L'oxygène a une grande affinité pour l'aluminium, leur réaction forme comme espèce stable l'alumine (Al_2O_3). L'alumine créée en surface est prise en compte dans le mécanisme comme une espèce bulk (Al_2O_3 (B)) (ou sub-surfacique). Si l'Al_2O_3 produit en surface était considéré comme une espèce surfacique, la surface serait très vite recouverte. Dans la réalité la particule, à l'allumage et pendant la combustion, n'est jamais recouverte totalement par l'alumine. L'Al_2O_3 migre vers le lobe du fait de la non-miscibilité de l'aluminium et l'alumine. L'hypothèse s'appuie ici sur l'étude de Lanthony *et al.* [**145**] prétendant que la passivation est le produit de la réaction entre 3 atomes d'oxygène adsorbés O(S) et 2 sites en surface AL(L) que nous transcrivons dans le mécanisme sous la forme suivante :

$$2Al(L) + 3O(S) + 5Al(B) => Al_2O_3(B) + 5Al(L)$$

Selon Lanthony *et al.* [**145**] cette réaction survient sans passer de barrière d'énergie. Un coefficient pré-exponentiel élevé est attribué à cette réaction.

II.4.1. Influence de la chimie de surface sur les débits d'aluminium dans O_2

Dans les cinq cas examinés sur la figure D.4, la vaporisation est maintenue par la cinétique de la réaction (Al(L) + Al = Al(L) + Al(B)). La fraction molaire d'oxygène est inialement de 1 et la température de 2300 K.

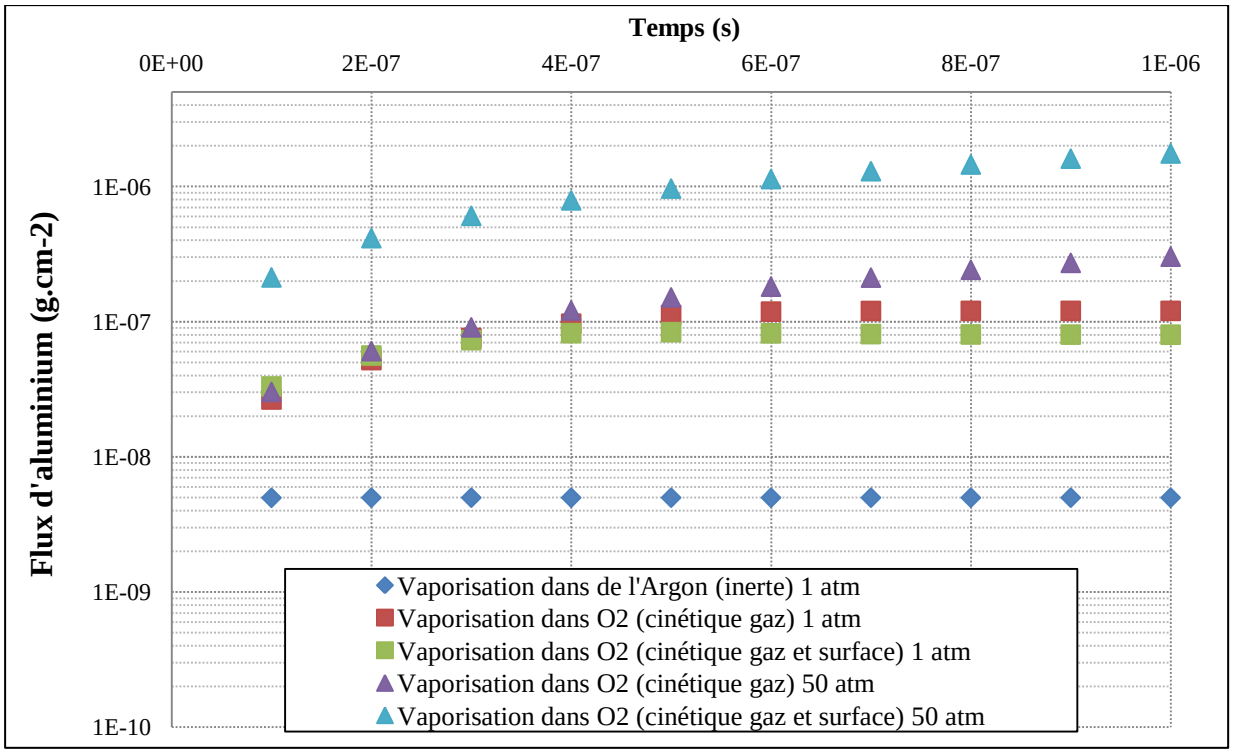


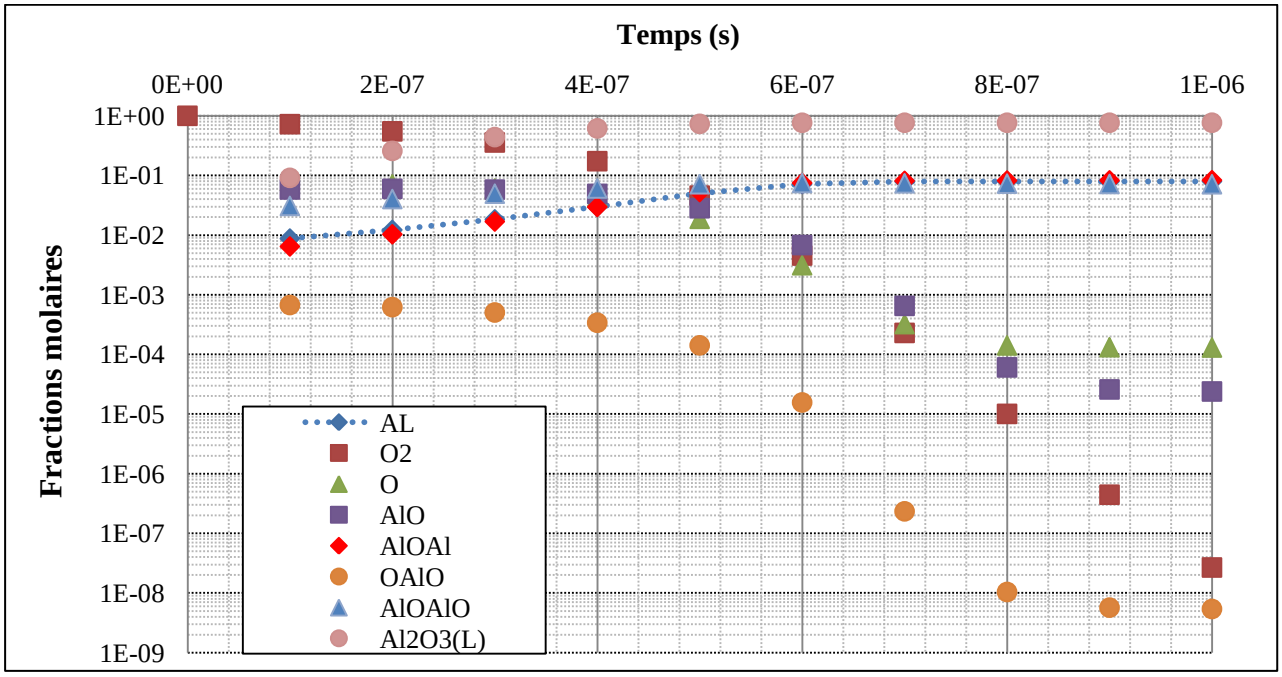
Figure D.4: Vaporisation de l'aluminium à 1 et 50 atm et 2300 K. Différentes conditions sont considérées : une vaporisation dans de l'inerte et des vaporisations dans de l'O_2 avec prise en compte des mécanismes détaillés ou pas à 1 et 50 atm.

La figure D.4 montre que le flux de Al est plus important lorsque l'on prend en compte la chimie en phase gaz. Ceci s'explique par la consommation de Al(g) par O_2(g). La prise en compte de la chimie de surface à 1 atm ne change rien au débit de Al. A 50 atm, le flux d'Al en prenant en compte la chimie en phase gaz sans tenir compte de la surface est un peu supérieur à celui à 1 atm. Une fois la chimie de surface prise en compte, à 50 atm, le flux d'aluminium vaporisé est considérablement plus élevé que celui obtenu à 1 atm.

II.4.2. Profils d'espèces

Dans cette sous-section, le but est d'appréhender l'effet que le mécanisme hétérogène a sur la chimie dans la phase gazeuse. La fraction molaire initiale de O_2 est de 1, la pression est de 1 atm et la température est de 2300 K. Les résultats sont présentés en Figure D.5.

(a) Sans chimie de surface



(b) Avec chimie de surface

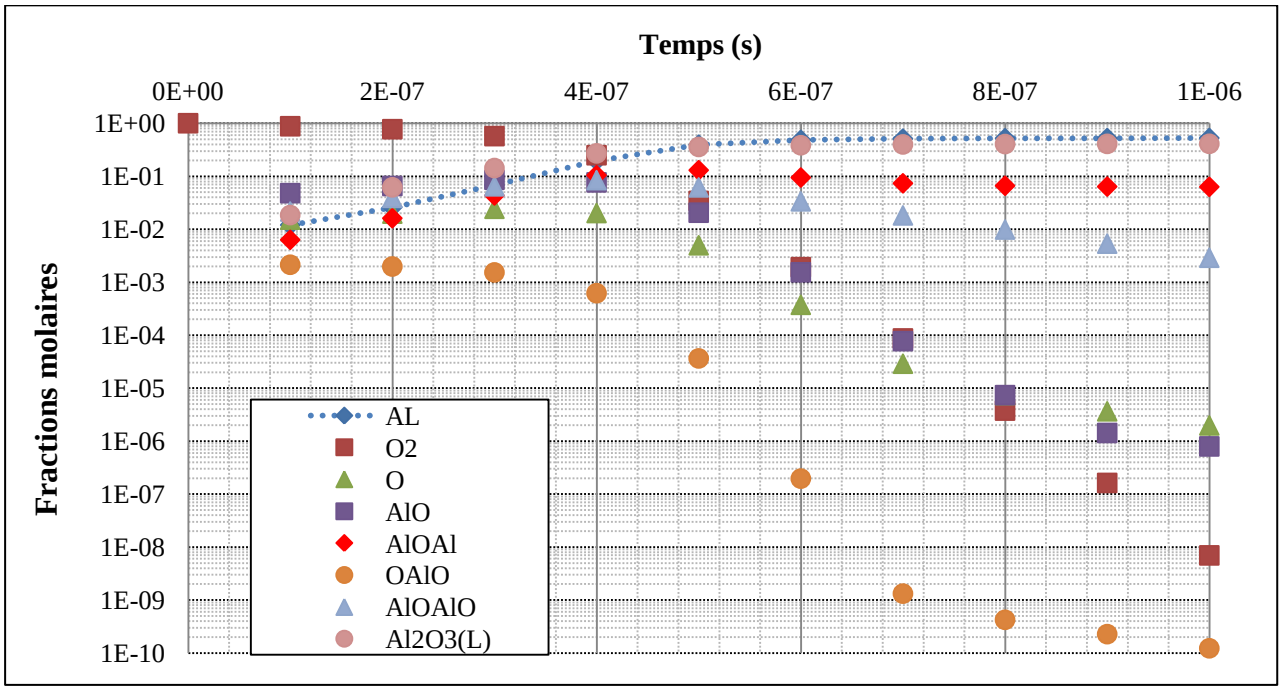


Figure D.5: Profil des fractions molaires des espèces en phase gaz dans des conditions 100% O_2, 1 atm et 2300 K: (a)Vaporisation dans O_2 sans chimie de surface; (b) Vaporisation dans O_2 avec chimie de surface. Dans les deux cas la cinétique en phase gazeuse est prise en compte.

Dans les deux cas (a et b) l'oxygène moléculaire est rapidement consommé laissant place à de l'oxygène atomique et des oxydes d'aluminium. Parmi ces oxydes, deux espèces sont prépondérantes : l'Al_2O_2 et l'Al_2O. Ce calcul considère un état du système en proche surface. Ceci est cohérent avec les

travaux de Gremyachkin *et al.* [**101**] qui mentionnent une forte présence de Al_2O en proche surface. L'alumine liquide Al_2O_3(L), retranscrit la part de fumée d'alumine créée dans le gaz. Cette espèce est produite en grandes quantités, cependant une légère diminution de sa production est constatée avec l'ajout de la chimie de surface.

Certaines différences sont observées entre (a) et (b), la première est que l'oxygène O_2 est consommé plus rapidement quand la chimie hétérogène est présente dans le calcul. Quant à la fraction molaire de l'oxygène atomique O, celle-ci est relativement plus faible dans le profil (b). Cela s'explique probablement par le fait que l'oxygène moléculaire s'adsorbe dissociativement en surface, laissant moins d'atomes d'oxygène disponibles dans le gaz. Les atomes formés dans la phase gazeuse peuvent aussi s'adsorber à la surface. La fraction de l' epsèce AlO semble être légèrement plus élevée avec la présence de la chimie de surface dans les premiers temps; elle est ensuite consommée. La concentration de l'aluminium atomique est nettement plus élevée en considérant la chimie de surface.

II.4.3. Concentration d'espèces en surface

SKSAMPLE permet de connaître la fraction de sites occupés, c'est-à-dire la concentration d'espèces à la surface.

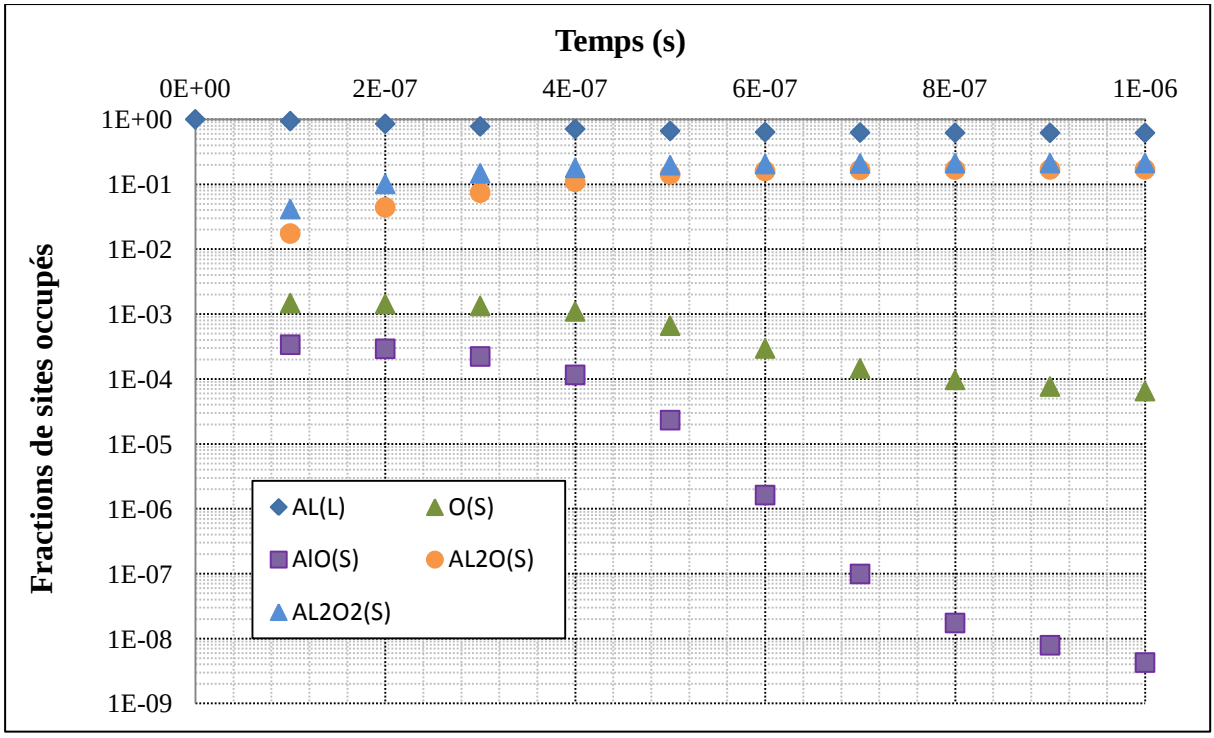


Figure D.6: Fractions de sites occupés à 2300 K et 1 atm de O_2 pur en fonction du temps.

Selon la figure D.6, les sites libres Al(L) sont majoritaires, la surface de la goutte est peu recouverte, ce qui permet le maintien de la vaporisation de l'aluminium. Les deux oxydes d'aluminium majoritaires en phase gaz (Al_2O et Al_2O_2) le sont aussi en surface. Ces deux espèces semblent

connaitre une forte production ou adsorption en surface. En qui concerne les espèces de surface O(S) et AlO(S) la tendance s'oriente vers une consommation ou une désorption.

II.4.4. Flux d'alumine produit

Zenin *et al.* [**182**] ont observé expérimentalement que la formation d'alumine augmente avec la pression en atmosphère O_2/Ar. Les calculs suivants sont cohérents avec cette observation (Figure D.7).

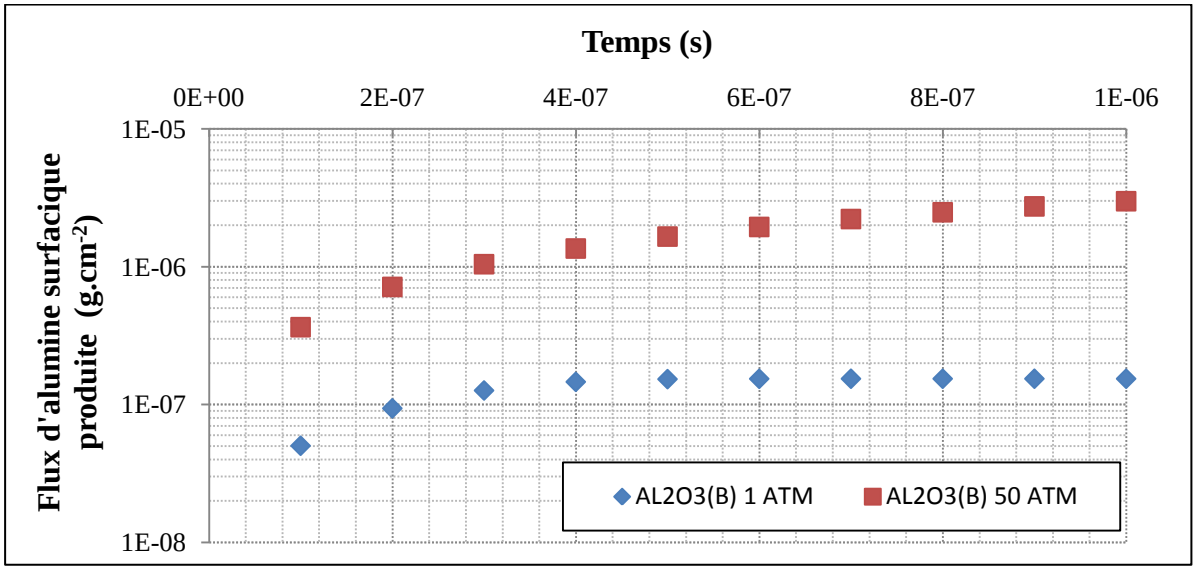


Figure D.7: Flux d'alumine surfacique produite (g.cm^{-2}) en fonction du temps (secondes) à 2300 K dans O_2 pur.

II.4.5. Influence de la température

Le flux d'aluminium est plus élevé à 50 atm qu'à 1 atm comme il a été constaté en Figure D.4. Roberts *et al.* [**183**] ont montré que le délai d'inflammation d'une particule dans l'oxygène pur est plus court à haute pression. Cette réduction de délai d'inflammation, peut probablement s'expliquer en partie par une augmentation de débit d'aluminium dès que la surface se "libère" de sa passivation. Ces mêmes auteurs [**183**] ont aussi observé que le délai d'allumage peut aussi être réduit par des conditions de température plus élevées. Roberts *et al.* [**183**] ont appliqué une pression de 8,5 atm de O_2 pur dans un domaine de température de 2230 à 2775 K.

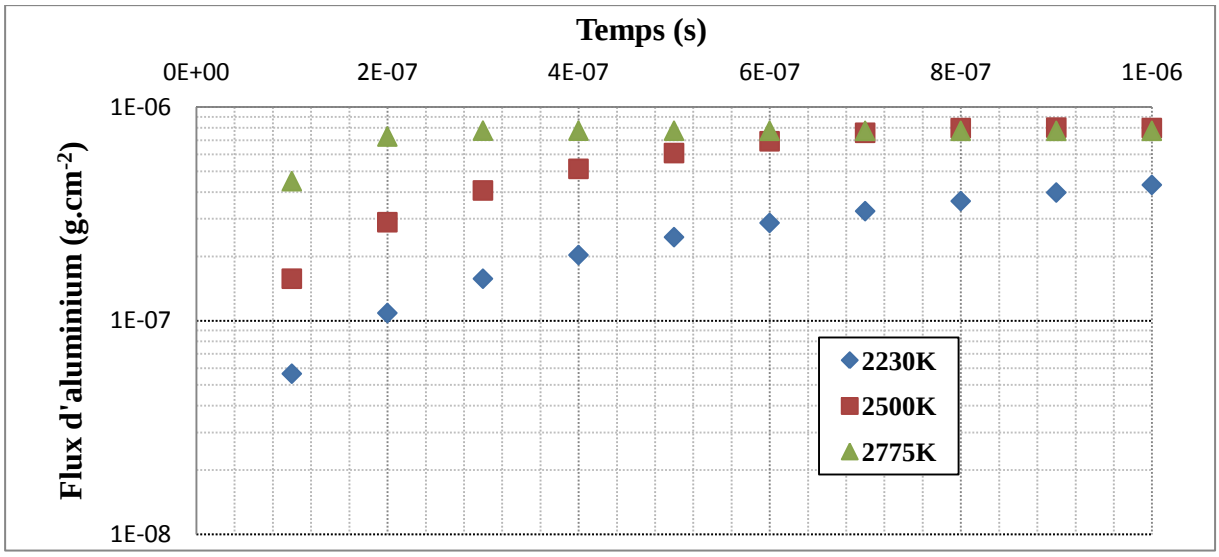


Figure D.8: Flux d'aluminium vaporisé (g.cm^{-2}) dans 8,5 atm de O_2 pur à différentes températures : 2230 K, 2500 K et 2775 K.

Les résultats en figure D.8 montrent un comportement similaire à celui mentionné par les auteurs. Le fait de considérer une température plus haute a une influence sur le débit. Le flux vaporisé à 2775 K semble atteindre un plateau plus rapidement que les deux autres températures étudiées. Ceci s'explique par le fait que tout l'oxygène est très rapidement consommé (Figure D.9). Une chute brutale de la fraction molaire d'oxygène à 0,3 µs est constatée. C'est à ce temps que l'aluminium gaz sature très vite le milieu. Cela ne peut pas arriver dans la réalité car la surface est constamment soumise à un flux d'oxydant. A 2230 K, le phénomène est beaucoup plus lent, l'oxygène est très peu consommé.

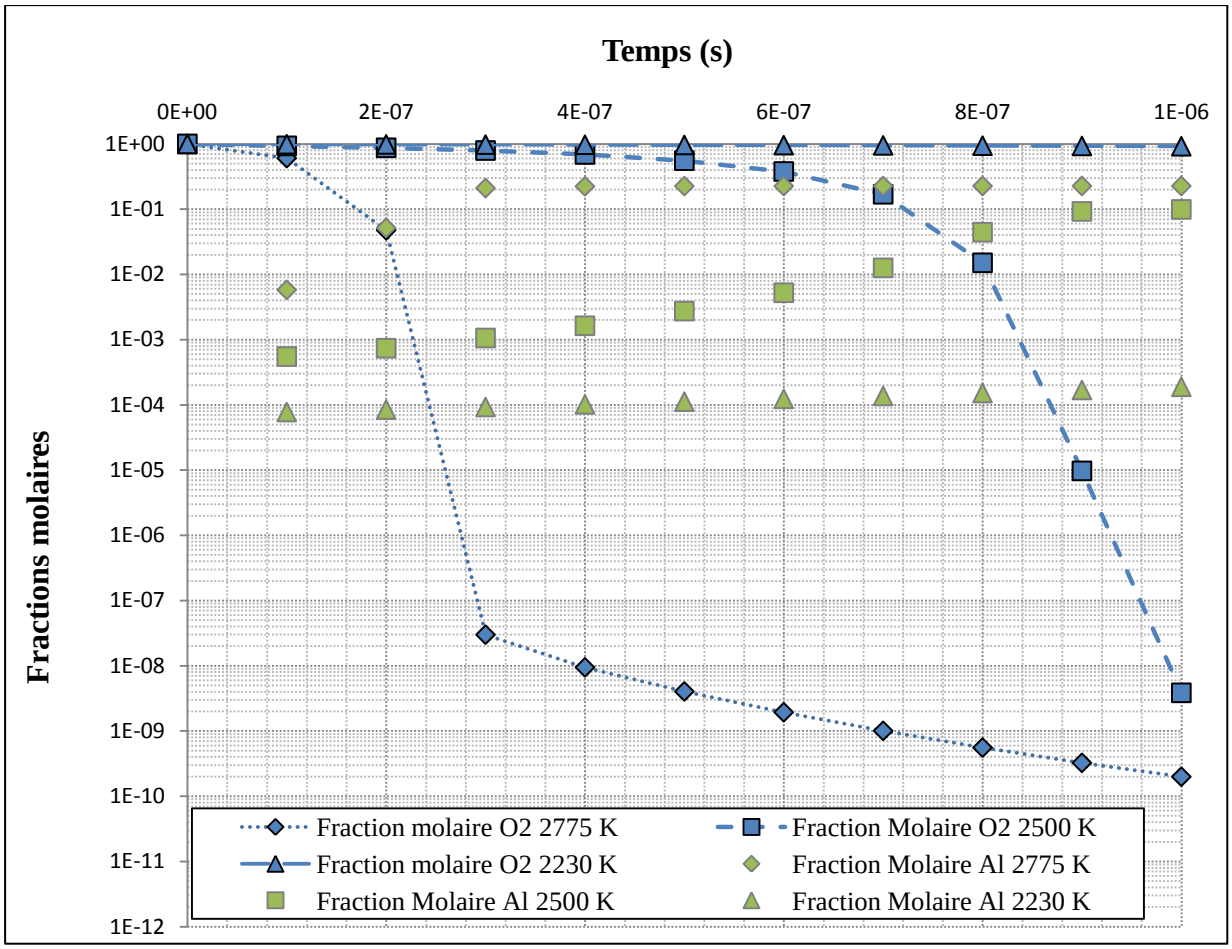


Figure D.9: Profil des fractions molaires de O_2 et d'Al à 2230 K, 2500 K et 2775 K, dans 8,5 atm d'O_2 pur, dans la phase gazeuse en tenant compte des chimies gaz et surface.

II.5. Flux d'aluminium dans d'autres atmosphères

II.5.1. O_2/N_2

Plusieurs gaz ou mélanges gazeux ont été mis en œuvre expérimentalement. Pour les calculs, les conditions de pression et température sont 1 atm et 2300 K.

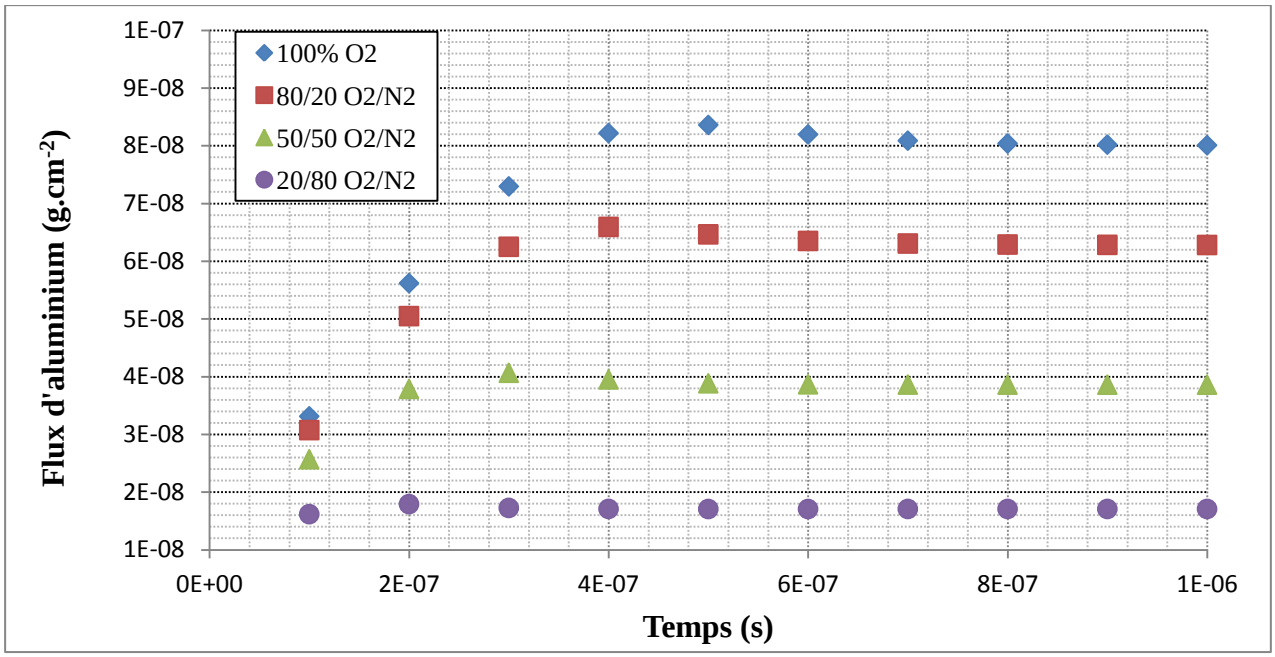


Figure D.10: Débit d'aluminium vaporisé à différents pourcentages molaires O_2/N_2 à 1 atm et 2300 K.

La dilution de l'oxygène moléculaire réduit les flux d'aluminium dans les premiers instants de la période de pré-allumage. Les mêmes tendances ont été trouvées en remplaçant l'azote par de l'argon. Ces deux gaz ont tendance à réduire la réactivité jusqu'à éventuellement l'inhiber si leur taux devient trop important. La réactivité de l'azote a été introduite dans le mécanisme par la réaction d'adsorption dissociative du N_2. Cependant celle-ci est peu importante car très peu d'atomes d'azote adsorbés N(S) sont présents en surface (fraction molaire de l'ordre de 10^{-6} pour un mélange O_2/N_2-20/80). Cependant il n'est pas démontré ici que l'argon et l'azote ont le même comportement dans le système global. D'une part, contrairement à l'Ar, N_2 est une molécule diatomique et est un volant thermique et d'autre part la formation d'AlN en surface a été mise en évidence.

II.5.2. O_2/H_2O

En ce qui concerne le système O_2/H_2O, le flux d'aluminium calculé est nul pour des fractions molaires d'eau supérieures à 20%. Nous constatons que l'espèce H(S) recouvre la surface, ce qui empêche les autres réactions d'oxydation de s'y produire et bloque la vaporisation (Figure D.11).

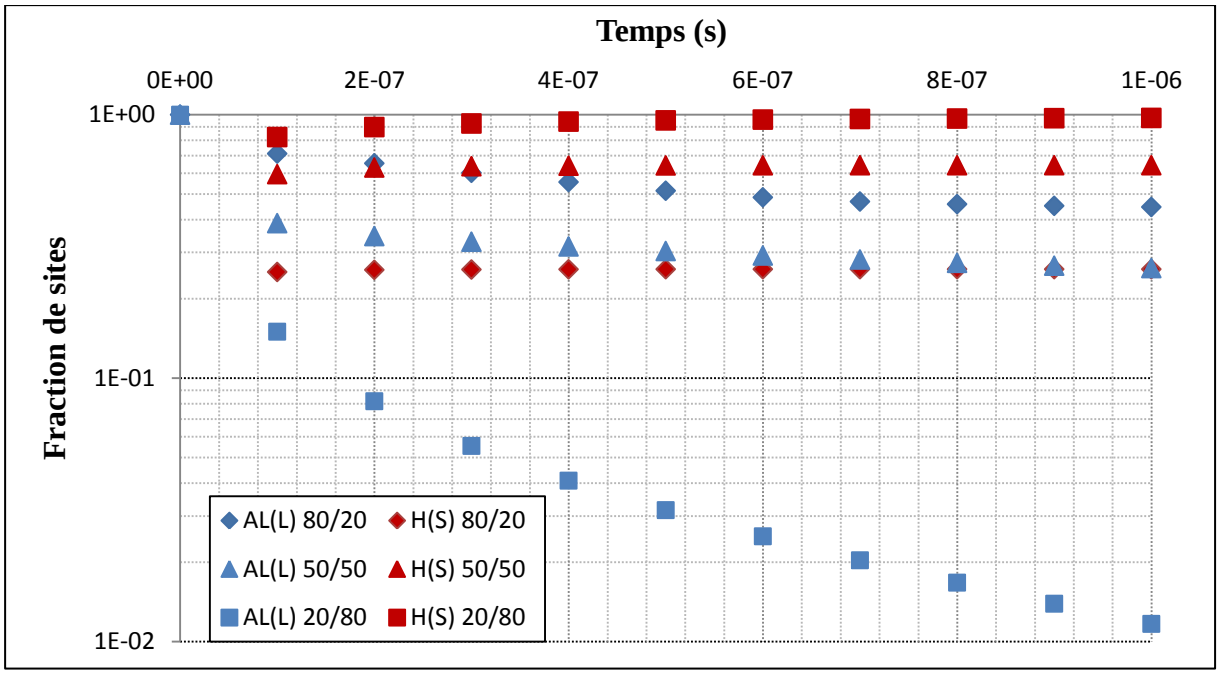


Figure D.11: Fractions de sites libres de Al(L) et occupés par H(S) pour des mélanges O_2/H_2O à 1 atm et 2300 K.

Cette occupation des sites par l'hydrogène adsorbé H(S) n'est pas cohérente avec les expériences réalisées concernant la combustion de particules d'aluminium avec de la vapeur d'eau. Il semble que l'hydrogène atomique ait une forte tendance à s'absorber ou se dissoudre dans les métaux. Certaines études rapportent cette diffusion des atomes d'hydrogène [**184**] [**185**]. La diffusivité de l'hydrogène atomique semble augmenter avec la température [**186**]. Ce phénomène dépasse le cadre de l'étude qui est ici d'évaluer l'intérêt de la chimie de surface pendant le pré-allumage d'une goutte d'aluminium.

Pour contourner ce problème, une réaction permettant de transférer l'espèce H(S) en bulk (sous la surface) H(B) est introduite. L'hypothèse est que cette réaction est irréversible, ne nécessite pas de barrière d'énergie et a un coefficient pré-exponentiel choisi très grand. H(B) est ainsi considéré comme la part d'hydrogène dissous dans le métal.

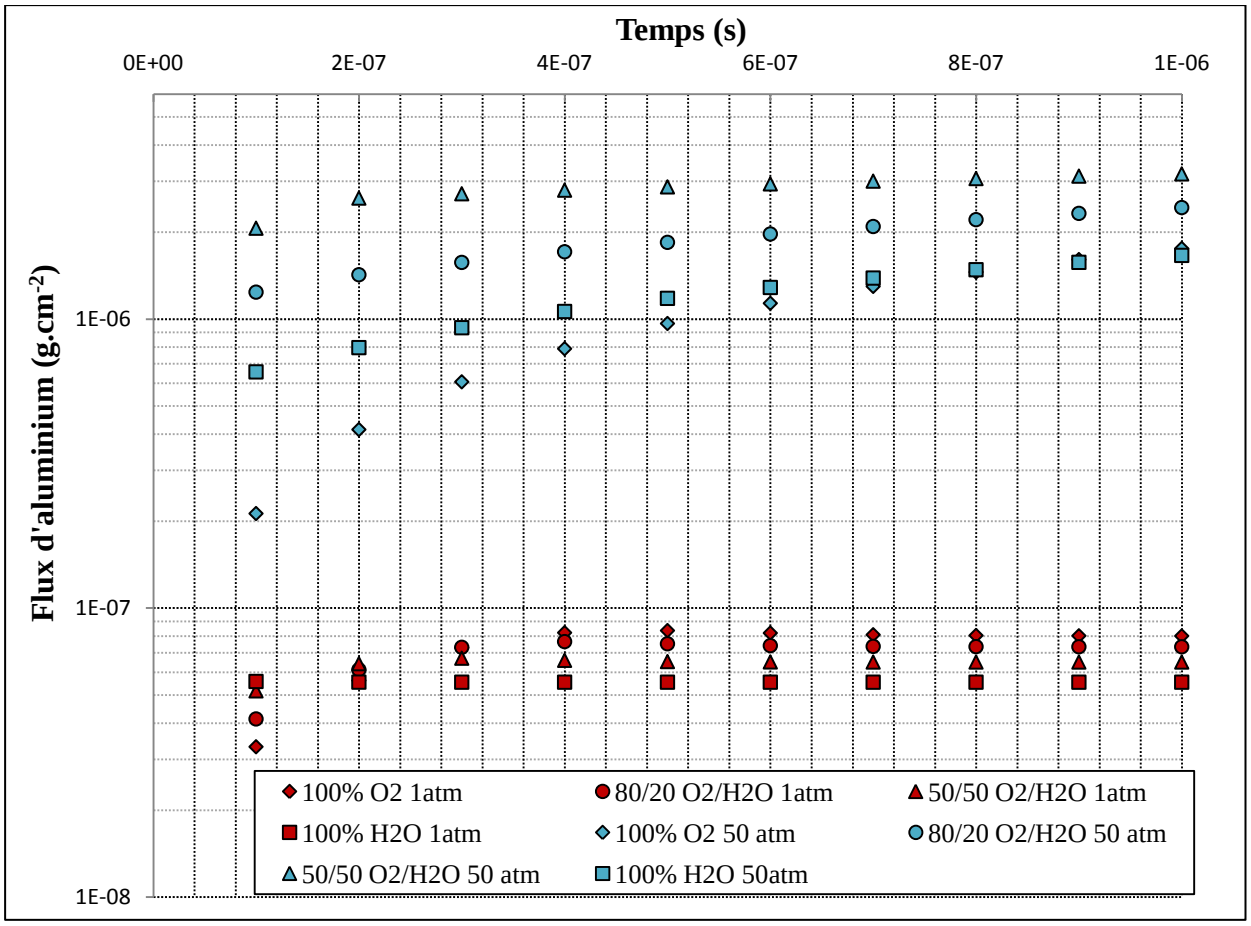


Figure D.12: Flux d'aluminium dans O_2 pur, H_2O pur et des mélanges O_2/H_2O

La part de H_2O ne semble pas avoir de grandes conséquences à 1 atm, les débits d'aluminium semblent légèrement plus forts en présence d'eau dans les premiers temps. Cependant à 50 atm, l'eau semble accélérer le débit d'aluminium. Selon Gill *et al.* [**106**], les phénomènes de surface sont importants dans le cas de la combustion en vapeur d'eau. Enfin Dufaud *et al.* [**107**] remarquent que la présence de vapeur d'eau dans un mélange peut augmenter la violence d'une explosion de particules d'aluminium. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un débit plus élevé au moment de l'allumage provoqué par les réactions entre l'aluminium en surface et l'eau adsorbée. Dans le cas de l'eau, la chimie semble avoir une forte dépendance en pression.

II.5.3. O_2/HCl

Plusieurs mélanges O_2/HCl ont été étudiés, et très peu de cas ont mené à un débit d'aluminium conséquent. Notamment pour les mélanges au-delà de 20 % molaire d'HCl en molaire, le débit d'aluminium calculé est nul. Le chlore adsorbé Cl(S) recouvre en partie la surface très rapidement comme dans le cas précédent avec l'espèce H(S). Le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ dans ces conditions n'existe pas en phase condensée. Sa chimie est présente en phase gazeuse. Très peu de travaux

expérimentaux ont été réalisés en ambiance HCl. L'étude de Legrand [**96**] rapporte un effet inhibiteur de l'HCl sur la combustion de l'aluminium. Les atmosphères propergol contiennent du chlorure d'hydrogène mais pas dans des pourcentages molaires supérieurs à 20 %.

II.5.4. O_2/CO_2

De la même manière que pour la combustion en H_2O, les mélanges contenant du dioxyde de carbone provoquent une passivation de la surface (avec l'espèce C(S)) qui inhibe le flux d'aluminium). Les résultats expérimentaux de Sarou-Kanian [**187**] confirment la présence d'un condensé de carbone en surface lors d'une combustion en CO_2 : l'Al_4C_3. Celui-ci est pris en compte de la même manière que l'alumine surfacique par la réaction suivante :

$$4Al(L) + 3C(S) + 7Al(B) => Al_4C_3(B) + 7Al(L)$$

Nous faisons l'hypothèse que cette réaction est irréversible avec une barrière d'énergie nulle et un très grand coefficient pré-exponentiel. Tout comme pour la production de condensés d'alumine, cette réaction reste hypothétique. Le but est de respecter au mieux les observations expérimentales bien qu'en réalité la chimie des condensés soit certainement plus complexe.

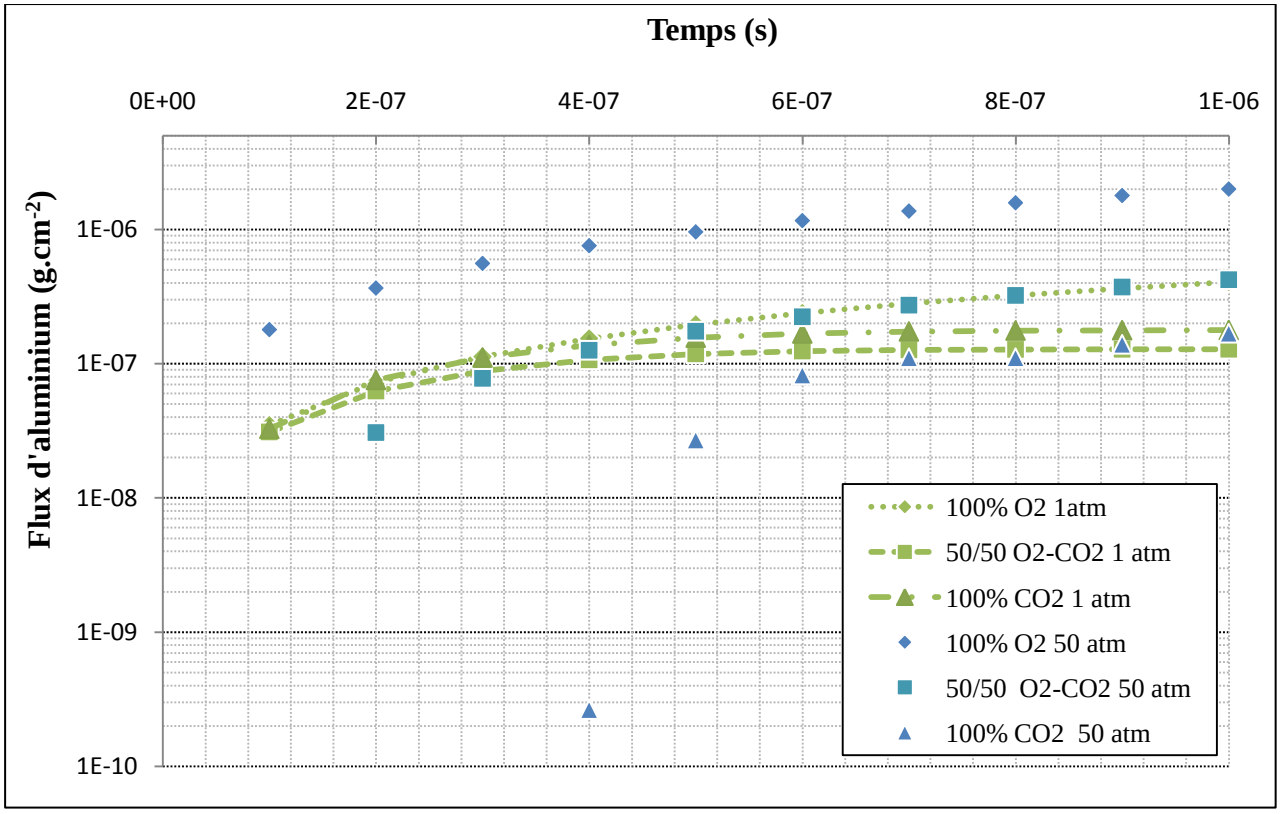


Figure D.13: Flux d'aluminium dans O_2 pur, CO_2 pur et des mélanges 50/50 O_2/CO_2 à 2300 K. Le mécanisme inclut la réaction conduisant au condensé $Al_4C_3(B)$.

Les profils à 1 atm sont très peu différents (Figure D.13). L'influence de la chimie de surface à haute pression a été montrée précédement en figure D.3. A 50 atm on constate que le flux d'aluminium est effectivement plus tardif que pour les autres mélanges. Ceci peut conduire à des temps plus courts en O_2/CO_2 par rapport à CO_2 pur. C'est ce que constatent expérimentalement Servaites *et al.* [**58**] qui comparent une ambiance en CO_2 dilué dans l'argon à 8,5 atm et 2600 K avec des mélanges O_2/CO_2/Ar. Ils observent un délai d'inflammation beaucoup plus long dans un mélange CO_2/Ar 60/40 que pour les mélanges O_2+ CO_2/Ar 60/40.

II.5.5. Ambiance Propergol

D'autres atmosphères sont intéressantes et peuvent être traitées par les présents mécanismes O_2/H_2O, CO_2/HCl et aussi O_2/CO_2/HCl ou n'importe quelle composition.

Dans les moteurs à propergol solide, les particules brûlent principalement dans des mélanges $CO/CO_2/HCl/N_2/H_2O$. Deux compositions sont à l'étude, la première est mentionnée dans la thèse de Marion [**188**] : 0,198 CO + 0,077 CO_2 + 0,328 H_2O + 0,085 N_2 + 0,166 HCl + 0,146 H_2; l'autre provient de l'étude de Olsen et Beckstead [**45**] : 0,45 H_2O + 0,25 CO_2 + 0,20 HCl + 0,10 N_2. Ces compositions sont données en fractions molaires. Des calculs de flux d'aluminium dans ces mélanges sont présentés en Figure D.14.

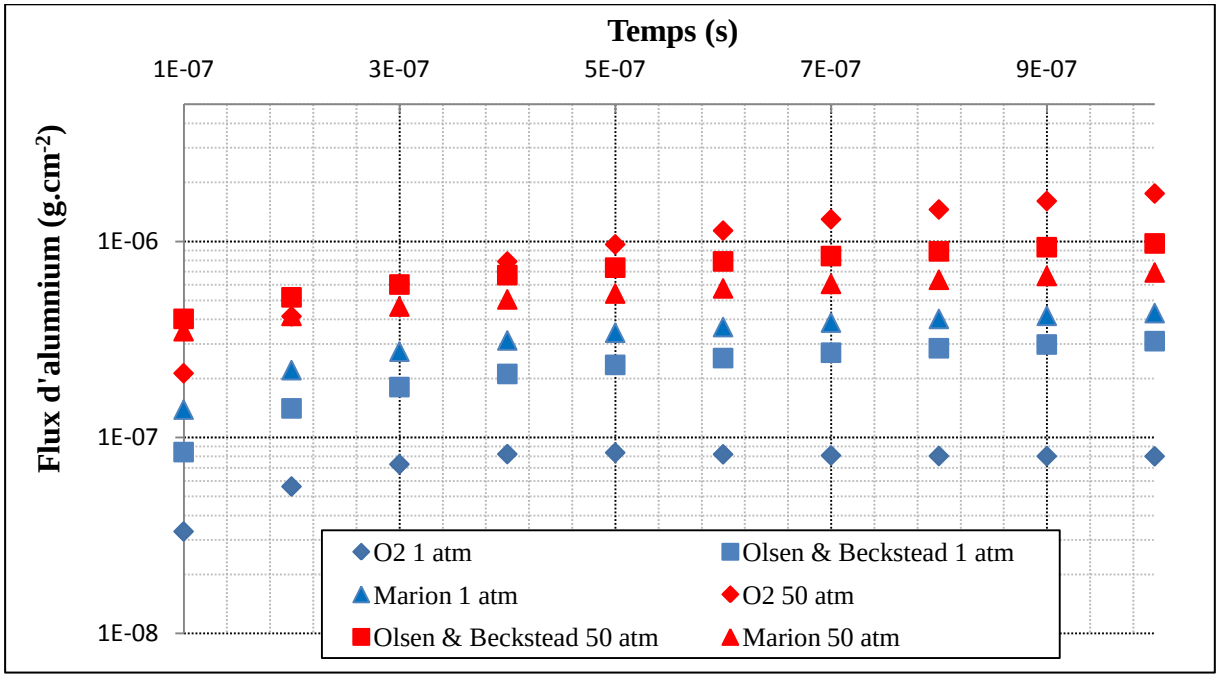


Figure D.14: Flux d'aluminium dans les mélanges propergols. Comparaison avec O_2 pur.

Une fois de plus, les flux d'aluminium sont plus élevés à 50 atm qu'à 1 atm. On constate sur la figure D.14 que les flux d'aluminium à 50 atm sont inférieurs en atmosphère propergol

comparativement à ceux calculés dans O_2. Duterque [**189**] a observé que les temps de combustion en atmosphère propergol sont plus élevés qu'en atmosphères contrôlées. Bien qu'on ne puisse pas faire un lien systématique entre les délais de pré-allumage et les temps de combustion, ceci est intéressant à souligner.

Le mécanisme est apte à considérer une chimie de surface. Les tendances dégagées en utilisant le logiciel SKSAMPLE semblent globalement cohérentes. Le chapitre suivant va permettre d'exploiter le mécanisme de surface dans un code de mécanique des fluides. Ce code, nommé CPS, permet de traiter la combustion d'une goutte d'aluminium.

CHAPITRE E.

Simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium

Ce chapitre met en œuvre la simulation d'une combustion de goutte d'aluminium isolée. Le code mis à disposition pour ce travail est CPS, développé par SAFRAN-HERAKLES et cofinancé par le CNES. Il s'agira dans un premier temps d'une présentation globale du code.

CPS a été amélioré, au cours de cette thèse, par l'ajout d'un solveur cinétique de surface permettant la prise en compte d'une chimie hétérogène. Cette modification est le fruit du travail des ingénieurs du Centre de Recherches du Bouchet de Safran Herakles (Michel Yiao et Mathieu Plaud) et permet l'utilisation du mécanisme cinétique détaillé de surface présenté précédemment. Nous avons participé à l'implémentation de la partie cinétique hétérogène du code. Le solveur cinétique de surface est, dans ce chapitre, décrit et validé.

Enfin une campagne de simulation pour différentes tailles de gouttes et atmosphères de combustion dans un écoulement est présentée. Ce type de calcul exploitant une cinétique en phase gaz et une cinétique de surface est une nouveauté dans le domaine. Les résultats des simulations sont présentés et, si possible, confrontés à des cas expérimentaux.

I. Présentation de CPS

CPS [**190**] regroupe un ensemble d'outils permettant de traiter les écoulements internes des chambres de combustion de moteurs de fusées. Globalement CPS permet la simulation d'écoulements 2D/3D de gaz parfaits, avec des mélanges d'espèces, compressibles, inertes ou réactifs, laminaires ou turbulents. Le solveur numérique utilise une formulation volumes finis sur un maillage non structuré.

I.1. Equations principales

Dans le cas de la goutte, l'objectif est de traiter un écoulement compressible réactif gazeux autour de celle-ci. Cet écoulement est supposé laminaire, de ce fait l'influence de la turbulence n'est pas prise en compte. Dans cette section I.1, le système des unités des paramètres présentés est le système international. Le code résout les équations de Navier-Stokes sur un maillage que l'on supposera ici 2D axisymétrique :

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathrm{t}} + \frac{\partial \mathbf{F_c}}{\partial \mathrm{x}} + \frac{\partial \mathbf{G_c}}{\partial \mathrm{y}} = \frac{\partial \mathbf{F_d}}{\partial \mathrm{x}} + \frac{\partial \mathbf{G_d}}{\partial \mathrm{y}} + \mathbf{S} \qquad \text{(E. 1)}$$

U est un vecteur des variables conservatives, $\mathbf{F_c}$ et $\mathbf{G_c}$ sont les flux convectifs dans les directions x et y selon :

$$\mathbf{U} = y\begin{bmatrix}\rho\\ \rho u\\ \rho \upsilon\\ \rho E\\ \rho Y_i\end{bmatrix} \qquad \mathbf{F_c} = y\begin{bmatrix}\rho u\\ \rho u^2 + P\\ \rho u\upsilon\\ \rho uE + Pu\\ \rho uY_i\end{bmatrix} \qquad \mathbf{G_c} = y\begin{bmatrix}\rho \upsilon\\ \rho u\upsilon\\ \rho \upsilon^2 + P\\ \rho \upsilon E + P\upsilon\\ \rho \upsilon Y_i\end{bmatrix} \qquad \text{(E.2)}$$

Où ρ est la densité, u et υ les vitesses dans les directions x et y, P la pression, E est l'énergie totale et Y_i la fraction massique de l'espèce i.

Les flux diffusifs $\mathbf{F_d}$ et $\mathbf{G_d}$ sont donnés par :

$$\mathbf{F_d} = y\begin{bmatrix}0\\ \tau_{xx}\\ \tau_{xy}\\ u\tau_{xx} + \upsilon\tau_{xy} + q_x\\ J_{i,x}\end{bmatrix} \qquad \mathbf{G_d} = y\begin{bmatrix}0\\ \tau_{xy}\\ \tau_{yy}\\ u\tau_{xy} + \upsilon\tau_{yy} + q_y\\ J_{i,y}\end{bmatrix} \qquad \text{(E.3)}$$

$\boldsymbol{\tau}$ est le tenseur de contrainte :

$$\tau_{xx} = \mu_{mél}\left(\frac{4}{3}\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right) \qquad \text{(E. 4)}$$

$$\tau_{xy} = \mu_{mél}\left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right) \qquad \text{(E. 5)}$$

$$\tau_{yy} = \mu_{mél}\left(\frac{4}{3}\frac{\partial \upsilon}{\partial y} - \frac{2}{3}\frac{\partial u}{\partial x}\right) \qquad \text{(E. 6)}$$

Avec $\mu_{mél}$ la viscosité de mélange, le calcul de cette grandeur est détaillé en I.2.

La densité de flux thermique q et le flux de diffusion J_i pour la i^{ème} espèce sont calculés par:

$$q_x = \lambda_{mél}\frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{et} \quad q_y = \lambda_{mél}\frac{\partial T}{\partial y} \qquad \text{(E. 7)}$$

$$J_{i,x} = \rho\mathcal{D}_{i,mél}\frac{\partial Y_i}{\partial x} \quad \text{et} \quad J_{i,y} = \rho\mathcal{D}_{i,mél}\frac{\partial Y_i}{\partial y} \qquad \text{(E. 8)}$$

$\lambda_{mél}$ et $\mathcal{D}_{i,mél}$ sont respectivement la conductivité thermique du mélange et le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange. Le calcul de ces grandeurs est détaillé en I.2.

Le terme source est exprimé par la matrice suivante:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix}0\\ 0\\ P - \tau_\theta\\ 0\\ Py\dot{w}_i\end{bmatrix} \qquad \text{(E. 9)}$$

Un terme source additionnel τ_θ est introduit afin de prendre en compte la quantité de mouvement due à la formulation axisymétrique du problème :

$$\tau_\theta = \mu_{mél}\left(2\frac{\upsilon}{y} - \frac{2}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)\right) \qquad \text{(E. 10)}$$

Cette formulation axisymétrique permet de tenir compte d'une géométrie de révolution tout en gardant une grille bidimensionnelle. Le terme source pour l'équation d'énergie est nul. L'énergie de référence est déjà incluse dans l'énergie totale E.

Le taux de production massique $\dot{w}_i$ suit une loi d'Arrhénius :

$$\dot{w}_i = \sum_{j=1}^{N_g} k_j T^{\propto j} \left(\frac{\rho Y_i}{M_i}\right)^{\nu_{i,j}} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad (E.11)$$

Avec N_g le nombre de réactions, k_j le facteur pré-exponentiel, $\propto_j$ l'exposant de température, $\nu_{i,j}$ l'ordre partiel de l'espèce i dans la réaction j, E_j l'énergie d'activation de la réaction j et M_i la masse molaire.

I.2. Données de transport

Un mélange gazeux composé de plusieurs espèces est caractérisé par ses propriétés de transport. Ces propriétés sont liées au mouvement et l'agitation des molécules. Les trois propriétés particulières relatives au transport dans le mélange sont : la viscosité $\mu_{mél}$, la conductivité thermique $\lambda_{mél}$ et le coefficient de diffusion de masse $\mathcal{D}_{i,mél}$. La théorie cinétique des gaz permet leur détermination [**191**]. Dans cette section I.2, le système des unités des paramètres présentés est le système international.

La viscosité de mélange est calculée par :

$$\mu_{mél} = \sum_{k=1}^{K_g} \frac{X_k \mu_k}{\sum_{j=1}^{K} X_j \Phi_{kj}} \quad (E.12)$$

K_g est le nombre total d'espèces gazeuses.

où

$$\Phi_{kj} = \frac{1}{\sqrt{8}}\left(1 + \frac{M_k}{M_j}\right)^{-1/2}\left(1 + \left(\frac{\mu_k}{\mu_j}\right)^{1/2}\left(\frac{M_j}{M_k}\right)^{1/4}\right)^2 \quad (E.13)$$

et

$$\mu_k = \frac{5}{16}\frac{\sqrt{\pi M_k k_b T}}{\pi \sigma_k^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (E.14)$$

avec X_k la fraction molaire de l'espèce k, μ_k la viscosité de l'espèce k, M_k la masse molaire de l'espèce k, k_b la constante de Boltzman, T la température, σ_k le diamètre de collision et $\Omega^{(2,2)*}$ l'intégrale de collision réduite de l'espèce k via la température réduite T* avec:

$$T^* = \frac{k_b T}{\varepsilon_k} \quad (E.15)$$

ε_k est la valeur minimale du potentiel de l'espèce k.

$\lambda_{mél}$ est calculé par :

$$\lambda_{mél} = \sum_{k=1}^{K_g} \frac{X_k \lambda_k}{\sum_{j=1}^{K} X_j \Phi_{kj}} \qquad (E.16)$$

avec

$$\lambda_k = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi M_k k_B T}}{\pi \sigma_k^2 \Omega^{(2,2)*}} \frac{C_v^k}{M_k} \qquad (E.17)$$

C_v^k est la chaleur molaire à volume constant de l'espèce k.

$\mathcal{D}_{i,mél}$ est calculé par :

$$\mathcal{D}_{i,mél} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{l \neq i} \frac{X_l}{\mathcal{D}_{i,l}}} \qquad (E.18)$$

avec

$$\mathcal{D}_{i,l} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 / M_{i,l}}}{\pi \sigma_{i,l}^2 \Omega^{(1,1)*}} \qquad (E.19)$$

où

$$M_{i,l} = \frac{M_i M_l}{M_i + M_l} \qquad (E.20)$$

$\Omega^{(1,1)*}$ est une intégrale de collision réduite de l'espèce i, tout comme $\Omega^{(2,2)*}$; son calcul est rendu possible via la température réduite T*. $M_{i,l}$ est la masse molaire moyenne du mélange des espèces i et l.

Les données de transport nécessitent de connaître deux paramètres : le diamètre de collision σ et le puits de potentiel ε. Ces deux paramètres proviennent de la définition du potentiel de Lennard-Jones. Pour un milieu moléculaire, l'énergie d'interaction entre espèces est décrite par un potentiel empirique dit de Lennard-Jones 6-12. Ce potentiel est la somme des termes d'attraction ou de répulsion entre les espèces. Il s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right) \qquad (E.21)$$

avec : σ la valeur de r pour laquelle la distance entre deux molécules annule le potentiel (diamètre de collision);

ε est la valeur minimale du potentiel (ou puits de potentiel).

Ces grandeurs σ et ε, autrement appelées données de transport, sont utilisées dans les fichiers d'entrée du code car elles sont directement liées aux calculs de $\mathcal{D}_{i,mél}$, $\lambda_{mél}$ et $\mu_{mél}$. σ apparait dans le calcul des grandeurs $\mathcal{D}_{i,l}$, λ_k et μ_k et ε apparait dans le calcul de T*.

Un rapport technique de la NASA écrit par Svehla [**192**] recense σ et ε/k_B pour certaines espèces parmi lesquelles Al, AlO, AlN, AlCl, $AlCl_3$, O, O_2, C, CO_2, CO, HCl, Cl, Cl_2, H_2O, H, OH, H_2, N, N_2, ClO. Ces espèces interviennent dans les mécanismes de combustion de l'aluminium. D'autres espèces (Al_2O, AlO_2, Al_2O_2, Al_2O_3) ont pu être estimées par Orlandi [**26**] grâce à des formules empiriques présentées dans le rapport de Svehla [**192**] :

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2} \qquad \text{(E. 22)}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{AB} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{AA}\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{BB}} \qquad \text{(E. 23)}$$

avec k_B la constante de Boltzmann et A, B et C des espèces.

Le diamètre de collision de la molécule diatomique σ_{AA} se déduit avec le diamètre de collision de l'espèce monoatomique σ_A par l'équation suivante :

$$\sigma_{AA} = \frac{4}{3}\sigma_A - 0{,}6 \qquad \text{(E. 24)}$$

Dans le cas d'une molécule triatomique, il est proposé d'utiliser la relation:

$$\sigma_{ABC} = \frac{5}{12}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB} + \sigma_{CC}) - 0{,}55 \qquad \text{(E. 25)}$$

Ces règles empiriques n'ont pas été appliquées systématiquement. Les mêmes paramètres ont été conservés pour les espèces ayant des formules brutes proches. C'est le cas par exemple pour AlCl, AlHCl et AlH_2Cl. Nous faisons l'hypothèse que l'hydrogène, le plus petit atome de la classification périodique, ne change pas sensiblement les paramètres σ et ε. Les coefficients sont listés dans le tableau E.1.

Tableau E.1 : Valeurs des coefficients σ et ε/k_B utilisés pour le calcul des propriétés de transport.

Espèce	σ (Å)	ε/k_B (K)
Al	2.655*	2750*
AlO	3.204*	542*
AlOH	3.204	542
OAlO	3.57	542
AlOAl	3.34	542
AlOAlO	3.65	542
Al_2O_3	3.65	542
Al_2O_3c	3.65	542
AlN	3.369*	2682*
HO_2	4.196	289.3
H_2O_2	4.196*	289.3*
Cl	3.613*	130.8*
Cl_2	4.217*	316*
HCl	3.339*	344.7*
ClO	3.842*	184*
HOCl	3.842	184
AlCl	3.578*	932*
$AlCl_2$	4.353	702
$AlCl_3$	5.127*	472*
OAlCl	3.391	737
H	2.708*	37*
H_2	2.827*	59.7*
OH	3.147*	79.8*
H_2O	2.641*	809.1*
AlHCl	3.578	932
AlH_2Cl	3.578	932
$AlHCl_2$	4.353	702
AlH	2.353	631.4
AlH_2	2.353	631.4
AlH_3	2.353	631.4
N	3.298*	71.4*
N_2	3.65*	542*
CO_2	9.941*	195.5*
CO	3.69*	91.7*
O	3.05*	107*
O_2	3.47*	107*
C	3.385*	30.6*

** indique que la valeur a pour origine la table de la référence* [**192**]

I.3. Méthode numérique

La méthode numérique est détaillée par Durand *et al.* [**190**]. Le code utilise une technique de volumes finis sur un maillage non structuré. Les variables conservatives sont calculées au centre de

chaque cellule alors que les flux diffusifs et convectifs sont calculés aux frontières des cellules avec un solveur de Riemann adapté pour les flux multi-espèces (Schéma de Roe-Toumi) [**193**].

La monotonie et la positivité des fractions massiques sont imposées par la méthode de Larrouturou [**194**]. Les calculs sont réalisés avec une précision du second ordre dans l'espace grâce à une approche MUSCL avec un limiteur de flux Min-Mod et en utilisant une méthode de pas de temps explicite en deux étapes (Runge-Kutta). Les CFL (Courant Friedrichs-Lewy) typiques utilisés sont d'environ 0,5. Le CFL consiste à une condition de convergence pour résoudre certaines équations aux dérivés partielles.

Une technique d'opérateur fractionné est employée pour les termes source dans le traitement de la chimie. Dans un premier temps les variables $\mathbf{U}^{\mathbf{n}}$ sont mises à jour sans terme source ($\mathbf{S}$=0) vers un état **U*** pour le pas de temps Δt. Ensuite l'équation différentielle $\frac{d\mathbf{U}}{dt} = \mathbf{S}$ est résolue à partir de **U*** jusqu'à l'état final $\mathbf{U}^{\mathbf{n+1}}$. Le terme source **S** est raide, ceci s'explique par l'intégration d'un schéma cinétique détaillé. L'équation différentielle est résolue par un solveur de type Runge-Kutta-Rosenbrock.

II. Solveur cinétique de surface

Un module permettant de résoudre la chimie à la surface et à l'interface gaz-surface a été ajouté au code CPS. Cette nouvelle partie du code se base sur trois données d'entrées : le schéma détaillé, les données cinétiques et les données thermodynamiques. Le fonctionnement de ce module est proche de ce qui peut être fait par SURFACE CHEMKIN [**195**] et est détaillé dans les sous parties qui suivent.

II.1. Calcul du taux de production des espèces

Le calcul du taux de production d'espèce se fait de la même manière que dans le cas d'une réactivité en phase gaz. Dans un premier temps, le solveur détermine le taux de production molaire $\dot{s}_k$ (en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) en considérant le nombre d'espèces total K (gaz, surface, bulk) :

$$\dot{s}_k = \sum_{i=1}^{N_s} \upsilon_{ki} q_i \quad (k = 1, \dots, K) \qquad (E.26)$$

Avec: N_s le nombre total de réactions de surface impliquant *K* espèces chimiques :

$$\sum_{k=1}^{K} \upsilon'_{ki} \chi_k = \sum_{k=1}^{K} \upsilon''_{ki} \chi_k \quad (i = 1, \dots, Ns) \qquad (E.27)$$

υ_{ki} est le coefficient stœchiométrique : $\upsilon_{ki} = (\upsilon''_{ki}-\upsilon'_{ki})$. υ''_{ki} pour les produits et υ'_{ki} pour les réactifs. χ_k est le symbole de l'élément de la $k^{ème}$ espèce dans la $i^{ème}$ réaction;

q_i est la vitesse de production molaire relative à la $i^{ème}$ réaction élémentaire. q_i est calculé par la différence entre les vitesses dans le sens direct et inverse de la réaction :

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^{K} [X_k]^{\upsilon'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^{K} [X_k]^{\upsilon''_{ki}} \qquad (E.28)$$

où $[X_k]$ est la concentration molaire de l'espèce k. k_{fi} est la constante dans le sens direct (forward) de la réaction et k_{ri} est la constante de la réaction inverse (reverse). Ces constantes doivent être calculées pour déterminer q_i.

II.2. Calcul des constantes de vitesse

Le calcul de la constante de vitesse dans le sens direct de la réaction *i* est déterminé par la loi d'Arrhénius suivante :

$$k_{fi} = A_i T^{\beta i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \qquad (E.29)$$

Avec : A_i le facteur pré-exponentiel, son unité dépend de l'ordre de la réaction,

β_i l'exposant de température (sans d'unité),

E_i l'énergie d'activation (kJ/mol) de la réaction i.

Le calcul de la constante de vitesse dans le sens inverse de la réaction k_{ri} est rendu possible par :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{Ci}} \qquad (E.30)$$

où K_{Ci} est la constante d'équilibre en unité de concentrations (unité dépendante du type de réaction). Ces constantes sont facilement déterminables grâce aux données thermodynamiques. La constante d'équilibre en unité de pression K_{Pi} est liée à K_{Ci} par :

$$K_{Ci} = \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^{Kg} \upsilon_{ki}} \Gamma_{tot} \prod_{K=1}^{K_S} \sigma_k^{-\upsilon_{ki}} K_{Pi} \qquad (E.31)$$

Avec : P_{atm} la pression atmosphérique (1 atm),

K_g et K_s respectivement les nombres totaux d'espèces gaz et surface,

Γ_{tot} la densité de sites totale ($mol.cm^{-2}$),

R est la constante universelle des gaz parfaits,

T la température en K,

σ_k est le nombre de sites occupés par l'espèce k.

C'est à partir de ce point que le traitement de la réactivité en surface diffère de celui en phase gaz. Le terme de densité de surface ainsi que le nombre de sites occupés délimitent la réactivité des espèces en surface.

C'est ensuite qu'interviennent les données thermodynamiques pour le calcul du K_{Pi} :

$$K_{Pi} = \exp\left[\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT}\right] \qquad (E.32)$$

où : Δ traduisent le passage des réactifs aux produits pour la i[ème] réaction.

$S_i°$ est l'entropie à l'état standard de la réaction i avec $\frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_{k=1}^{K} \upsilon_{ki} \frac{S_k^\circ}{R}$ (E.33),

$H_i°$ est l'enthalpie à l'état standard de la réaction i avec $\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_{k=1}^{K} \upsilon_{ki} \frac{H_k^\circ}{RT}$ (E.34).

II.3. Calcul des constantes de vitesses avec un coefficient de collage

Dans le cas des réactions d'adsorption la constante de vitesse est déterminée par un coefficient de collage γ_i, autrement appelé probabilité de collage. Ce coefficient a déjà été expliqué dans le chapitre D (Section I.3.2.).

Dans le code, γ_i est exprimé dans une forme :

$$\gamma_i = \min\left[1, a_i T^{b_i} e^{-c_i/RT}\right] \qquad (E.35)$$

Avec a_i, b_i et c_i respectivement le coefficient pré-exponentiel, l'exposant de température et l'énergie d'activation pour le calcul d'une expression du coefficient de collage. a_i et b_i n'ont pas d'unité et c_i est exprimé en cal.mol^{-1}.

Par convention la valeur maximale de γ_i est 1, même si l'expression « $a_i T^{b_i} e^{-c_i/RT}$ » est calculée supérieure à 1.

La constante de vitesse dans le sens direct de la réaction est calculée par :

$$k_{fi} = \gamma_i \frac{\prod_{k=1}^{K_s} \sigma_k^{\upsilon'_{ki}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_k}} \qquad (E.36)$$

Avec M_k la masse molaire de l'espèce gazeuse k, Γ_{tot} la concentration totale de sites et m la somme des coefficients stœchiométriques des espèces de surface. Le terme $(\Gamma_{tot})^m$ permet de convertir γ_i (sans unité) dans un système d'unités approprié pour le calcul de k_{fi}. σ_k est le nombre de sites occupés par l'espèce de surface k et υ'_{ki} est l'ordre de la réaction i pour cette espèce.

Dans le cas où γ_i est très proche de 1, un terme correctif de Motz et Wise est introduit pour le calcul de k_{fi}:

$$k_{fi} = \left(\frac{\gamma_i}{1 - \frac{\gamma_i}{2}}\right) \frac{\prod_{k=1}^{K_s} \sigma_k^{\upsilon'_{ki}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_k}} \qquad (E.37)$$

II.4. Conditions de saut à l'interface gaz-surface

Les réactions hétérogènes à l'interface gaz-surface doivent vérifier la conservation de la masse et de l'énergie. Elles ont aussi une grande influence sur les conditions limites (surface de la particule) en particulier sur le débit de gaz, la fraction d'espèces en surface et l'énergie à la surface.

Calcul du débit à l'interface :

La surface de la particule réactive débite du gaz et produit ainsi un écoulement. La vitesse **u** de cet écoulement est aussi appelé "vitesse de Stefan" et s'exprime:

$$\mathbf{n}.\mathbf{u} = -\frac{1}{\rho}\sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k \, M_k \qquad (E.38)$$

où **n** est un vecteur normal à la surface.

Conservation des espèces en surface :

Le flux de masse diffusif ou convectif des espèces gaz à la surface est équilibré par le taux de production ou consommation de ces espèces par les réactions de surface :

$$\mathbf{n}\,.\,[\rho Y_k(\mathbf{V_k} + \mathbf{u})] = -\dot{s}_k \, M_k \ \left(k = 1, \dots, K_g\right) \qquad (E.39)$$

où $\mathbf{V_k}$ est la vitesse de diffusion de l'espèce k exprimée par :

$$\mathbf{V_k} = \frac{1}{X_k \overline{M}} \sum_{j \neq k}^{K_g} M_j \, \mathcal{D}_{kj} \, \boldsymbol{\nabla} X_j \qquad (E.40)$$

avec: X_k la fraction molaire de l'espèce k,

$\overline{M}$ la masse molaire moyenne du gaz,

M_j la masse molaire de l'espèce j,

$\mathcal{D}_{kj}$ le coefficient de diffusion.

Conservation de l'énergie en surface :

L'exothermicité ou l'endothermicité des réactions de surface contribue à l'équilibre énergétique à l'interface. Les flux diffusifs et convectifs dans la phase gaz sont équilibrés par le dégagement de chaleur à la surface. Cet équilibre est maintenu par:

$$-\mathbf{n}\,.\,\lambda_{mél} \boldsymbol{\nabla} T|_{gaz} = \sum_{k=1}^{K} \dot{s}_k \, M_k h_k \qquad (E.41)$$

avec $\lambda_{mél}$ la conductivité thermique du mélange et h_k l'enthalpie spécifique de l'espèce k.

On supposera le rayonnement négligeable. Le flux $\lambda \, \nabla T|_{particule}$ entrant dans la particule est aussi négligeable, la goutte est supposée isotherme.

Il est important de s'assurer que le solveur cinétique de surface fonctionne correctement. Ceci est présenté en III.

III. Validation du solveur cinétique de surface

Le but de cette section est de s'assurer que le traitement de la chimie de surface par le solveur numérique implanté dans CPS est valable. Le solveur est comparé à l'utilitaire de CHEMKIN nommé SKSAMPLE. Les mêmes données d'entrée sont utilisées pour les deux solveurs. L'étude s'appuie sur une modélisation en zéro dimension, un réacteur homogène simple avec un volume fixe où est introduit un mélange gazeux (Figure E.1). Les conditions limites (CL) CL1 représentent des parois fixes non réactives affectées d'une condition de glissement (pas de frottements à la paroi). La condition limite CL2 est une paroi avec des réactions de surface.

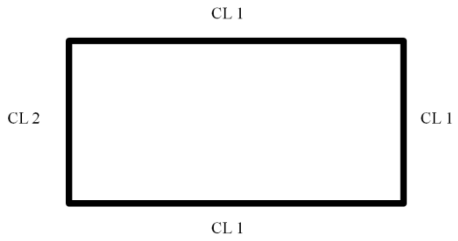


Figure E.1 : Schéma de la boîte fermée et de ses conditions limites.

Le mécanisme de surface est celui utilisé lors de l'étude cinétique réalisée dans le chapitre précédent (Annexe D.3). L'intérêt est de tester l'évolution temporelle de la concentration des espèces et de la pression. Deux cas tests sont à l'étude, le premier considère une vaporisation d'aluminium dans un mélange d'azote. Le second test évalue la vaporisation et la réactivité d'un mélange O_2-argon.

III.1. Cas de la vaporisation

Dans ce premier cas, l'objectif est de vérifier le calcul, par CPS, de la vaporisation de l'aluminium dans une atmosphère d'azote pur. Les conditions initiales sont identiques pour SKSAMPLE et CPS : la fraction molaire d'azote est de 1, la température du gaz et de la surface sont de 2500 K et la surface est propre ($[Al(L)] = \Gamma_{tot}$). Le paramètre surface sur volume (S/V) est choisi arbitrairement égal à 2/5 pour les deux réacteurs étudiés. La pression à l'intérieur de la boîte est de 1 bar.

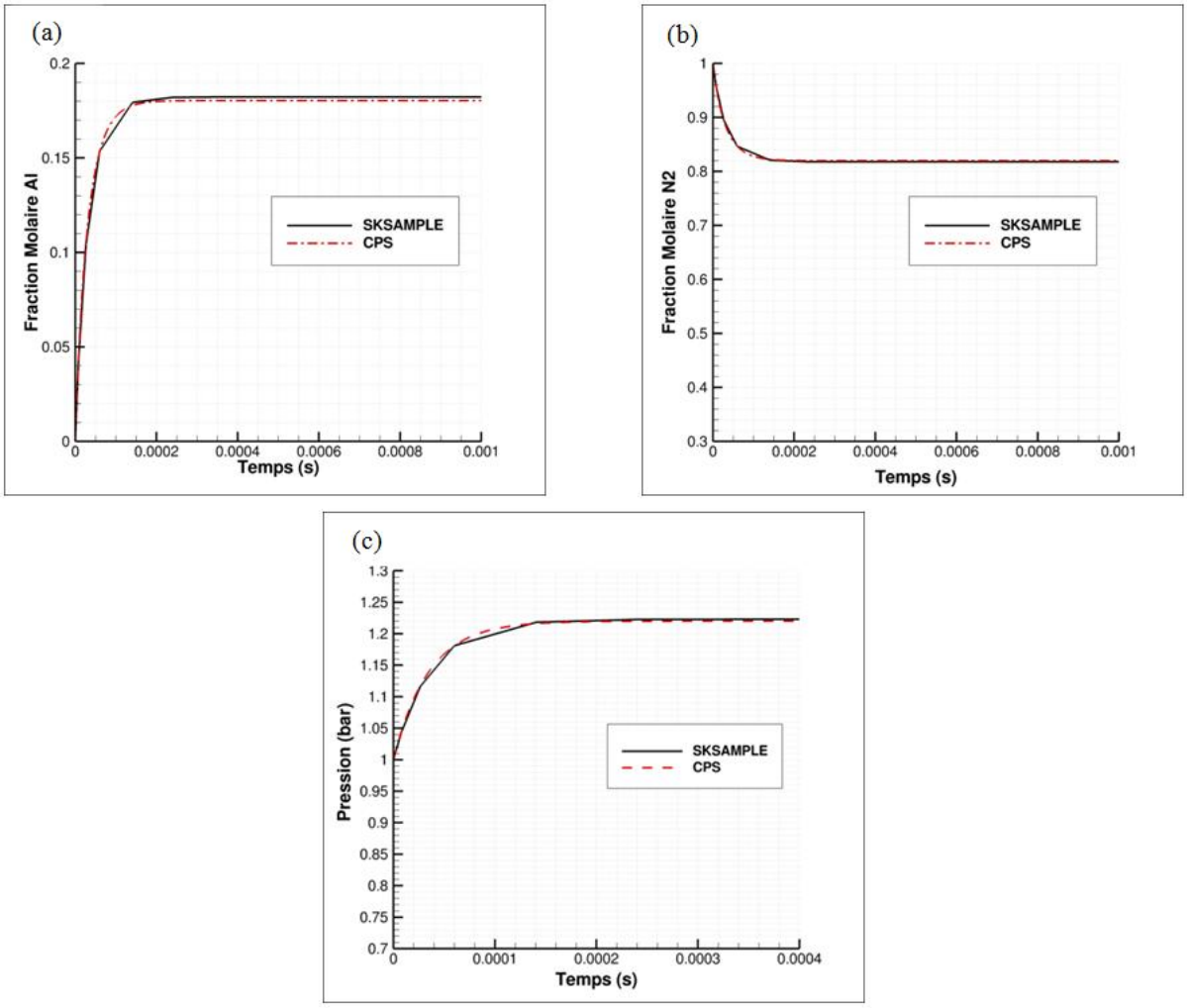


Figure E.2 : Comparaison entre CPS et SKSAMPLE : (a) Fraction molaire de l'Al; (b) Fraction molaire de N_2; (c) Pression en bar. Conditions : 100% N_2, 2500 K, pression initiale 1 bar.

Un accord satisfaisant entre les deux solveurs est trouvé pour les trois paramètres sorties : les fractions molaires d'aluminium, d'azote et la pression ainsi que le montre la figure E.2. La réaction de vaporisation comprend un coefficient de collage. Le calcul de ce paramètre est ici vérifié. De plus, ce cas permet de vérifier la condition limite relative au calcul du débit (vitesse de Stefan). CPS prend en compte la vaporisation de manière identique à SKSAMPLE.

III.2. Cas de la réactivité en surface

Dans ce second cas, l'accent est mis sur la validation de la prise en compte de la réactivité de surface par CPS. La réactivité est intégrée par les équations détaillées dans la section précédente. Les résultats représentés ci-après ne sont pas représentatifs de la réalité d'une combustion de goutte en

proche surface. L'objectif est de vérifier que ces équations sont correctement appliquées par le solveur. Les conditions de calcul sont les suivantes :

fraction molaire O_2 : 0,21,
fraction molaire Ar : 0,79,
température : 2500 K,
pression : 1 bar,
rapport S/V : 2/5.

La figure E.3 donne une comparaison entre le solveur cinétique de surface implanté dans CPS et l'utilitaire SKSAMPLE. Les concentrations (fractions molaires et fractions de site) et la pression sont calculées de manière identique par CPS et SKAMPLE, même dans le cas d'une fraction de site très faible (fraction de site de l'AlO(S)). La concordance entre les résultats obtenus est correcte. La réactivité en surface est prise en compte de manière satisfaisante dans CPS.

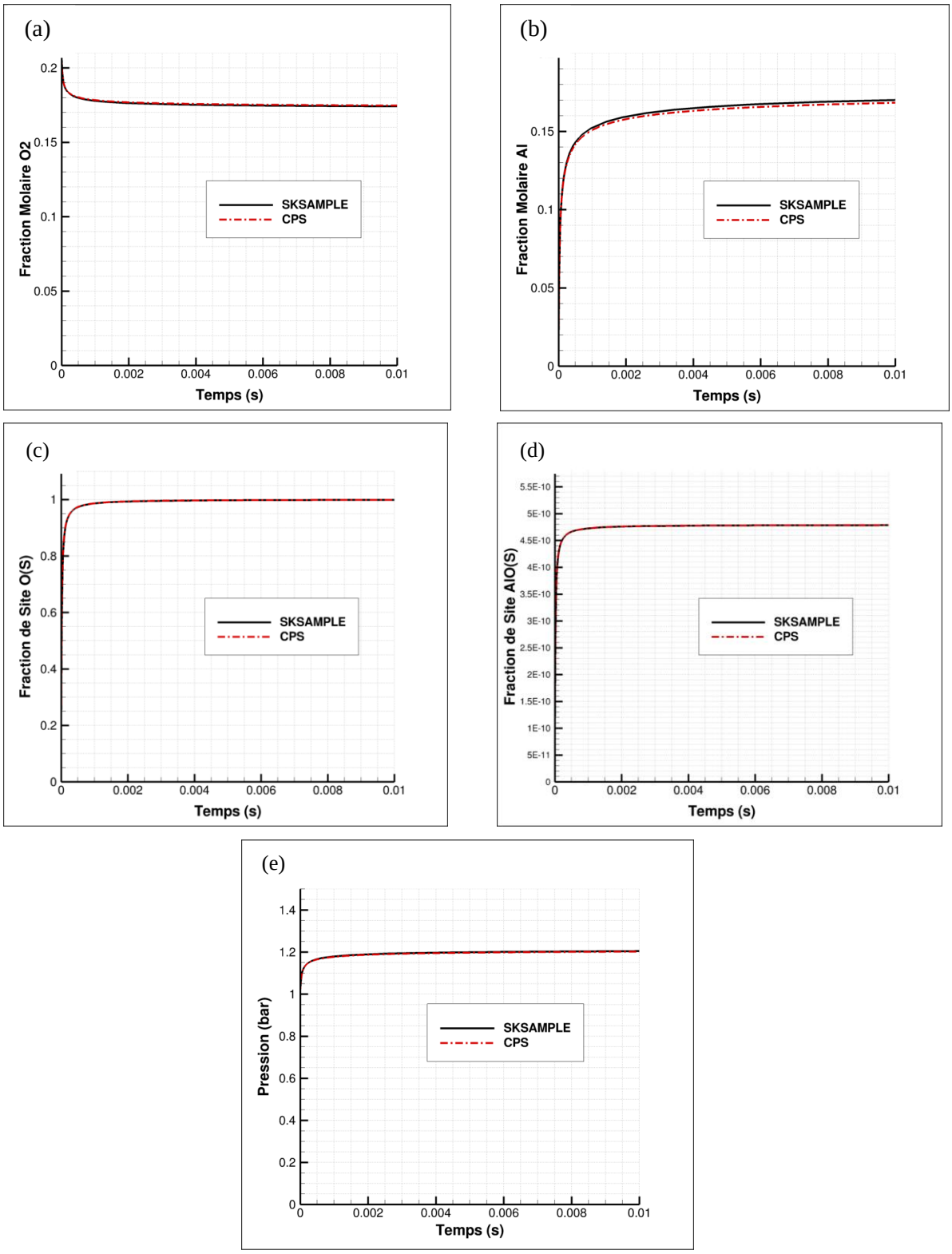


Figure E.3 : Comparaison entre CPS et SKSAMPLE : a) Fraction molaire de O_2; b) Fraction molaire de l'Al; c) Fraction de site O(S) ; Fraction de site AlO(S); e) Pression en bar. Conditions : O_2/Ar (21/79), 2500 K, pression initiale 1 bar.

IV. Modélisation de la combustion de la goutte

La modélisation de la combustion d'une goutte d'aluminium nécessite des paramètres développés dans cette section. Les géométries de la goutte et de son atmosphère gazeuse sont prises en compte grâce au maillage utilisé. C'est au cœur des éléments de ce maillage que le code résout les chimies en phase gaz mais aussi en surface. Une méthodologie est mise en œuvre de façon à atteindre une convergence dans des temps de calculs raisonnables.

IV.1. Maillage

Nous avons eu recours à l'utilisation d'un maillage structuré. Dans le cas d'une combustion de goutte sphérique, il est judicieux d'opter pour une formulation axisymétrique permettant de tenir compte d'une géométrie de révolution tout en gardant une grille bidimensionnelle. Plusieurs tailles de gouttes sont utilisées dans cette étude. Pour chacune de ces gouttes le même type de maillage est utilisé. Le maillage est raffiné en proche surface de la goutte de façon à pouvoir suivre avec précision les phénomènes liés à la combustion, en particulier à l'interface gaz-surface. Le maillage ci-dessous (Figure E.4) est réalisé pour une goutte de 220 µm et compte environ 8000 éléments. Pour la goutte de 220 µm, le domaine s'étend à environ 45 rayons de la goutte et la plus petite maille en surface a une taille de l'ordre de 1/20 du rayon de la goutte. En ce qui concerne les petites gouttes étudiées (1 à 10 µm) le maillage s'étend à 120 rayons de la goutte et la plus petite maille en surface a de même une taille de l'ordre de 1/20 du rayon de la goutte. Les effets de la finesse du maillage et de la taille du domaine ont été étudiées, pour les petites et les grandes tailles de gouttes, lors des simulations et ne modifient pas les résultats obtenus.

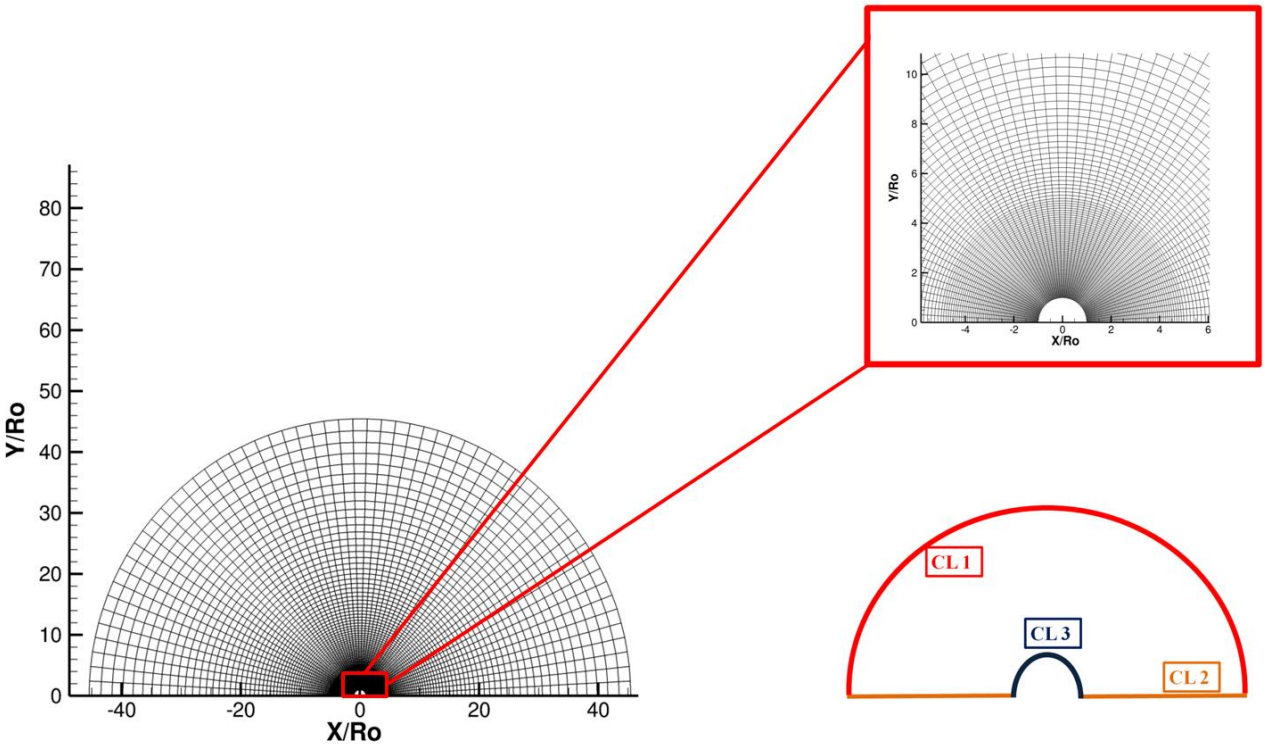


Figure E.4: Présentation du maillage utilisé pour une goutte de 220 µm. Le maillage est ici normalisé par le rayon de la goutte R_0.

Les conditions limites (CL) employées sont les suivantes :

CL1 : Etat imposé

CL2 : Axe de symétrie

CL3: Condition de surface

La condition état imposé (CL1) permet d'imposer un champ de température des gaz (en K), la pression (en bar), la composition molaire du mélange et la vitesse du flux de gaz sur x et y. Dans cette étude, la vitesse imposée sur y est toujours nulle. La condition de surface (CL3) dépend de la mise en donnée choisie pour le calcul, ceci est l'objet de la sous section suivante.

IV.2. Méthode de calcul

La finalité de la méthode employée est d'atteindre, pour un diamètre de goutte donné, un état stationnaire de la combustion de la goutte. Cet état stationnaire considère simultanément une chimie en phase gazeuse et en surface. Le principe de cette méthode est de ne pas considérer l'ensemble des phénomènes en un calcul, ce qui serait bien trop coûteux, mais d'intégrer progressivement ces phénomènes à chaque étape du calcul. Cette méthode employée afin de minimiser les temps de calcul consiste à réaliser trois calculs consécutifs pour un même cas. Le paramètre principal qui varie d'une

simulation à une autre est la condition de surface (CL3). Cette condition est modifiée à chaque convergence atteinte pour chacune des étapes du calcul.

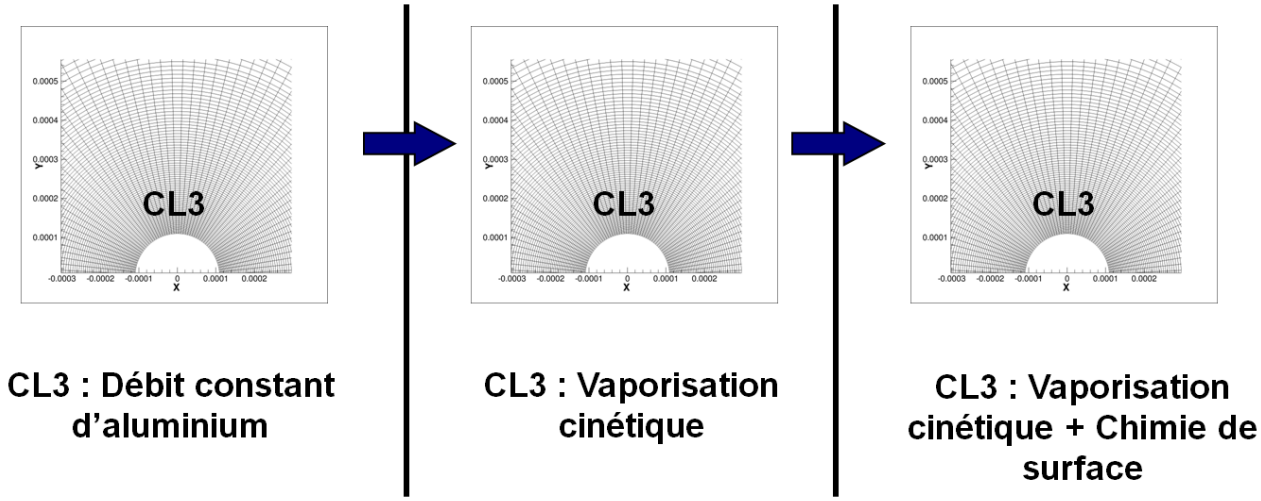


Figure E.5 : Méthodologie des simulations intégrant une cinétique de surface.

La première étape est une phase d'initialisation du champ aérodynamique prenant en compte une chimie détaillée en phase gazeuse (en annexe D.5) et un débit constant d'aluminium en faisant l'hypothèse que la température de surface de la goutte est de 2700 K. Ce débit d'aluminium vaporisé provient de la surface et est estimé grâce à la loi en D^2 [**78**]. Il permet dans un premier temps d'obtenir une solution initiale assez proche de la solution finale. Dans un second temps, la solution convergée obtenue en première étape sert de point de départ pour un nouveau calcul intégrant comme CL3 une vaporisation "cinétique". Cette vaporisation se dit "cinétique" car elle s'opère grâce à la réaction présente dans le schéma de surface :

$$Al + Al(L) = Al(B) + Al(L)$$

L'utilisation de la cinétique de surface en tant que vaporisation constitue une nouveauté dans le domaine. Aucune étude publiée utilisant ce type de condition limite de surface n'a été recensée. Les études les plus récentes [**196**] [**92**] utilisent comme condition de surface un débit calculé en fonction de la température de surface en supposant une hypothèse d'équilibre (loi de Clausius-Clapeyron). Cette deuxième étape permet de définir un nouvel état convergé utilisé comme solution initiale pour l'étape suivante. La troisième et dernière étape intègre la chimie de surface détaillée (Annexe D.3) en plus de la vaporisation.

V. Résultats

Cette section expose les principaux résultats issus des simulations, de combustion de goutte isolée, par le modèle présenté et validé précédemment. Les mécanismes cinétiques (phase gaz et surface) et données thermodynamiques utilisés pour les simulations sont les mêmes que ceux référencés dans le chapitre D. La production de Al_2O_3(B) en surface, discutée dans le chapitre D., est incluse dans le mécanisme de surface.

V.1. Goutte de Bucher

Un cas de combustion de goutte isolée, simple et bien documenté, est décrit par Bucher *et al.* [**197**]. Ils présentent des résultats pour une combustion d'une goutte de 220 µm en chute libre dans une atmosphère O_2/Ar (21/79 molaire) à 1 bar. La température des gaz frais est de 300 K. La figure E.6 provient directement de l'article des auteurs [**197**].

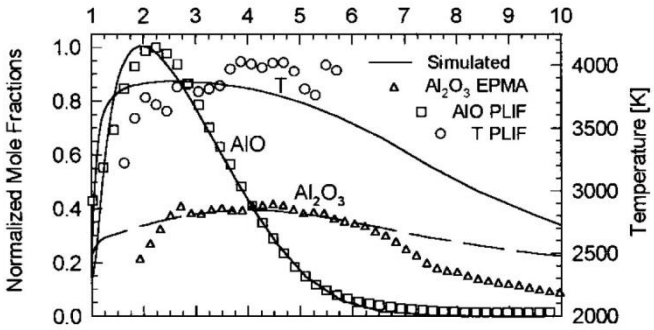


Figure E.6 : Résultats expérimentaux de Bucher et al. [**197**] *pour la combustion d'une goutte isolée en O_2/Ar. Température, AlO et Al_2O_3 en fonction du rapport R/Ro. Avec R la distance à la surface de la goutte et R_0 le rayon de la goutte.*

Nos simulations reprennent les conditions des auteurs : une température de gaz frais de 300 K, un ratio O_2/Ar (21/79 molaire). Pour "simuler" la chute libre, la vitesse de l'écoulement gazeux O_2/Ar est choisie égale à 0,3 $m.s^{-1}$ (vitesse estimée par chronophotographie).

V.1.1. Condensation en phase gazeuse

La réactivité en phase gaz prise en compte est celle du mécanisme de Swihart et Catoire [**90**]. Celui-ci compte dans ses produits de réaction deux types d'alumines: Al_2O_3 et Al_2O_3c. L'une est linéaire, l'autre est cyclique. Le phénomène de condensation de l'alumine dans la phase gazeuse doit être pris en compte car il retranscrit la part de fumée d'alumine créée dans le gaz. Ce phénomène est

fortement exothermique et donc non négligeable. Il s'agit d'ajouter au mécanisme des étapes élémentaires traduisant la transformation des alumines gazeuses en alumine liquide ($Al_2O_3(L)$). La littérature contient deux types d'étapes concernant la condensation. Certains auteurs utilisent des étapes réversibles [**79**] (Al_2O_3=$Al_2O_3(L)$ et Al_2O_3c=$Al_2O_3(L)$) et d'autres prennent en compte le phénomène par des étapes irréversibles [**75**] (Al_2O_3=>$Al_2O_3(L)$ et Al_2O_3c => $Al_2O_3(L)$).

Pour tenir compte au mieux de ces condensations, des simulations, dans les conditions des auteurs, ont été réalisées (figure E.7). Ces calculs ne tiennent pas compte de la chimie de surface. Cependant la vaporisation de l'aluminium provenant de la surface est pilotée par la cinétique expliquée plus tôt en IV.2.

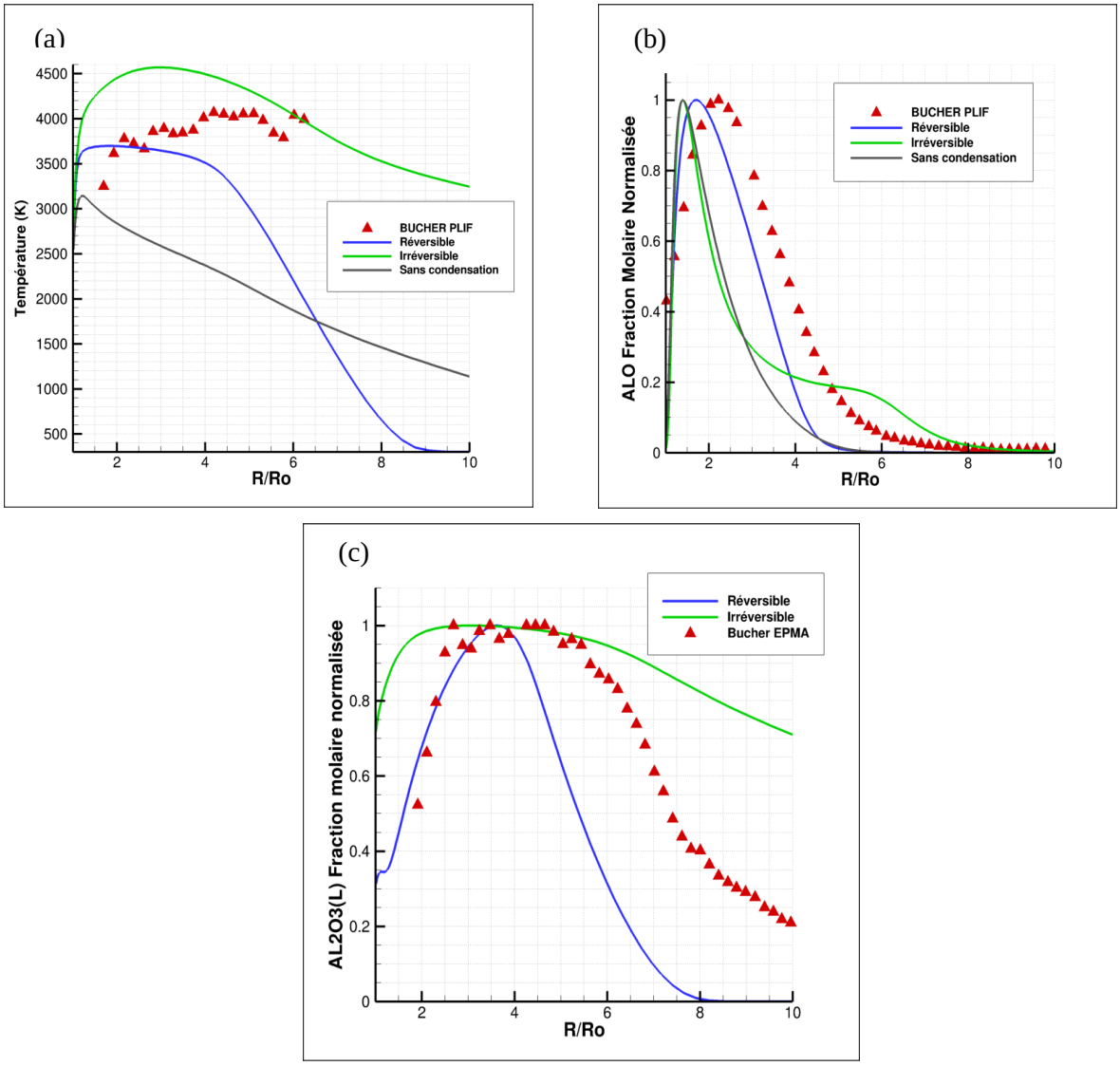


Figure E.7 : Condensation réversible et irréversible de l'alumine en phase gazeuse. Comparaison avec l'expérience de (a) la température (K), les profils (b) AlO et (c) Al_2O_3 normalisés par la valeur maximale en fonction du rapport R/Ro. Avec R la distance à la surface de la goutte et R_0 le rayon de la goutte. Pour (a) et (b) une condition sans prise en compte des étapes de condensation est présentée.

Les simulations présentées en figure E.7 sont comparées aux résultats expérimentaux de Bucher *et al.* [**197**]. Les profils (a) et (b) permettent d'écarter l'hypothèse ne prenant pas en compte les condensations. La température est soit surestimée dans le cas irréversible, soit sous-estimée dans le cas réversible. En ce qui concerne les profils d'AlO, le cas où la condensation est traitée réversiblement semble être le plus proche des données expérimentales. Le profil d'alumine liquide simulé reproduit correctement le profil expérimental dans le cas irréversible.

Le problème ici est que le condensé d'alumine est traité par le code comme un gaz. Conscients du manque de connaissances sur ce point, nous avons fait le choix d'utiliser des étapes irréversibles pour la condensation. Cette hypothèse est conservée pour le reste de l'étude. Rappelons que le centre d'intérêt de cette étude est l'évaluation du rôle de la chimie en surface. Des ajustements concernant la condensation de l'alumine en phase gazeuse peuvent faire l'objet d'une étude future dans le domaine.

V.1.2. Simulations avec chimie de surface

Les simulations présentées en figure E.7 sont poursuivies avec l'ajout de la chimie de surface. Le mécanisme cinétique hétérogène figurant en annexe D.3 sera utilisé dans les simulations présentées en section V. Dans cette section, le but est de voir l'effet de la chimie de surface sur le champ aérodynamique et en surface de la particule. Les résultats sont présentés en figure E.8.

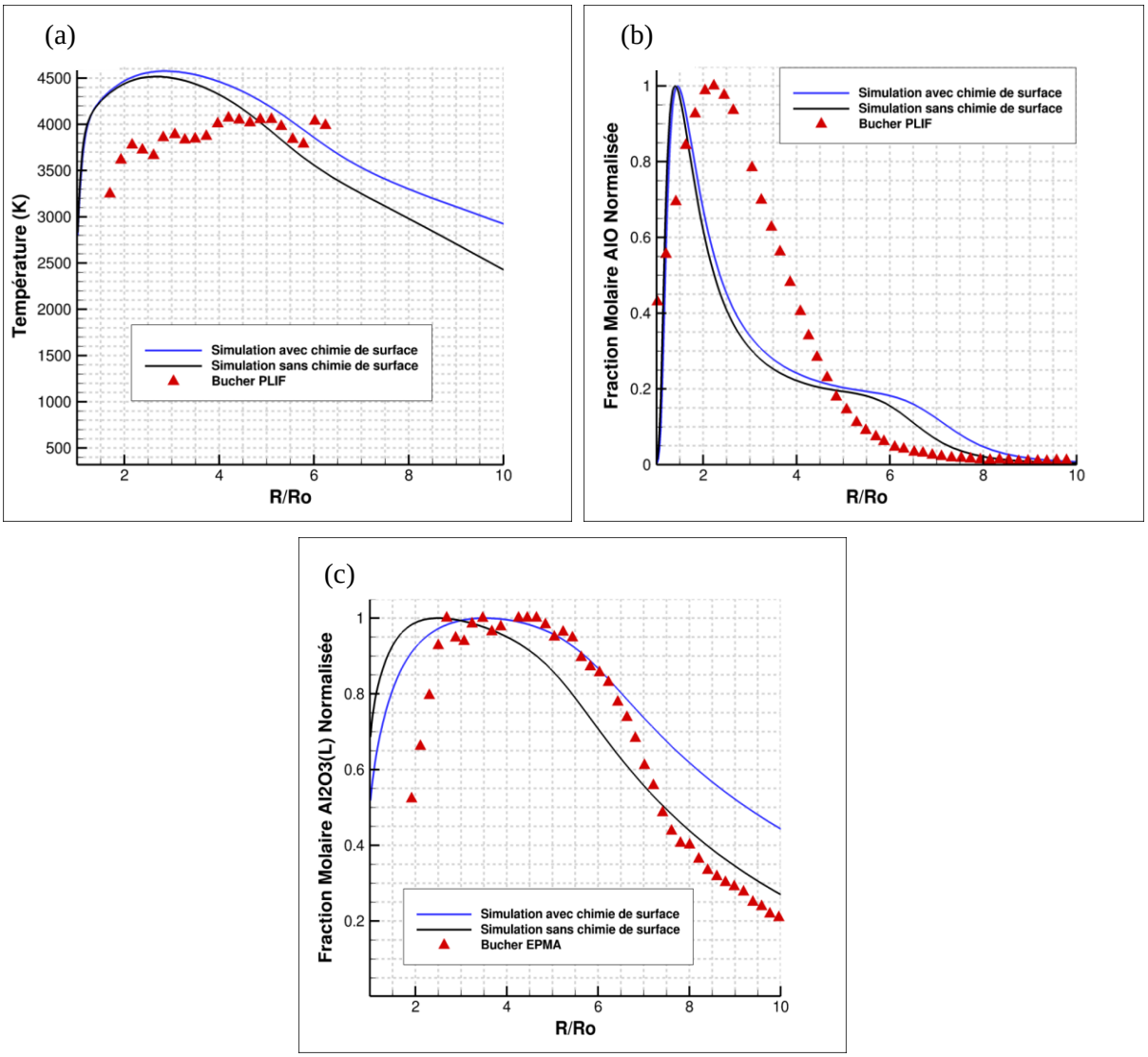


Figure E.8 : Simulation de la combustion d'une goutte de 220 µm avec et sans chimie de surface. Les conditions sont : O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K. Comparaison avec l'expérience [**197**] *de la (a) température (K), (b) les profils AlO et (c) Al_2O_3 normalisés par la valeur maximale en fonction du rapport R/R_0. Avec R la distance à la surface de la goutte et R_0 le rayon de la goutte.*

Suite à l'ajout de la chimie de surface, les résultats numériques sont toujours cohérents avec les mesures expérimentales. La température est un peu surestimée. Le profil d'alumine atteint son maximum pour une même position observée expérimentalement. Le profil d'AlO est souvent interprété comme la position de la flamme. La position de flamme calculée se trouve à un peu plus d'un demi-rayon de la mesure expérimentale. Les trois profils étudiés en figure E.8 avec et sans chimie de surface sont très similaires. L'Al_2O_3(L) est mieux représentée dans le cas où la chimie de surface est incluse dans la simulation. Les simulations des fractions molaires d'AlO considérant une chimie de surface, présentées en figure E.8, ne sont pas sensiblement différentes des simulations sans chimie de surface (figure E.7). C'est aussi le cas pour les autres espèces en phase gazeuse. La figure

E.9 propose les profils radiaux d'espèces en phase gaz issus des simulations avec et sans chimie de surface.

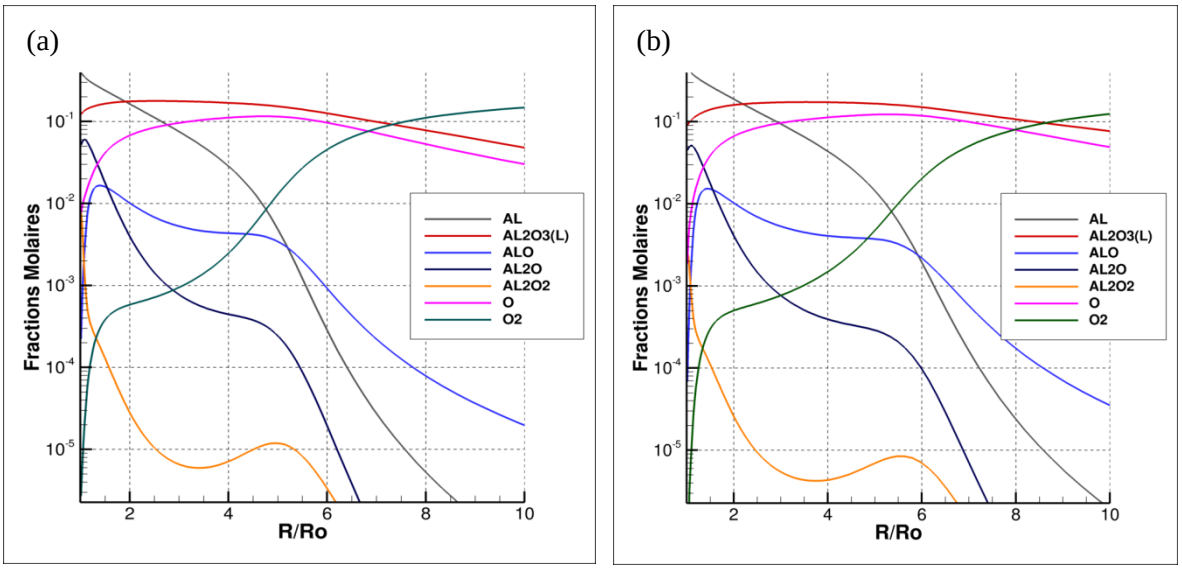


Figure E.9 : Profils de fractions molaires d'espèces en phase gazeuse en fonction du rapport R/Ro. Avec R la distance à la surface de la goutte et R_0 le rayon de la goutte. (a) sans chimie de surface ; (b) avec chimie de surface. Les conditions sont : O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

Les fractions molaires d'espèces avec et sans chimie de surface affichent des tendances globalement similaires à proximité de la surface de la goutte. La fraction molaire d'Al_2O_3(L) est plus faible en proche surface en considérant une chimie de surface. Les concentrations des espèces Al_2O et Al_2O_2 sont très élevées en proche surface. Al_2O est aussi présente en proche surface dans les simulations de Bucher *et al.* [**197**]. Des profils de température et d'espèces sont présentés en annexe E.1. Ils permettent une meilleure visualisation de l'environnement autour de la goutte.

Le tableau E.2 présente les fractions de sites des espèces surfaciques, on y retrouve en forte concentration les espèces Al_2O(S) et Al_2O_2(S). Ces fractions de sites représentent une nouveauté dans le domaine. Aucune technique expérimentale actuelle n'est capable de les mesurer dans le cadre d'une combustion de goutte d'aluminium.

Tableau E.2 : Fractions de site en surface de la goutte 220 µm.

	Al(L)	**Al_2O_2(S)**	**Al_2O(S)**	**O(S)**	**AlO(S)**	**OAlO(S)**
Fraction de site	4,81E-01	3,1E-01	2,0E-01	7,14E-04	9,86E-06	4,62E-08

Selon les simulations, la fraction de l'Al(L) est 0,481 ce qui signifie qu'environ 50% de la surface de la goutte est libre. 30% de la goutte est recouverte par l'espèce Al_2O_2(S) et 20 % par l'espèce Al_2O(S).

Les résultats issus des simulations numériques, intégrant la chimie de surface sont en accord global avec les résultats expérimentaux de Bucher *et al.* [**197**]. Il a été souligné que la chimie de surface ne change pas sensiblement les profils de température et d'espèces en phase gazeuse. Ceci est valable pour une goutte de 220 µm.

V.2. Effet de la taille

Il a été décrit, dans le chapitre B (II.4.1.), un effet de la taille de la particule sur les réactions de surface. Les conditions de calculs de l'étude de Bucher *et al.* ont été conservées. Des simulations numériques ont été réalisées dans ces conditions pour des tailles de goutte de 10 à 400 µm.

V.2.1. Influence sur la température et le profil d'AlO

L'étude expérimentale menée par Bazyn *et al.* [**60**] en ambiance O_2/Ar montre que la température de flamme est plus faible pour les plus petites tailles de particules. Les simulations présentées en figure E.10 montrent la même tendance.

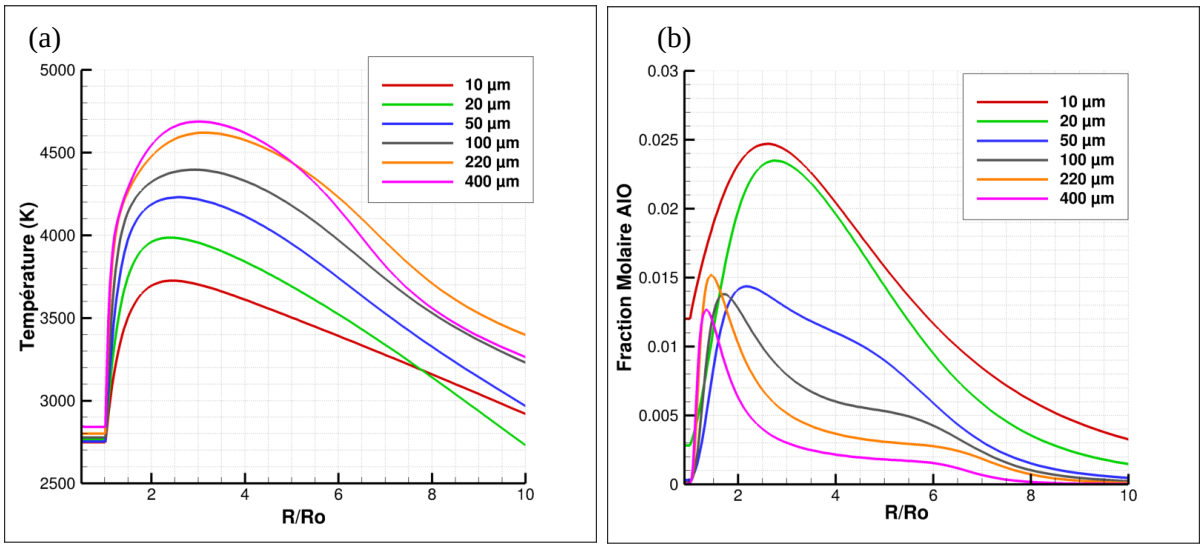


Figure E.10 : Profils de température (a) et fractions molaires d'AlO (b) en fonction du rapport R/Ro pour des particules de 10 à 400 µm. Les conditions sont : O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

La figure E.10 (a) montre aussi que le pic de température est plus proche de la surface pour les petites particules. Pour une goutte de 400 µm, il est situé à environ 3 rayons alors que pour une goutte de 10 µm il est situé à un peu plus de 2 rayons. Bazyn *et al.* [**60**] évoquent des températures maximales environnant les 3500 et 3300 K pour des gouttes de 20 et 10 µm respectivement. Dans

notre cas, les températures maximales calculées sont de 3990 K pour la goutte de 20 µm et 3710 K pour la goutte de 10 µm. Bien que notre modèle surestime donc légèrement les températures de flamme, les températures calculées suivent une tendance globalement correcte. Le fait que ces températures soient surestimées provient probablement d'une mauvaise prise en compte de la condensation des alumines. En ce qui concerne la goutte de 10 µm, le profil de température semble être plus étalé que les autres.

L'espèce radicalaire AlO se trouve dans le front de flamme. Les profils d'AlO de la figure E.10 (b) présentent un changement de position de flamme pour les petites gouttes. La flamme est plus épaisse pour les gouttes de 20 et 10 µm que pour les grosses tailles de gouttes. Pour ces petites tailles (10 et 20 µm) il est à noter que l'AlO est présent en surface. AlO émet un rayonnement dans le visible (486 nm). Les gouttes de 20 et 10 µm ont des pics d'AlO plus important, leurs flammes sont censées être plus lumineuses. Cette remarque est cohérente avec les observations de Legrand [**96**]. L'auteur évoque que l'intensité lumineuse de la flamme augmente brutalement pendant la combustion de la particule. Cependant, il ne précise pas à quel diamètre de goutte cette augmentation de luminosité survient.

V.2.2. Influence de la taille sur les fractions de sites

Nous nous intéressons à l'évolution des fractions de site occupé en fonction des tailles de particules. Les résultats sont présentés en figure E.11.

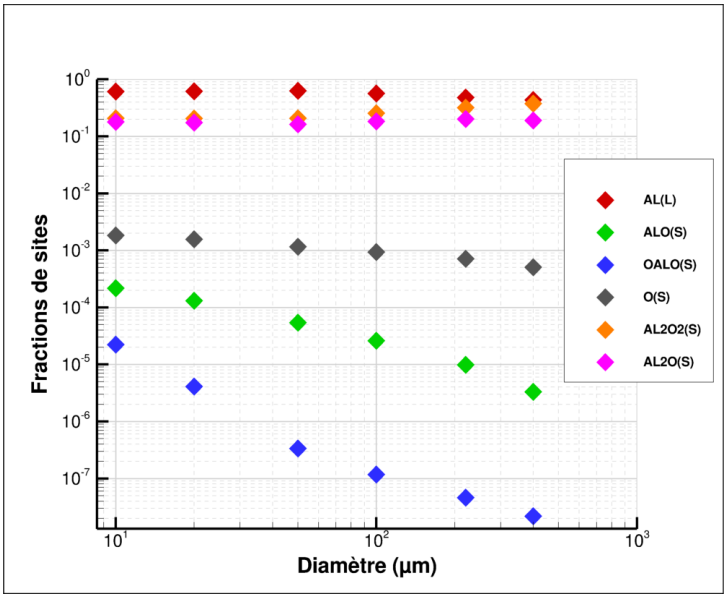


Figure E.11 : Fractions de site occupé en fonction des diamètres de particules de 10 à 400 µm. Conditions: O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

Les fractions de site occupé diffèrent selon la taille de la goutte. La fraction de l'Al(L), qui représente les sites libres, augmente en fonction du diamètre de goutte diminuant de 400 à 50 µm. A l'inverse les espèces $Al_2O(S)$ et $Al_2O_2(S)$ voient leur occupation diminuer pour ces tailles de gouttes.

La concentration de l'espèce gazeuse AlO est importante en proche surface pour la goutte de 10 µm (figure E.10 (b)). La fraction de site occupé par AlO(S) est beaucoup plus élevée pour une goutte de 10 µm (fraction de site d'environ 9.10^{-3}), qu'à 400 µm (fraction de site d'environ 8.10^{-5}). Les espèces de surface O(S) et OAlO(S) occupent faiblement la surface pour des grosses particules mais leurs fractions de sites augmentent lorsque la taille de la goutte diminue. Cela rejoint les hypothèses de Bazyn *et al.* [**60**] concernant le fait que les petites tailles de gouttes bénéficient d'un apport plus important d'espèces oxydantes en surface de par la diffusion.

V.2.3. Influence de la taille de goutte sur les débits

Le solveur cinétique de surface permet le calcul de trois débits ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) surfaciques :

- débit d'aluminium total consommé ($\dot{m}_{Al}$),
- débit d'alumine produite par des réactions de surface ($\dot{m}_{Al2O3}$),
- débit d'aluminium vaporisé ($\dot{m}_{gaz}$).

La figure E.12 représente l'évolution de ces débits calculés en fonction du diamètre de la goutte.

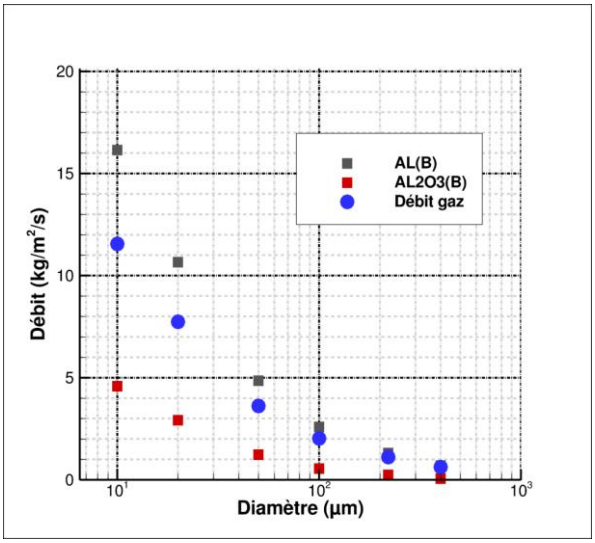


Figure E.12 : Débit d'aluminium consommé en surface (Al(B)), débit d'alumine produite en surface (Al_2O_3(B)) et débit d'aluminium vaporisé (débit gaz) en fonction du diamètre des particules de 10 à 400 µm. Conditions: O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

Nous notons une différence entre le débit d'aluminium consommé et le débit d'aluminium vaporisé à partir d'une taille de goutte de 100 µm. Cette différence est de plus en plus importante pour

les petites tailles de gouttes. Elle s'explique par l'augmentation du débit d'alumine produit par les réactions de surface.

Une augmentation de la teneur en espèce oxydante en surface, notamment AlO(S) et O(S), pour les petites tailles de gouttes, a été constatée précédemment (figure E.11). O(S) participe de manière irréversible à la production du condensé Al_2O_3(B) (réaction expliquée dans le chapitre D.II.4.). Cette constatation pourrait en partie expliquer l'augmentation du débit d'alumine produit en surface en fonction de la diminution de taille de la particule.

Le débit $\dot{m}_{Al}$ représente l'aluminium consommé, aussi bien par vaporisation que par les réactions hétérogènes. Pour calculer la part d'aluminium consommé par les réactions hétérogènes (autrement appelé % réactions hétérogènes) nous utilisons la formule suivante :

$$\%\ \text{réactions hétérogènes} = \frac{\dot{m}_{Al} - \dot{m}_{gaz}}{\dot{m}_{Al}} \times 100 \qquad \text{(E. 42)}$$

Cette formule est appliquée pour les différentes tailles de gouttes étudiées. Les résultats sont présentés en figure E.13.

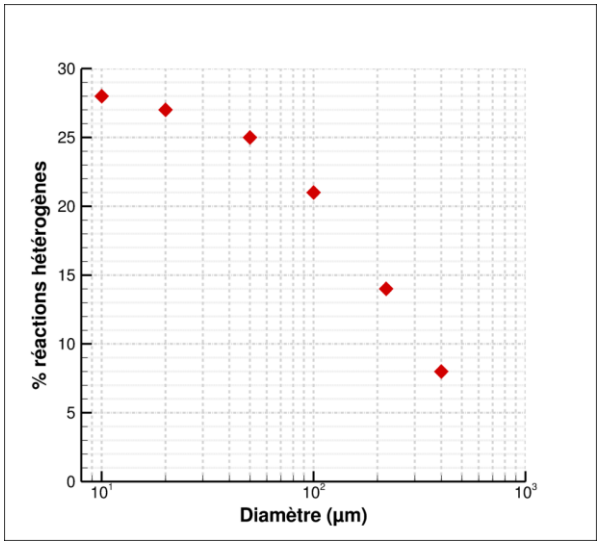


Figure E.13 : Part d'aluminium consommé par les réactions hétérogènes (%) en fonction des diamètres de particules de 10 à 400 µm. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

La part d'aluminium consommé par les réactions hétérogènes s'élève à 8 % pour une particule de 400 µm. Elle augmente en fonction des tailles de gouttes jusque 28 % pour la goutte de 10 µm. Cette tendance est en accord avec les hypothèses mentionnant que la chimie de surface a un rôle plus important pour les petites tailles de goutte. Pour les grosses gouttes les réactions de surface sont donc limitées.

Il a été démontré, en annexe E.2, que dans le cadre d'une loi en D^2, le débit d'aluminium total consommé est directement proportionnel à l'inverse du diamètre. La figure E.14 présente un graphique du débit en fonction de l'inverse du diamètre de goutte, avec et sans chimie de surface.

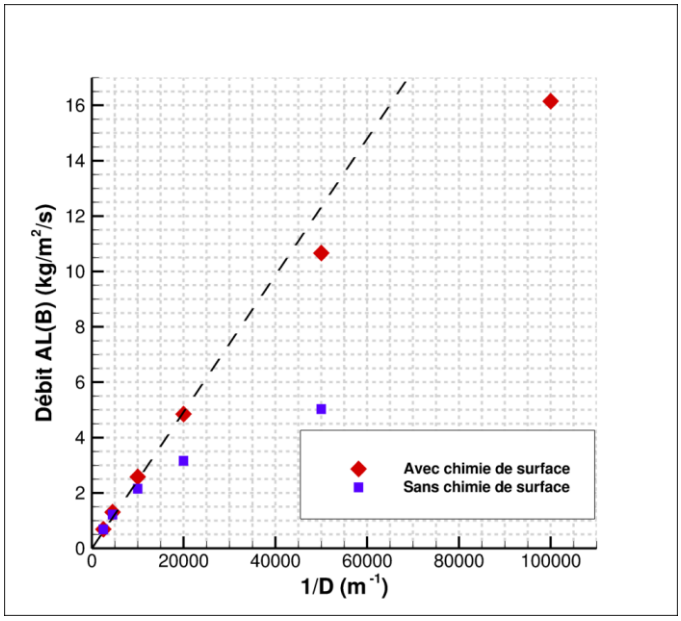


Figure E.14 : Débit d'aluminium en fonction de l'inverse des diamètres de particules D de 10 à 400 µm avec et sans chimie de surface. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire), 1 bar et la température des gaz frais est de 300 K.

Dans le cas où la chimie de surface n'est pas prise en compte, les gouttes de 400 à 100 µm suivent globalement une loi en D^2. La simulation de la goutte de 10 µm converge vers une extinction de la particule. Des faits similaires sont présentés par Washburn *et al.* [**92**]. Leur modèle ne tient pas compte de la chimie de surface et pour cette raison, leurs simulations ne maintiennent pas de combustion pour des petites tailles de gouttes à basse pression. Ils font l'hypothèse que, pour des petites tailles et à basse pression, la surface de la goutte ne reçoit pas assez d'énergie de la flamme pour maintenir une combustion. La prise en compte de la réactivité de surface permet un apport d'énergie supplémentaire dans les simulations permettant aux petites particules de brûler.

Les résultats considérant une chimie de surface montrent un comportement linéaire en 1/D pour les gouttes de 400 à 50 µm en considérant la chimie de surface. Ces diamètres suivent donc un mode de combustion limité par la diffusion défini par une loi en D^2. En ce qui concerne la simulation de la goutte de 10 µm, une combustion est maintenue grâce à la prise en compte de la chimie de surface. L'hypothèse de Washburn *et al.* [**92**] est donc juste. Cependant le débit de la goutte de 10 µm ne suit pas la loi en D^2. Ce qui est en accord l'hypothèse de Lynch *et al.* [**62**] s'appuyant sur le fait que les particules de diamètre inférieur à 20 µm transitent vers un mode de combustion qui ne respecte plus la loi en D^2. La flamme n'est alors plus contrôlée par la diffusion et bascule vers un régime contrôlé par la cinétique.

Des simulations pour des gouttes de 1 et 5 µm, dans les conditions de Bucher *et al.* [**197**], ont été réalisées. Cependant les simulations numériques ne parviennent pas à maintenir une combustion pour ces diamètres à 1 bar. Dans le chapitre précédent, nous avons observé que le mécanisme de surface présentait une forte sensibilité à la pression (Chapitre D.II.2). De ce fait, des simulations ont été réalisées à plus haute pression.

V.3. Effet de la pression

Dans cette section, nous présentons des résultats de simulations faites dans des conditions similaires aux précédentes à la seule différence que la pression est de 10 bar. De nouvelles tailles de particules de 1 à 5 µm ont été ajoutées à l'étude.

V.3.1. Influence de la pression sur la température de surface

La figure E.15 présente les différentes températures de surface de gouttes, pour différents diamètres, aux pressions de 1 et 10 bar.

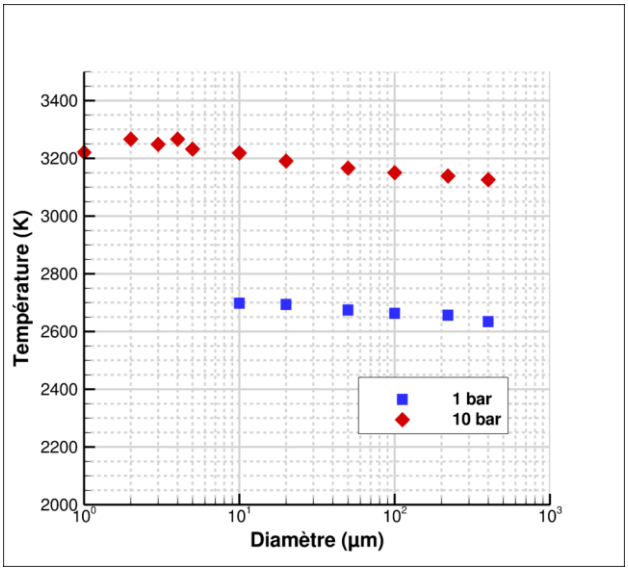


Figure E.15 : Comparaison de la température de surface en K pour différents diamètres de particules à 1 et 10 bar. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire) et la température des gaz frais est de 300 K.

La température de surface augmente légèrement avec la diminution de taille de la goutte à une pression donnée. Cette augmentation peut être liée d'une part au rapprochement du maximum de température de flamme observé en figure E.10 (a). D'autre part, cette légère hausse de température

peut s'expliquer par l'exothermicité des réactions de surface dont l'importance croît avec la réduction de taille des particules.

Les températures de surface à 10 bar sont environ 450 K plus élevées qu'à 1 bar. Ceci montre que les cinétiques en phase gazeuse et en surface sont sensibles à la pression. L'augmentation de pression accroît les vitesses des cinétiques et augmente ainsi l'exothermicité du système.

V.3.2. Influence de la pression sur les débits

Nous utilisons l'équation (E.38) afin de calculer la part d'aluminium consommée par les réactions hétérogènes à 10 bar. L'équation (E.38) a été expliquée plus tôt en V.2.3. Les résultats pour une pression de 10 bar sont présentés en figure E.16.

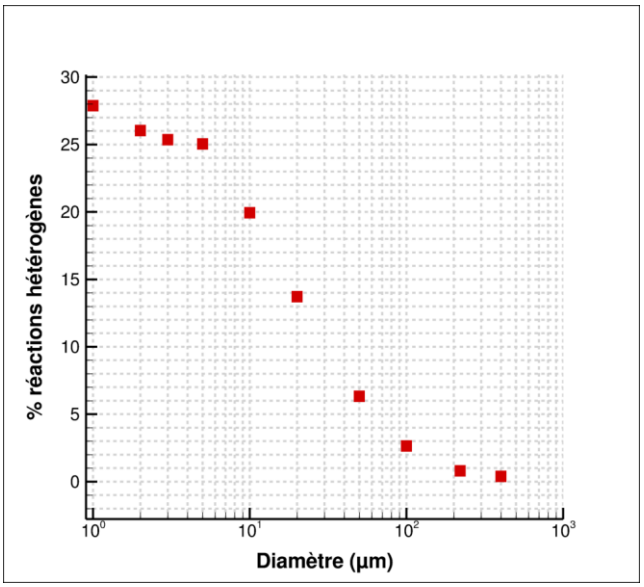


Figure E.16 : Part d'aluminium consommée par les réactions hétérogènes (%) en fonction des diamètres de particules de 1 à 400 µm à 10 bar. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire) et la température des gaz frais est de 300 K.

La part d'aluminium consommée par les réactions hétérogènes n'augmente plus de la même manière que précédement (figure E.13). A 10 bar, les réactions hétérogènes sont très peu actives pour les grosses particules, à peine 2 % à 220 µm. C'est à partir de la taille de 50 µm que les réactions de surface deviennent importantes.

De 50 à 10 µm, la part d'aluminium consommée par les réactions de surface passe de 6 à 20 %. Ce pourcentage de 20 % est atteint à 1 bar pour la taille de 100 µm. Le pourcentage d'aluminium consommé par les réactions hétérogènes s'élève à 28 % pour la goutte de 1 µm.

Le débit d'aluminium consommé est tracé en fonction de l'inverse du diamètre en figure E.17.

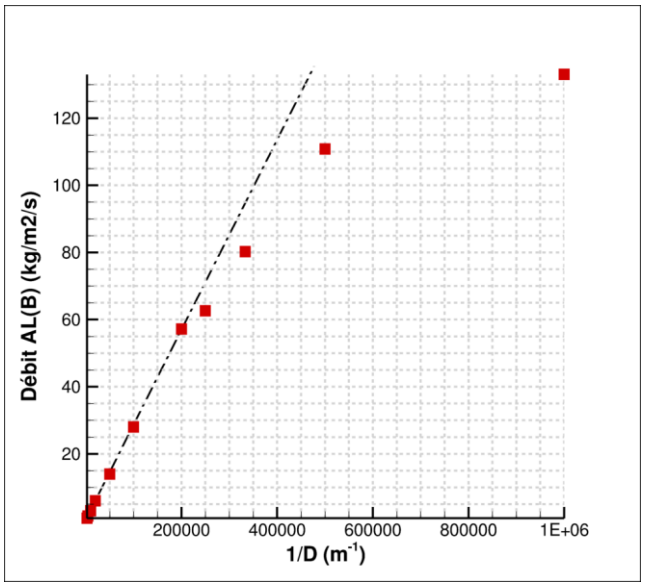


Figure E.17 : Débit d'aluminium en fonction de l'inverse du diamètre D de particules de 1 à 400 µm avec chimie de surface à 10 bar. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire) et la température des gaz frais est de 300 K.

Comme il a été expliqué précédemment, le débit est inversement proportionnel au diamètre dans le cadre de la loi en D^2 (annexe E.2). A 10 bar, la loi en D^2 est suivie pour la combustion des gouttes de 5 à 400 µm. Les tailles de 1 à 4 µm sortent de cette loi. Bazyn *et al.* [**60**] proposent l'existence d'une limite de transition de régime de combustion pour une gamme de particules de 2,8 à 10 µm pour une pression de 8,5 atm et des mélanges O_2/Ar (50/50). Ils attribuent cette transition à une gamme de diamètre de gouttes pour lesquelles le mode de combustion passe d'un régime de combustion contrôlé par la diffusion vers un régime contrôlé par la cinétique. Nos simulations montrent une transition de régime entre 4 et 5 µm. Elles sont donc en accord avec leurs observations.

Dans nos simulations à 1 bar, la loi en D^2 est valable pour des tailles de gouttes supérieures à 20 µm. L'augmentation de pression semble avoir décalé la gamme de diamètre limite de transition à laquelle les auteurs [**60**] font allusion.

V.4. Temps de combustion

Le temps de combustion est le temps que met la particule à brûler. Ce paramètre a été défini dans la section I.1 du chapitre B. Il est ici déterminé en fonction du débit d'aluminium consommé $\dot{m}_{Al}$ ($kg.m^{-2}.s^{-1}$). Selon l'équation E.43 (voir annexe E.3) :

$$t_c = -\frac{\rho_{Al}}{2} \int_0^{D_0} \frac{1}{\dot{m}_{Al}(D)}\, dD \quad \text{avec } \dot{m}_{Al} < 0 \qquad \text{(E. 43)}$$

Nous utilisons les débits d'aluminium total consommé ($\dot{m}_{Al}$) obtenus précédemment pour la combustion de gouttes en O_2/Ar (21/79 molaire), à 1 et 10 bar et à une température de 300 K. En accord avec les observations faites dans les sections V.2.5. et V.3.3., les gouttes suffisamment grosses brûlent selon une loi en D^2 alors que les gouttes suffisamment petites ne suivent pas cette loi.

La masse volumique de l'aluminium liquide ρ_{Al} (en $kg.m^{-3}$) est calculée d'après une corrélation expérimentale provenant du rapport de thèse de Marion [**188**] :

$$\rho_{Al} = 3236 - 0.604T \qquad \text{(E.44)}$$

Le calcul de cette masse volumique a été effectué pour une température choisie à 3000 K (ρ_{Al} = 1414 $kg.m^{-3}$), ce qui est proche des températures calculées de la surface des gouttes (figure E.15).

Les temps de combustion pour les gouttes suffisamment grosses sont calculés à 1 et 10 bar. Les linéarisations faites pour ces calculs sont détaillées en annexe E.4. Les résultats sont superposés aux mesures expérimentales collectées par Beckstead [**75**] (figure E.18)

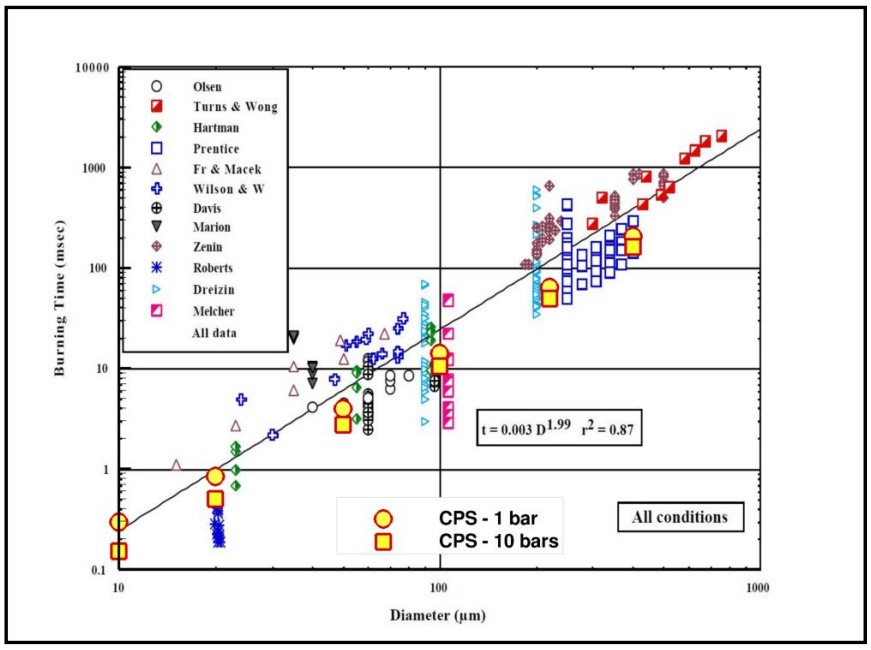


Figure E.18 : Résultats des simulations à 1 bar et 10 bar (avec la chimie de surface), superposés aux données expérimentales collectées par Beckstead [**75**].

Beckstead [**75**] a regroupé des mesures expérimentales de temps de combustion pour différentes tailles de particules, ambiances gazeuses et pressions. Tous ces paramètres peuvent influer sur les temps de combustion. Les résultats issus de nos simulations sont cohérents avec les mesures expérimentales. Les temps de combustion calculés sont moins élevés à 10 bars qu'à 1 bar. Cet effet de pression est en accord avec les mesures expérimentales de Lynch *et al.* [**62**]. Selon les auteurs, dans le cas d'une combustion en O_2/Ar, une augmentation de pression a tendance à diminuer les temps de combustion.

La figure E.19 montre l'effet de la chimie de surface sur les temps de combustion calculés à 1 et 10 bar, en O_2 /Ar, pour des gouttes de 10 à 400 µm.

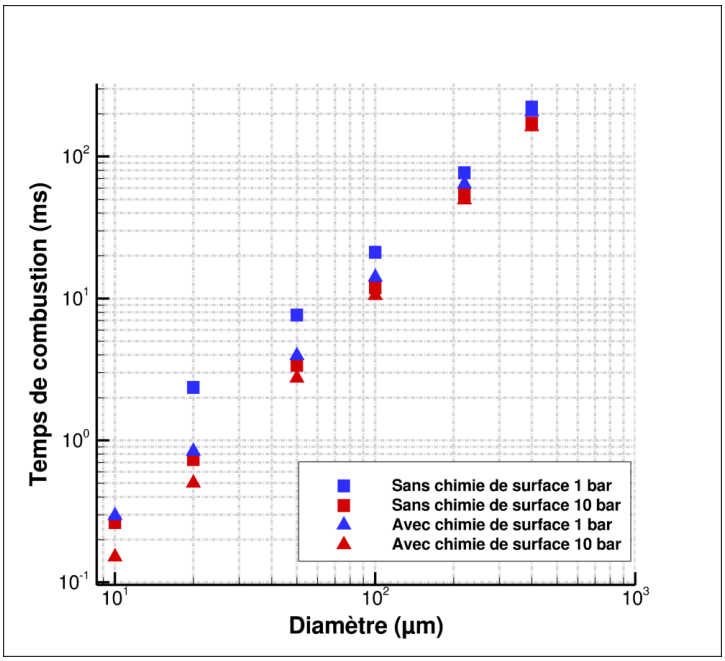


Figure E.19 : Temps de combustion (t_c) à 1 bar et 10 bar avec et sans chimie de surface pour des gouttes de 10 à 400 µm. Conditions : O_2/Ar (21/79 molaire) et la température des gaz frais est de 300 K.

Comme nous l'avons constaté précédement, la simulation de la goutte de 10 µm sans chimie de surface à 1 bar ne converge pas vers une combustion (mais vers une extinction). Globalement les résultats des simulations, pour une pression donnée, sont peu différents dans le cas où l'on considère (ou pas) une chimie de surface pour des grosses tailles de goutte. Cependant, pour les petits diamètres de goutte, l'écart de temps de combustion, avec et sans chimie de surface, tend à s'accroître. C'est particulièrement le cas à 1 bar. Pour une goutte de 20 µm, à 1 bar, le temps de combustion calculé, avec chimie de surface, est quasiment 3 fois plus faible que sans. Ces simulations montrent clairement l'importance de prendre en compte la chimie de surface pour les petites particules, typiquement pour des diamètres inférieurs à quelques dizaines de micromètres. Cet effet de la chimie de surface est beaucoup plus marqué pour les pressions faibles.

Des temps de combustion pour des diamètres de gouttes de 1 à 5 µm ont été calculés pour une pression de 10 bar. Les détails des calculs des temps de combustion pour ces diamètres sont en annexe E.4. La figure E.20 présente les temps de combustion pour de gouttes de 1 à 400 µm à 10 bar.

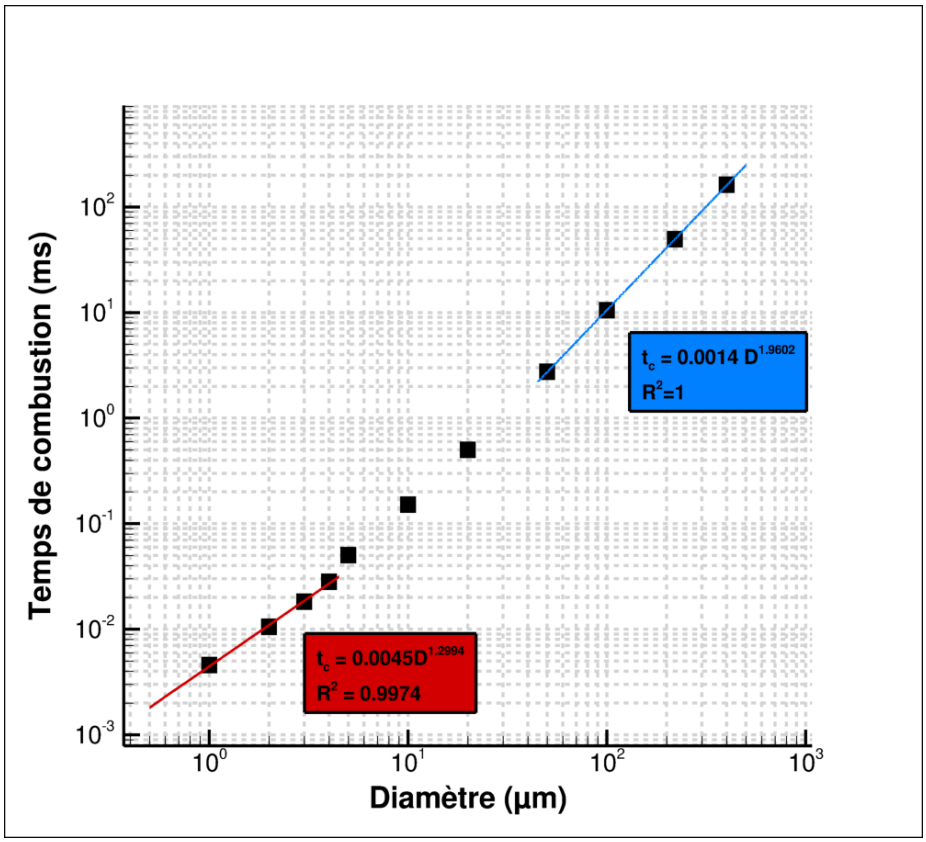


Figure E.20 : Temps de combustion (t_c) pour des particules de 1 à 400 µm en O_2/Ar (21/79) à 10 bar et la température des gaz frais est de 300 K.. La droite bleue est une linéarisation pour les gouttes de 50 à 400 µm. La droite rouge est une linéarisation pour les gouttes de 1 à 4 µm.

Les droites tracées selon des lois en puissance mettent en avant l'existence de deux modes de combustion et d'une phase de transition entre ces deux modes. Dans nos simulations, les gouttes de 50 à 400 µm ont un régime de combustion qui suit une loi très proche d'une loi en D^2. Zenin *et al.* [**198**] ont mesuré des temps de combustion pour des particules de 200 à 500 µm pour des pressions de 1 à 40 atm en O_2/Ar (20/80). Ils en déduisent la loi suivante : $t_c = 3{,}6.10^{-3}D^2$. La corrélation issue des simulations (pour des particules de 50 à 400 µm) $t_c = 1{,}4.10^{-3}D^{1{,}96}$ est cohérente avec les mesures des auteurs.

Pour des tailles inférieures à 20 µm les temps de combustion ne suivent plus cette loi. La gamme 5-20 µm représente une phase transitoire entre un mode de combustion suivant une loi en D^2 vers un mode de combustion suivant une loi en $D^{1,3}$. Ce comportement est en accord avec ce qui a été mesuré expérimentalement par Bazyn *et al.* [**60**] pour des conditions proches de nos simulations (8,5 atm, 50/50 O_2-Ar). De plus, ils mesurent un temps de combustion de 150 µs (+/- 100µs) pour une particule de 10 µm dans une atmosphère O_2/Ar 40/60 à 8,5 atm. Nos simulations numériques, dans des conditions proches des leurs, sont cohérentes avec cette mesure. Dans notre cas, le temps de combustion calculé à 10 bar pour une particule de 10 µm est de 165 µs.

V.5. Taille des résidus d'alumine

La taille du résidu issu de la combustion d'une goutte d'aluminium est plutôt mal renseignée dans la littérature. Ce sujet a été présenté dans le chapitre A, section I.3.3.

Nous faisons l'hypothèse que ce résidu d'alumine dépend uniquement de l'alumine créée en surface. Le code permet de calculer un débit d'alumine créé en surface $\dot{m}_{Al2O3}$ (en kg.m^{-2}.s^{-1}). Une équation, détaillée en annexe E.5, permet de calculer la taille d'un résidu d'alumine $D_{rés}$ en fonction de $\dot{m}_{Al2O3}$, $\dot{m}_{Al}$, D_0 et D :

$$\int_0^{D_{rés}} D_{Al2O3}^2 \, dD_{Al2O3} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}} \int_{D_0}^{0} \frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)} D^2 dD \qquad (E.45)$$

Avec D_0 le diamètre initial de la particule d'aluminium, D le diamètre de la goutte d'aluminium à l'instant t et D_{Al2O3} le diamètre du résidu à t.

La masse volumique d'alumine ρ_{Al2O3} (en g.cm^{-3}) est calculée à l'aide d'une corrélation provenant de l'étude de Glorieux [**199**] :

$$\rho_{Al2O3} = 2{,}87(1 - \alpha_p(T - 2500)) \qquad (E.46)$$

Avec α_p = 3,32.10^{-5} K^{-1}

Le calcul de la masse volumique d'alumine a été effectué, de même que pour le calcul de la masse volumique d'aluminium, pour une température de 3000 K. ($\rho_{Al2O3} = 2822{,}4$ kg.m^{-3})

Pour calculer $D_{rés}$, nous utilisons les débits calculés précédemment pour la combustion de gouttes de 5 à 400 µm en O_2/Ar (21/79 molaire), à 10 bar et à une température initiale de 300 K. Les détails concernant les estimations des tailles des résidus d'alumine figurent en annexe E.6.

La figure E.21 présente la taille des résidus estimée en fonction du diamètre initial de la goutte.

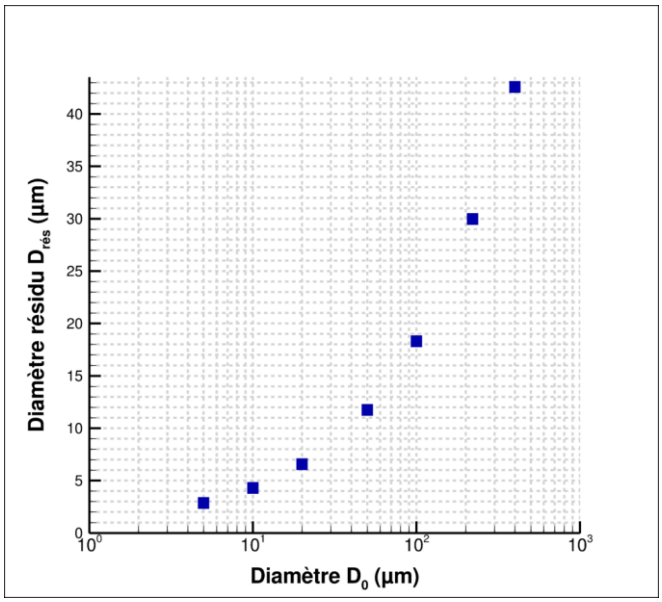


Figure E.21 : Diamètre des résidus $D_{rés}$ (µm) en fonction du diamètre initial D_0 de la particule d'aluminium (µm).

La figure E.21 montre que la taille des résidus augmente avec la taille initiale des gouttes d'aluminium. Pour une particule de 220 µm, le résidu calculé est de 30 µm. Nous observons que cette taille de résidu ne suit pas une tendance linéaire vis-à-vis de D_0, ce qui n'est pas en accord avec l'hypothèse prise par Salita [**14**] : $D_{rés} = \beta D_0$. Pour mieux appréhender ce paramètre β, la figure E.22 représente le rapport $D_{rés}/D_0$ en fonction du diamètre initial des gouttes d'aluminium.

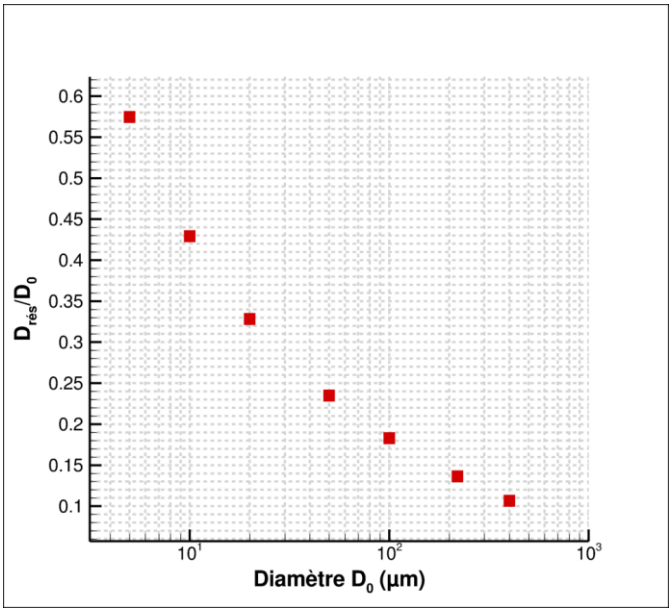


Figure E.22 : Rapport du diamètre du résidu $D_{rés}$ sur le diamètre initial D_0 en fonction de D_0 (µm).

Le rapport $D_{rés}/D_0$ (ou β) semble varier de 0,11, pour une goutte initialement de 400 µm, à 0,57, pour une goutte de 5 µm. Selon la simulation, l'alumine en surface est beaucoup plus produite

pour les petites particules que pour les grandes. La littérature expérimentale et numérique rapporte un paramètre β compris entre 0,6 et 0,8 [**15**] [**16**]. Nos calculs ne sont pas en accord avec ces valeurs. Cependant des mesures de taille de résidus expérimentales [**17**] font état d'un rapport $D_{rés}/D_0$ compris entre 0,1 et 0,2 pour des particules de 100 µm. Pour une goutte de 100 µm, le rapport $D_{rés}/D_0$ calculé est 0,18, ce qui est en bon accord avec les mesures des auteurs [**17**].

V.6. Tension de vapeur d'aluminium dans le cas d'une combustion de goutte

Dans la section II.3. du chapitre D, le calcul 0D a permis de valider les données thermodynamiques de l'aluminium en phase liquide et en phase gaz. Dans cette section, le but est d'étudier si cet équilibre thermodynamique est maintenu dans le cas d'une combustion en O_2/Ar, à 1 et 10 bar, pour les différentes tailles de gouttes. Les études de simulation numérique de la littérature font systématiquement l'hypothèse d'un équilibre liquide/vapeur d'aluminium en surface de goutte. Comme les calculs prennent en compte une cinétique de vaporisation de l'aluminium, il est possible de vérifier cette hypothèse d'équilibre.

La figure E.23 présente les résultats concernant les tensions de vapeur d'aluminium à la surface en fonction de la température calculée à la surface, avec et sans chimie de surface. Ces résultats sont comparés aux tensions de vapeurs issues des corrélations expérimentales DIPPR [**181**].

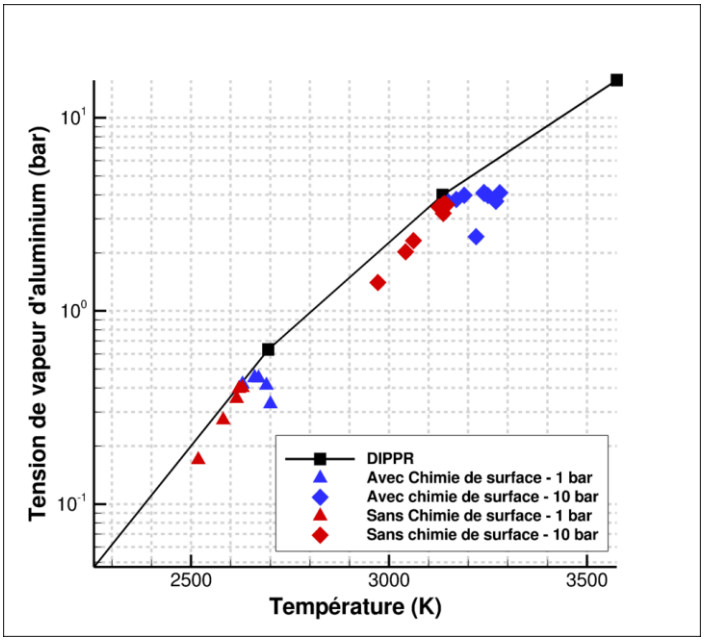


Figure E.23 : Comparaison entre les données de tension de vapeur d'aluminium à l'équilibre DIPPR [**181**] *et à la surface en fonction de la température calculée à la surface, avec et sans chimie de surface, à 1 bar et 10 bar.*

Des tendances similaires sont observables pour les résultats à 1 et 10 bar, avec ou sans chimie de surface. Bien que les diamètres de goutte ne soient pas précisés sur la figure E.23, les résultats les plus proches des données DIPPR concernent les particules de grosse taille. La première conclusion de cette étude est que l'équilibre thermodynamique est globalement suivi pour les grosses tailles de goutte et beaucoup moins pour les petites. Pour les petites tailles de goutte (10 et 20 µm à 1 bar et de 1 à 10 µm à 10 bar), les tensions de vapeur calculées s'éloignent de l'équilibre. D'une part, nous remarquons que sans considérer la chimie de surface, la tendance observée est que la température ainsi que la tension de vapeur à la surface diminuent avec la taille de la goutte. D'autre part, les résultats concernant les petites tailles de goutte, en considérant la chimie de surface, montrent aussi une diminution de la tension de vapeur. Cependant la température de la surface augmente avec la diminution de la taille des gouttes. De plus, il semble que dans certains cas, notamment pour les petites gouttes, l'hypothèse d'équilibre liquide/vapeur d'aluminium n'est pas valide. Dans le cas d'une goutte de 1 µm brûlant en O_2/Ar (21/79) à 10 bar, la tension de vapeur à la surface calculée est 2 fois moins élevée que ce que prévoirait l'équilibre. L'intéret de considèrer une cinétique de vaporisation est ici une fois de plus démontré.

V.7. Effet de l'atmosphère

Cette section présente la combustion d'une particule d'aluminium dans trois atmosphères : CO_2, CO et H_2O. Pour ces trois cas, le diamètre de goutte est de 220 µm, la température initiale est de 300 K et la pression de 1 bar. Les productions de condensés tels que Al_2O_3(B), Al_4C_3(B) ou encore la diffusion de H en H(B), discutés dans le chapitre D, sont incluses dans le mécanisme de surface.

Les atmosphères CO_2 et CO ont été étudiées par Bucher *et al.* [**197**]. La figure E.24 montre des images provenant cette étude.

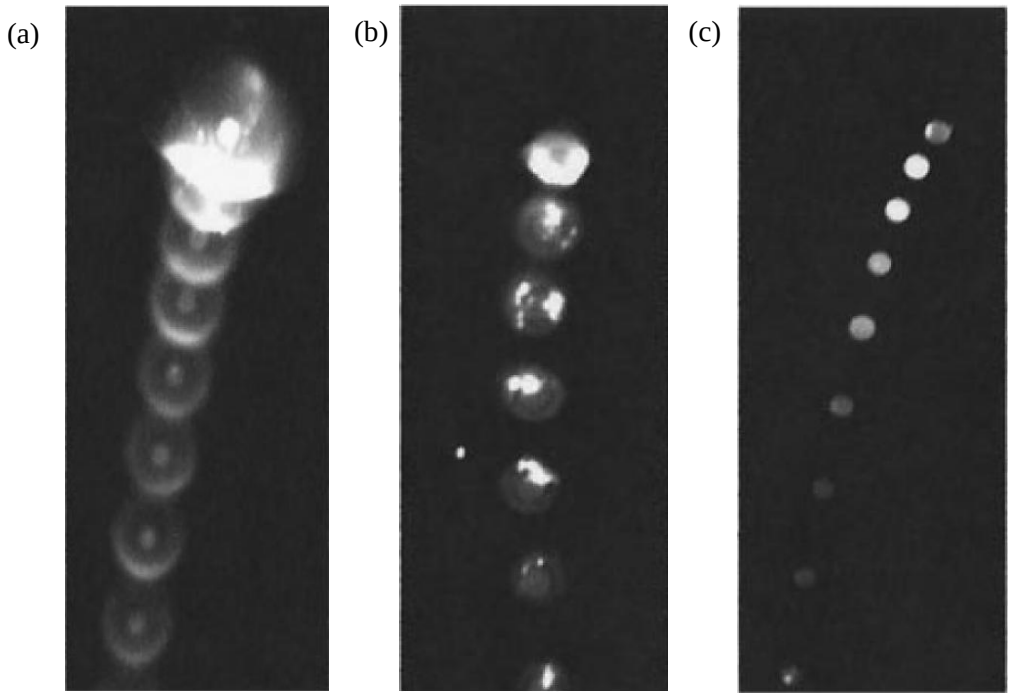


Figure E.24. : Images de chutes de gouttes de 220µm à 1 bar dans (a) O_2/Ar (21/79) (b) 100% CO_2 et (c) 100% CO d'après Bucher et al. [**197**]. *Allumage au laser CO_2, la température des gaz frais est de 300 K.*

Selon la figure E.24, la combustion d'une goutte de 220 µm en O_2/Ar se caractérise par une flamme assez étendue. En ce qui concerne la combustion en CO_2, la flamme est située en proche surface. Enfin, l'atmosphère CO mène à une combustion (sans flamme en phase gazeuse) localisée à la surface de la particule.

Les résultats des simulations s'appuieront en partie sur ces images et sur d'autres remarques de la littérature pour les atmosphères CO et CO_2.

V.7.1. Ambiance CO_2

Selon Glumac *et al.* [**59**] la température de flamme des systèmes Al/CO_2 mesurée est généralement plus faible que celle des systèmes Al/O_2. Nous avons comparé en figure E.25 les champs de températures (K) simulés pour des combustions en atmosphère O_2/Ar (21/79) et 100% CO_2.

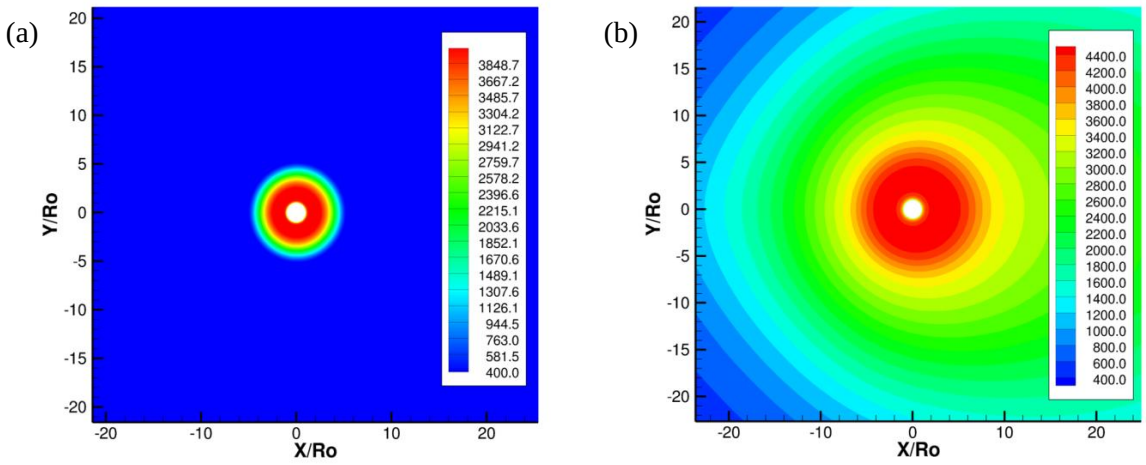


Figure E.25 : Comparaison entre les champs de température (K) d'une combustion de goutte d'aluminium dans le CO_2 (a) et O_2/Ar (21/79) (b). Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

La température maximale en O_2/Ar est environ 4400 K alors qu'en CO_2 elle est approximativement 3850 K. Ce qui est en accord avec les mesures de Glumac *et al.* [**59**] et Bucher *et al.* [**197**] qui mesurent respectivement des températures de flamme maximales de 3900 K et 3750 K. Selon Legrand *et al.* [**51**], les processus exothermiques jouent un rôle important en surface ou en proche surface. Les simulations sont aussi en accord avec les observations de Legrand *et al.* [**51**]. La température maximale est localisée en proche surface et de manière générale le champ de température est moins étalé dans CO_2 que dans O_2/Ar. La condensation de l'Al_2O_3(L) est un procédé exothermique, il est de même situé en proche surface (figure E.26).

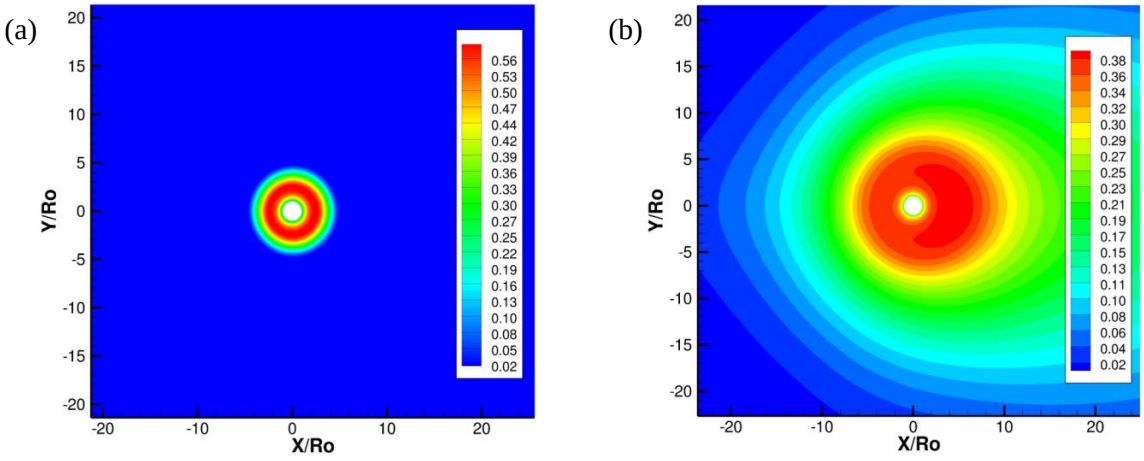


Figure E.26 : Comparaison entre les champs de fractions massiques d'Al_2O_3(L) d'une combustion de goutte d'aluminium dans le CO_2 (a) et O_2/Ar (21/79 molaire) (b). Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

La figure E.27 montre que l'espèce AlO est très localisée en proche surface. Ce résultat est en accord avec Bazyn *et al.* [**60**] qui ont observé une couche d'AlO gazeux autour de la particule dans le cadre d'une combustion en CO_2.

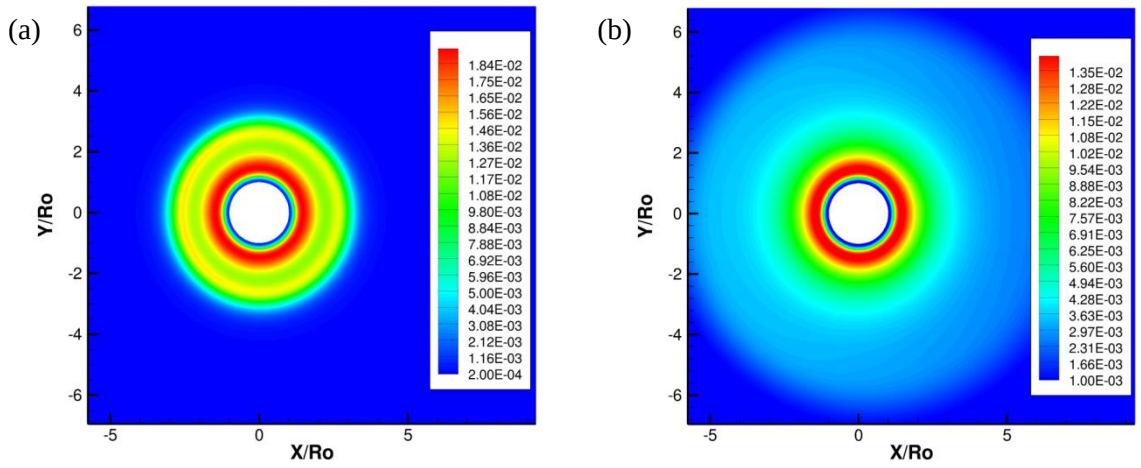


Figure E.27 : Comparaison entre les champs de fractions massiques d'AlO d'une combustion de goutte d'aluminium dans le CO_2 (a) et O_2/Ar (b). Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

La figure E.27 (a) montre une structure à deux maxima de fraction massique d'AlO. L'espèce AlO est souvent suivie car elle émet dans le visible (486 nm) et est présente dans la flamme. Bucher *et al.* [**197**] font aussi allusion à une double structure de flamme.

La figure E.28 représente le champ de l'espèce CO. L'espèce CO présente une concentration massique maximale élevée (0,32) à moins d'un rayon de la goutte. C'est ce qu'observent les auteurs Sarou-Kanian *et al.* [**200**]. Ils mentionnent que l'espèce carbonée majoritaire est le CO, située en proche surface.

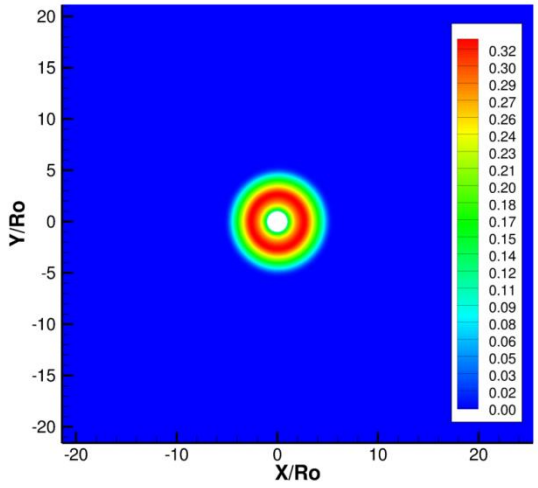


Figure E.28 : Champ de fractions massiques de CO dans le CO_2. Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

V.7.2. Ambiance CO

La figure E.29 présente les champs de température (K), fractions massiques de CO et fractions massiques d'Al pour une combustion de goutte d'aluminium dans le CO.

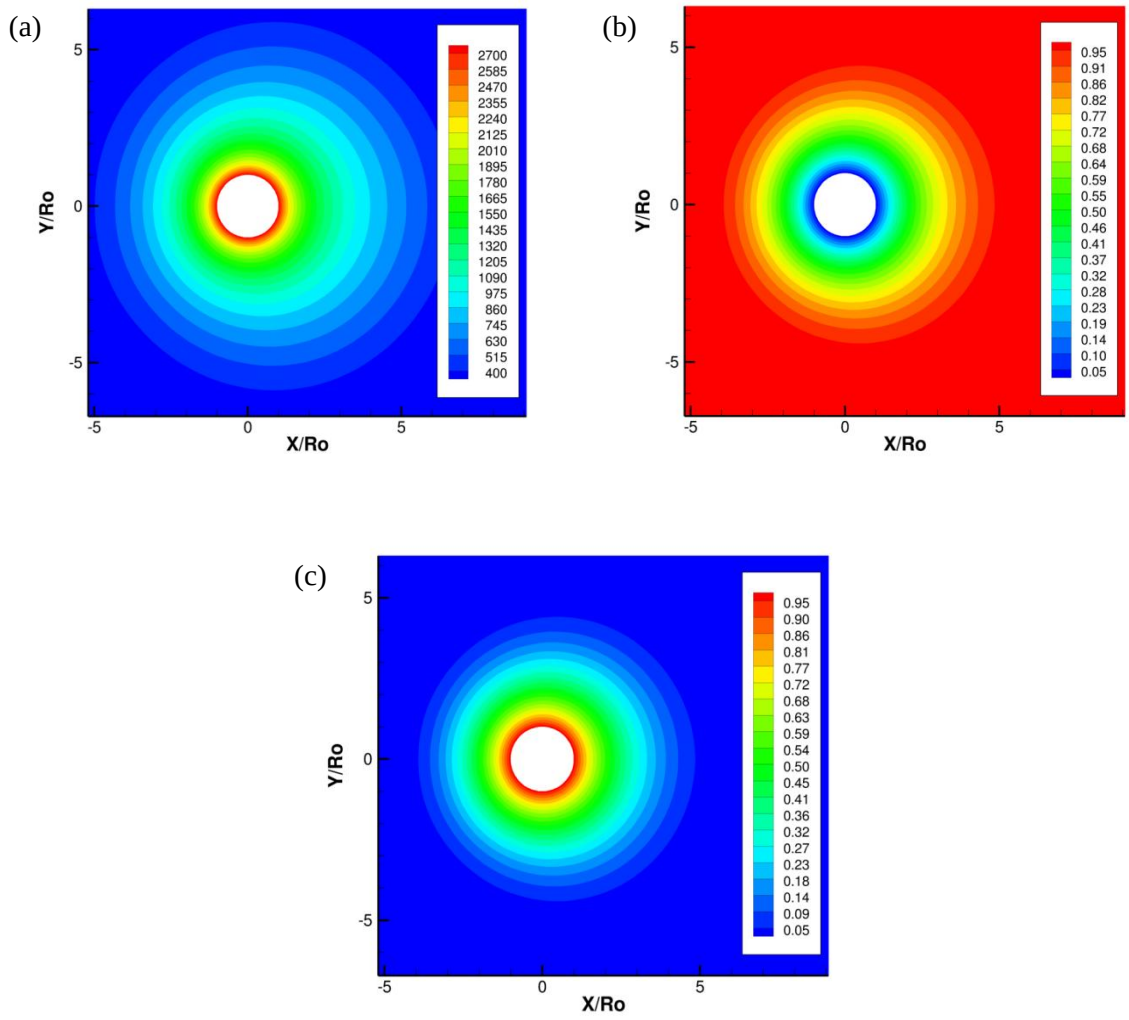


Figure E.29 : Champs de (a) température (K) (b) fractions massiques de CO et (c) fractions massiques d'Al pour une combustion de goutte d'aluminium dans le CO. Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

La simulation de combustion de l'aluminium en atmosphère CO mène à une réactivité située uniquement en surface. Tout comme dans l'étude de Bucher *et al.* [**197**], nous notons une absence de flamme (pas de fraction massique d'AlO significative ni de pic de température dans la phase gaz) en phase gaz (figure E.29 (a). Le champ d'AlO n'est pas présenté car les fractions massiques sont très faibles (de l'ordre de 10^{-14}). De même les auteurs mentionnent une absence de fumées d'alumine, nos simulations sont en accord avec cette observation car la concentration d'Al_2O_3(L) calculée est nulle. Cette *quasi* absence de réactivité en phase gaz est attendue. Elle s'explique par le fait que le mécanisme en phase gaz n'inclut pas la réaction Al+CO=AlC+O. Aucune des études de la littérature ne recense une telle réaction. L'aluminium vapeur ne réagit donc pas et le CO se dissocie uniquement en surface.

Le température maximale est localisée en surface et s'élève à environ 2700 K. Les espèces majoritaires en phase gazeuse sont du CO et de l'aluminium gazeux. Les fractions massiques de CO sont extrêmement faibles en surface et augmentent en s'éloignant de la surface pour atteindre une valeur proche de 1.

Ces simulations sont en accord avec les résultats de Bucher *et al.* [**197**]. Ils avaient observé, dans le cas de l'atmosphère CO, une combustion pilotée exclusivement par les réactions de surface.

V.7.3. Ambiance H_2O

Des simulations ont été effectuées pour une combustion d'une particule d'aluminium de 220 µm en atmosphère vapeur d'eau pure à 1 bar et 300 K. Ces simulations intègrent le schéma de surface. La simulation sans schéma de surface a conduit à une extinction de la particule à cette pression. Ce type de combustion Al/H_2O est étudié dans le cadre de la propulsion "verte" ("green propellant"), sous l'eau ou encore sur Mars [**201**].

La figure E.30 présente les champs de température (K) et de fractions massiques d'alumine liquide.

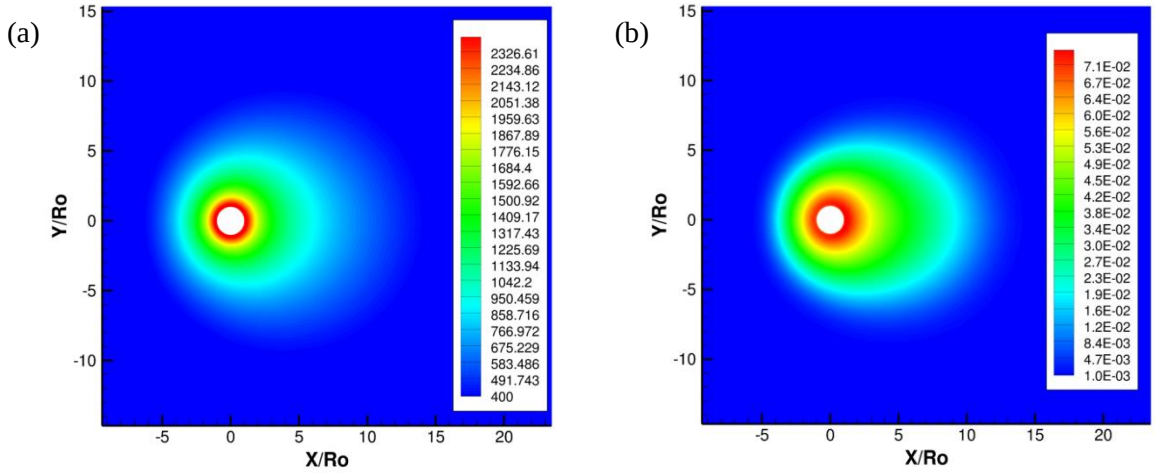


Figure E.30 : Champs de (a) température (K) et (b) fractions massiques de d'Al_2O_3(L) pour une combustion de goutte d'aluminium dans le H_2O. Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

Très peu de mesures expérimentales à l'échelle d'une goutte sont disponibles dans la littérature au sujet de la combustion Al/H_2O, notamment pour des atmosphères à 100 % de H_2O. Bucher *et al.* [**197**] observent une structure de flamme non-symétrique. Les champs de température et de fractions massiques d'espèces sont aussi non-symétrique (contrairement aux champs en CO et CO_2). Le pic de température dans le calcul est de 2326 K et est situé en proche surface, ce qui est beaucoup plus faible que ce qui a pu être calculé précédemment dans les autres atmosphères. La fraction massique

d'alumine est très faible en comparaison avec les cas du CO_2 ou de O_2/Ar (figure E.26). On a donc une réactivité en phase gaz mais qui est cependant très réduite, ce qui en accord avec les photographies de Bucher *et al.* [**197**].

L'AlO (figure E.31 (a)) est présent en proche surface et en faible quantité. Gill *et al.* [**106**] observent une baisse d'intensité lumineuse (comparée aux autres atmosphères composées de CO_2 et O_2) dans le cadre d'une combustion de l'aluminium dans la vapeur d'eau. Nos calculs montrent une faible concentration d'AlO et une faible température dans le champ, ce qui pourrait probablement expliquer cette baisse d'intensité lumineuse.

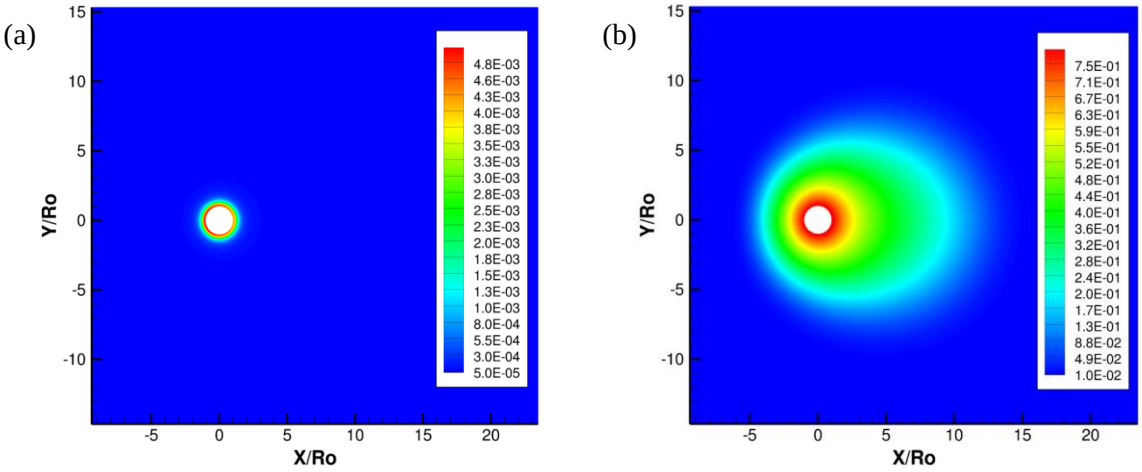


Figure E.31 : Champs de fractions massiques (a) de AlO et (b) Al_2O pour une combustion de goutte d'aluminium dans le H_2O. Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

L'espèce Al_2O est présente en quantité significative dans le champ aérodynamique (figure E.31 (b)). Elle est plus concentrée dans le système Al/H_2O que dans le système Al/O_2/Ar (voir annexe E.1). Washburn *et al.* [**84**] trouvent aussi dans leur simulation, en atmosphère H_2O/Ar (50 % molaire d'H_2O), à basse pression (4 atm), l'espèce Al_2O en quantité assez importante et en proche surface.

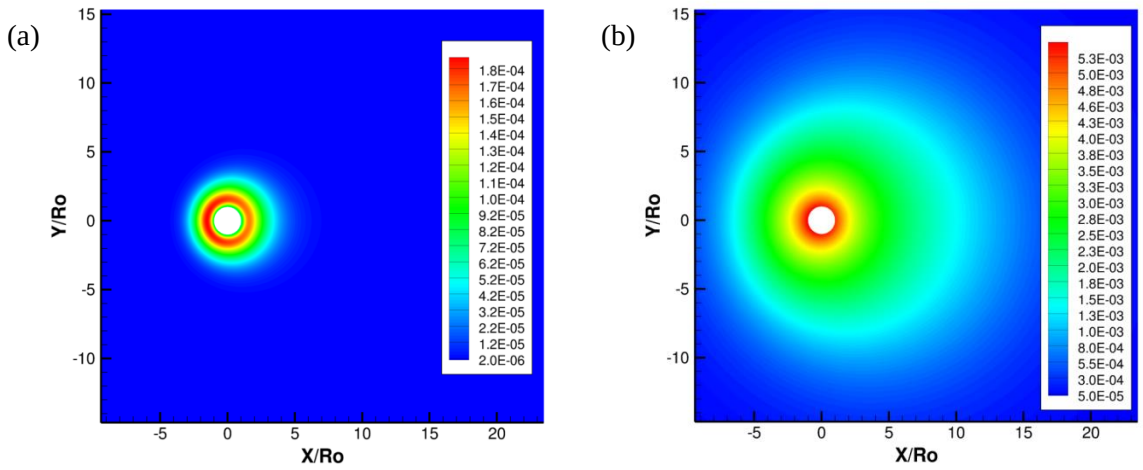


Figure E.32 : Champs de fractions massiques (a) de OH et (b) H_2 pour une combustion de goutte d'aluminium dans le H_2O. Conditions : 1 bar, température 300 K, diamètre de goutte 220 µm.

La figure E.32 montre les fractions massiques des espèces OH (a) et H_2 (b). La particularité de ces espèces est que leur concentration massique est plus élevée en amont qu'en aval. Cela s'explique probablement par le fait que ces espèces diffusent rapidement. Enfin la présence de H_2 avec un pic de $5{,}3.10^{-3}$ en proche surface est un résultat intéressant. Dufaud *et al.* [**107**] mentionnent le H_2 comme pouvant être généré à la surface par désorption. Ils expliquent l'augmentation de sévérité de l'explosion de poussières d'aluminium dans la vapeur d'eau par la présence de H_2 en phase gazeuse.

Conclusion

L'objet de cette thèse a été d'évaluer l'importance de la chimie de surface pour la combustion des particules d'aluminium. En brûlant, ces particules apportent un supplément d'énergie et ainsi augmentent l'impulsion spécifique des moteurs à propergols solides. Grâce à la modélisation multi-échelle, un mécanisme hétérogène a permis d'accéder à un degré supérieur de complexité en ce qui concerne la combustion de l'aluminium.

Les calculs de chimie quantique réalisés avec le code VASP ont donné lieu, dans un premier temps, à la détermination des positions de plus basse énergie pour des espèces adsorbées intervenant dans les phénomènes de combustion des particules d'aluminium. Ce même code a été ensuite utilisé pour l'estimation des enthalpies de formation (dans les conditions standard) d'espèces adsorbées et des barrières d'énergies de réactions élémentaires en surface et à l'interface gaz/surface. La validité de VASP a été confirmée en phase gazeuse et en phase condensée. Pour la plupart des adsorbats, un manque de données expérimentales a été constaté. Cela explique pourquoi tant de méthodes ont été mises au point (BOC-MP/UBI-QEB, méthode de Carter, etc). Cette étude ambitieuse a permis de constituer une base de données valable pour la construction d'un mécanisme réactionnel détaillé hétérogène sur une surface d'aluminium.

Des hypothèses ont été faites pour la construction du mécanisme cinétique détaillé des réactions à la surface de l'aluminium. Les résultats issus des calculs de chimie quantique ont été exploités pour obtenir le détail du schéma cinétique proposé et pour le calcul des donnés thermodynamiques associées aux espèces adsorbées. L'évaluation cinétique du mécanisme est réalisée à l'aide du logiciel SKSAMPLE, utilitaire de CHEMKIN. Les premières tendances dégagées sont satisfaisantes et cohérentes avec certaines observations de la littérature.

Les résultats du dernier chapitre sont issus des simulations de combustion de goutte isolée effectuées grâce au code CPS. L'importance de la prise en compte de la chimie de surface dans les simulations a pu être démontrée. De plus, le solveur cinétique de surface intégré dans CPS dans le cadre de ce travail permet une nouvelle prise en compte numérique de la vaporisation de l'aluminium depuis la surface. Les études précédentes simulaient la vaporisation comme un processus à l'équilibre (Clausius-Clapeyron). Le solveur cinétique de surface de cette étude simule une vaporisation de l'aluminium contrôlée par la cinétique. Des simulations avec et sans chimie de surface ont été comparées aux travaux expérimentaux [**197**]. Très peu de différences sont notées dans les conditions expérimentales de l'étude et les deux hypothèses semblent en bon accord avec les mesures des auteurs.

Ceci est cohérent avec la prédominance d'un régime diffusif pour les plus grosses gouttes. Des nouvelles données comme les fractions de site d'espèces ou encore la part d'aluminium consommé par les réactions de surface sont accessibles grâce au solveur cinétique de surface. Les observations de la littérature mentionnaient deux paramètres semblant influencer grandement la réactivité en surface : le diamètre de la particule étudiée (D) et l'atmosphère oxydante. En gardant les conditions expérimentales (O_2/Ar 21/79, 1 bar, D = 220 µm) de Bucher al. [**197**], l'effet de la taille a été étudié. Des simulations pour des particules de 10 à 400 µm ont été mises en œuvre. Les calculs montrent que la part d'aluminium consommée par voie hétérogène augmente avec la diminution de taille des particules. De plus, la prise en compte des réactions de surface permet, pour la goutte de 10 µm, à 1 bar, un apport d'énergie supplémentaire au système permettant de maintenir une combustion. Une transition d'un régime de combustion contrôlé par la diffusion (suivant une loi en D^2) vers un régime contrôlé par la cinétique est constaté pour les gouttes à 20 et 10 µm. Cette transition de régime de combustion avait été observée dans différentes sources de la littérature expérimentale. Pour juger de l'effet de la pression, les mêmes simulations ont été réalisées à 10 bar pour des particules de 1 à 400 µm. Une élévation de la température de surface a été notée. La pression semble influer sur les débits d'aluminium consommés, la cinétique hétérogène est importante pour des diamètres de gouttes inférieurs à 5 µm. De même, l'augmentation de pression a déplacé la transition de régime pour des diamètres de gouttes inférieurs à 5 µm. La pression influe fortement sur la cinétique de surface. L'augmentation de pression semble diminuer les temps de combustion. Cette remarque est valable dans le cas d'une combustion en O_2/Ar. Ces temps de combustion ainsi que les lois issues des calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. Le code a permis d'accéder à des tailles de résidus d'alumine issus de la combustion complète d'une goutte d'aluminium. Ces tailles de résidus calculées sont cohérentes avec une source expérimentale de la littérature. Enfin les simulations pour des particules de 220 µm ont été accomplies pour d'autres atmosphères (CO, CO_2, H_2O). En ambiance 100 % CO, la combustion est maintenue exclusivement par les réactions de surface. Globalement nos résultats sont en accord avec les observations expérimentales rapportées dans la littérature.

Quelques années auparavant le même type de travail avait été réalisé en ce qui concerne la combustion en phase gaz de l'aluminium. Ces efforts avaient donné la possibilité au domaine numérique d'appréhender de manière plus précise les phénomènes intervenant dans la combustion d'une particule d'aluminium. Bien qu'efficaces, ces efforts n'étaient pas suffisants pour prendre en compte la totalité des phénomènes.

Aujourd'hui, avec l'ajout de la cinétique de surface, ce travail augmente encore le niveau de représentativité pour les futures simulations numériques. Cette étude est la première de la sorte et des améliorations du mécanisme cinétique détaillé hétérogène sont à escompter. Certains de ces aspects sont illustrés ci-dessous.

Le détail du mécanisme de surface s'appuie sur les calculs de chimie quantique. Bien que les données calculées aient été validées, un manque de mesures expérimentales relatives aux énergies mises en jeu pour le système adsorbat/surface d'aluminium s'est fait sentir.

Les connaissances en ce qui concerne les condensés formés en phase gaz ou en surface pendant la combustion d'une goutte d'aluminium doivent être approfondies. De l'alumine liquide se condense dans la phase gaz entourant la goutte en combustion (fumées). L'énergie issue de ces condensations est non négligeable, cependant il a été noté dans le chapitre 5 (V.I.I) que la prise en compte de ces condensations dans les simulations est perfectible. C'est le cas aussi pour les formations des condensés en surface Al_2O_3(B) et Al_4C_3(B). Certaines études théoriques ont permis de mieux comprendre la formation de ces condensés mais cependant aucune donnée cinétique ne s'y rapporte. Il en est de même pour l'absorption de l'atome H dans la matrice d'aluminium.

De premières simulations numériques de combustion de goutte d'aluminium ont été réalisées. Suite à cette thèse, d'autres simulations pourront être faites à d'autres pressions, dans d'autres atmosphères contrôlées, mélanges d'atmosphères et même en atmosphère propergol (phase gaz issue de la décomposition du propergol, présente dans les moteurs). Un paramètre intéressant à étudier peut être l'influence que le chlorure d'hydrogène (HCl) a sur le phénomène global, étudier ses effets sur les temps de combustion ou les tailles de résidus.

Les tailles de particules étudiées descendent à l'ordre du micron. Nous avons calculé une loi en $D^{1,3}$ pour les particules de 1 à 4 µm. Il pourrait être judicieux de contrôler, avec des simulations pour des particules nanométriques, que les temps de combustion continuent à suivre une loi proche du D^1.

ANNEXES

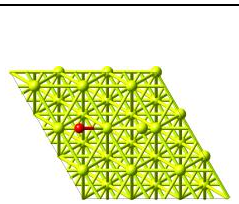
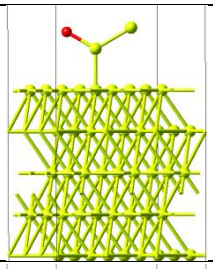
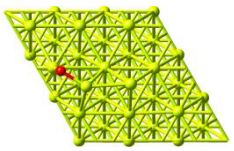
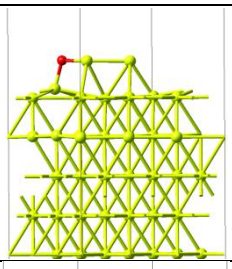
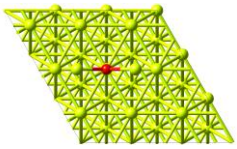
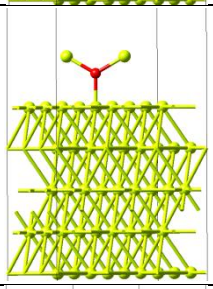
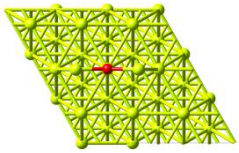
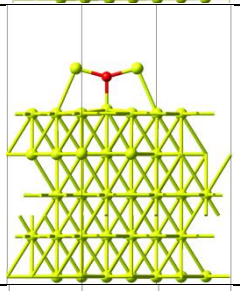
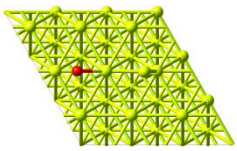
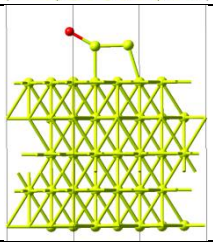
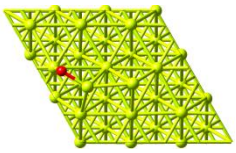
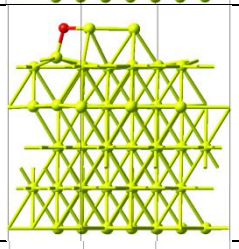
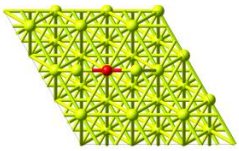
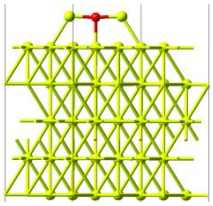
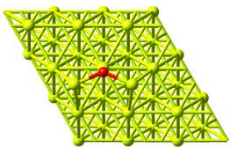
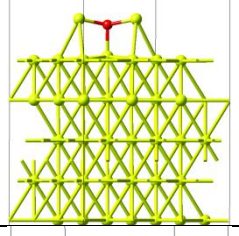
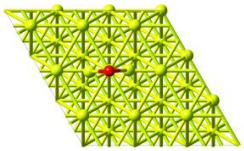
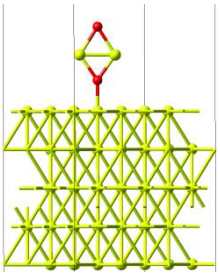
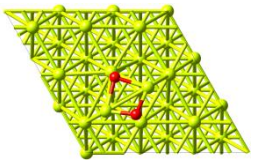
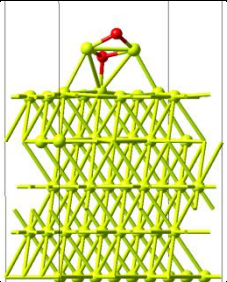
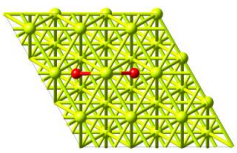
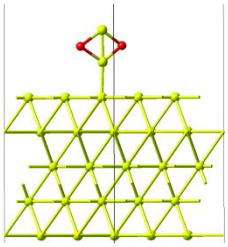
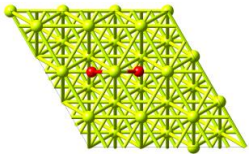
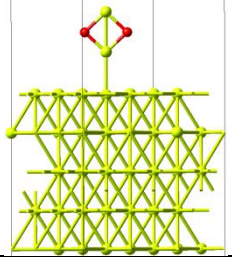
ANNEXES DU CHAPITRE C

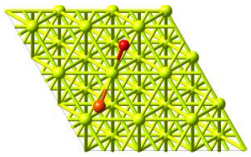
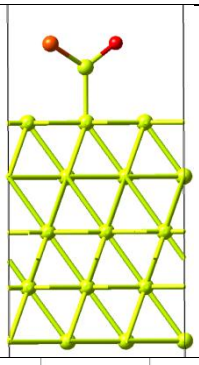
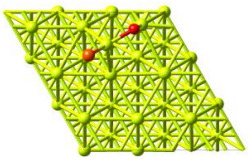
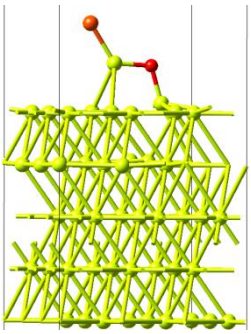
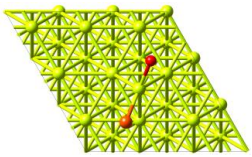
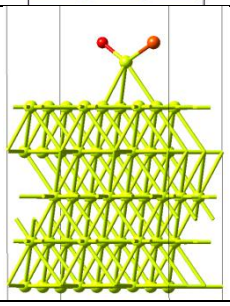
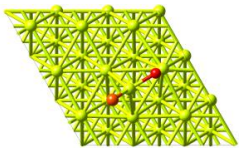
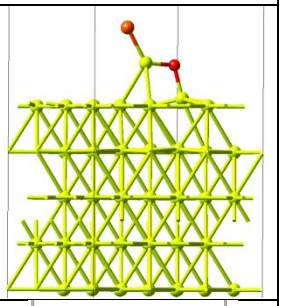
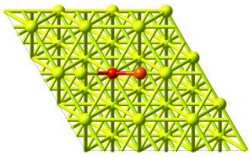
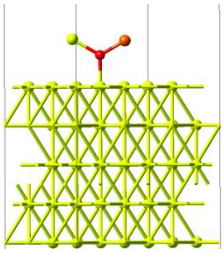
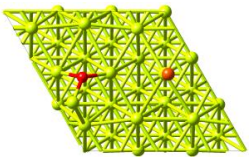
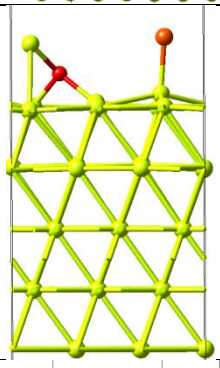
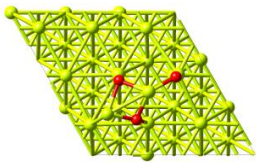
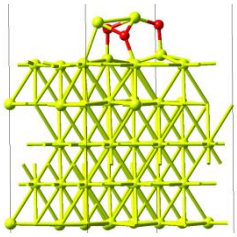
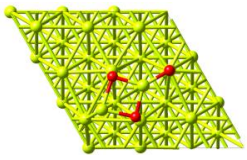
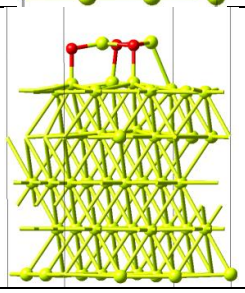
Annexe C.1: Calculs du nombre d'onde (cm^{-1}) pour les espèces contenant un ou plusieurs atomes d'aluminium.

	Données VASP		
	ν (THz)	**λ (m)**	**ω(cm-1)**
AlO_2 lin	5.546	5.4093E-05	184
	5.55	5.4054E-05	185
	22.517	1.3323E-05	750
	30.265	9.9124E-06	1008
AlN	22.907	1.3096E-05	763
AlCl	13.432	2.2335E-05	447
$AlCl_2$	3.914	7.6648E-05	130
	12.59	2.3828E-05	419
	15.956	1.8802E-05	531
$AlCl_3$	4.174	7.1874E-05	139
	4.191	7.1582E-05	139
	5.843	5.1343E-05	194
	11.093	2.7044E-05	369
	17.944	1.6719E-05	598
	17.976	1.6689E-05	599
AlH	47.336	6.3377E-06	1577
AlH_2	21.71	1.3819E-05	723
	51.512	5.8239E-06	1717
	53.215	5.6375E-06	1773
AlH_3	13.052	2.2985E-05	435.
	13.259	2.2626E-05	441
	20.43	1.4684E-05	681
	53.565	5.6007E-06	1785
	53.565	5.6007E-06	1785
	55.797	5.3766E-06	1859
AlO	29.553	1.0151E-05	985
AlOH	1.88	0.00015957	62
	3.093	9.6993E-05	103
	24.287	1.2352E-05	809

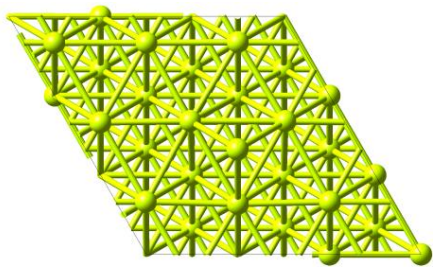
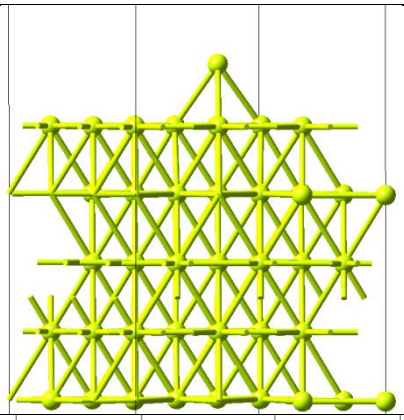
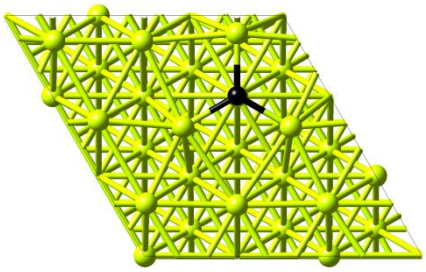
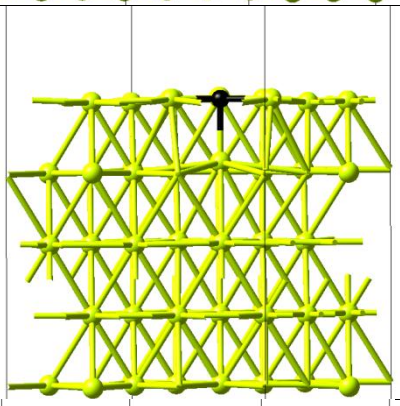
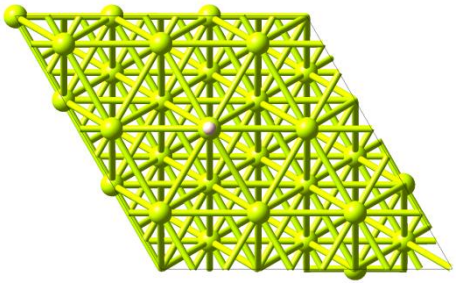
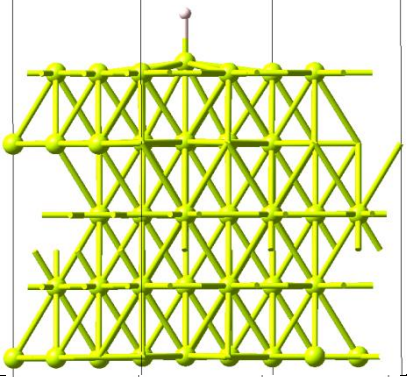
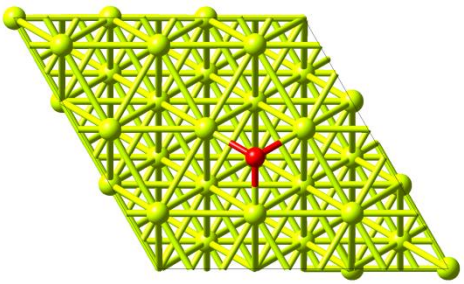
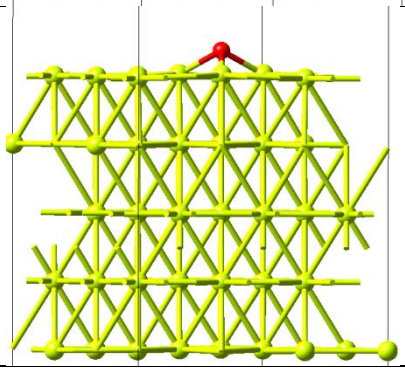
	115.928	2.5878E-06	3864
HAlO	11.734	2.5567E-05	391
	11.743	2.5547E-05	391
	31.089	9.6497E-06	1036
	57.869	5.1841E-06	1928
AlOAl	2.862	0.00010482	95
	2.864	0.00010475	95
	14.67	2.045E-05	489
	28.607	1.0487E-05	953
OAlOH	5.719	5.2457E-05	190
	6.036	4.9702E-05	201
	14.181	2.1155E-05	472
	22.593	1.3278E-05	753
	33.837	8.866E-06	1127
	115.413	2.5994E-06	3847
OAlCl	4.944	6.068E-05	164
	5.006	5.9928E-05	166
	14.166	2.1177E-05	472
	32.21	9.3139E-06	1073
$Al(OH)_3$	6.105	4.914E-05	203
	7.19	4.1725E-05	239
	7.744	3.874E-05	258
	8.022	3.7397E-05	267
	9.169	3.2719E-05	305
	10.048	2.9857E-05	334
	17.031	1.7615E-05	567
	19.266	1.5571E-05	642
	20.265	1.4804E-05	675
	22.557	1.33E-05	751
	25.393	1.1814E-05	846
	27.482	1.0916E-05	916
	114.477	2.6206E-06	3815
	114.745	2.6145E-06	3824
	115.32	2.6015E-06	3844

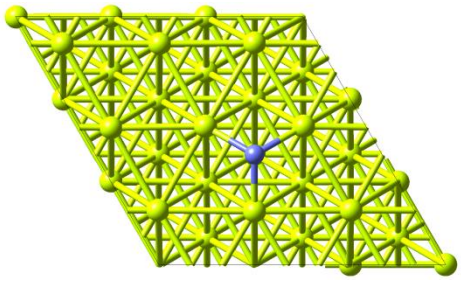
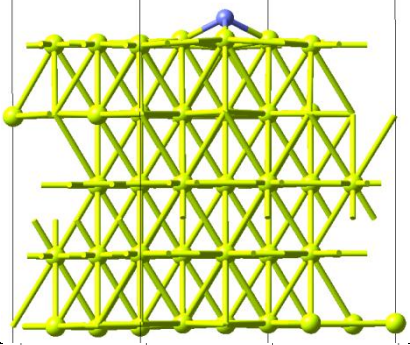
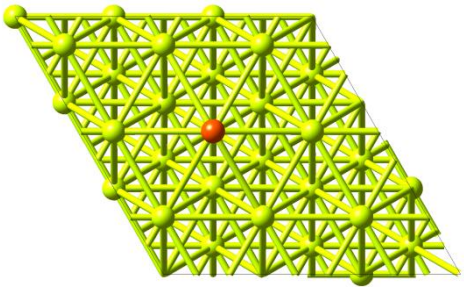
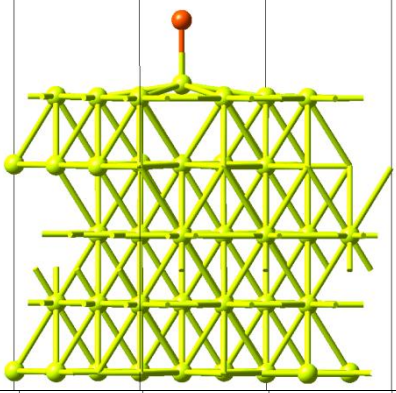
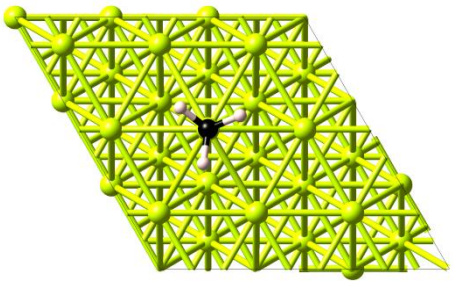
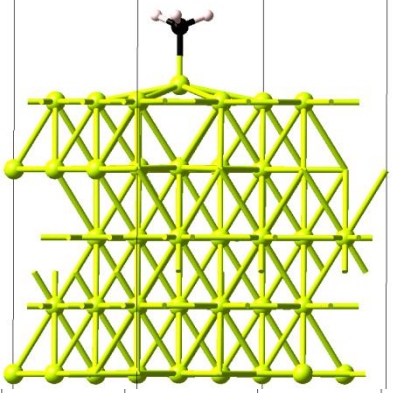
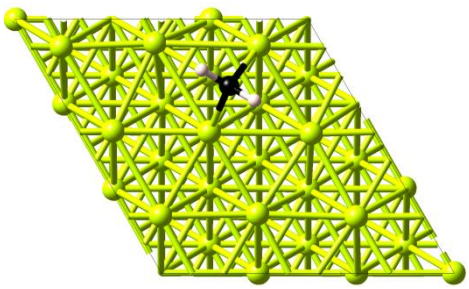
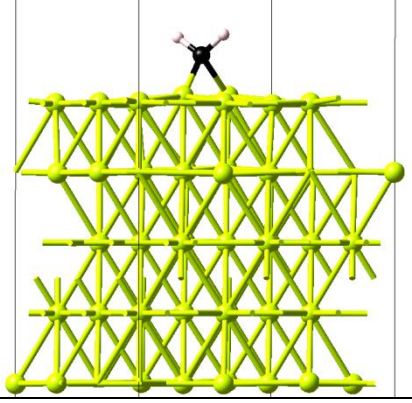
Annexe C.2 : Structures des positions suggérées et optimisées pour les adsorbats couvrant plusieurs sites.

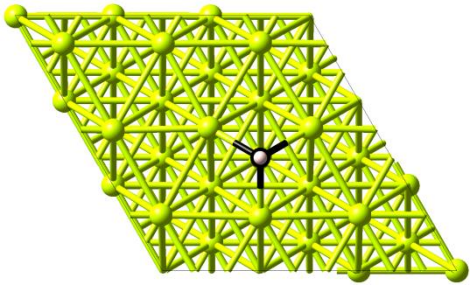
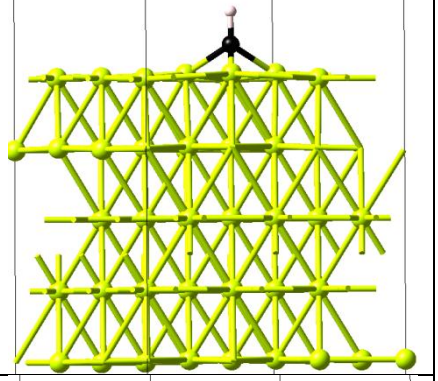
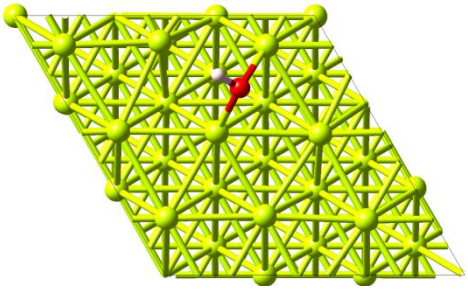
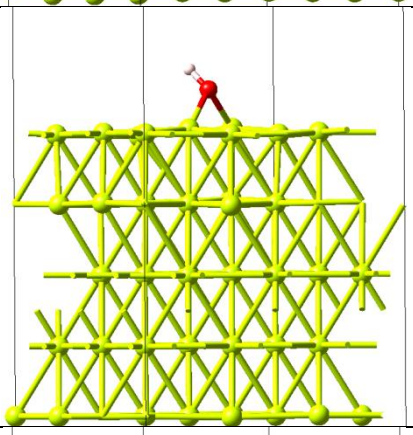
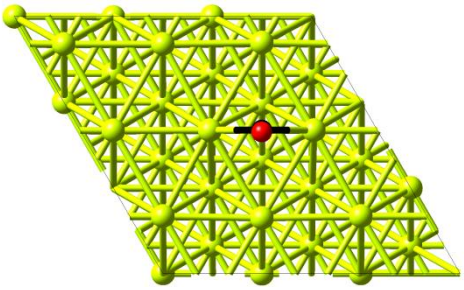
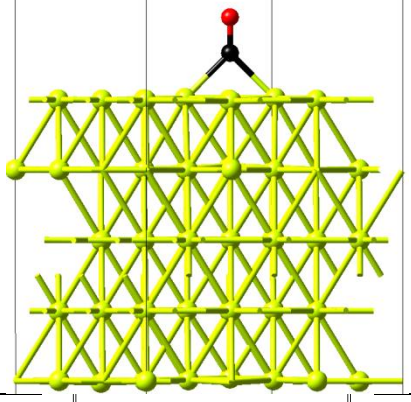
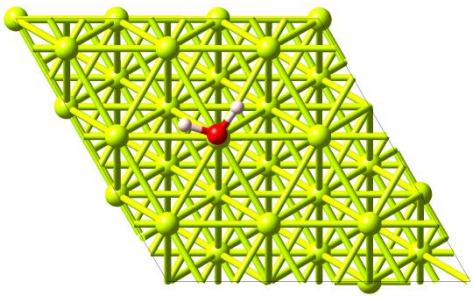
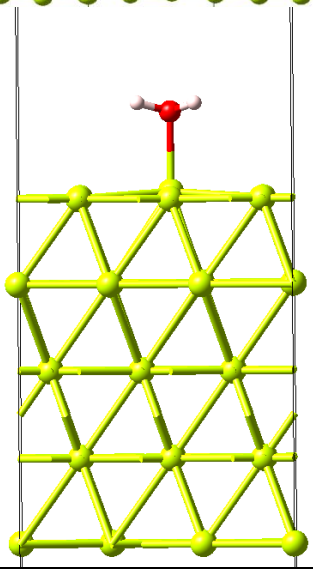
		Géométrie initiale suggérée		Géométrie optimisée	
		Vue du dessus	Vue de coté	Vue du dessus	Vue de coté
Al_2O*	A				
	B				
	C				
	D				
Al_2O_2*	A				
	B				

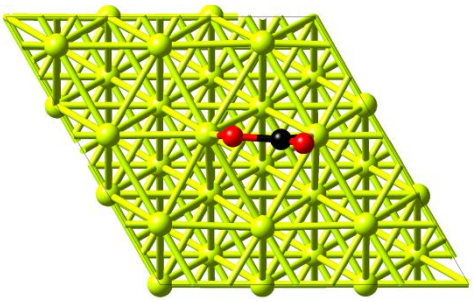
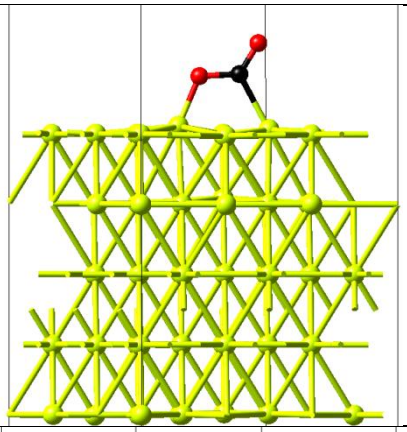
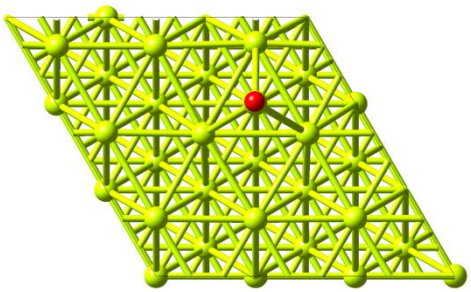
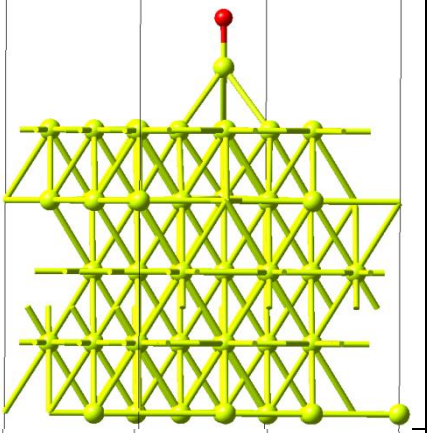
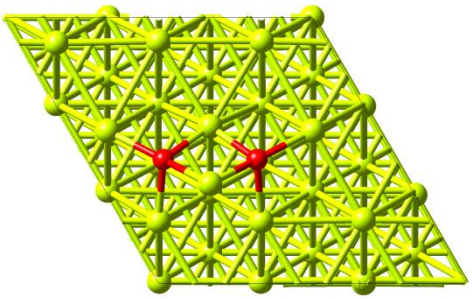
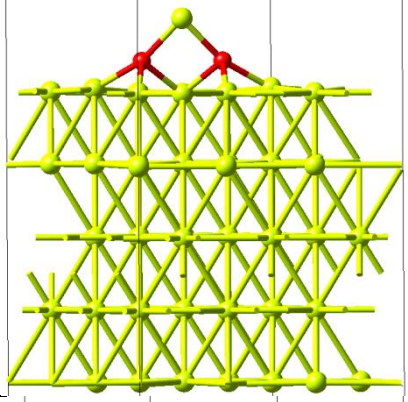
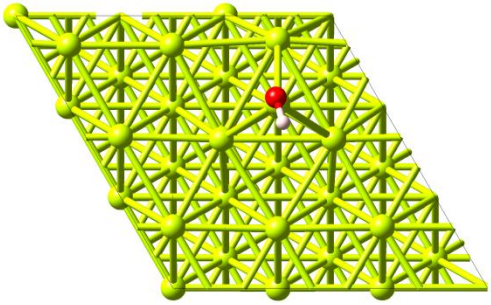
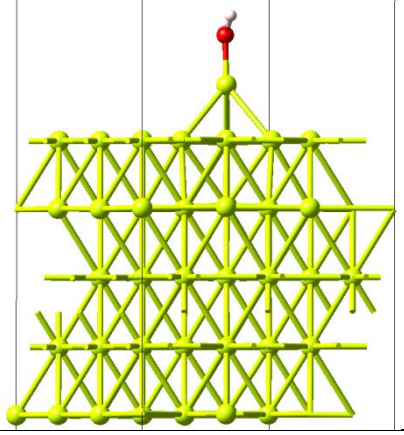
OAlCl*	A				
	B				
	C				
Al_2O_3*	A				

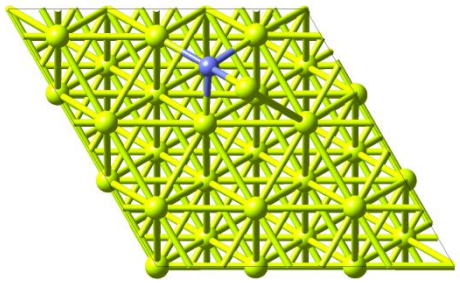
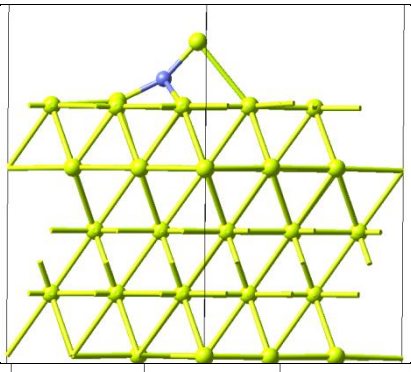
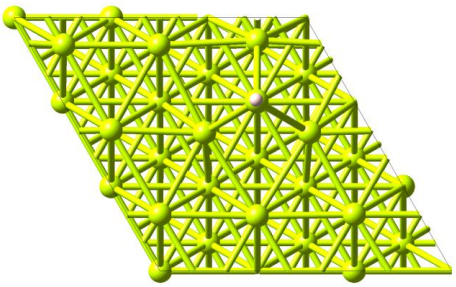
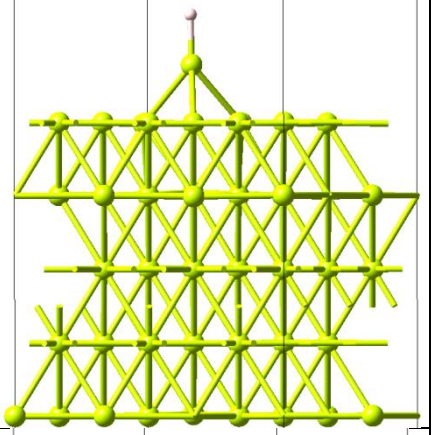
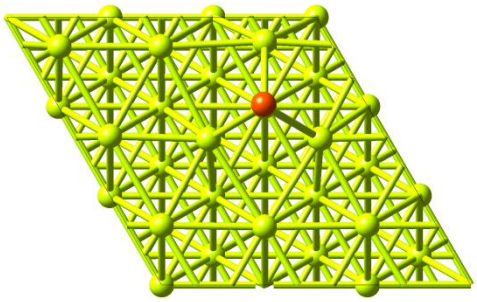
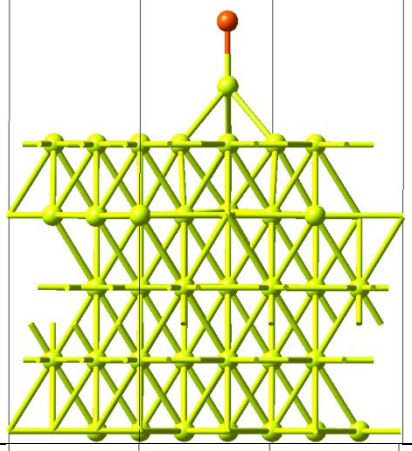
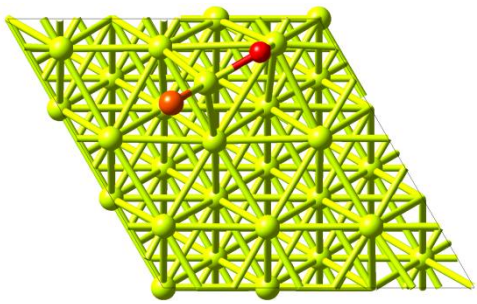
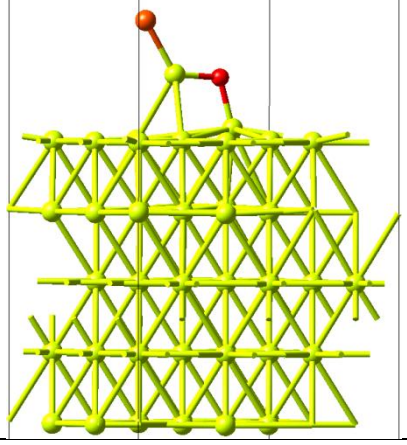
Annexe C.3 : Postions préférentielles optimisées des adsorbats de l'étude.

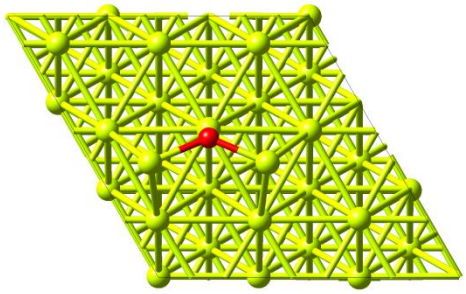
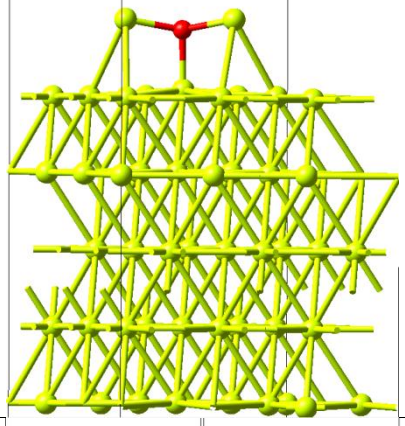
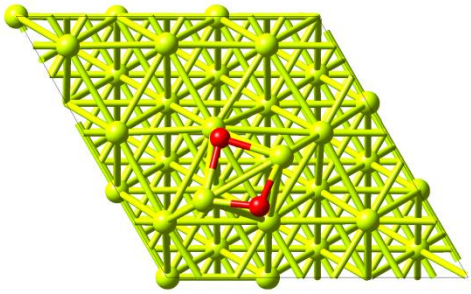
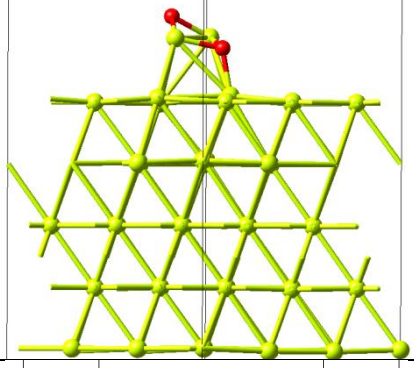
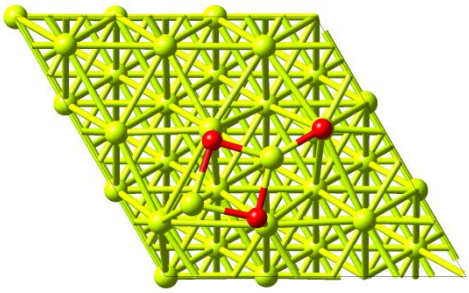
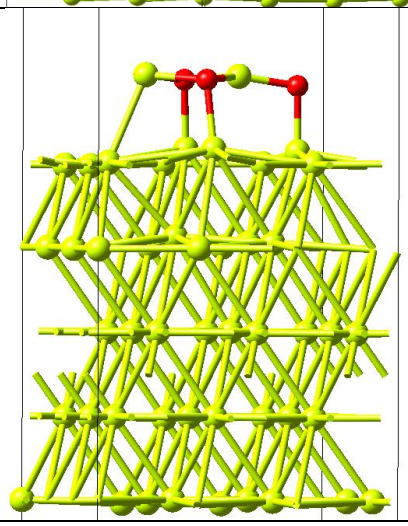
	Géométrie optimisée	
	Vue du dessus	**Vue de coté**
Al*		
C*		
H*		
O*		

N*		
Cl*		
CH_3*		
CH_2*		

CH*		
OH*		
CO*		
H_2O*		

CO_2*		
AlO*		
OAlO*		
AlOH*		

AlN*		
AlH*		
AlCl*		
OAlCl*		

Al_2O*		
Al_2O_2*		
Al_2O_3*		

Annexe C.4 : Calcul des nombres d'onde des adsorbats de l'étude.

	Données VASP		
	ν (THz)	**λ (m)**	**ω(cm-1)**
H*	51.48	5.83E-06	1715.87
Cl*	12.40	2.42E-05	413.43
O*	14.59	2.06E-05	486.33
	14.66	2.05E-05	488.50
	15.60	1.92E-05	519.87
N*	16.63	1.80E-05	554.37
	20.03	1.50E-05	667.53
	20.04	1.50E-05	668.13
C*	12.10	2.48E-05	403.47
	13.25	2.26E-05	441.77
	22.11	1.36E-05	736.87
	22.14	1.36E-05	737.83
CH*	17.19	1.75E-05	572.97
	17.20	1.74E-05	573.37
	17.25	1.74E-05	575.07
	19.73	1.52E-05	657.70
	19.79	1.52E-05	659.73
	90.69	3.31E-06	3023.10
CH_2*	15.39	1.95E-05	512.87
	15.48	1.94E-05	515.83
	17.25	1.74E-05	574.97
	18.41	1.63E-05	613.80
	21.55	1.39E-05	718.30
	28.79	1.04E-05	959.60
	87.52	3.43E-06	2917.40
	89.77	3.34E-06	2992.33
CH_3*	16.64	1.80E-05	554.60
	18.14	1.65E-05	604.60
	18.14	1.65E-05	604.70
	34.01	8.82E-06	1133.80
	41.35	7.26E-06	1378.33
	41.43	7.24E-06	1380.87
	88.02	3.41E-06	2934.07
	90.73	3.31E-06	3024.37
	90.83	3.30E-06	3027.60
OH*	14.51	2.07E-05	483.60
	22.79	1.32E-05	759.67
	106.75	2.81E-06	3558.33
H_2O*	9.24	3.25E-05	308.03
	14.66	2.05E-05	488.73
	15.70	1.91E-05	523.47

	45.56	6.58E-06	1518.73
	105.12	2.85E-06	3504.10
	108.03	2.78E-06	3601.00
CO*	10.35	2.90E-05	344.90
	51.17	5.86E-06	1705.53
CO_2*	10.30	2.91E-05	343.27
	13.37	2.24E-05	445.77
	13.94	2.15E-05	464.53
	22.91	1.31E-05	763.80
	29.52	1.02E-05	984.03
	50.12	5.99E-06	1670.57
AlO*	29.05	1.03E-05	968.30
AlN	11.15	2.69E-05	371.57
	14.08	2.13E-05	469.17
	14.73	2.04E-05	490.90
	19.38	1.55E-05	646.03
AlH*	54.89	5.47E-06	1829.73
AlCl*	16.00	1.88E-05	533.23
OAlO*	10.05	2.99E-05	334.97
	12.94	2.32E-05	431.43
	13.37	2.24E-05	445.50
	13.80	2.17E-05	460.13
AlOH*	10.00	3.00E-05	333.40
	15.36	1.95E-05	511.90
	24.55	1.22E-05	818.20
	114.56	2.62E-06	3818.50
Al_2O*	12.58	2.38E-05	419.43
	14.06	2.13E-05	468.57
	16.92	1.77E-05	564.03
Al_2O_2*	12.32	2.43E-05	410.80
	12.69	2.36E-05	423.13
	15.89	1.89E-05	529.50
	18.85	1.59E-05	628.37
	19.58	1.53E-05	652.80
	21.92	1.37E-05	730.63
OAlCl*	15.06	1.99E-05	501.97
	20.55	1.46E-05	684.83
	24.39	1.23E-05	812.97
Al_2O_3*	10.40	2.88E-05	346.63
	10.68	2.81E-05	356.07
	12.81	2.34E-05	427.03
	13.01	2.31E-05	433.70
	14.36	2.09E-05	478.70
	17.77	1.69E-05	592.37

	19.77	1.52E-05	659.03
	20.14	1.49E-05	671.43
	27.29	1.10E-05	909.77

ANNEXES DU CHAPITRE D

Annexe D.1: Base de données thermodynamiques pour les espèces adsorbées en surface d'aluminium.

```
AL(L)             J 3/67AL  1              L   933.61   5000.000 1000.000     1
 3.81862551E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    2
-9.49651808E+01-1.75229704E+01 3.81862551E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00-9.49651808E+01-1.75229704E+01                   4
AL(B)             J 3/67AL  1              L   933.61   6000.000 1000.000     1
 3.81862551E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    2
-9.49651808E+01-1.75229704E+01 3.81862551E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00-9.49651808E+01-1.75229704E+01                   4
C(S)                    C   1              L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.62727919E+00-2.13910339E-04 1.08311299E-07-1.51486418E-11 6.05116464E-16    2
-2.93210403E+02 4.05828831E+00 2.51705186E+00-4.94632456E-05 7.33566619E-08    3
-5.71654507E-11 1.71999518E-14-2.45574302E+02 4.68332447E+00                   4
CL(S)                   CL  1              L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.97708973E+00-4.49421214E-04 1.77914872E-07-3.24875114E-11 2.23807324E-15    2
-2.10311201E+04 2.93977928E+00 2.08785891E+00 3.01349501E-03-4.87544884E-06    3
 3.24241456E-09-7.92985675E-13-2.08485736E+04 7.25330575E+00                   4
O(S)                    O   1              L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.55347230E+00-4.53453938E-05 6.49525481E-09 2.40993201E-12-2.67686341E-16    2
-6.66692894E+04 4.85546407E+00 2.93580437E+00-1.57039962E-03 2.28766551E-06    3
-1.51409618E-09 3.77790328E-13-6.67459696E+04 3.00986433E+00                   4
N(S)                    N   1              L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.44657010E+00 1.14840824E-04-8.00703069E-08 2.02433033E-11-1.16011652E-15    2
-4.65216356E+04 4.46892448E+00 2.46242003E+00 2.61504933E-04-6.15162249E-07    3
 5.87035118E-10-1.95374033E-13-4.65353088E+04 4.33994174E+00                   4
H(S)                    H   1              L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.50004403E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    2
-6.78414183E+03-4.59780885E-01 2.50004403E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00-6.78414183E+03-4.59780885E-01                   4
CO(S)                   O   1C   1          L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.98745045E+00 1.44840252E-03-5.38051181E-07 9.05306273E-11-5.62158045E-15    2
-1.65451571E+04 6.36409552E+00 4.00378841E+00-3.71284595E-03 8.84766641E-06    3
-7.26251103E-09 2.10661298E-12-1.66936298E+04 1.73482647E+00                   4
CO2(S)                  O   2C   1          L   298.150  5000.000 1000.00      1
 4.32000371E+00 3.35161431E-03-1.39285542E-06 2.65014319E-10-1.87192608E-14    2
-4.93799871E+04-1.94795791E-01 2.96210105E+00 4.95828738E-03 1.93454134E-06    3
-5.77818777E-09 2.44831566E-12-4.89171597E+04 7.31253401E+00                   4
OH(S)                   H   1O   1          L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.92514201E+00 9.47192009E-04-1.91602787E-07 1.36920802E-11 1.23311022E-16    2
-4.05765664E+04 5.35490431E+00 3.41933887E+00 1.76327138E-03-5.60502205E-06    3
 6.41550507E-09-2.29854664E-12-4.08150492E+04 2.27247343E+00                   4
H2O(S)                  H   2O   1          L   298.150  5000.000 1000.00      1
 2.67665975E+00 3.04948829E-03-8.69339051E-07 1.19270942E-10-6.32555425E-15    2
-3.30205457E+04 6.83786509E+00 3.36343257E+00 3.64382514E-03-6.77298657E-06    3
 7.39646411E-09-2.66098088E-12-3.33249717E+04 2.68922616E+00                   4
```

```
ALCL(S)                 AL  1CL  1          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 4.32555201E+00 2.64941051E-04-8.80904124E-08 1.25434379E-11 4.40145811E-17    2
-1.84407600E+04 2.62370974E+00 3.34212123E+00 4.31985828E-03-6.35225747E-06    3
 4.30984894E-09-1.10458090E-12-1.82501336E+04 7.33789621E+00                  4
ALH(S)                  H   1AL  1          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 3.25775389E+00 1.42862701E-03-5.83040388E-07 1.12738955E-10-8.06811488E-15    2
 8.99194298E+03 3.52679997E+00 3.76921810E+00-2.88033818E-03 9.27506988E-06    3
-8.72244288E-09 2.76650443E-12 9.00280555E+03 1.62505786E+00                  4
ALN(S)                  AL  1N   1          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 4.11652065E+00 5.30380923E-04-2.25589963E-07 4.67414086E-11-3.32269054E-15    2
-1.28803275E+04 3.74536478E+00 2.84933365E+00 5.07748984E-03-6.26379474E-06    3
 3.55057220E-09-7.48870624E-13-1.26008082E+04 9.98921928E+00                  4
ALO(S)                  AL  1O   1          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 3.13304008E+00 1.38690021E-03 6.55228160E-08-1.27932320E-10 1.56159681E-14    2
-1.19724161E+04 8.18060445E+00 1.03022500E+00 1.60514810E-02-3.13113292E-05    3
 2.70432895E-08-8.34051961E-12-1.18645191E+04 1.67621416E+01                  4
ALOH(S)                 H   1O   1AL  1     L   298.150  5000.000 1000.00     1
 3.60838403E+00 3.48444464E-03-1.31108322E-06 2.28096095E-10-1.50194952E-14    2
-3.30732226E+04 4.13666510E+00 2.52179481E+00 3.57603515E-03 4.93368058E-06    3
-8.18984615E-09 3.15315766E-12-3.26431664E+04 1.04425216E+01                  4
OALO(S)                 AL  1O   2          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 6.44281286E+00 1.25699978E-03-5.79816622E-07 1.16816104E-10-8.37031429E-15    2
-1.01765392E+05-7.89346288E+00 3.28073609E+00 1.21627259E-02-1.43245345E-05    3
 7.53738041E-09-1.42786616E-12-1.01045848E+05 7.79737492E+00                  4
OALCL(S)                O   1AL  1CL  1     L   298.150  5000.000 1000.00     1
 6.66536557E+00 9.91248023E-04-4.54280764E-07 9.13485431E-11-6.72053330E-15    2
-8.26804346E+04-8.64016226E+00 3.34214845E+00 1.34184681E-02-1.77966382E-05    3
 1.07872718E-08-2.46428923E-12-8.19725087E+04 7.60885147E+00                  4
AL2O(S)                 AL  2O   1          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 6.04014638E+00 1.11717053E-03-5.04755647E-07 1.00450835E-10-7.33261066E-15    2
-3.28113608E+04-3.88880172E+00 3.48108363E+00 9.28089164E-03-9.64154252E-06    3
 4.11911221E-09-4.93865488E-13-3.21959217E+04 8.97532922E+00                  4
AL2O2(S)                AL  2O   2          L   298.150  5000.000 1000.00     1
 7.51391121E+00 2.87404647E-03-1.29257074E-06 2.56396733E-10-1.86729462E-14    2
-8.64969914E+04-1.24088924E+01 2.05534593E+00 1.84579500E-02-1.52928896E-05    3
 3.33958502E-09 7.73119385E-13-8.50927604E+04 1.54881191E+01                  4
AL2O3(L)          J12/79AL  2O   3          L   300.000  2327.000 1000.00     1
 1.18336660E+01 3.77088780E-03-1.78631910E-07-5.60088070E-10 1.40768250E-13    2
-2.05711310E+05-6.35998350E+01-4.91383090E+00 7.93984430E-02-1.32379180E-04    3
 1.04467500E-07-3.15663300E-11-2.02626220E+05 1.54780730E+01                  4
AL2O3(B)          J12/79AL  2O   3          L   300.000  2327.000 1000.00     1
 1.18336660E+01 3.77088780E-03-1.78631910E-07-5.60088070E-10 1.40768250E-13    2
-2.05711310E+05-6.35998350E+01-4.91383090E+00 7.93984430E-02-1.32379180E-04    3
 1.04467500E-07-3.15663300E-11-2.02626220E+05 1.54780730E+01                  4
```

Annexe D.2 : Conversion des facteurs pré-exponentiels pour les réactions d'adsorption dissociative, de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal.

- Adsorption dissociative : $A_2 + 2* \Rightarrow 2A*$

L'expression de vitesse de la réaction de cette réaction selon Dumesic [**33**] est exprimée en fonction des taux de couverture des espèces et s'écrit :

$$\frac{d\Theta_{A*}}{dt} = k\, P_{A_2} \Theta_*^2$$

Soit $$\frac{d\Theta_{A*}}{dt} = A_{DUM} e^{-Ea/RT} P_{A_2} \Theta_*^2 \qquad (D.Y)$$

Avec Θ_{A*} le taux de couverture (ou de recouvrement) de l'espèce adsorbée A, il représente l'occupation d'une espèce en surface (sans unité). t est le temps en seconde, A_{DUM} le facteur pré-exponentiel donné par Dumesic [**33**] en $Pa^{-1}.s^{-1}$, E_a l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, R la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T la température en K, P_{A2} la pression partielle de l'espèce A_2 en Pa et Θ_* le taux de site libre. Les auteurs rapportent des données dans ce format.

Les logiciels de cinétique classiques ne permettent pas de prendre en compte un facteur pré-exponentiel dans ce format ni dans l'unité $Pa^{-1}.s^{-1}$. Il nous faut donc le convertir les données dans un format compatible pour le logiciel avec des unités tels que : cm, mol, s.

L'expression de vitesse de cette réaction est lue par CHEMKIN de la manière suivante :

$$\frac{d[A*]}{dt} = A_{CHEM} e^{-Ea/RT} [A_2][*]^2 \qquad (D.X)$$

Avec [A*] et [*] les concentrations ou fractions surfaciques en $mol.cm^{-2}$ et $[A_2]$ la concentration volumique en $mol.cm^{-3}$. A_{CHEM} est le facteur pré-exponentiel considéré par CHEMKIN.

$[A_2]$ peut aussi être exprimée par $\frac{P_{A_2}}{RT}$ en considérant la loi des gaz parfait (PV=nRT).

D'autre part, il s'agit d'introduire la densité de site Γ_{tot} estimée à $4{,}42.10^{-9}$ $mol.cm^{-2}$ (voir chapitre D.I.1.). L'expression permettant de passer d'un taux de couverture à une fraction de site est :

$$\Theta_{A*} = {[A*]}/{\Gamma_{tot}}$$

Ainsi l'équation (D.X) devient

$$\Gamma_{tot} \frac{d\Theta_{A*}}{dt} = A_{CHEM} e^{-Ea/RT} \frac{P_{A_2}}{RT} \Gamma_{tot}{}^2 \Theta_*^2$$

Simplifié par

$$\frac{d\Theta_{A*}}{dt} = A_{CHEM} \frac{\Gamma_{tot}}{RT} e^{-Ea/RT} P_{A_2} \Theta_*^2$$

Par comparaison avec l'équation (D.Y) on en déduit donc que :

$$A_{CHEM} = A_{DUM}\,\frac{RT}{\Gamma_{tot}}$$

Ceci est valable pour le calcul du facteur pré-exponentiel dans le cas d'une adsorption dissociative au format compatible avec les logiciels de cinétique chimique courants. En se basant sur les mêmes simplifications, la conversion de A_{DUM}, pour les réactions de Langmuir- Hinshelwood et Eley-Rideal, est détaillée à la suite.

- Réaction de Langmuir-Hinshelwood : A* + B* => C* + D*

L'expression de vitesse de la réaction de cette réaction selon Dumesic [**33**] s'écrit :

$$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = k\,\Theta_{A*}\Theta_{B*}$$

Soit $$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = A_{DUM}e^{-Ea/RT}\Theta_{A*}\Theta_{B*}$$

L'expression de vitesse de cette réaction est lue par CHEMKIN de la manière suivante :

$$\frac{d[C*]}{dt} = A_{CHEM}e^{-Ea/RT}[A*][B*]$$

De la même manière que précédemment, Γ_{tot} est introduit :

$$\Gamma_{tot}\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = A_{CHEM}e^{-Ea/RT}\Theta_{A*}\Theta_{B*}\,{\Gamma_{tot}}^2$$

Simplifié par:

$$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = A_{CHEM}e^{-Ea/RT}\Theta_{A*}\Theta_{B*}\,\Gamma_{tot}$$

On en déduit donc que : $$A_{CHEM} = \frac{A_{DUM}}{\Gamma_{tot}}$$

- Réaction d'Eley-Rideal : A + B* => C*

L'expression de vitesse de la réaction de cette réaction selon Dumesic [**33**] s'écrit :

$$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = k\,P_A\Theta_{B*}$$

Soit $$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = A_{DUM}e^{-Ea/RT}P_A\Theta_{B*}$$

L'expression de vitesse de cette réaction est lue par CHEMKIN de la manière suivante :

$$\frac{d[C*]}{dt} = A_{CHEM}e^{-Ea/RT}[A][B*]$$

De la même manière que précédemment, Γ_{tot} et P_A/RT introduit :

$$\Gamma_{tot}\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = A_{CHEM}e^{-Ea/RT}\frac{P_A}{RT}\,\Theta_{B*}\Gamma_{tot}$$

Simplifié par:

$$\frac{d\Theta_{C*}}{dt} = \frac{A_{CHEM}}{RT}e^{-Ea/RT}P_A\,\Theta_{B*}$$

On en déduit donc que : $A_{CHEM} = A_{DUM} \times RT$

Annexe D.3 : Mécanisme Swihart-Catoire [**89**] [**90**]. *Les réactions élémentaires sont suivies de A le facteur pré-exponentiel (mol-cm-s-K), β le coefficient de température et une température d'activation Ea (K).*

```
AL+HCL=AlCl+H                 9.27E8  1.5      -326. !catoire-swihart
AlCl+HCL=AlCl2+H              4.75E-2  3.98    7734. !catoire-swihart
 DUP
AlCl+HCL=AlCl2+H              9.55E4   2.55   15970. !catoire-swihart
 DUP
AlH2+HCL=AlH2Cl+H             5E2     3.        0. !catoire-swihart
AlH3+H=AlH2+H2               4.75E9    1.5      0.     !catoire-swihart
AlHCl2+H=AlHCl+HCL           3.45E8    1.64     10610. !catoire-swihart
AlHCl2+H=AlCl2+H2            1.25E8    1.78      318.  !catoire-swihart
AlH2Cl+H=AlHCl+H2             3.17E9    1.5       0.   !catoire-swihart
AlCl3+H=AlCl2+HCL            7.76E8    1.63     10321. !catoire-swihart
AlCl3(+M)=AlCl2+CL(+M)       1.7E15    0.       54788. !catoire-swihart
 LOW/3.9E16 0 43602./
 TROE/0.38 309. 5695. 7478./
AlCl2(+M)=AlCl+CL(+M)        1.92E14   0.       32291. !catoire-swihart
 LOW/1.63E15 0. 26915/
 TROE/-0.17 1307. 376. 2209./
AlHCl(+M)=AlCl+H(+M)         4.94E15   0.       17284. !catoire-swihart
 LOW/3.36E14 0. 14180./
 TROE/-0.6 642. 4609. 250./
AlH2(+M)=AlH+H(+M)           1.46E15    0.     23376. !catoire-swihart
 LOW/9.68E14 0. 19962./
 TROE/5.1 21.6 493. 942./
AlH3(+M)=AlH+H2(+M)          1.48E13       0.     30756. !catoire-swihart
 LOW/1.01E15 0. 27089./
 TROE/0.06 885. 552. 3807./
AlH2Cl(+M)=AlH+HCL(+M)       3.6E14     0.        37351. !catoire-swihart
 LOW/1.96E15 0. 31774./
 TROE/0.65 3323. 299. 13590./
AlH2Cl(+M)=AlCl+H2(+M)        4.47E13   0.       37840. !catoire-swihart
 LOW/1.95E15 0. 31774./
 TROE/0.99 -951. 1613. 187./
AlHCl2(+M)=AlCl+HCL(+M)       1.63E12    0.      33016. !catoire-swihart
 LOW/4.07E15 0. 29140./
AL+H+M=AlH+M                 1.6E17    -0.34          0. !catoire-swihart
 HCL/3/
AL+CL+M=AlCl+M               1.2E17    -0.20          0. !catoire-swihart
 HCL/3/
AlH3+CL=AlH2+HCL             4.75E9     1.5        0. !catoire-swihart
AlH2Cl+CL=AlHCl+HCL          3.17E9     1.5        0. !catoire-swihart
AlHCl2+CL=AlCl2+HCL          1.58E9     1.5        0. !catoire-swihart
CL2+AlHCl=AlHCl2+CL          1E3        3.         0. !catoire-swihart
CL2+AlCl2=AlCl3+CL           1E3        3.         0. !catoire-swihart
AlH+H=AL+H2                  1E13       0.         0. !catoire-swihart
AlH+CL=AlCl+H                1E13       0.         0. !catoire-swihart
AlH+CL=AL+HCL                1E13       0.         0. !catoire-swihart
```

```
AlH2+H=AlH+H2                2E13       0.         0. !catoire-swihart
AlH2+CL=AlH+HCL              2E13       0.         0. !catoire-swihart
AlHCl+H=AlCl+H2              1E13       0.         0. !catoire-swihart
AlHCl+CL=AlCl+HCL            1E13       0.         0. !catoire-swihart
H2+M=H+H+M                    2.23E14    0.     48350. !see CF paper
 HCL/3/
CL2+M=CL+CL+M                 2.3E13     0.     23630. !see CF paper
 HCL/3/
HCL+M=H+CL+M                  9E13       0.      44000. !see CF paper
 HCL/10/
CL2+H=HCL+CL                  3.31E14     0.      1460. !see CF paper
H2+CL=HCL+H                   2.88E8    1.58     1610.  !see CF paper
AlCl+CL2=AlCl2+CL           1.97E7      2.         -574. !see CF paper
AL+CL2=AlCl+CL               7.43E9    1.5     -74.     !see CF paper
AL+CO2=AlO+CO       1.74E14   0.  3221.    ! Garland
AlO+CO2=OAlO+CO     1.5E10    0.  -400.    ! Rogowski
AL+O2=AlO+O         9.72E13   0.  80.5     ! Garland
AL+O+M=AlO+M        3E17     -1.  0. ! catoire-swihart (estimated)
 HCL/3/ H2/2.8/ O2/1.1/ H2/1.1/ CO2/4.3/ CO/2.1/
AlO+O2=OAlO+O       4.62E14   0.  10008. ! Belyung and Fontijn
O2+M=O+O+M        1.2E14    0.    54244. ! Jerig
CO2(+M)=CO+O(+M)    9E12      0.  65274.! Wagner and Zabel
 LOW/5.1E14 0. 55561./ ! Wagner and zabel
CO+O2=CO2+O         2.53E12   0.   24001. !Tsang, Hampson, 1986
AlCl+CO2=OALCL+CO           1.5E12   0.         7550. !Rogowski
AlO+CL2=OALCL+CL            1.8E14   0.         1250. ! Slavejkov et al.
AlO+HCL=OALCL+H             3.36E13  0.          139. ! Slavejkov et al.
AlCl+O2=OALCL+O             2.01E15  0.         16100. ! rogowski
AL+H2O=H+ALOH               1.14E12  0.          442.8 ! Mc Lean, Nelson
AL+H2O=AlO+H2               9.6E13   0.         2868.6 ! Mc Lean, Nelson
HCL+O=OH+CL                 3.37E3    2.87      1765.7 !Nist
HCL+OH=H2O+CL               2.71E7    1.65     -111.86 ! Nist
H+O+M=OH+M                  6.2E16      -0.6     0.
H+O2=OH+O                   1.59E17     -0.927   8492.
H2+O=OH+H                   3.87E4      2.70     3151.5
H2+OH=H2O+H                 2.16E8      1.51     1732.1
OH+OH=O+H2O                 2.10E8      1.4      -199.7
H+OH+M=H2O+M                8.4E21      -2.       0.
 H2/1.9/ O2/2.6/ H2O/9.5/ CO/2.6/ CO2/2.6/
H+O2+M=HO2+M                7.0E17      -0.8      0.
HO2+H=OH+OH                 1.5E14       0.       505.2
HO2+H=H2+O2                 2.5E13       0.       348.8
HO2+H=H2O+O                 5.0E12       0.       709.6
HO2+O=O2+OH                 2.0E13       0.       0.
HO2+OH=H2O+O2               6.02E13      0.       0.
HO2+HO2=H2O2+O2             4.2E14        0.       6030.
```

```
H2O2+M=OH+OH+M              1.0E17       0.       22854.1
 H2/2.9/ O2/1.2/ H2O/18.5/ CO/2.1/ CO2/4.3/
H2O2+H=HO2+H2               1.7E12       0.       1888.5
H2O2+H=H2O+OH               1.0E13       0.       1804.2
H2O2+O=HO2+OH               2.8E13       0.       3223.6
H2O2+OH=H2O+HO2             7.0E12       0.       721.7
CO+OH(+M)=CO2+H(+M)         2.45E-3      3.68     -625.46
 LOW/1.17E7 1.35 -360.8/
CO+HO2=CO2+OH               1.5E14       0.       11872.1
Al2O3=AlOAlO+O              3E15         0.       49144.4 !catoire-swihart (estimated)
Al2O3=OAlO+AlO              3E15         0.       63915.4 !catoire-swihart
Al2O3c=AlOAlO+O             3E15         0.       36864.6 !catoire-swihart
Al2O3c=OAlO+AlO             3E15         0.       51635.6 !catoire-swihart
AlOAlO=AlO+AlO              1E15         0.       59335.7 !catoire-swihart
AlOAlO=AL+OAlO              1E15         0.       74937.1 !catoire-swihart
AlOAlO=AlOAl+O              1E15         0.       52466.  !catoire-swihart
OAlO=AlO+O                  1E15         0.       44564.6 !catoire-swihart
AlOAl=AlO+AL                1E15         0.       67035.7 !catoire-swihart
OALCL=O+AlCl                1E15         0.       51006.5 !catoire-swihart
OALCL=AlO+CL                1E15         0.       51580.2 !catoire-swihart
ALOH=AlO+H                  1E15         0.       57725.2 !catoire-swihart
ALOH=AL+OH                  1E15         0.       66431.8 !catoire-swihart
O+CL2=CL+CLO                2.5E12       0.       1371.1
OH+CL2=HOCL+CL              1.0E12       0.        914.1
Al2O3=>AL2O3(L)              1.0E15       0.          0.0
Al2O3c=>AL2O3(L)             1.0E15       0.          0.0
```

Annexe D.4 : Données thermodynamiques des espèces en phase gaz

```
AL                62987AL  1              G   0300.00   5000.00  0600.00     1
 0.02559589E+02-0.01063224E-02 0.07202828E-06-0.02121105E-09 0.02289429E-13    2
 0.03890214E+06 0.05234522E+02 0.02736825E+02-0.05912374E-02-0.04033938E-05    3
 0.02322343E-07-0.01705599E-10 0.03886795E+06 0.04363880E+02                   4
AlCl                  0AL  1CL  1    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.43626945E+01 0.20589874E-03-0.56064420E-07 0.53560529E-11 0.61498169E-15    2
-0.78394461E+04 0.24116383E+01 0.31603559E+01 0.56364662E-02-0.96336353E-05    3
 0.76781501E-08-0.23228370E-11-0.76133757E+04 0.80985824E+01                   4
AlCl2                 0AL  1CL  2    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.66784865E+01 0.40195062E-03-0.20050259E-06 0.45154316E-10-0.38033926E-14    2
-0.28153782E+05-0.33372076E+01 0.41911454E+01 0.11681927E-01-0.20119738E-04    3
 0.15993060E-07-0.48251088E-11-0.27689399E+05 0.84137346E+01                   4
AlCl3                 0AL  1CL  3    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.93940226E+01 0.76067238E-03-0.38091226E-06 0.86025387E-10-0.72588158E-14    2
-0.73284824E+05-0.16160430E+02 0.51462212E+01 0.19819301E-01-0.33756488E-04    3
 0.26652496E-07-0.80089814E-11-0.72482419E+05 0.39564422E+01                   4
AlH                   0AL  1H   1    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.31682690E+01 0.16481792E-02-0.75763103E-06 0.16759656E-09-0.13970318E-13    2
 0.27989942E+05 0.40094925E+01 0.36922773E+01-0.21715257E-02 0.72239357E-05    3
-0.64324557E-08 0.19002118E-11 0.27982440E+05 0.19401643E+01                   4
AlN                    AL  1N   1          G   298.150  5000.000 1000.00     1
 4.11652065E+00 5.30380923E-04-2.25589963E-07 4.67414086E-11-3.32269054E-15    2
 6.15976348E+04 3.74536478E+00 2.84933365E+00 5.07748984E-03-6.26379474E-06    3
 3.55057220E-09-7.48870624E-13 6.18771542E+04 9.98921928E+00                   4
AlH2                  0AL  1H   2    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.38140205E+01 0.37329477E-02-0.17967844E-05 0.39614482E-09-0.32929028E-13    2
 0.30355545E+05 0.27236321E+01 0.36488636E+01 0.17889275E-02 0.36770144E-05    3
-0.40587647E-08 0.10573588E-11 0.30563782E+05 0.42840139E+01                   4
AlH3                  0AL  1H   3    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.44601295E+01 0.64521787E-02-0.30925927E-05 0.67972007E-09-0.56365584E-13    2
 0.12827857E+05-0.26970973E+01 0.22980615E+01 0.12396476E-01-0.10850988E-04    3
 0.70118912E-08-0.24123706E-11 0.13492066E+05 0.86511175E+01                   4
CL                42189CL  1              G  0300.00   5000.00  1000.00     1
 0.02920237E+02-0.03597985E-02 0.01294294E-05-0.02162776E-09 0.01376517E-13    2
 0.01371338E+06 0.03262690E+02 0.02381577E+02 0.08891079E-02 0.04070476E-05    3
-0.02168943E-07 0.01160827E-10 0.01383999E+06 0.06021818E+02                   4
CL2               42189CL  2              G  0300.00   5000.00  1000.00     1
 0.04274587E+02 0.03717337E-02-0.01893490E-05 0.05337465E-09-0.05057602E-13    2
-0.01331149E+05 0.02256947E+02 0.03439587E+02 0.02870774E-01-0.02385871E-04    3
 0.02892918E-08 0.02915057E-11-0.01131787E+05 0.06471359E+02                   4
HCL               42189CL  1H   1          G  0300.00   5000.00  1000.00     1
 0.02755335E+02 0.01473581E-01-0.04971254E-05 0.08108658E-09-0.05072063E-13    2
-0.01191806E+06 0.06515116E+02 0.03338534E+02 0.01268207E-01-0.03666917E-04    3
 0.04703992E-07-0.01836011E-10-0.01213151E+06 0.03193555E+02                   4

H                120186H   1              G  0300.00   5000.00  1000.00     1
 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00    2
 0.02547162E+06-0.04601176E+01 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00    3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.02547162E+06-0.04601176E+01                   4
H2               121286H   2              G  0300.00   5000.00  1000.00     1
 0.02991423E+02 0.07000644E-02-0.05633829E-06-0.09231578E-10 0.01582752E-13    2
-0.08350340E+04-0.01355110E+02 0.03298124E+02 0.08249442E-02-0.08143015E-05    3
-0.09475434E-09 0.04134872E-11-0.01012521E+05-0.03294094E+02                   4
AlHCl2                0AL  1H   1CL  2    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.76975425E+01 0.26863336E-02-0.12872868E-05 0.28263840E-09-0.23406361E-13    2
-0.45656151E+05-0.10139138E+02 0.33723560E+01 0.21614101E-01-0.34597202E-04    3
 0.27419914E-07-0.84533470E-11-0.44789874E+05 0.10527110E+02                   4
AlHCl                 0AL  1H   1CL  1    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.52819674E+01 0.20329316E-02-0.98400814E-06 0.21765823E-09-0.18126763E-13    2
 0.59912179E+03 0.24298810E+00 0.34098964E+01 0.92854897E-02-0.12908867E-04    3
 0.97979846E-08-0.30540819E-11 0.10319760E+04 0.94502142E+01                   4
AlH2Cl                0AL  1H   2CL  1    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.60393307E+01 0.46054786E-02-0.22038923E-05 0.48369130E-09-0.40060206E-13    2
-0.16687857E+05-0.55996259E+01 0.23134129E+01 0.19559550E-01-0.27630926E-04    3
 0.21379217E-07-0.67367054E-11-0.15847849E+05 0.12606534E+02                   4
```

```
Al2                     0AL  2    0    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.58911811E+01-0.14913003E-02 0.73099463E-06-0.14392294E-09 0.10904806E-13    2
 0.56766858E+05-0.53577100E+01 0.18264649E+01 0.15813169E-01-0.26928147E-04    3
 0.19519817E-07-0.52334469E-11 0.57531989E+05 0.14001965E+02                   4
Al2Cl6                  0AL  2CL  6    0    0G   300.000  4000.000 1000.00    0 1
 0.20728888E+02 0.15861837E-02-0.79045262E-06 0.17784812E-09-0.14965665E-13    2
-0.16240604E+06-0.62142880E+02 0.10853390E+02 0.46453163E-01-0.80169159E-04    3
 0.63836313E-07-0.19286206E-10-0.16056483E+06-0.15504662E+02                   4
ALOH                     AL  1O   1H   1     G  0300.00   5000.00  1000.00      1
 3.68606740E+00 3.36368220E-03-1.24662440E-06 2.13822050E-10-1.38983190E-14    2
-2.30461050E+04 3.69015562E+00 2.61322110E+00 2.77168940E-03 7.41578300E-06    3
-1.13546020E-08 4.55695590E-12-2.25867970E+04 1.00753303E+01                   4
OALCL                    AL  1O   1CL  1     G  0300.00   4000.00  1000.00      1
 0.69395852E+01 0.43525035E-03-0.72110488E-07-0.16712791E-10 0.40743411E-14    2
-0.44130434E+05-0.10138606E+02 0.44522915E+01 0.61625154E-02-0.14791511E-05    3
-0.44352562E-08 0.25896856E-11-0.43450242E+05 0.28457084E+01                   4
C                  121086C   1               G  0300.00   5000.00  1000.00      1
 0.02602087E+02-0.01787081E-02 0.09087041E-06-0.11499333E-10 0.03310844E-14    2
 0.08542154E+06 0.04195177E+02 0.02498584E+02 0.08085776E-03-0.02697697E-05    3
 0.03040729E-08-0.11066518E-12 0.08545878E+06 0.04753459E+02                   4
AL2O3(L)           J12/79AL  2O   3          L   300.000  2327.000 1000.00      1
 1.18336660E+01 3.77088780E-03-1.78631910E-07-5.60088070E-10 1.40768250E-13    2
-2.05711310E+05-6.35998350E+01-4.91383090E+00 7.93984430E-02-1.32379180E-04    3
 1.04467500E-07-3.15663300E-11-2.02626220E+05 1.54780730E+01                   4
```

ANNEXE DU CHAPITRE E

Annexe E.1: Champs aérodynamiques de combustion de gouttes.

Les conditions sont tirées des travaux de Bucher.

Diamètre de goutte : 220 µm

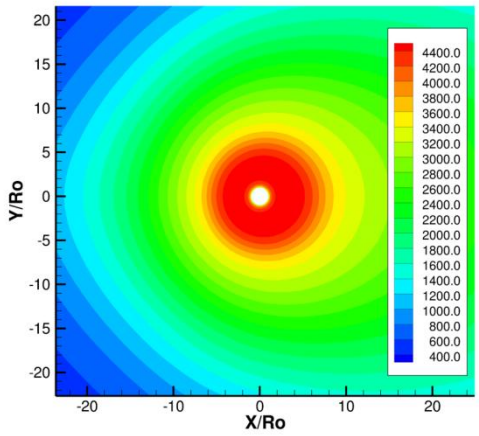
Température des gaz frais : 300 K

Pression initiale : 1 bar

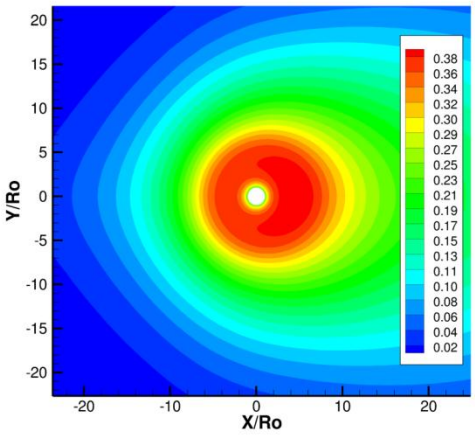
Mélange molaire O_2/Ar : 21/79

Les champs représentent la goutte (en blanc), l'échelle utilisée est la distance réduite par le rayon R_0.

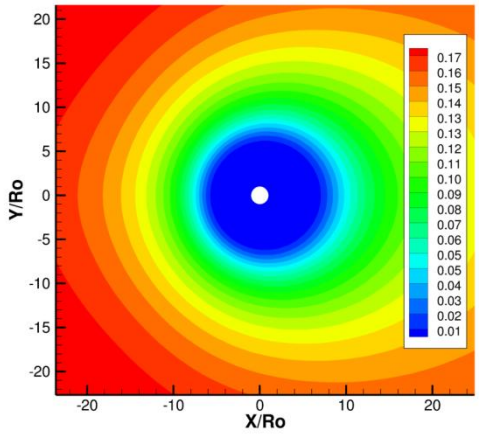
Température :



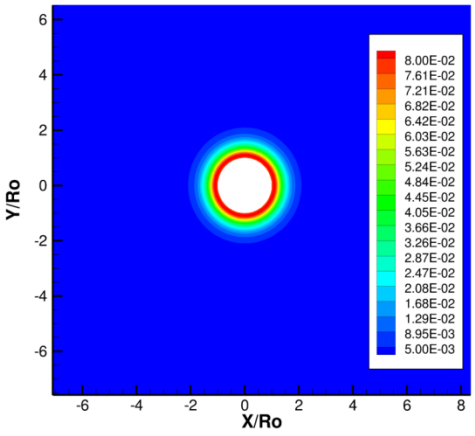
Fraction massique Al_2O_3 (L) :



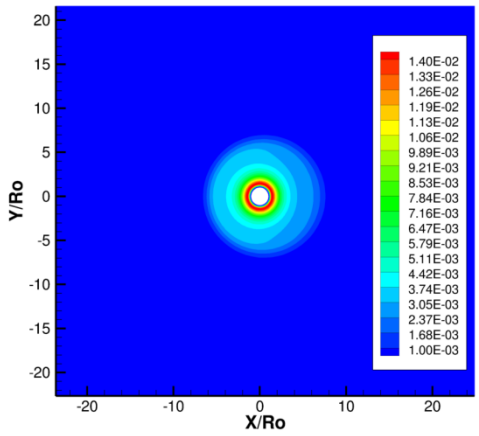
Fraction massique O_2 :



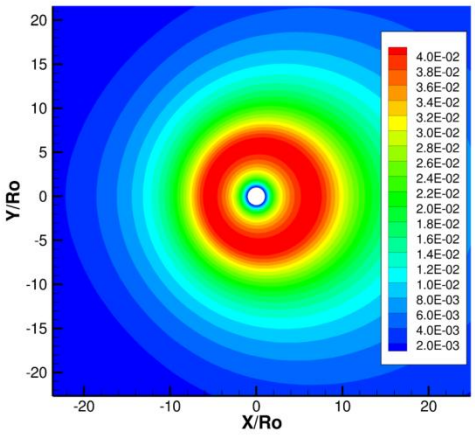
Fraction massique Al_2O :



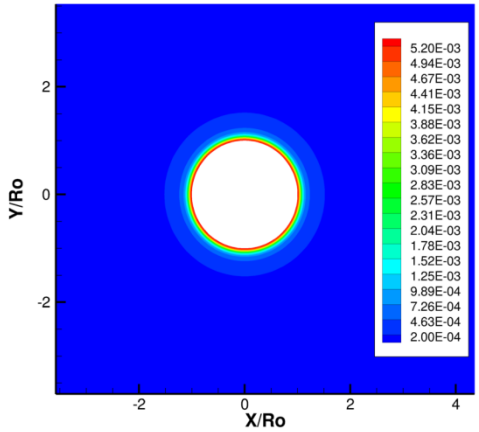
Fraction massique AlO :



Fraction massique O :



Fraction massique Al_2O_2 :



Annexe E.2 : Débit d'aluminium consommé proportionnel à l'inverse du diamètre

L'expression générale de la loi en D^2, dans le cadre d'une combustion d'une goutte sphérique entourée d'une flamme est : $D^2 = D_0^2 - kt$

Avec D (m) le diamètre de la goutte à l'instant t (s) et k, le coefficient de temps de combustion, est une constante.

Nous dérivons cette loi en fonction du temps : $2D\frac{dD}{dt} = -k$

D'autre part, le débit d'aluminium peut s'exprimer :

$$\frac{dm_{Al}}{dt} = \dot{m}_{Al}\, S$$

$\dot{m}_{Al}$, le débit massique d'aluminium en $kg.m^{-2}.s^{-1}$ (compté négatif). S et V sont respectivement la surface (m^2) et le volume (m^3) de la goutte. m_{Al} est la masse d'aluminium consommée (en kg).

Nous introduisons la masse volumique de l'aluminium ρ_{Al} en $kg.m^{-3}$

$$\rho_{Al}\frac{dV}{dt} = \dot{m}_{Al}\, S$$

$$\rho_{Al}\ \frac{\pi}{6}\ 3\ D^2\ \frac{dD}{dt} = \dot{m}_{Al}\ \pi\ D^2$$

avec $V = \frac{\pi}{6}D^3$

$$\frac{\rho_{Al}}{2}\ \frac{dD}{dt} = \dot{m}_{Al}$$

D'où

$$\frac{dD}{dt} = 2\ \frac{\dot{m}_{Al}}{\rho_{Al}}$$

De ce fait la loi en D^2 s'écrit :

$$2D_{Al}\ 2\ \frac{\dot{m}_{Al}}{\rho_{Al}} = -k$$

D'où

$$\dot{m}_{Al} = -\frac{\rho_{Al}}{4}\frac{k}{D}\frac{1}{D}$$

On déduit que

$$\dot{m}_{Al} \propto \frac{1}{D}$$

Annexe E.3 : Equation pour l'estimation des temps de combustion

Le temps de combustion t_c (s) peut être calculé à partir de $\dot{m}_{Al}$.

De la même manière qu'en Annexe 2:

$$\frac{dm_{Al}}{dt} = \dot{m}_{Al}\, S$$

Nous introduisons la masse volumique de l'aluminium ρ_{Al} en $kg.m^{-3}$

$$\rho_{Al}\frac{dV}{dt} = \dot{m}_{Al}\, S$$

$$\rho_{Al}\ \frac{\pi}{6}\ 3\ D^2\ \frac{dD}{dt} = \dot{m}_{Al}\ \pi\ D^2$$

$$\frac{\rho_{Al}}{2}\ \frac{dD}{dt} = \dot{m}_{Al} \qquad (E.Y)$$

Pendant la combustion, la taille initiale de la goutte (D_0) tend vers 0 au temps de combustion t_c.

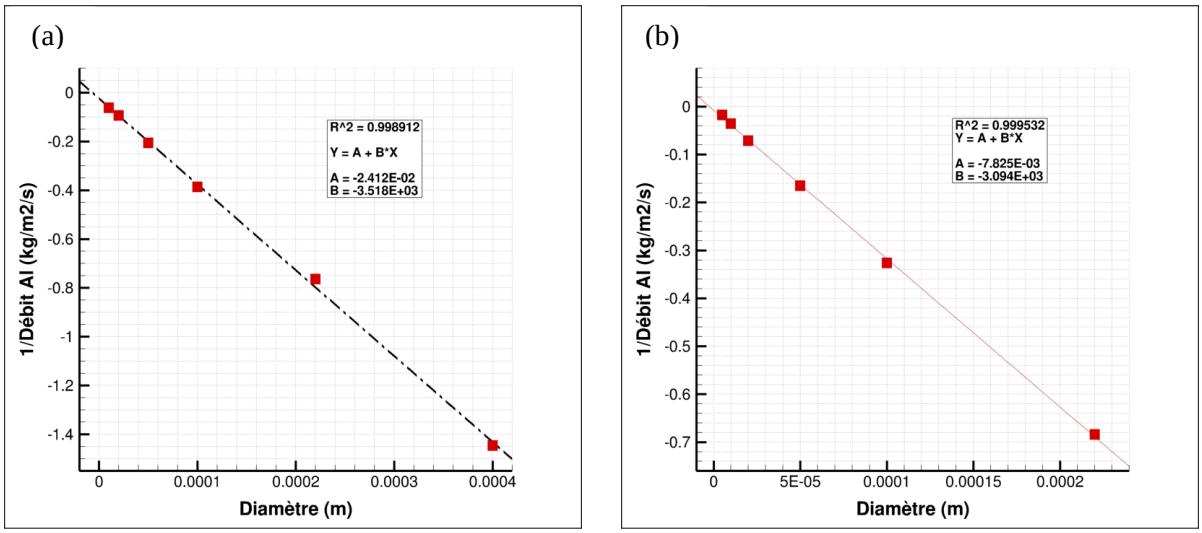
$$\int_{D_0}^{0} \frac{\rho_{Al}}{2}\frac{dD}{\dot{m}_{Al}(D)} = \int_{0}^{t_c} dt$$

$$t_c = \frac{\rho_{Al}}{2}\int_{0}^{D_0} -\frac{1}{\dot{m}_{Al}(D)}\ dD \quad \text{avec } \dot{m}_{Al} < 0$$

Annexe E.4 : Calculs des temps de combustion

- Goutte suffisamment grosse : 20 à 400 µm à 1 bar et 5 à 400 µm à 10 bar

Nous traçons $\frac{1}{\dot{m}_{Al}(D)}$ en fonction du diamètre.



(a) représente le tracé à 1 bar et (b) à 10 bars. Ces deux tracés permettent une linéarisation par un polynôme de premier degré (Y=A+B*D) avec les coefficients A et B donnés sur les courbes.

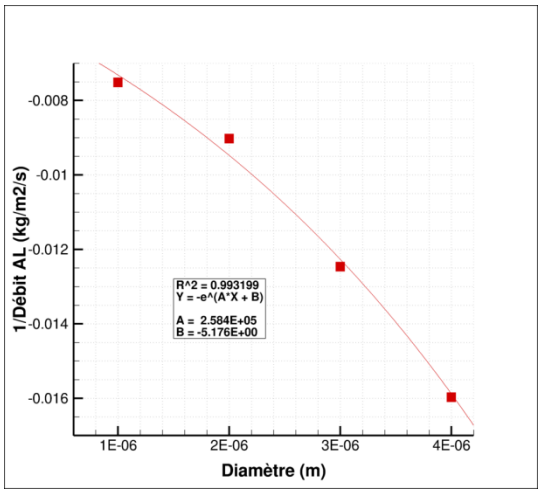
Pour calculer le temps de combustion on utilise :

$$t_c = -\frac{\rho_{Al}}{2} \int_0^{D_0} A + B\,D\ dD$$

$$t_c = -\frac{\rho_{Al}}{2} \left(AD_0 + \frac{B}{2} D_0^2 \right)$$

- Goutte suffisamment petites : 1 à 4 µm à 10 bar

De la même manière que précédemment, nous traçons $\frac{1}{\dot{m}_{Al}(D)}$ en fonction du D le diamètre initial pour les diamètres de goutte : 1, 2, 3 et 4 µm.



La régression se fait par une exponentielle. Pour calculer le temps de combustion pour ces petites tailles nous utilisons :

$$t_c = -\frac{\rho_{Al}}{2} \int_0^{D_0} -\exp(A\,D + B)\ dD$$

L'intégration se fait de 0 à D_0. Pour cela nous faisons l'hypothèse que les gouttes de diamètre inférieur à 1 µm suivent aussi la loi en exponentielle tracée ci-dessus.

$$t_c = \frac{\rho_{Al}}{2} \left\{ \int_0^{D_0} \exp(A\,D) dD \int_0^{D_0} \exp(B)\, dD \right\}$$

$$t_c = \frac{\rho_{Al}}{2} \exp(B) \int_0^{D_0} \exp(A\,D)\ dD$$

$$t_c = \frac{\rho_{Al}}{2A} \exp(B)\,(\exp(AD_0) - 1)$$

Annexe E.5 : Estimation du diamètre du résidu $D_{rés}$

Nous utilisons les mêmes termes que dans l'annexe E.3 : $\dot{m}_{Al}$ le débit d'aluminium consommé en $kg.m^{-2}.s^{-1}$, $\dot{m}_{Al2O3}(D)$ le débit d'alumine surfacique produite en fonction du diamètre de la particule d'aluminium en $kg.m^{-2}.s^{-1}$, S et V sont respectivement la surface (m^2) et le volume (m^3) de la goutte d'aluminium, m_{Al} et m_{Al2O3} sont les masses d'aluminium et d'alumine (en kg).

$$\frac{dm_{Al2O3}}{dt} = \dot{m}_{Al2O3}(D)\, S$$

$$\rho_{Al2O3}\frac{\pi}{6}3D_{Al2O3}^2\frac{dD_{Al2O3}}{dt} = \dot{m}_{Al2O3}(D)\pi D^2$$

$$\rho_{Al2O3}\frac{\pi}{2}D_{Al2O3}^2\frac{dD_{Al2O3}}{dt} = \dot{m}_{Al2O3}(D)\pi D^2$$

$$\frac{\rho_{Al2O3}}{2}D_{Al2O3}^2\frac{dD_{Al2O3}}{dD}\frac{dD}{dt} = \dot{m}_{Al2O3}(D)D^2$$

Or

$$\frac{dD_{Al}}{dt} = \dot{m}_{Al}(D)\,\frac{2}{\rho_{Al}} \qquad (E.Y)$$

$$\frac{\rho_{Al2O3}}{\rho_{Al}}D_{Al2O3}^2\frac{dD_{Al2O3}}{dD}\dot{m}_{Al}(D) = \dot{m}_{Al2O3}(D)D^2$$

$$\frac{dD_{Al2O3}}{dD} = \frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)}\frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}}\frac{D^2}{D_{Al2O3}^2}$$

Soit $D_{rés}$ le diamètre du résidu (m). Nous faisons deux hypothèses:

- à t=0 seconde, $D = D_0$ et $D_{Al2O3} = 0$ (pas d'alumine initiale)
- à $t=t_c$ secondes, $D = 0$ et $D_{Al2O3} = D_{rés}$ (toute l'alumine formée se retrouve dans le résidu)

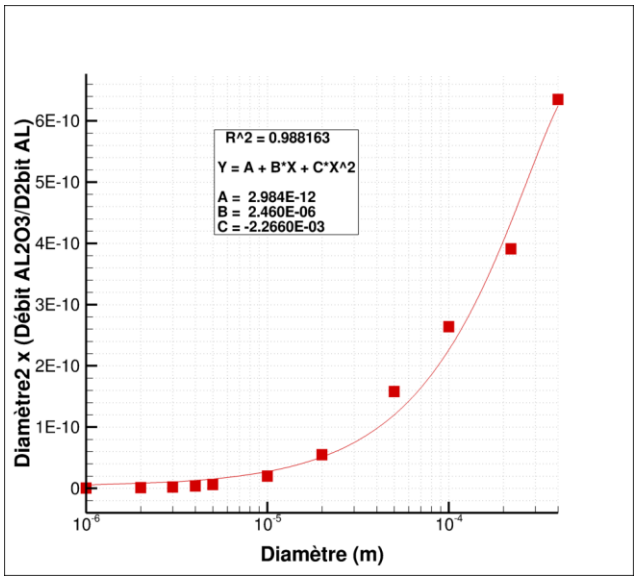
$$\int_0^{D_{rés}} D_{Al2O3}^2 dD_{Al2O3} = \int_{D_0}^{0} \frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)}\frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}}D^2 dD$$

$$\int_0^{D_{rés}} D_{Al2O3}^2 dD_{Al2O3} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}}\int_{D_0}^{0} \frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)}D^2 dD$$

$$\text{avec } \frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)} < 0$$

Annexe E.6 : Calcul du diamètre de résidus

Nous traçons $-\frac{\dot{m}_{Al2O3}(D)}{\dot{m}_{Al}(D)}D^2$ en fonction de D le diamètre de la particule d'aluminium.



La tendance de ce tracé permet d'obtenir un polynôme du second degré. Pour calculer le diamètre d'un résidu, nous utilisons la formule :

$$\int_0^{D_{rés}} D_{Al2O3}^2 dD_{Al2O3} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}} \int_{D_0}^{0} -(A + BD + CD^2)dD$$

$$\frac{1}{3}D_{rés}^3 = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}}\left(A\,D_0 + \frac{B}{2}D_0^2 + \frac{C}{3}D_0^3\right)$$

$$D_{rés} = \sqrt[3]{3\frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al2O3}}\left(A\,D_0 + \frac{B}{2}\,D_0^2 + \frac{C}{3}D_0^3\right)}$$

Références Bibliographiques

[1] L. Toche, *Propulsion – Détonation – Pyrotechnie. Une histoire des Poudres entre 1945 et 1975. Volume 2*, Comité pour l'histoire de l'armement terrestre (COMHART), Ed.: A.T.O, 1995.

[2] Giliberti, F.; Angelone, M.; Fiorillo, M.; Milana, C.; Serraglia, F.;, "VEGA Solid Rocket Motors Qualification Status after Launcher Maiden Flight ," in *63rd International Astronautical Congress*, Naples, 2012.

[3] G. P. Sutton and O. Bilbarz, *Rocket Propulsion Elements. Seventh Edition*, INC. JOHN WILEY & SONS, Ed.: Wiley-lnterscience Publication , 2001.

[4] J. Quinchon, J. Tranchant, and E. Cohen-Nir, *Les poudres, propergols et explosives 4.*: Tech.& Doc./Lavoisier, 1993.

[5] P. Bauer, *Aérothermochimie, Propulseurs aéronautiques et spatiaux.*: Ellipses, 2009.

[6] http://www.esa.int/ESA.

[7] A. Davenas, *Technologie des propergols solides - Chapitre 4*, MASSON, Ed., 1988.

[8] J. F. Trubert, "Agglomeration and combustion of aluminum particles in solid rocket motors," in *Space Solid Propulsion*, Rome, 2000, p. 44.

[9] N. S. Cohen and L. D. Strand, "An improved model for the combustion of AP composite porpellants," *AIAA Journal*, vol. 20, no. 12, pp. 1739-1746, 1982.

[10] Price, E. W.; Sigman, R. K.; Sambamurthi, J. K.; Park, C. J.;, "Behavior of aluminum in solid propellant combustion," Georgia Institute of Technology, Atlanta, Scientific Report ADA118128, 1982.

[11] A. Gany and L. H. Caveny, "Agglomeration and ignition mechanism of aluminum particles in solid propellants," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 17, no. 1, pp. 1453–1461, 1979.

[12] Razdobreev , A. A.; Skorik, A. I.; Frolov, Y. V.; Ermakov, V. A.;, "Agglomeration of aluminum particles in conditions of nonsteady heating," *Combustion, explosion and shock waves*, vol. 17, no. 6, pp. 63-67, 1981.

[13] Babuk, V.A; Vasilyev, V. A.; Malakhov, M. S.;, "Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 15, no. 6, p. 783193, 1999.

[14] M. Salita, "Survey of Recent Al2O3 Droplet Size Data in Solid Rocket Chambers, Nozzles, and Plumes," *OTAN - Research and Technology Organisation*, vol. RTO EDUCATIONAL NOTES EN-023 AVT-096, 2002.

[15] Turns, S. R.; Wong, S. C.; Ryba, E;, "Combustion of Aluminum-Based Slurry Agglomerates," *Combustion Science and Technology*, vol. 54, no. 1-6, pp. 299-318, 1987.

[16] M. Marion, C. Chauveau, and I. Gökalp, "Studies on the Ignition and Burning of Levitated Aluminum Particles," *Combustion Science and Technology*, vol. 115, no. 4-6, 1996.

[17] Gallier, S.; Kratz, J.; Quaglia, N.; Fouin, G.; Cesco, N.; Robert, E.;, "Detailed Analysis of a quench bomb for the study of aluminum agglomeration in solid propellants," in *5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, Munich, 2013.

[18] M Salita, "Deficiencies and requirements in modeling of slag generation in solid rocket motors," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 11, no. 1, pp. 10-23, 1995.

[19] N. Cesco, "Etude et modélisation de l'écoulement diphasique à l'intérieur des propulseurs à poudre," Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, Thèse 1997.

[20] J-F. Chauvot, L. Dumas, and K. Schmeisser, "Modeling of alumina slag formation in solid rocket motors," in *31st Joint Propulsion Conference and Exhibit*, San Diego, 1995.

[21] Dupays, J.; Godfroy, J.; Orlandi, F.; Prevot, P.; Prévot, M.; Gallier, S.; Fabignon, Y.;, "Inert condensed phase driving effect of combustion instabilities in Solid Rocket Motor," in *5th International Spacecraft Propulsion Conference*, 2008, p. 8.

[22] Vuillot, F.; Casalis, G., "Motor Flow Instabilities – Part 1," *OTAN - Research and Technology Organisation*, vol. RTO EDUCATIONAL NOTES EN-023 AVT-096, 2002.

[23] M. W. Beckstead and K. P. Brooks, "Distributed combustion in solid propellants," The United States Air Force Office of scientific research - Bolling Air Force Base, Washington D. C., Technical Report AD-A265 727, 1993.

[24] S. Gallier and F. Godfroy, "Aluminum Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 25, no. 2, pp. 509-521, 2009.

[25] J. F. Widener and M. W. Beckstead, "Aluminum combustion modeling in solid propellant combustion products," in *34TH AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion and exhibit*, 1998.

[26] O. Orlandi, "Modélisation et simulation numérique de la combustion d'une goutte isolée d'aluminium," Université d'Orléans, Thèse 2002.

[27] S. Gallier, F. Sibe, and O. Orlandi, "Combustion response of an aluminum droplet burning in air," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 2, pp. 1949–1956, 2011.

[28] Salciccioli, M. ; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D.G;, "A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 19, pp. 4319–4355, 2011.

[29] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169-11186, 1996.

[30] P. Atkins and J. De Paula, *Chimie Physique - 3ème édition*, De Boeck ed., 2008, vol. 3éme édition.

[31] M. Boudart and G. Djega-Mariadassou, *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. Paris: MASSON, 1982.

[32] V. P. Zhdanov, *Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces*, Fundamental & Applied Catalysis ed., Plenum Publishing Co., Ed., 1991.

[33] Dumesic, J. A.; Rudd, D. F.; Aparicio, L. M.; Rekoske, J. E.; Treviño, A. A., "The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis," *ACS Professional Reference Book*, 1993.

[34] O. Deutschmann and J. Warnatz, *Applied Combustion Diagnostics - Chapitre 20*, K. KoHse-HoingHaus and Jeffries J. B., Eds.: CRC Press, 2002.

[35] A. G. Naumovets, "Adsorption on metals : a look from the not-too-far East," *Surface Science*, vol. 300, pp. 706-721, 1994.

[36] D. D. Eley and P. B. Moore, "The adsorption ad reaction of CO and O2 on Pd-Au alloy wires," *Surface Science*, vol. 111, pp. 325-343, 1981.

[37] Warnatz , J.; Allendorf, M. D.; Kee, R. J.; Coltrin, M. E.;, "A model of elementary chemistry and fluid mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces," *Combustion and Flame*, vol. 96, pp. 393-406, 1994.

[38] M. Försth, F. Gudmundson, J. L. Persson, and A. Rosén, "The influence of a catalytic surface onthe gas-phase combustion of H2 + O2," *Combustion and Flame*, vol. 119, pp. 144-153, 1999.

[39] Dogwiler , U.; Benz, P.; Mantzaras, J.;, "Two-dimensional modelling for catalytically stabilized combustion of a lean Methane-Air mixture with elementary homogeneous and heterogenous chemical reactions," *Combustion and Flame*, vol. 116, pp. 243-258, 1999.

[40] Allian, A. D.; Takanabe, K.; Fujdala, K. L.; Hao, X.; Truex, T. J.; Cai, J.; Buda, C.; Neurock, M.; Iglesia, E.;, "Chemisortpion of CO and mechanism od CO oxidation on supported Platinum nanoclusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 4498-4517, 2011.

[41] T. Liu and C. Hsieh, "Analysis of Agglomerate size from Burning Aluminized AP/RDX/HTPB Propellants in Quench Bomb," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 12, no. 5, pp. 995-997, 1996.

[42] Dokhan, A.; Price, E. W.; Seitzman, J. M.; Sigman, R. K., "The effects of Bimodal Aluminum with Ultra-Fine Aluminum on the burning rates of solid propellants," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, no. 2, pp. 2939–2945, 2002.

[43] O. G. Glotov, "Condensed Combustion Products of Aluminized Propellants. IV. Effect of the Nature of Nitramines on Aluminum Agglomeration and Combustion Efficiency," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 42, no. 4, pp. 436-449, 2006.

[44] O. G. Glotov and V. A. Zhukov, "Evolution of 100-μm Aluminum Agglomerates and Initially Continuous Aluminum Particles in the Flame of a Model Solid Propellant I. Experimental Approach.," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 44, no. 6, pp. 662-670, 2008.

[45] S. E. Olsen and M. W. Beckstead, "Burn time measurements of single aluminum particles in steam and CO2 mixtures," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 12, no. 4, pp. 662-671, 1996.

[46] R. O. Foelsche, R. L. Burton, and H. Krier, "Ignition and Combustion of Aluminum Particles in H/O/NCombustion Products," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 14, no. 6, pp. 1001-1008, 1998.

[47] Y. Huang, G. A. Risha, V. Yang, and R. A. Yetter, "Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 2, pp. 2001-2009, 2007.

[48] L. Leibowitz and L. W. Mishler, "A study of aluminum-water reactions by laser heating," *Journal of nuclear materials*, vol. 23, no. 173-182, 1967.

[49] R. P. Wilson and F. A. Williams, "Experimental study of the combustion of single aluminum particles in O2/Ar," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 13, no. 1, pp. 833–845, 1971.

[50] Bucher, P.; Yetter, R. A.; Dryer, F. L.; Viceni, E. P.; Parr, T. P.; Hanson-Parr, D. M., "Condensed-phase Species Distributions about Al Particles Reacting in Various Oxidizers," *Combustion and Flame*, vol. 117, no. 351-361, 1999.

[51] Legrand, B.; Marion, M.; Chauveau, C.; Gökalp, I.; Shafirovich, E., "Ignition and Combustion of Levitated Magnesium and Aluminum Particles in Carbon Dioxide," *Combustion Science and Technology*, vol. 165, no. 1, pp. 151-174, 2001.

[52] Sarou-Kanian, V.; Rifflet, J. C.; Millot, F.; Matzen, G.; Gökalp, I., "Influence of nitrogen in aluminum droplet combustion," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, no. 2, pp. 2063-2070, 2005.

[53] Sarou-Kanian, V.; Rifflet, J. C.; Millot, F.; Gökalp, I., "Aluminum combustion in wet and dry CO2 : Consequences for surface reactions," *Combustion and Flame*, vol. 145, pp. 220-230, 2006.

[54] Escot Bocanegra, P.; Chauveau, C.; Gökalp, I., "Experimental studies on the burning of coated and uncoated micro and nano-sized aluminum particles," *Aerospace Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 33-38, 2007.

[55] S. Mohan, L. Furet, and E. L. Dreizin, "Aluminum particle ignition in different oxidizing environments," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 1356-1363, 2010.

[56] C. Badiola, R. J. Gill, and E. L. Dreizin, "Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments.," *Combustion and Flame*, vol. 158, pp. 2064–2070, 2011.

[57] Epstein, M.; Fauske, H. K.; Theofanous, T. G., "On the mechanism of aluminum ignition in steam explosions," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 201, pp. 71-82, 2000.

[58] Servaites, J.; Krier, H.; Melcher, J. C.; Burton, R. L., "Ignition and Combustion of Aluminum Particles in Shocked H2O/O2/Ar and CO2/O2/Ar Mixtures," *Combustion and flame*, vol. 125, pp. 1040–1054, 2001.

[59] Glumac, N.; Krier, H.; Bazyn, T.; Eyer, R., "Temperature measurements of aluminum particles burning in carbon dioxide," *Combustion science and technology*, vol. 177, pp. 485-511, 2005.

[60] Bazyn, T.; Krier, H.; Glumac, N.;, "Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminium particle combustion," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 2, pp. 2021-2028, 2007.

[61] Schloffel, G. ; Eichhorn, A. ; Albers, H. ; Mundt, Ch. ; Seiler, F. ; Zhang, F. ;, "The effect of a shock wave on the ignition behavior of aluminum particles in a shock tube.," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 446–454, 2010.

[62] P. Lynch, H. Krier, and N. Glumac, "A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, no. 2, pp. 1887–1893, 2009.

[63] S. Yuasa and H. Isoda, "Ignition and combustion of metals in carbon dioxide stream," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 22, no. 1, pp. 1635-1641, 1988.

[64] Yuasa, S.; Sogo, S.; Isoda, H, "Ignition and combustion of aluminum in carbon dioxide streams," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 24, no. 1, pp. 1817-1825, 1992.

[65] X. Zhu, M. Schoenitz, and E. L. Dreizin, "Aluminum Powder Oxidation in CO2 and Mixed CO2/O2 Environments," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 16, pp. 6768–6773, 2009.

[66] E. L. Dreizin, "Experimental study of Aluminum Particle Flame Evolution in Normal and Micro-Gravity," *Combustion and Flame*, vol. 116, no. 323-333, 1999.

[67] E. L. Dreizin, "Experimental study of stages in Aluminum Particles combustion in Air," *Combustion and Flame*, vol. 105, pp. 541-556, 1996.

[68] E. L. Dreizin, "On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion," *Combustion and Flame*, vol. 117, no. 841-850, 1999.

[69] P. Escot Bocanegra, "Etudes expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium," Université d'Orléans, Thèse 2007.

[70] R. Friedman and A. Maček, "Ignition and Combustion of Aluminum Particles in Hot Ambient Gases," *Combustion and Flame*, vol. 6, no. pp 9, 1962.

[71] Ermakov, V. A.; Razdobreev, A.A; Skorik, A. I. ; Pozdeev, V. V. ; Smolyakov, S. S. ;,

"Temperature of aluminum particles at the time of ignition and combustion," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 18, 2, no. pp 256-257, 1982.

[72] Yuasa, S.; Zhu, Y. ; Sogo, S. ;, "Ignition and Combustion of Aluminum in Oxygen/Nitrogen Mixture Streams," *Combustion and Flame*, vol. 108, pp. 387-396, 1997.

[73] Trunov, M. A.; Schoenitz, M.; Dreizin, E. L.;, "Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of Aluminum particles," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 10, no. 4, pp. 603-623, 2006.

[74] A. A. Razdobreev, A. I. Skorik, and Yu. V. Frolov, "Ignition and combustion mechanism in aluminum particles," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 12, no. 2, pp. 177-182, 1976.

[75] M. W. Beckstead, "A Summary of Aluminum Combustion," *OTAN - Research and Technology Organisation*, vol. RTO EDUCATIONAL NOTES EN-023 AVT-096, 2002.

[76] M. W. Beckstead, "Correlating Aluminum Burning Times," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 41, no. 5, pp. 533-546, 2005.

[77] T. A. Brzustowski and I. Glassman, "Spectroscopic investigation of metal combustion," *Aeronautical Engineering Laboratory Report No. 586, Princeton University*, 1961.

[78] K. K. Kuo, *Principles of Combustion - 2 edition.*: Wiley-Interscience, 2005.

[79] Huang, Y.; Risha, G. A.; Yang, V.; Yetter, R. A., "Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air," *Combustion and Flame*, vol. 156, no. 1, pp. 5–13, 2009.

[80] O. E. Kashireninov, "Metals vapour oxidation in diffusion flames," *Pure & Applied Chemistry*, vol. 62, no. 5, pp. 851-859, 1990.

[81] Bucher, P.; Yetter, R. A.; Dryer, F. L.; Parr, T. P.; Hanson-Parr, D. M.; Viceni, E. P.;, "Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 26, no. 2, pp. 1899-1908, 1996.

[82] W Felder and A Fontijn, "High-temperature fast-flow reactor kinetic studies. The AlO/O2 reaction near 1400 K," *Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 10.1063/1.432461, 1976.

[83] Y. Liang and M. W. Beckstead, "Numerical simulation of quasi-steady, single particle combustion in Air," *36TH AIAA Aerospace Sciences Meeting And Exhibit*, 1998.

[84] Washburn, E. B.; Trivedi, J. N. ; Catoire , L. ; Beckstead, M. W. ;, "The simulation of the combustion of micrometer-sized Aluminum particles with steam," *Combustion Science and Technology*, vol. 180, no. 8, pp. 502-1517, 2008.

[85] A. Fontijn and W. Felder, "HTFFR kinetics studies of Al+CO2 => AlO+CO from 300 to 1900 K, a non-Arrhenius reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 67, 1977.

[86] M. K. King, "Modeling of single particle aluminum combustion in CO2−N2atmospheres,"

Proceedings of the Combustion Institute, vol. 17, no. 1, pp. 1317–1328, 1979.

[87] Mc Clean, R. E. ; Nelson , H. H. ; Campbell, M. L. ;, "Kinetics of the reaction Al(2P0) + H2O over an extended temperature Range," *Journal Physical Chemistry*, vol. 97, pp. 9673-9676, 1993.

[88] M. T. Swihart and L. Catoire, "Thermochemistry of Aluminum Species for Combustion modeling from Ab Initio Orbital Calculations," *Combustion and Flame*, vol. 121, pp. 210-222, 2000.

[89] M. T. Swihart and L. Catoire, "Reactions in the Al/H/Cl System Studied by ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Methods," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 264-273, 2001.

[90] Swihart, M. T.; Catoire, L.; Legrand, B.; Gökalp , I.; Paillard, C., "Rate constants for the homogeneous gas-phase Al/HCl combustion chemistry," *Combustion and Flame*, vol. 132, pp. 91–101, 2003.

[91] J. L. Prentice, "Combustion of Pulse-Heated Single Particles of Aluminum and Beryllium," *Combustion Science and Technology*, vol. 1, no. 5, pp. 385-398, 1970.

[92] Washburn , E. B.; Webb, J. A.; Beckstead, M. W.;, "The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with oxygen and carbon dioxide," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 540-545, 2010.

[93] M. Schoenitz, C. Chen, and E. L. Dreizin, "Oxidation of Aluminum Particles in the Presence of Water," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 15, pp. 5136–5140, 2009.

[94] K. P. Brooks and M. W. Beckstead, "Dynamics of Aluminum Combustion," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 11, no. 4, 1995.

[95] Catoire, L.; Swihart, M. T.;, "High-temperature kinetics of AlCl3 decomposition in the presence of additives for chemical vapor deposition," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 5, pp. C261 - C267, 2002.

[96] B. Legrand, "Etude de la combustion de particules d'aluminium et de magnésium : influence de la composition du mélange gazeux et de la pression," Université d'Orléans, Thèse 2000.

[97] D. F. Rogowski and P. Fontijn, A. Marshall, "High-Temperature Fast-flow reactot Kinectics of the reactions of Al with Cl2, Al with HCl, and AlCl with Cl2 over wide temperature Ranges," *American chemical society*, vol. 93, no. 3, pp. 1118-1123, 1989.

[98] Boborykin, V. M. ; Gremyachkin, V. M. ; Istratov, A. G. ; Kolesnikov-Svinarev, V. I. ; Kuznetsov, G. P. ; Leipunskii, O. I. ; Puchkov, V. M. ;, "Effects of Nitrogen on the combustion of Aluminum," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 19, no. 3, pp. 270-276, 1983.

[99] Kwon , Y.; Gromov, A. A. ; Ilyin, A. P. ; Popenko, E. M.; Rim, G.;, "The mechanism of

combustion of superfine aluminum powders," *Combustion and Flame*, vol. 133, pp. 385–391, 2003.

[100] Gromov , A. A. ; Pautova, Y. I.; Lider, A. M. ; Korotkikh, A. G. ; Teipel, U. ; Chaplina, E. V. ; Sigfusson, T. I. ;, "Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air," *Powder Technology*, vol. 214, pp. 229–236, 2011.

[101] V. M. Gremyachkin, A. G. Istratov, and O. I. Leipunskii, "Model for the combustion of metal droplets," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 11, no. 3, pp. 313-318, 1975.

[102] V. M. Gremyachkin, A. G. Istratov, and O. I. Leipunskii, "Theory of the combustion of small drops of metal," *Journal of applied mechanics and technical physics*, vol. 17, no. 2, pp. 180-184, 1975.

[103] C. R. Zaseck, S. F. Son, and T. L. Pourpoint, "Combustion of micron-aluminum and hydrogen peroxide propellants," *Combustion and Flame*, vol. 160, no. 1, pp. 184-190, 2013.

[104] Bartlett, R. W.; Ong, J. N.; Fassell, W. M.; Papp, Jr and C. A.;, "Estimating aluminum particle combustion kinectics," *Combustion and Flame*, vol. 7, pp. 227-234, 1963.

[105] Malinin, V. I.; Kolomin, E. I.; Antipin, I. S.;, "Combustion particles in flows of reactive gas," *combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 35, no. 1, pp. 36-42, 1999.

[106] Gill, R. J.; Badiola, C.; Dreizin, E. L., "Combustion times and emission profiles of micron-sized aluminum particles burning in different environments," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 2015-2023, 2010.

[107] Dufaud, O.; Traoré, M.; Perrin, L.; Chazelet, S.; Thomas, D.;, "Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20L sphere," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 23, pp. 226-236, 2010.

[108] P. Gasca, "Zirconium - modélisation ab initio de la diffusion des défatus ponctuels," Université de Lille 1, Thèse.

[109] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, vol. 49, p. 14251, 1994.

[110] (2014) http://www.materialsdesign.com/medea/medea-vasp-52.

[111] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letter*, vol. 77, p. 3865, 1996.

[112] B Hammer and J K Norskov, "Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts," *Advances in Catalysis*, vol. 45, pp. 71-129, 2000.

[113] Valcàrcel, A.; Novell-Leruth, G.; Clotet, A.; Pérez-Ramirez, J. M.; Ricart, J. M., *Quantum Chemical Calculations of Surfaces and Interfaces of Materials - Chapitre 2*, V. A. Basiuk and P.

Ugliengo, Eds.: American Scientific Publishers, 2009.

[114] A. Osmont, "Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée - Application à l'énergétique," Université d'Orléans, Thèse 2007.

[115] M. W. Chase Jr., "NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition - Monograph 9," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, pp. 1-1951, 1998.

[116] A. Burcat. (2006) http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html.

[117] A. Ferrari, A. Meyer, and C. Pisani, *Quantum Chemical Calculation of Surfaces and Interfaces of Materials - Chapter 1*, V. A. Basiuk and P. Ugliengo, Eds.: American Scientific Publishers, 2009.

[118] A. Cooper, "Precise lattice constants of Germanium, Aluminum, Gallium Arsenide, Uranium, Sulphur, Quartz and Sapphire," *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 578-582, 1962.

[119] S. Krishnan and D. L. Price, "X-ray diffraction from levitated liquids," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 12, no. 12, p. R145, 2000.

[120] M. Calatayud, A. Markovits, and C. Minot, *Quantum Chemical Calculations of Surfaces and Interfaces of Materials - Chapitre 11*, V. A. Basiuk and P. Ugliengo, Eds.: American Scientific Publishers, 2009.

[121] T. Smith, "Chlorine adsorption on clean aluminum," *Surface Science*, vol. 32, no. 3, p. 527, 1972.

[122] C. S. Kim, V. M. Bermudez, and J. N. Russell Jr., "Interaction of ammonia with hydrogen on Al(111)," *Surface Science*, vol. 389, no. 1-3, pp. 162-176, 1997.

[123] V. Zhukov, I. Popova, and J. T. Yates Jr, "Initial stages of Al (111) oxidation with oxygen-temperature dependence of the integral reactive sticking coefficient," *Surface Science*, vol. 441, no. 2-3, pp. 251-264, 1999.

[124] J. H. Head, V. Kairys, and Yu Shi, "Computation of adsorbate vibrational frequencies: methyl, methylidyne and methoxy adsorbed on the Al(111) surface," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 464, no. 1-3, pp. 153-162, 1999.

[125] Crowell , J. E.; Chen, J. G.; Hercules, D. M.; Yates Jr., J. T.;, "The adsorption and thermal decomposition of water on clean and oxygen-predosed Al(111)," *Journal of Chemical Physics* , vol. 86, no. 10, p. 5804, 1987.

[126] Chen, J. G.; Basu, P.; Ng, L.; Yates Jr., J. T., "A comparative study of the reactivities of H2O, CH3OH, and CH3OCH3 toward Al(111)," *Surface Science*, vol. 194, no. 3, pp. 397-418, 1988.

[127] Jacobi, K.; Bertolo, M.; Geng, P.; Hansen, W.; Astaldi, C., "H2O-induced quenching of the negative-ion resonance scattering for N2 physisorbed on Al(111)," *Chemical Physics Letters*,

vol. 173, no. 1, pp. 97-102, 1990.

[128] Brune, H.; Wintterlin, J.; Trost, J.; Ertl, G.; Wiechers, J.; Behm, R. J., "Interaction of oxygen with Al(111) studied by scanning tunneling microscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 3, p. 2128, 1993.

[129] H. L. Yu, M. C. Munoz, and F. Soria, "On the initial stages of oxidation of Al(111) by leed analysis," *Surface Science Letters*, vol. 94, no. 2-3, p. 184, 1980.

[130] M. Kerkar, D. Fisher, D. P. Woodruff, and B. Cowie, "Adsorption site determination for oxygen on Al(111) using normal incidence standing X-ray wavefield absorption," *Surface Science*, vol. 271, no. 1, p. 45, 1992.

[131] J. Jacobsen, B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov, "Electronic structure, total energies, and STM images of clean and oxygen-covered Al (111)," *Physical Review B*, vol. 52, no. 20, p. 14954, 1995.

[132] Trost, J.; Brune, H.; Wintterlin, J.; Behm, R. J.; Ertl, G., "Interaction of oxygen with Al(111) at elevated temperatures," *Journal of chemical Physics*, vol. 108, no. 4, p. 1740, 1998.

[133] H. Brune, J. Wintterlin, G. Ertl, and R. J. Behm, "Direct Imaging of Adsorption Sites and Local Electronic Bond Effects on a Metal Surface: C/Al(111)," *Europhysics Letters*, vol. 13, no. 2, p. 123, 1990.

[134] Mezhenny, S.; Sorescu, D. C.; Maksymovych, P.; Yates, J. T., "Dissociation of CH3I on the Al(111) Surface − An STM and Density Functional Theory Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 47, p. 14202, 2002.

[135] E. P. Go, K. Thuermer, and J. E. Reutt-Robey, "H adsorption and the formation of alane oligomers on Al(111)," *Surface Science*, vol. 437, no. 3, pp. 377-385, 1999.

[136] H. Hjelmberg, "Hydrogen chemisorption on Al, Mg and Na surfaces — calculation of adsorption sites and binding energies," *Surface Science*, vol. 81, no. 2, p. 539, 1979.

[137] F. P. Netzer and T. E. Madey, "Adsorption of H2O on Al(111)," *Surface Science Letters*, vol. 127, no. 1, pp. L102-L109, 1983.

[138] S. Jin and J. D. Head, "Theoretical investigation of molecular water adsorption on the Al(111) surface," *Surface Science*, vol. 318, no. 1-2, pp. 204-216, 1994.

[139] S. A. Flodström and C. W. B. Martinsson, "An Auger electron spectroscopy study of CO interaction with an Al(111) surface; electron beam stimulated chemisorption," *Applications of Surface Science*, vol. 10, no. 1, pp. 115-123, 1982.

[140] K. Khonde, J. Darville, and J. M. Gilles, "The interaction of CO with Al(111) at room temperature," *Surface Science*, vol. 126, no. 1-3, pp. 414-421, 1983.

[141] B. N. J. Persson and J. E. Müller, "Cluster study of the interaction of a Co molecule with an

aluminium surface," *Surface Science*, vol. 171, no. 1, pp. 219-225, 1986.

[142] F. Abild-Pedersen and M. P. Andersson, "CO adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites - A density functional study," *Surface Science*, vol. 601, no. 7, pp. 1747-1753, 2007.

[143] T. Nakajima, T. Tanaka, and K. Yamashita, "A theoretical study of aluminium chemical vapour deposition using dimethylaluminium hydride: a surface reaction mechanism on Al(111)," *Surface Science*, vol. 444, no. 1-3, pp. 99-112, 2000.

[144] Libisch, F.; Huang, C.; Pavone, M.; Carter, E. A., "Origin of the Energy Barrier to Chemical Reactions of O2 on Al(111): Evidence for Charge Transfer, Not Spin Selection," *Physical Review Letters*, vol. 109, no. 19, p. 198303, 2012.

[145] C. Lanthony *et al.*, "On the early stage of aluminum oxidation: An extraction mechanism via oxygen cooperation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 9, p. 094707, 2012.

[146] A. J. Kowrowski *et al.*, "Oxygen Abstraction from Dioxygen on the Al(111) Surface," *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 246103, 2001.

[147] Komrowski, A. J.; Ternow, H.; Razaznejad, B.; Berenbak, B.; Sexton, J. Z.; Zoric, I.; Kasemo, B.; Lundvqvist, B.; Stotle, S.; Kleyn, A. W.; Kummel, A. C., "Dissociative adsorption of NO upon Al(111): Orientation dependent charge transfer and chemisorption reaction dynamics," *The Jounal of Chemical Physics*, vol. 117, p. 8185, 2002.

[148] H. Liu, H. Xiang, and X. G. Gong, "First principles study of adsorption of O2 on Al surface with hybrid functionals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 21, p. 214702, 2011.

[149] K. Honkala and K. Laasonen, "Oxygen Molecule Dissociation on the Al(111) Surface," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 4, p. 705, 2000.

[150] L. Osterlund, I. Zoric-Acute, and B. Kasemo, "Dissociative sticking of O2 on Al(111)," *Physical Review B : Condensed Matter* , vol. 55, no. 23, p. 15452, 1997.

[151] T. Sasaki and T. Ohno, "Density functional study on the dissociation process of oxygen on the Al(111) surface," *Surface Science*, vol. 454-456, pp. 337-340, 2000.

[152] Poon, G. C.; Grassman, T. J.; Gumy, J. C.; Kummel, A. C., "Direct and precursor-mediated hyperthermal abstractive chemisorption of Cl2/Al(111)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 18, p. 9818, 2003.

[153] D. A. Danner and D. W. Hess, "Reaction of atomic and molecular chlorine with aluminum," *Journal Applied Physics*, vol. 59, no. 3, p. 940, 1986.

[154] K. Mitsutake, J. Yamauchi, A. Sakai, and M. Tsukada, "Theoretical study of dissociative adsorption of Cl2 on the Al surface," *Surface Science*, vol. 324, no. 2-3, p. 106, 1995.

[155] M. F. Jarrold and E. J. Bower, "Chemisorption on the microsurface of metal clusters: activation

barriers and chemical reactions for carbon monoxide, nitrogen, oxygen, and methane on aluminum cluster," *Journal of the Amrican Chemical Society*, vol. 110, no. 20, p. 6706, 1988.

[156] Cao, B.; Starace, A. K.; Judd, O. H.; Jarrold, M. F., "Melting Dramatically Enhances the Reactivity of Aluminum Nanoclusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 7, p. 2446, 2009.

[157] H. F. Berger and K. D. Rendulic, "An investigation of vibrationally assisted adsorption: the cases H2/Cu(110) and H2/Al(110)," *Surface Science*, vol. 253, no. 1-3, p. 325, 1991.

[158] J. Boh, G. Eilmsteiner, K. D. Rendulic, and A. Winkler, "Adsorption and abstraction of atomic hydrogen (deuterium) on Al(100)," *Surface Science*, vol. 395, no. 1, p. 98, 1998.

[159] J. Harris, "On the adsorption and desorption of H2 at metal surfaces," *Applied Physics A*, vol. 47, no. 1, p. 63, 1988.

[160] D. J. Henry, A. Varano, and I. Yarovsky, "First Principles Investigation of H Addition and Abstraction Reactions on Doped Aluminum Clusters," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 20, pp. 5832-5837, 2009.

[161] X. Chen, B. Yang, D. Tao, and Y. Dai, "Theory Study of AlCl Disproportionation Reaction Mechanism on Al (110) Surface," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41, no. 1, pp. 137-145, 2009.

[162] A. Mesarwi and A. Ignatiev, "Photodesorption studies of adsorbate covered aluminum surfaces," *Surface Science*, vol. 166, no. 1, pp. 75-86, 1986.

[163] T. C. Chiang, G. Kaindl, and D. E. Eastman, "Photoemission from physisorbed Co on clean and Xe-covered Al(111)," *Solid State Communications*, vol. 36, no. 1, pp. 25-28, 1980.

[164] J. E. Müller, "Cluster studies of the interaction of atoms and molecules with Aluminum surfaces using total energy calculations," *Surface Science*, vol. 178, no. 1-3, pp. 589-607, 1986.

[165] T. Fort Jr. and R. L. Wells, "Adsorption of water on clean aluminum by measurement of work function changes," *Surface Science*, vol. 32, no. 3, pp. 543-553, 1972.

[166] Rettner, C. T.; Auerbach, D. J.; Tully, J. C.; Kleyn, A. W.;, "Chemical Dynamics at the Gas−Surface Interface," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 13021-13033, 1996.

[167] Meijer, A. J. H. M.; Farebrother, A. J.; Clary, D. C.; Fisher, A. J.;, "Time-Dependent Quantum Mechanical Calculations on the Formation of Molecular Hydrogen on a Graphite Surface via an Eley−Rideal Mechanism," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 11, pp. 2173-2182, 2001.

[168] E. A. Carter, "Linking chemical physics and surface science : Thermochemistry of adsorbates from purely gas phase data," *Chemical Physics Letters*, vol. 169, no. 3, p. 218, 1990.

[169] E. Shustorovich, "The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications," *Advances in Catalysis*, vol. 37, pp. 101-163, 1990.

[170] A. Vannice, *Kinetics of catalytics reactions*.: Springer, 2005.

[171] C. Engdahl and G. Wahnstrom, "Transient hyperthermal diffusion following dissociative chemisorption: a molecular dynamics study," *Surface Science*, vol. 312, no. 3, p. 429, 1994.

[172] N. D. Lang and A. R. Williams, "Theory of atomic chemisorption on simple metals," *Physical Review B*, vol. 18, no. 2, p. 616, 1978.

[173] B. Hammer, Y. Morikawa, and J. K. Norskov, "CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers," *Physical Review Letters*, vol. 76, p. 2141, 1996.

[174] H. Motz and H. Wise, "Diffusion and Heterogeneous Reaction. III. Atom Recombination at a Catalytic Boundary," *Journal of Chemical Physics*, vol. 32, p. 1893, 1960.

[175] Deuschmann, O.; Maier, L. I.; Riedel, U.; Stroemman, A. H.; Dibble, R. W.;, "Hydrogen assisted catalytic combustion of methan on platinum," *Catalysis Today*, vol. 59, no. 1-2, pp. 141-150, 2000.

[176] O. Deutschmann, F. Behrendt, and J. Warnatz, "Modeling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil," *Catalysis Today*, vol. 21, no. 2-3, pp. 461-470, 1994.

[177] Deutschmann, O.; Schmidt, R.; Behrendt, F.; Warnatz, J.;, "Numerical modeling of catalytic ignition," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 26, no. 1, pp. 1747-1754, 1996.

[178] Rinnemo, M.; Deutschmann, O.; Behrendt, F.; Kasemo, B.;, "Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum," *Combustion and Flame*, vol. 111, no. 4, pp. 312-326, 1997.

[179] X. Zheng, J. Mantzaras, and R. Bombach, "Kinetic interactions between hydrogen and carbon monoxide oxidation over platinum," *Combustion and Flame*, vol. 161, no. 1, pp. 332-346, 2014.

[180] A. G. Merzhanov, Y. M. Grigorjev, and Y. A. Gal'chenko, "Aluminum ignition," *Combustion and Flame*, vol. 29, pp. 1-14, 1977.

[181] Design Institute for Physical Properties, 2013, http://www.aiche.org/dippr.

[182] A. Zenin, G. Kusnezov, and V. Kolesnikov, "Physics of aluminum particle combustion at ultrasonic levitation," in *39TH AEROSPACE SCIENCES MEETING AND EXHIBIT*, Reno, 2001.

[183] T. A. Roberts, R. L. Burton, and H. Krier, "Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O2 at high pressures," *Combustion and Flame*, vol. 92, no. 1-2, pp. 125-143, 1993.

[184] K. Papp and E. Kovàcs-Csetényi, "Diffusion of hydrogen in high purity aluminium," *Scripta*

Metallurgica, vol. 15, no. 2, pp. 161-164, 1981.

[185] Birnbaum, H. K.; Buckley, C.; Zeides, F.; Sirois, E.; Rozenak, P.; Spooner, S.; Lin, J. S.;, "Hydrogen in aluminum," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, pp. 260-264, 1997.

[186] G. A. Young Jr. and J. R. Scully, "The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum," *Acta Materialia*, vol. 46, no. 18, pp. 6337–6349, 1998.

[187] V. Sarou-Kanian, "Etude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse," Université d'Orléans, Thèse 2003.

[188] M. Marion, "Etudes sur la combustion des particules d'aluminium sous pression," Université d'Orléans, Thèse 1996.

[189] J. Duterque, R. Hilbert, and G. Lengellé, "Agglomération et combustion de l'aluminium dans les propergols solides," ONERA, Rapport technique 1999.

[190] Durand, P.; Vieille, B.; Lambaré, H.; Vuillermoz, P.; Bouré, G.; Steinfeld, P.; Godfroy, F.; Guéry, J. F.;, "CPS - A three dimensional CFD code devoted to space propulsive flows," in *36TH AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Huntsville, 2000.

[191] J. Gosse, "Propriétés de transport des gaz à pression modérée," Techniques de l'ingénieur, K425, 1991.

[192] R. A. Svehla, "Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures," NASA Technical Report, Cleveland, R-132, 1962.

[193] I. Toumi, "A weak formulation of roe's approximate riemann solver," *Journal of Computational Physics*, vol. 102, no. 2, pp. 360-373, 1992.

[194] B. Larrouturou, "How to preserve the mass fractions positivity when computing compressible multi-component flows," *Journal of Computational Physics*, vol. 95, no. 1, pp. 59-84, 1991.

[195] Coltrin, M. E.; Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Meeks, E.;, "SURFACE CHEMKIN - A software package for the analysis of heterogeneous chemical kinetics at a solid-surface -- gas-phase interface," Reaction Design, SUR-036-1, 2000.

[196] Orlandi, O.; Gallier, S.; Moonsamy, Y.; Cesco, N.;, "Numerical Simulation of a single aluminum droplet burning in a propellant environment," in *5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, Munich, 2013.

[197] Bucher, P.; Ernst, L.; Dryer, F. L.; Yetter, R. A.; Parr, T. P.; Hanson-Parr, D. M.;, "Detailed studies on the flame structure of Aluminum particle combustion," *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 185, pp. 689-722, 2000.

[198] A. Zenin, G. Kusnezov, and V. Kolesnikov, "Physics of aluminum particle combustion at convection," in *38TH Aerospace Sciences Meeting and exhibit*, Reno, 2000.

[199] B. Glorieux, "Mesure de la densité, de la tension superficielle et de la viscosité de l'alumine

liquide en fonction de la température et de l'environnement par lévitation aerodynamique associée à l'analyse d'image," Université d'Orléans, Thèse 2000.

[200] Sarou-Kanian, V.; Rifflet, J. C.; Millot, F.; Gökalp, I.;, "Dissolution kinetics of carbon in aluminum droplet combustion: Implications for aluminized solid propellants," *Combustion and Flame*, vol. 149, no. 4, pp. 329-339, 2007.

[201] R. F. Miller and J. D. Herr, "Green Rocket Propulsion by Reaction of Al and Mg Powders and Water," in *40th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Fort Lauderdale, 2004.

Résumé : ***Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium.***

L'objet de cette thèse a été d'évaluer l'importance de la chimie de surface pour la combustion des particules d'aluminium. En brûlant, ces particules apportent un supplément d'énergie au système et ainsi permettent une augmentation significative de l'impulsion spécifique des moteurs à propergol solide.

Ce travail ajoute une partie chimie de surface aux simulations de combustion d'une goutte d'aluminium isolée. La modélisation multi-échelle a été utilisée afin de construire un mécanisme hétérogène. Des calculs de chimie quantique ont été entrepris afin de constituer une base de données valable pour la construction d'un mécanisme réactionnel détaillé hétérogène. Ce mécanisme permet d'interpréter la réactivité chimique sur une surface d'aluminium. Le mécanisme s'appuie sur plusieurs hypothèses, les premières tendances dégagées sont satisfaisantes et cohérentes avec certaines observations de la littérature. Un solveur cinétique de surface a été intégré à un code de mécanique des fluides (CPS) permettant la simulation d'une goutte d'aluminium isolée en atmosphère contrôlée. Les résultats de cette étude numérique sont directement comparés à des résultats expérimentaux issus de la littérature.

Les temps de combustion et les tailles de résidu d'alumine estimés sont en global accord avec les mesures expérimentales rapportées dans la littérature du domaine. Deux paramètres semblent influer sur la chimie de surface : la nature des gaz et la taille des particules. Plus la taille des particules est petite, plus la chimie de surface est importante.

Mots-clés : Combustion de l'Aluminium - Cinétique hétérogène - Chimie Quantique – Thermochimie - Simulation numérique

Abstract: ***Heterogeneous kinetics for aluminum combustion***.

The aim of this study is to evaluate the importance of the surface chemistry involved in aluminum particle combustion. During the burning, aluminum particles add more energy to the system and significantly increase the specific impulse of solid rocket motors.

This work provides a surface chemistry section to the simulation of single particle combustion. Multi-scale modeling is employed for the building of a detailed heterogeneous mechanism solving the chemistry on an aluminum surface. Quantum chemistry calculations are performed in order to establish a valuable thermodynamic and kinetic database for the building of the surface mechanism. Different assumptions are made to build the surface mechanism. Preliminary tendencies from zero dimensional calculation are satisfying and consistent with some literature observations. A surface kinetic solver has been added to a CFD code (CPS) that enables the simulation of single particle combustion. The numerical results are directly compared with experimental results from the literature.

Estimated burning times and alumina residue show a decent agreement with experimental measurements from the literature. The atmosphere composition and the decreasing size of the particles make the surface chemistry more important.

Keywords: Aluminum Combustion – Heterogeneous Kinetics – Quantum Chemistry – Thermochemistry – Numerical Simulation