



Etude expérimentale de la combustion des gouttes d'aluminium en convection forcée. Influence de l'atmosphère gazeuse

Vincent Sarou-Kanian

► To cite this version:

Vincent Sarou-Kanian. Etude expérimentale de la combustion des gouttes d'aluminium en convection forcée. Influence de l'atmosphère gazeuse. Matériaux. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00008293

HAL Id: tel-00008293

<https://theses.hal.science/tel-00008293>

Submitted on 28 Jan 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'ORLEANS

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Energétique
PAR
Vincent SAROU-KANIAN

*Etude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium
en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse*

*Soutenue Publiquement
le 18 décembre 2003 à 10 heures*

MEMBRES DU JURY :

P. Kuentzmann	<i>Rapporteur / Directeur de la branche MFE-ONERA</i>
J.A. Kozinski	<i>Rapporteur / Professeur à l'Université de McGill, Montréal</i>
F. Millot	<i>Directeur de thèse / Directeur de recherche au CNRS-CMRHT</i>
I. Gökalp	<i>Directeur de thèse / Directeur de recherche au CNRS-LCSR</i>
P. Gillard	<i>Président / Professeur à l'Université d'Orléans</i>
J.F. Guéry	<i>Examineur / Chef de projet R&T SNPE-Propulsion</i>

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température du CNRS d'Orléans dirigé par Guy Matzen. Je tiens tout d'abord à le remercier de m'y avoir accueilli au cours de ces trois années.

Je remercie mes deux co-directeurs de thèse, Francis Millot et Iskender Gökalp, sans qui ce travail n'aurait pu être initié et qui m'ont ensuite apporté soutien, conseils, confiance et une totale liberté dans son accomplissement.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir porter un intérêt sur mon travail, avec en premier lieu mes deux rapporteurs, Paul Kuentzmann et Janusz Kozinski, et mes deux examinateurs, Philippe Gillard et Jean-François Guéry.

Je remercie tous ceux qui m'ont permis de faire avancer mes recherches de par leurs grandes compétences, notamment Emmanuel Véron pour les superbes images et les analyses obtenus avec le MEB, Yannick Auger et Philippe Melin pour la réalisation des nombreuses pièces mécaniques nécessaires à mon dispositif expérimental, et Thierry Sauvage du CERI d'Orléans pour le dosage du carbone par activation nucléaire.

Je tiens également à montrer ma gratitude à tous les membres de cette grande famille que forme le laboratoire, et plus particulièrement à Stéphane coloc de bureau et grand Caraxman, Manu « le fourbe » qui m'écoute $\frac{1}{2}$ et que j'entends $\frac{1}{2}$, Stéphan l'as sanguin de la grimpe, Ioana la bienveillante, Pascal/Paco/Pacman le créateur du *Foreman*, Maike qui *ne sais pas* mais qui m'écoute quand même, Mickael le plus grand pourvoyeur de e-blagues jamais connu, Frankie l'inventeur de *the Tick*, Domi la doc de choc, aux sportifs(ves) de la légendaire équipe de foot du labo pour m'avoir supporté trois années en tant que coach vitupérant, et ce malgré un bilan plus que médiocre.

Special thanks to my actors of *The Corridors of the CRMHT*.

Enfin, je ne pourrais terminer ces remerciements sans citer Jean-Claude Rifflet, mon Maître-à-Maniper, celui qui m'a formé au noble art de l'expérimentation scientifique, mais qui n'aura

pas réussi à dissiper complètement mes craintes avec l'électricité. Sachez, vous qui lisez ces lignes, qu'il existe peut-être quelque part dans son capharnaüm enfumé (→ pipe) un objet, un peu daté, poussiéreux, qui résoudra sûrement vos problèmes de manip. Qu'il sache en tout cas que le savoir qu'il m'a transmis ne sera pas perdu.

“On va pas en faire une thèse ! ”
G. Depardieu, Les Valseuses, 1974

A mes parents.

Table des Matières

Nomenclature	5
Introduction	7

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

I	Généralités	13
II	L'inflammation	18
	II.A Délai d'inflammation (τ_{in})	18
	II.B Température d'inflammation (T_{in})	19
III	La combustion	20
	III.A La flamme	20
	III.B La particule	22
	III.C Temps de combustion (t_c)	24
	III.D Taux de combustion (β)	28
IV	Conclusion sur les travaux expérimentaux	29

Chapitre 2 : Dispositifs Expérimentaux

I	Dispositifs expérimentaux	35
	I.A Montage principal	35
	I.B Montage complémentaire	39
II	Moyens d'observation et d'analyse des résidus de combustion	41

Chapitre 3 : Exploitation des Résultats

I	Observations	47
	I.A Phases de préchauffage et d'allumage	47
	I.B Phase de combustion	49
II	Exploitation des images	53
	II.A Analyse des images	53
	II.B Régression de la goutte : Taux de combustion	56
	II.B.1 Taux de combustion pour les différentes atmosphères	59
	II.B.1.a Mélanges H_2O/O_2	59
	II.B.1.b Mélanges H_2O/CO_2	60

II.B.1.c	100% CO ₂	61
II.B.1.d	Mélanges H ₂ O/N ₂	61
II.B.1.e	Mélanges H ₂ O/CO ₂ /N ₂	62
II.B.1.f	Mélanges H ₂ O/Ar	63
II.B.1.g	Mélange CO ₂ /N ₂	64
II.B.1.h	Air	64
II.B.2	« Loi en d ⁿ »	65
II.C	Régression du lobe d'alumine	67
II.D	Temps de liquéfaction de la croûte d'alumine	70
II.E	Temps de latence et croissance de la phase solide	71
II.E.1	Expériences de combustion	71
II.E.2	Expériences complémentaires sous 100% N ₂ et mélanges Ar/N ₂	73
III	Signal pyrométrique et température	76
III.A	Signal pyrométrique	76
III.A.1	Allure générale	76
III.A.2	Allure des signaux pour les différentes atmosphères	77
III.B	Température	80
III.B.1	Principe du calcul	80
III.B.2	Calibration des pyromètres	81
III.B.3	Choix de l'émissivité et température lors des expériences de combustion	82
III.B.4	Température avec le spectromètre	84
IV	Spectroscopie de la phase gazeuse	87
IV.A	Spectres électroniques sur la gamme 370-1000 nm	88
IV.B	Identification des raies	91
IV.C	Intensité des raies en fonction du temps et de l'atmosphère gazeuse	93
V	Influence de la lévitation aérodynamique	98
V.A	Evaluation du problème	98
V.B	Application aux atmosphères gazeuses étudiées	102
V.C	Taux de combustion sans convection	107
VI	Résidus de combustion	108
VI.A	Fumées d'alumine	108
VI.B	Résidu imbrûlé	114
VI.B.1	Vue globale	114
VI.B.2	Intérieur des résidus – Coupes planes	116

VI.C Analyse	120
VI.C.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	120
VI.C.2 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	121
VI.C.3 Dosage du carbone par réaction nucléaire	122
 <u>Chapitre 4 : Interprétation des Résultats</u>	
I Phases de préchauffage et d'inflammation	125
I.A Préchauffage	125
I.B Inflammation	126
II Combustion	129
II.A Phase gazeuse	129
II.A.1 Hiérarchie entre oxydants – Efficacité d'oxydation	129
II.A.2 Influence des propriétés de la phase gazeuse sur β	132
II.A.3 Taux de combustion stagnants - comparaison avec les particules micrométriques	136
II.A.4 « Loi en d^n »	137
II.A.5 Spectroscopie	138
II.B Phase liquide	141
II.B.1 Lobe d'alumine	141
II.B.2 Processus de dissolution	144
II.B.2.a Hydrogène	144
II.B.2.b Carbone	146
II.B.2.c Oxygène	150
II.B.3 Phase solide sous atmosphère contenant de l'azote	150
II.B.4 Fumées d'alumine	153
II.B.5 Conséquences pour les conditions réelles	154
 Conclusions et Perspectives	 159
 Références Bibliographiques	 167
 Annexes	
Evolution des rapports de raies de gaz en fonction des différentes atmosphères	179
Calcul du volume du lobe d'alumine	181

Données thermophysiques	183
Diagrammes RX	187
Calcul de la surface de la phase solide	191
Dosage du carbone	193

Nomenclature

C_1	première constante de Planck ($=1.19106 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2.\text{sr}^{-1}$)
C_2	deuxième constante de Planck ($=14388 \text{ }\mu\text{m.K}$)
C_D	coefficient de traînée
C_p	capacité calorifique (J/kg/K)
d	diamètre (mm)
$\mathcal{D}$	coefficient de diffusion moléculaire (mm^2/s)
ΔH	enthalpie (J)
e	efficacité d'oxydation
f_λ	fonction d'appareil
g	accélération de la pesanteur ($=9.8 \text{ m/s}^2$)
I_λ	intensité spectrale du spectromètre (pixel)
K	taux de régression du lobe d'alumine (mm^2/s)
l_λ	luminance spectrale ($\text{W/m}^3/\text{sr}$)
m	masse (mg ou kg)
M	masse molaire (g/mol)
n	exposant de la « loi en d^n »
N	concentration (mol/m^3)
Nu	nombre de Nusselt
P	pression (Pa ou atm)
P_d	densité de puissance (W/cm^2)
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds
S	surface (mm^2)
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
t	temps (s)
t_c	temps de combustion (s)
T	température (K)
U	tension (V)
v	vitesse (m/s)
x	fraction molaire

Greco

α_λ	coefficient spectroscopique global prenant en compte les propriétés géométrique et radiative
β	taux de combustion (mm^2/s)
δ	épaisseur de la croûte d'alumine
ε	émissivité spectrale
λ	longueur d'onde (m ou nm) ou conductivité thermique (W/m/K)
v	taux de croissance de la phase solide (mm/s)
ρ	densité (kg/m^3)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
τ_{in}	période ou délai d'inflammation (s)
τ_{lat}	période ou temps de latence de la formation de la phase solide (s)
τ_{liq}	temps de liquéfaction de la croûte d'alumine (s)
τ_{rec}	temps de recouvrement total de la goutte par la phase solide (s)

Indices

∞	gaz à l'infini
0	initial
Al	aluminium
cal.	calibration
Exp.	expérimental
f	final
g	gaz
in	inflammation
l	liquide
liq	liquide
m	mélange
mat	matériau
réf	référence
s	surface
stag	stagnant

Introduction

Avec l'avènement de la conquête spatiale, la recherche sur les différents modes de propulsion a connu un essor considérable. Les deux principales familles de propulseurs spatiaux sont, d'une part la propulsion liquide symbolisée par les moteurs hydrogène-oxygène (Vulcain d'Ariane 5, ou SSME de la navette américaine), et d'autre part la propulsion solide représentée par les moteurs à poudre (MPS 230 d'Ariane 5 ou SRB de la navette américaine). Chaque famille possédant ses propres avantages et inconvénients, on trouve assez souvent des lanceurs spatiaux constitués à la fois de moteurs à propulsion liquide et solide tels Ariane 5 ou la navette américaine. En effet, le moteur à poudre intervient généralement dans les premières phases du lancement d'engins spatiaux ; de par sa forte poussée au décollage, il permet d'extraire le lanceur assez rapidement de l'attraction terrestre pour ensuite passer le relais au moteur à propulsion liquide dont le rendement et la durée de fonctionnement sont bien meilleurs.

Ainsi, qu'elles soient liquides ou solides, les différentes substances énergétiques qui contribuent à la propulsion constituent ce qu'on appelle un propergol. Dans le cas du propergol solide, c'est la réaction chimique de décomposition d'un prémélange de substances solides oxydantes et réductrices qui va produire des gaz chauds générateurs de la propulsion. Parmi ces substances, on retrouve assez communément le perchlorate d'ammonium (AP) qui tient le rôle d'oxydant, un polymère qui sert de liant tel le polybutadiène (HTPB), et de l'aluminium sous forme de poudre micrométrique. L'intérêt d'ajouter de l'aluminium dans les propergols solides est qu'il permet d'augmenter significativement la température des gaz dans la chambre du moteur, et donc d'accroître les performances du propulseur.

La « vie » d'une particule d'aluminium dans un moteur à propergol se déroule comme suit (Figure 1) : lorsque la surface de décomposition du propergol atteint l'emplacement d'une particule d'aluminium, cette dernière va tout d'abord se détacher de sa gangue, et va, dans certains cas, s'agglomérer avec des particules voisines pour former des particules plus massives. Celle-ci va ensuite s'échauffer rapidement dans les gaz issus de la décomposition du propergol, puis s'enflammer et brûler avec les différents produits oxydants. Le principal produit de combustion de l'aluminium est alors de l'alumine liquide sous forme de fines

gouttelettes, qui vont ensuite elles-mêmes quelques fois s'agglomérer avant d'être éjectées par la tuyère ou déposées dans le retrait situé à proximité du col de la tuyère.

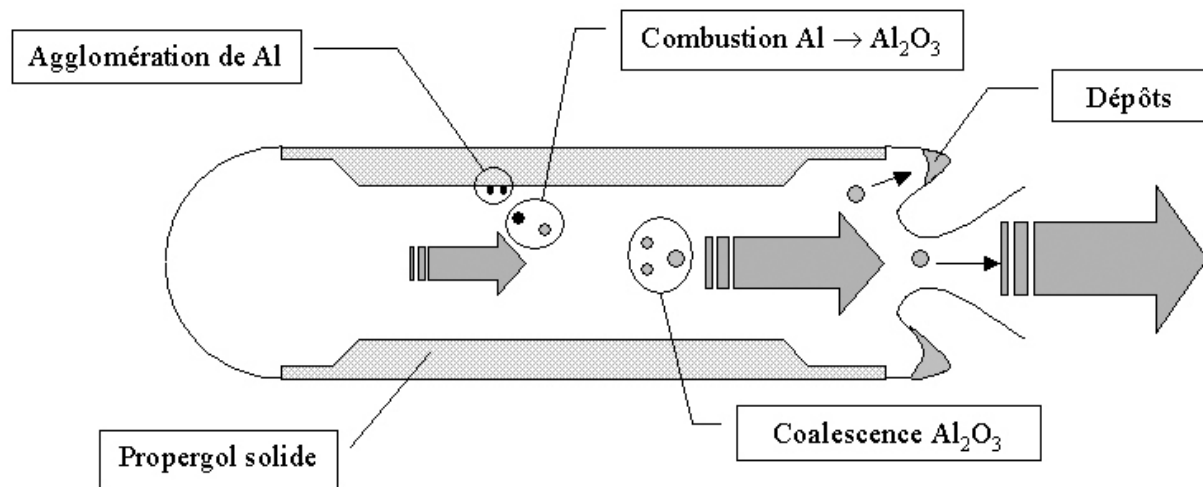


Figure 1 : Schéma illustrant la combustion de particules d'aluminium dans un moteur à propergol solide.

La combustion des particules d'aluminium constitue donc une étape cruciale dans le fonctionnement des moteurs à propergol solide. De nombreuses recherches ont ainsi été menées dans ce domaine depuis plus de quarante ans. Néanmoins, il subsiste encore à ce jour des zones d'ombre dans la compréhension globale de la combustion, car de multiples phénomènes et mécanismes sont susceptibles d'intervenir selon que l'on se place dans différentes conditions expérimentales.

Comme nous allons le constater au travers d'une étude bibliographique préliminaire (Chapitre 1), un des paramètres importants de la combustion des particules d'aluminium est l'atmosphère gazeuse. Pour un propergol solide AP/HTPB, les gaz issus de la décomposition sont essentiellement H_2O , H_2 , CO_2 , CO , N_2 , et HCl . On remarque également qu'il n'y a pas d'oxygène. L'aluminium, puissant réducteur, a donc l'opportunité de réagir avec la plupart de ces espèces. Dans la présente étude, nous proposons d'aller plus loin dans la compréhension des processus de combustion de l'aluminium en fonction des trois gaz réactifs H_2O , CO_2 , et N_2 . L'obstacle majeur que l'on rencontre souvent dans ce type d'étude est la difficulté à observer clairement la combustion de particules d'aluminium aussi bien d'un point de vue de la résolution spatiale (particules micrométriques) que temporelle (phénomènes très rapides). Ainsi, nous avons pris le parti d'étudier la combustion de gouttes d'aluminium millimétriques

afin de faciliter aussi bien la visualisation des différents phénomènes se déroulant en surface de la goutte et dans la flamme, que l'analyse ultérieure des résidus. La méthode sans contact la plus adaptée à des échantillons millimétriques est la lévitation aérodynamique. De ce fait, nous avons développé un dispositif expérimental inédit permettant de faire brûler des gouttes d'aluminium dans un flux gazeux constitué de multiples espèces à différentes concentrations. Les techniques expérimentales utilisées dans ce travail seront présentées dans le chapitre 2. Les différents résultats seront ensuite exposés dans le chapitre 3, puis interprétés dans le chapitre 4.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

I Généralités

La vie d'une particule d'aluminium dans un propulseur à propergol solide peut se décomposer en plusieurs étapes (Figure 2). Tout d'abord, la particule se détache à la surface du propergol et peut s'agglomérer ensuite avec d'autres pour en former de plus grosses. Dans le même temps, la particule est chauffée par les gaz issus de la décomposition du propergol ; la couche d'oxyde (alumine) solide qui la recouvre entièrement sert alors de véritable barrière protectrice en empêchant toute attaque rapide des gaz réactifs (H_2O , CO_2 , HCl , N_2) sur la surface. Puis vient le moment où cette croûte d'alumine se rompt, se liquéfie et se rétracte en formant un lobe qui se déplace à la surface de l'aluminium qui peut alors réagir avec les gaz. Cette étape marque l'allumage et le début de la combustion. La particule, dont la température atteint déjà une valeur supérieure à 2300 K se vaporise. La vapeur d'aluminium diffuse alors depuis la surface, puis brûle avec les gaz réactifs dans une flamme enveloppe. Le mécanisme de combustion dans la flamme est très complexe, car de nombreuses espèces intermédiaires sont formées comme les oxydes d'aluminium gazeux tels AlO , Al_2O . Par contre, le produit final est essentiellement de l'alumine (Al_2O_3) qui est sous forme de fines particules n'excédant pas quelques microns. Ces fumées d'alumine étant néanmoins très émissives à haute température (température dans la flamme > 3000 K), la combustion est très lumineuse. Pendant la combustion, le lobe d'alumine liquide, originellement constitué par la couche d'oxyde initiale, peut augmenter progressivement en taille jusqu'à devenir plus volumineux que la particule d'aluminium. D'autres phénomènes apparaissent également quelquefois, comme la fragmentation soudaine de la particule ou la dissolution d'éléments dans l'aluminium liquide comme le carbone ou l'oxygène. Enfin, la combustion s'arrête lorsqu'il n'y a plus d'aluminium sur la particule qui n'est alors composée que de l'alumine du lobe.

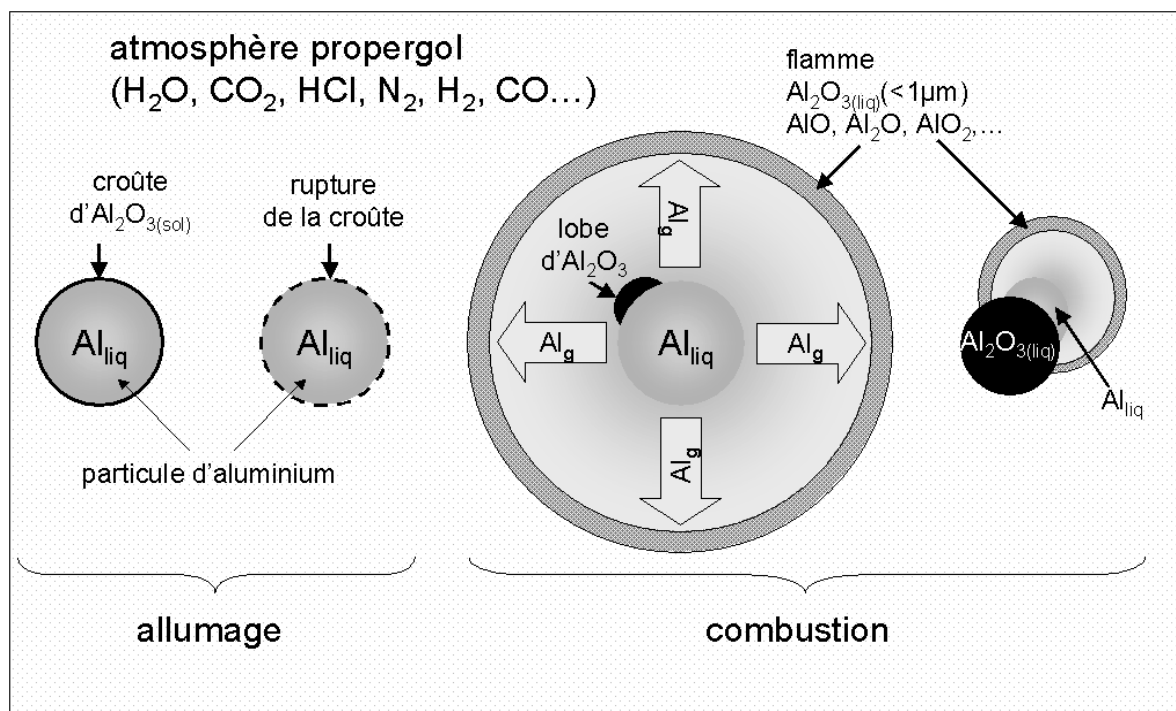


Figure 2 : Schémas des processus d'inflammation et de combustion d'une particule d'aluminium.

Ces différentes étapes, l'agglomération, l'inflammation, et la combustion des particules d'aluminium ont été abondamment étudiées depuis plusieurs décennies. Il serait donc quasiment impossible de citer tous les travaux sur le sujet tant ils sont nombreux. Cependant, il convient d'en faire une synthèse afin d'en dégager les points forts, mais aussi les points discutables, ainsi que les derniers développements qu'il sera bon de prolonger dans le présent travail. La multiplicité de ces études a entraîné également une diversité dans les conditions expérimentales, mais on peut néanmoins en dégager quatre paramètres principaux.

- Le premier d'entre eux est la taille initiale des particules d'aluminium. La plupart des études se sont attachées à prendre une taille de particules proche des conditions réelles, c'est à dire entre $10\ \mu m$ ($\approx$ poudre mélangée dans les propergols) et quelques centaines de microns (agglomérats). Cependant, d'autres études ont également utilisé des échantillons plus massifs de l'ordre du millimètre, voire du centimètre.
- Le second paramètre est l'atmosphère gazeuse dans laquelle la particule va brûler. Celui-ci inclut la nature et la concentration des gaz. Ainsi, les précédentes études ont permis de balayer une grande variété d'atmosphères, allant de celles typiques des propergols ou issues des gaz produits dans une flamme qui mettent en présence

plusieurs gaz réactifs, à des atmosphères plus simples où l'influence d'un seul oxydant est plus particulièrement étudiée.

- Le troisième paramètre est la pression totale. On peut séparer ici deux classes d'études : celles qui se sont déroulées à pression atmosphérique, et celles qui ont pris en compte la pression, soit comme facteur d'influence, soit pour se rapprocher des conditions réelles ($P > 30$ atm).
- Enfin, le quatrième et dernier paramètre est le type de chauffage permettant à la particule de s'enflammer. Là encore, les différentes études ont exploré un large éventail de procédés, les principaux étant les chauffages par effet joule (décharge de courant dans un fil d'aluminium), par conduction thermique (gaz chauds produits lors de la décomposition d'un pain de propergol, dans une flamme ou dans une onde de choc), par effet radiatif (laser de puissance type CO_2), ou par induction électromagnétique.

Ces quatre paramètres (taille de particules, atmosphère gazeuse, pression et type de chauffage) vont ainsi nous servir à traiter de façon systématique les travaux expérimentaux accomplis sur l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium (le processus d'agglomération n'est pas ici exposé). Ceux-ci sont récapitulés chronologiquement dans le Tableau 1. Les paramètres en caractère gras signifient que leur influence a été particulièrement étudiée.

<i>Auteurs</i>	<i>Echantillons</i>	<i>Chauffage</i>	<i>Atmosphère gazeuse</i>	<i>Pression</i>
<i>Friedman et Maček (1962)</i>	15-67 μm	Flamme T=2200-2700K	Produits de $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$	1 atm
<i>Davis (1963)</i>	1, 5-10, et 53-66 μm	Flamme	Produits de $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ ou propergol	1 atm 20-200 atm
<i>Drew et al. (1964)</i>	30-150 μm	Flamme	Produits de H_2/O_2	1 atm
<i>Brzustowski et Glassman (1964)</i>	Feuille	Lampe flash	O_2/Ar	1 atm
<i>Brzustowski et Glassman (1964)</i>	Fil d=890 μm	Effet Joule	O_2/Ar	0.13-15 atm
<i>Mellor et Glassman (1964)</i>	Fil d=890 μm	Effet Joule	CO_2/O_2 CO_2/Ar	0.06-2 atm

<i>Kuehl (1965)</i>	Fil	Effet Joule	O ₂ /Ar	0.04-68 atm
<i>Brulard (1967)</i>	10-400 µm	Flamme	Produits de décomposition d'un propergol	1-70 atm
<i>Maček (1967)</i>	35-45 µm	Flamme	Produits de décomposition d'un propergol	1-10 atm
<i>Prentice et Nelson (1968)</i>	377 µm	Laser Nd-YAG	O ₂ /Ar et O ₂ /N ₂	0.82 atm
<i>Belayev et al. (1968)</i>	10-100 µm	Flamme	Produits de (C₂H₄, C₅H₈O₂, CH₂O) / AP	10-100 atm
<i>Gurevich et al. (1970)</i>	1-50 µm	Torche	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar, CO ₂ , H ₂ O	1 atm
<i>Prentice (1970)</i>	100-500 µm	Lampe Xenon ou Laser Nd-YAG	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar	0.82-4 atm
<i>Wilson et Williams (1971)</i>	50 µm	Laser CO ₂	O ₂ /Ar	0.5-5 atm
<i>Bouriannes (1973)</i>	1.6-4 mm	Induction électromagnétique	O ₂ /Ar, air, N ₂	0.5-100 atm
<i>Prentice (1974)</i>	200-400 µm	Laser Nd-YAG	O ₂ /N ₂ (+H ₂ O) O ₂ /Ar (+H ₂ O) O ₂ /CO ₂ (+H ₂ O)	0.92 atm
<i>Razdobreev et al. (1976)</i>	230-680µm	Laser CO ₂ (150-250 W/cm ²)	O ₂ , CO ₂ et air	1 atm
<i>Merzhanov et al. (1977)</i>	Fil d=30, 40 et 50 µm	Effet Joule	O ₂ , O ₂ /N ₂ et CO ₂	1 atm
<i>Ermakov et al. (1982)</i>	1.2 mm	Laser CO₂	air	1 atm
<i>Turns et Wong (1990)</i>	Agglomérats d'Al + JP-10 500-1000 µm	Flamme	Produits de CO/O₂/N₂ et CH₄/O₂/N₂	1 atm
<i>Jones et Brewster (1991)</i>	Fil d=100 µm	Effet Joule	H ₂ O	0.33, 1 et 4.4 atm
<i>Yuasa et al. (1992, 1997)</i>	Cylindre d=10 mm	Induction électromagnétique	CO ₂	0.08-1 atm
<i>Nguyen et Edwards (1993)</i>	545, 838 et 1017 µm	Laser CO ₂	air	1-43 atm
<i>Roberts et al. (1993)</i>	20 µm	Onde de choc T= 2225 K ou 2775 K	O ₂ /N ₂	8.5, 17 et 34 atm
<i>Olsen et Beckstead (1995)</i>	40-80 µm	Flamme	H ₂ O/CO ₂	1 atm

<i>Marion et al. (1996)</i>	40 μm	Laser CO ₂	air	1-40 atm
<i>Dreizin (1996)</i>	85-190 μm	Micro-arc	air	1 atm
<i>Bucher et al. (1996)</i>	230 μm	Laser CO ₂	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar, CO ₂ et N ₂ O	1-3 atm
<i>Yuasa et al. (1997)</i>	Cylindre d=10 mm	Induction électromagnétique	O ₂ /N ₂	0.08-1 atm
<i>Foelsche et al. (1998)</i>	21.6 et 53.1 μm	Flamme T=2630 K	Produits de H ₂ /O ₂ /N ₂	38-145 atm
<i>Zhu et Yuasa (1998)</i>	Cylindre d=10 mm	Induction électromagnétique	O ₂ /N ₂	0.08 atm
<i>Bucher et al. (1998)</i>	215 μm	Laser CO ₂	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar, CO, CO ₂ , N ₂ O et H ₂ O	1 atm
<i>Dreizin (1999)</i>	100-500 μm	Micro-arc	air	1 atm
<i>Dreizin (1999)</i>	90-250 μm	Micro-arc	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar et O ₂ /He	1 atm
<i>Zenin et al. (1999)</i>	185-350 μm	Laser rubis	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar et CO ₂	1-70 atm
<i>Ernst et al. (2000)</i>	230 μm	Laser CO ₂	Air, CO ₂	1-60 atm
<i>Melcher et al. (2000)</i>	106 μm	Flamme	Produits de décomposition d'un propergol	13-22 atm
<i>Melcher et al. (2000)</i>	106 μm	Flamme T=2300 K	Produits de décomposition d'un propergol	1-20atm
<i>Ernst et al. (2000)</i>	187 μm	Laser CO ₂	SF ₆ /Ar et SF ₆ /O ₂	1 atm
<i>Fedotova et al. (2000)</i>	1-200 μm	Flamme	Produits de décomposition d'un propergol	-
<i>Legrand (2000)</i>	50-63 μm	Laser CO ₂	O ₂ /Ar, CO ₂ /Ar, CO ₂ /O ₂ , O ₂ /HCl, CO ₂ /HCl	1 atm
<i>Zenin et al. (2000)</i>	200-500 μm	Laser rubis	O ₂ /N ₂ , O ₂ /Ar et CO ₂	1-40 atm
<i>Servaites et al. (2000)</i>	5-10 μm	Onde de choc T=2600 K	H ₂ O/O ₂ /Ar CO ₂ /O ₂ /Ar	8.5 atm
<i>Rossi et al. (2001)</i>	165-280 μm	Micro-arc	CO ₂	1 atm

<i>Legrand et al. (2001)</i>	50-63 μm	Laser CO_2	CO_2	1-20 atm
<i>Zenin et al. (2001)</i>	250, 350 et 500 μm	Laser rubis	air, CO_2 et H_2O	1 atm
<i>Glumac et al. (2001)</i>	10 μm	Onde de choc	CO_2/Ar	8.6 atm
<i>Popenko et al. (2002)</i>	0.25, 1 et 80 μm	Effet Joule	air	1 atm
<i>Dreizin (2002)</i>	4, 12 μm	Effet Joule	air	1 atm
<i>Melcher et al. (2002)</i>	15 μm et agglomérats (<500 μm)	Flamme $T=2300\text{ K}$	Produits de décomposition d'un propergol	1, 6-22 atm

Tableau 1 : Récapitulatif des travaux expérimentaux déjà existants.

De ces travaux, différentes observations et caractérisations ont été faites sur l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium.

II L'inflammation

L'inflammation des particules d'aluminium se produit lorsque la couche protectrice d'alumine solide se rompt, et libère l'aluminium en surface. Les études qui se sont intéressées au phénomène ont défini deux critères caractéristiques, le délai d'inflammation ou temps de préchauffage, et la température d'inflammation ou d'allumage.

II.A Délai d'inflammation (τ_{in})

Le délai d'inflammation correspond au temps durant lequel la particule d'aluminium est chauffée sans que la combustion ait encore réellement commencé. D'un point de vue expérimental, cette phase de préchauffage débute généralement avec le déclenchement du système de chauffage (décharge de courant dans un fil, laser, inducteur électromagnétique, onde de choc). Dans certains cas, il s'agit plutôt du moment où la particule d'aluminium entre dans la zone de chauffage, comme son passage dans une flamme ou son détachement à la surface du propergol.

Des études précédentes ont montré que le délai d'inflammation des particules d'aluminium dépendait fortement de la taille initiale des particules (*Friedman et Maček, 1962 ; Davis, 1963 ; Belayev et al., 1968 ; Razdobreev et al., 1976 ; Turns et Wong, 1990 ; Nguyen et Edwards, 1993*), du mode de chauffage (*Friedman et Maček, 1962 ; Davis, 1963 ; Belayev et*

al., 1968 ; *Wilson et Williams*, 1971 ; *Merzhanov et al.*, 1977 ; *Turns et Wong*, 1990), puis dans une moindre mesure de la pression (*Roberts et al.*, 1993 ; *Nguyen et Edwards*, 1993 ; *Marion et al.*, 1996 ; *Foelsche et al.*, 1998), et peu ou pas de l'atmosphère gazeuse (*Davis*, 1963 ; *Belayev et al.*, 1968 ; *Turns et Wong*, 1990 ; *Légrand*, 2000 ; *Servaites et al.*, 2000) .

L'influence majeure du chauffage est justifiée par le fait qu'un accroissement de l'apport d'énergie sur l'échantillon, obtenu en augmentant soit la température des gaz produits dans une flamme, soit la puissance des appareils (laser, inducteur électromagnétique ou courant dans un fil), entraîne inévitablement un chauffage plus rapide et donc une diminution du délai d'inflammation.

De la même manière, pour un chauffage identique, plus la taille de la particule augmente, plus le temps nécessaire pour la chauffer augmente. Certaines ont également montré que τ_{in} était proportionnel à d (*Razdobreev et al.*, 1976) ou d^2 (*Friedman et Maček*, 1962 ; *Belayev et al.*, 1968).

Par contre, la légère influence de la pression sur le délai d'inflammation est mal comprise. Pour *Foelsche et al.* (1998), ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation des propriétés de transfert de chaleur (nombre de Nusselt). Quant à l'indépendance de τ_{in} avec l'atmosphère gazeuse, celle-ci est justifiée par le rôle joué par la couche d'alumine de barrière limitant la diffusion d'espèces oxydantes vers l'aluminium.

II.B Température d'inflammation (T_{in})

La température d'inflammation correspond à la température critique à partir de laquelle la combustion commence. L'accès à cette température est très variable selon les dispositifs expérimentaux. Lorsque l'échantillon d'aluminium est massif (diamètre > 1 mm), celui-ci est généralement en contact avec un support, ce qui permet de mesurer la température avec un thermocouple (*Bouriannes*, 1973 ; *Ermakov et al.*, 1982 ; *Yuasa et al.*, 1992 et 1997). Par contre, pour une particule micrométrique en suspension, il devient plus difficile de connaître sa température. Deux méthodes sont alors principalement employées. Dans le cas où la particule est chauffée dans les gaz produits lors de la combustion d'une flamme (plate ou de prémélange), on calcule la température de flamme adiabatique de la réaction que l'on considère ensuite comme étant celle de la particule avant inflammation (*Friedman et Maček*, 1962 ; *Turns et Wong*, 1990). Pour un chauffage de type laser, on utilise plutôt la pyrométrie optique (*Dreizin*, 1996, *Bucher et al.*, 1996, *Dreizin*, 1999).

Différentes études (*Friedman et Maček*, 1962 ; *Kuelhl*, 1965 ; *Bouriannes*, 1973 ; *Merzhanov*, 1977) ont montré que la température d'inflammation n'excédait pas une température proche

du point de fusion de l'alumine ($T=2327\text{ K}$). Cette limite pour T_{in} est somme toute logique, car lorsque la croûte d'alumine se liquéfie, celle-ci ne reste pas plaquée sur la surface d'aluminium, mais se rétracte en un lobe du fait de la tension superficielle qui est inhérente à tous les liquides ; l'aluminium en surface peut alors réagir.

Cependant, le fait que la température d'inflammation puisse être inférieure à celle de fusion de l'alumine suggère également que la simple liquéfaction de la croûte n'est pas forcément le mécanisme initiateur de l'inflammation. En effet, T_{in} dépend du mode de chauffage, au sens que plus la puissance de chauffage est forte, plus la température d'inflammation est susceptible de baisser de façon importante sous le point de fusion de l'alumine (*Merzhanov et al., 1977 ; Ermakov et al., 1982 ; Yuasa et al., 1992 et 1997 ; Roberts et al., 1993*). De même, une diminution de la pression (*Brzustowski et Glassman, 1964 ; Kuelh, 1965 ; Yuasa et al., 1992 et 1997 ; Zhu et Yuasa, 1998*) ou la nature et la concentration des oxydants dans l'atmosphère gazeuse (*Gurevich et al, 1970 ; Bouriannes, 1973, Merzhanov et al., 1977*) peuvent également provoquer une baisse de T_{in} . La taille des échantillons n'a, par contre, aucune influence notable. Ceci suggère que dans des conditions de chauffage intense pour la particule, l'allumage est provoqué probablement par la rupture prématurée de la croûte sous l'effet des contraintes thermomécaniques et/ou des réactions de surface.

III La combustion

La combustion d'une particule d'aluminium débute donc réellement avec la rupture de la croûte d'alumine. La vapeur d'aluminium produite à la surface de la goutte diffuse et brûle dans une flamme détachée. On peut distinguer ici la flamme et la particule.

III.A La flamme

La structure géométrique de la flamme est généralement sphérique, mais il arrive quelquefois que la symétrie soit rompue. Les deux raisons principales sont, d'une part la présence d'un écoulement convectif (naturel ou forcé) autour de la particule qui déforme la flamme (*Brulard, 1967*), et d'autre part la présence du lobe d'alumine sur la particule d'aluminium qui provoque une asymétrie de surface dans le processus de vaporisation (*Prentice et Nelson, 1968 ; Dreizin, 1999*). La distance entre la flamme et la particule est très variable et dépend de la taille de la particule ($r_{\text{flamme}}/r_{\text{particule}} \uparrow$ quand $r_{\text{particule}} \downarrow$; *Wilson et Williams, 1971 ; Melcher et al., 2002*), de l'atmosphère gazeuse (flamme plus proche de la particule sous CO_2 et H_2O que

sous O_2 ; *Brulard, 1967*; *Bucher et al., 1998*; *Legrand, 2000*) et de la pression ($r_{\text{flamme}}/r_{\text{particule}} \downarrow$ quand $P \uparrow$; *Ernst et al., 2000*; *Melcher et al. 2002*).

La structure chimique de la flamme est très complexe car celle-ci est constituée, d'une part d'une phase gazeuse, et d'autre part d'une phase condensée.

Outre les réactifs initiaux que sont la vapeur d'aluminium et les oxydants (+diluants), il existe de nombreuses espèces gazeuses formées dans cette flamme parmi lesquelles H_2 ou CO qui sont des produits stables, mais aussi plusieurs composés intermédiaires telles AlO , Al_2O , AlO_2 , Al_2O_2 , $AlCl_3$, AlN , AlC , AlH , OH ... Cependant, les moyens de détections de ces produits instables sont limitées à la spectroscopie (émission ou fluorescence induite par laser-LIF) du fait de leur faible durée de vie et de leur faible concentration. De nombreuses études ont ainsi montré que l'espèce intermédiaire la plus présente est AlO (*Brzustowski et Glassman, 1964*, *Servaites et al., 2000*) et ont pu la localiser dans la zone proche du front de flamme (*Yuasa et al., 1992 et 1997*; *Bucher et al., 1996 et 1998*; *Zhu et Yuasa, 1998*). D'autres travaux (*Jones et Brewster, 1991*; *Servaites et al., 2000*) dans des atmosphères contenant de la vapeur d'eau ont également détecté la présence de AlH et OH . Les autres espèces n'ont pas été trouvées, soit parce qu'elles ne sont pas ou peu formées dans la flamme, soit parce qu'elles n'émettent pas ou pas suffisamment dans la gamme spectrale employée.

La phase condensée est essentiellement composée de fines particules d'alumine qui est le produit aluminisé stable (*Brzustowski et Glassman, 1964*, *Drew et al., 1964*). Les études granulométriques (*Brûlard, 1967*; *Zenin et al. 1999 et 2000*) ont montré que la taille des particules est inférieure à $1-2 \mu m$ et que leur taille moyenne augmente avec la pression. Plusieurs auteurs (*Drew et al., 1964*; *Brzustowski et Glassman, 1964*; *Drew, 1965*; *Maček, 1967*) ont également observé que certaines étaient creuses et ont relié ce phénomène à la présence d'espèces d'hydrogénées (H_2 , H_2O). Par ailleurs, d'autres phases condensées contenant des nitrures (AlN) ou des carbures (Al_4C_3) d'aluminium ont été trouvées ponctuellement (*Bouriannes, 1973*; *Bucher et al., 1998*) lorsque l'atmosphère gazeuse contient du N_2 ou du CO .

La température de flamme est une donnée très difficile à déterminer. Deux méthodes de mesures ont été utilisées, la pyrométrie optique (bi-tri)chromatique (*Dreizin, 1996 et 1999*; *Rossi et al., 2001*) ou la spectroscopie d'émission ou la LIF (*Bucher et al., 1996 et 1998*; *Glumac et al., 2001*). La pyrométrie optique estime la température à partir du rayonnement émis par les particules d'alumine (assimilées à un corps gris), alors que la spectroscopie

d'émission et la LIF utilisent les raies de gaz AlO (température de vibration). Les différents travaux ont montré que la température de flamme était limitée par la température de dissociation de l'alumine (*Friedman et Maček, 1962*), et dépendait de l'atmosphère gazeuse et de la pression (Tableau 2).

<i>Auteurs</i>	<i>Atmosphère gazeuse</i>	<i>T_{flamme} (K)</i>
<i>Dreizin (1996)</i>	air	3000
<i>Bucher et al. (1996)</i>	21%O ₂ /79%Ar	3800
	21%O ₂ /79%N ₂	3500
	100%CO ₂	3200
	100% N ₂ O	3500
<i>Dreizin (1999)</i>	x _{O2} <0.1	2900
	x _{O2} >0.1	3300
<i>Glumac et al. (2001)</i>	60%CO ₂ /40%Ar (P=8.6 atm)	4300-5900
<i>Rossi et al. (2001)</i>	100%CO ₂	3200

Tableau 2 : Températures de flamme obtenues par différentes études expérimentales.

III.B La particule

Une des spécificités de la combustion des particules d'aluminium est la présence d'un lobe d'alumine à la surface. Originellement formé lors de la liquéfaction de la croûte d'alumine, le lobe peut ou non s'accroître jusqu'à être plus gros que la particule (*Friedman et Maček, 1962 ; Dreizin, 1996*), voire atteindre une taille équivalente à la particule initiale (*Prentice, 1974*). L'accumulation d'oxyde sur la surface d'aluminium est essentiellement fonction de l'atmosphère gazeuse et la pression. *Prentice (1970, 1974)*, *Dreizin (1999)* et *Zenin et al. (1999, 2000)* ont ainsi observé que le lobe d'alumine était plus gros sous des atmosphères contenant de l'azote que sous celles contenant de l'argon (lobe même quelquefois absent). *Melcher et al. (2000)* et *Zenin et al. (1999, 2000)* ont également montré que la taille du lobe augmentait avec la pression.

Ce phénomène d'accumulation de l'oxyde sur la surface d'aluminium est encore mal compris. Les principales hypothèses suggèrent qu'il résulte soit d'un processus de déposition d'une partie des fumées produites dans la flamme (*Babuk et Vasilyev, 2002*), soit d'une réaction de

surface entre l'aluminium liquide et des oxydes gazeux (AlO , Al_2O , CO , NO) rétro-diffusant depuis la flamme (Law, 1973 ; Dreizin, 1999).

L'impact majeur du lobe est qu'il rompt la symétrie sphérique de la particule et provoque la mise en rotation de la particule (Dreizin, 1999). En revanche, il n'a pas été démontré que le recouvrement d'une partie de la goutte d'aluminium par le lobe agissait sur la vitesse de combustion de la particule dans un sens ou dans un autre.

Outre ces réactions d'oxydation aboutissant à la formation du lobe d'alumine, certains auteurs ont également observé l'apparition d'autres phases à la surface de la particule d'aluminium. Bourriannes (1973), Prentice (1974) et Dreizin (1996) ont ainsi détecté la présence de nitrure (AlN), mais aussi d'oxynitrides ($\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$) et d'oxycarbures ($\text{Al}_x\text{O}_y\text{C}_z$). De même, des études récentes ont mis en évidence le phénomène de dissolution de certains éléments tels que l'oxygène (Dreizin, 1996 et 1999) et le carbone (Rossi et al., 2001) en quantité non négligeable dans l'aluminium liquide ($\%\text{O}=5\text{-}10\%$ mol ; $\%\text{C}=20\%$ mol), ce qui serait susceptible selon les auteurs de modifier les propriétés physico-chimiques de la particule.

Il peut aussi y avoir des phénomènes de fragmentation de la particule pendant la combustion. Comme pour l'accumulation d'oxyde, la fragmentation dépend principalement de l'atmosphère gazeuse et de la pression. Concernant l'atmosphère gazeuse, la fragmentation apparaît essentiellement soit lorsque la concentration en oxygène dépasse une limite située entre 20 et 30% molaire (Friedman et Maček, 1962 ; Davis, 1963 ; Drew et al., 1964 ; Kuehl, 1965 ; Prentice, 1974 ; Bucher et al., 1996), soit en présence d'espèces hydrogénées (H_2 ou H_2O), carbonées (CO_2) ou azotées (N_2 ou N_2O) (Maček, 1967 ; Prentice, 1970 et 1974 ; Bucher et al., 1996 et 1998). Quant à la pression, son augmentation tend à faire disparaître la fragmentation (Zenin et al., 2001 ; Melcher et al., 2002).

Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. D'une part, la fragmentation sous forte concentration en oxygène serait due au fait que la particule atteindrait sa température d'ébullition ($T=2790\text{ K}$ à $P=1\text{atm}$) causant ainsi sa désintégration instantanée (Zenin et al., 2001). D'autre part, la fragmentation en présence d'espèces contenant C, H, N serait la conséquence des réactions de surface déjà exposées précédemment à savoir la formation de phases autres que l'alumine et la dissolution d'éléments dans l'aluminium liquide (Prentice, 70 et 74).

Tout comme la température de flamme, la température de la particule est expérimentalement difficile à mesurer ; seules les études sur les échantillons massifs ont pu l'évaluer (*Bouriannes, 1973 ; Zhu et Yuasa, 1998*). Celles-ci s'accordent pour situer cette température entre celle de fusion de l'alumine ($T=2327\text{ K}$) et à celle d'ébullition de l'aluminium liquide ($T=2790\text{ K}$ à $P=1\text{ atm}$). Cette température varie avec l'atmosphère gazeuse (*Bouriannes, 1973*) et la pression (*Zhu et Yuasa, 1988*). L'influence de l'atmosphère gazeuse est liée à la quantité de chaleur produite dans la flamme servant à chauffer la particule qui varie avec la nature et la concentration des oxydants. La pression fixe la température d'ébullition de l'aluminium ($T_{\text{ébul}} \uparrow$ quant $P \uparrow$) et peut donc faire évoluer la limite supérieure de la température de la goutte.

III.C Temps de combustion (t_c)

Le temps de combustion est le critère majeur que l'on retrouve dans la plupart des études. Il est défini comme la période débutant avec l'inflammation et s'achevant lorsque l'aluminium de la particule est totalement vaporisé. D'un point de vue expérimental, ce temps est généralement déterminé à partir de la trace lumineuse produite par la flamme et enregistrée par de multiples détecteurs (photomultiplicateur, diode, pyromètre, caméra...). Ainsi, on fait généralement l'hypothèse que la combustion est terminée et complète dès la disparition d'un signal lumineux.

Les deux paramètres les plus influents sont la taille des échantillons et l'atmosphère gazeuse (Figure 3).

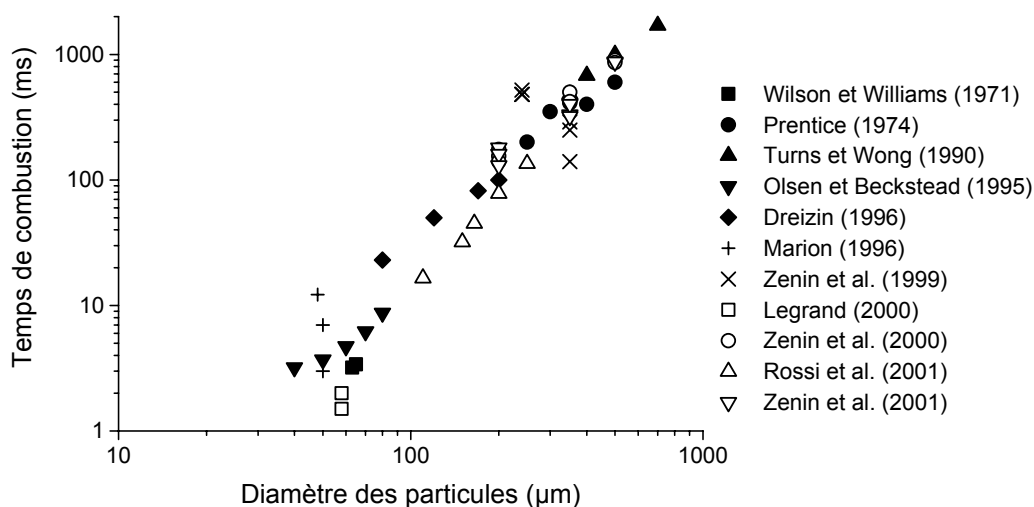


Figure 3 : Temps de combustion en fonction de la taille des particules d'aluminium.

Logiquement, plus le diamètre initial des particules augmente, plus le temps de combustion est long. Cependant, la variation de t_c avec d est différente selon les auteurs. D'après un modèle théorique découlant des études sur la vaporisation et la combustion des gouttes d'hydrocarbures (Godsave, 1953 ; Spalding, 1953) et ne considérant que les échanges par diffusion (chaleur : loi de Fourier et matière : loi de Fick), le temps de combustion devrait être proportionnel au carré du diamètre initial (dite « loi en d^2 »). Ainsi, certains auteurs (Wilson et Williams, 1971 ; Olsen et Beckstead, 1995 ; Dreizin, 1996 et 1999) ont exprimé $t_c \sim d^2$. Par contre, pour d'autres travaux, le temps de combustion obéit plutôt à une « loi en d^n » avec n généralement situé dans la gamme [1-2] comme illustré dans le Tableau 3 :

<i>Auteurs</i>	<i>n</i>
<i>Friedman et Maček (1962)</i>	1.5
<i>Davis (1963)</i>	1.8
<i>Belayev et al. (1968)</i>	1.5
<i>Prentice (1970)</i>	1
<i>Prentice (1974)</i>	[1.3-2.5]
<i>Wilson et Williams (1971)</i>	[1.5-2]
<i>Zenin et al. (1999, 2000)</i>	[1.1-2]
<i>Melcher et al. (2000)</i>	1.65
<i>Rossi et al. (2001)</i>	2.5
<i>Melcher et al. (2002)</i>	0.75 ; 1

Tableau 3 : Valeurs de l'exposant n obtenues par différentes études expérimentales.

Le second paramètre influent est l'atmosphère gazeuse, dans laquelle on peut distinguer la nature et la concentration des espèces. Premièrement, la diminution de la concentration en oxydant augmente le temps de combustion (Figure 4). Il existe généralement une concentration limite minimale à partir de laquelle la combustion ne s'amorce pas (Prentice, 1974 ; Dreizin, 1999 ; Legrand, 2000). Certaines études ont également montré que $t_c \sim 1/x_{\text{oxy}}$ (Davis, 1963 ; Wilson et Williams, 1971 ; Olsen et Beckstead, 1995) ou $t_c \sim 1/x_{\text{oxy}}^n$ (Belayev et al., 1968 ; Prentice, 1974).

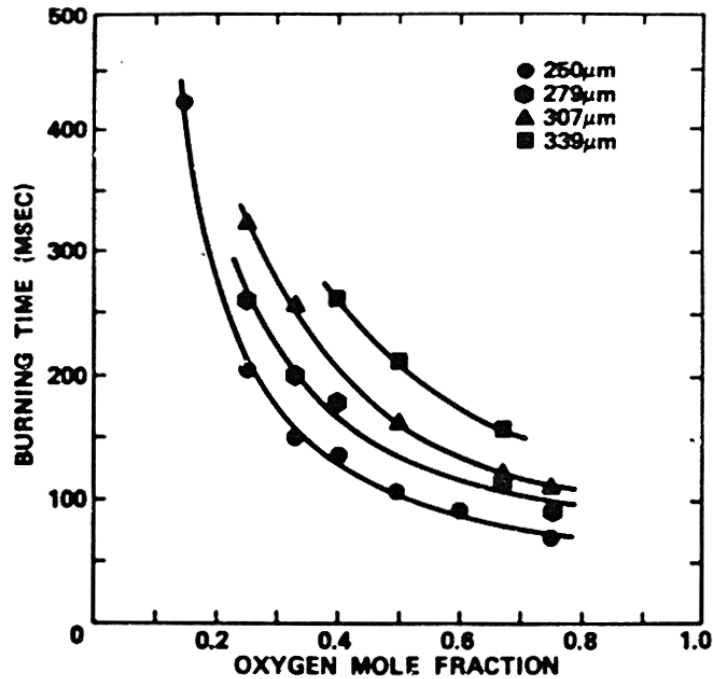


Figure 4 : Temps de combustion en fonction de la taille des particules et de la fraction molaire d'oxygène (d'après Prentice, 1974).

Deuxièmement, le temps de combustion diffère avec la nature même des oxydants. Les trois oxydants que l'on retrouve le plus souvent sont O_2 , CO_2 et H_2O , mais d'autres espèces ont été ponctuellement étudiées (Bucher *et al.*, 1996 et 1998 : N_2O ; Ernst *et al.*, 2000 : SF_6 ; Legrand, 2000 : HCl). La plupart des études ont montré qu'à concentration égale, les particules brûlaient plus rapidement sous O_2 , puis H_2O et enfin CO_2 (Bucher *et al.* 1998 ; Legrand, 2000 ; Zenin *et al.*, 2001).

Quelques études (Olsen et Beckstead, 1995 ; Widener et Beckstead, 1998 ; Legrand, 2000 ; Servaites *et al.*, 1998) ont ainsi tenté de prendre en compte l'influence simultanée de la nature et la concentration en oxydant sur le temps de combustion à l'aide de corrélations empiriques. La plus couramment utilisée est celle formulée par Brooks et Beckstead (1995) où :

$$t_c \propto \frac{d^2}{\sum_i e_i \cdot x_i} \quad (\text{Éq. 1 - 1})$$

avec x_i la fraction molaire de l'espèce oxydante, et e_i un coefficient dit *d'efficacité d'oxydation* propre à chaque oxydant et hiérarchisant tous les oxydants entre eux. Le Tableau 4 récapitulant les valeurs de e_i obtenus dans les différentes études montre (sauf

Servaites et al., 2000) que l'oxygène est considéré comme le meilleur oxydant, puis la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

<i>Auteurs</i>	<i>e_i</i>			<i>Corrélation</i>
	<i>O₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO₂</i>	
<i>Olsen et Beckstead (1995)</i>	1	0.533	0.135	$t_c \propto \frac{d^2}{\sum_i e_i \cdot x_i}$
<i>Widener et Beckstead (1998)</i>	1	0.58	0.22	$t_c \propto \frac{d^{1.9}}{\left(\sum_i e_i \cdot x_i\right)^{0.39}}$
<i>Legrand (2000)</i>	1.96	-	0.277	$t_c \propto \frac{d^2}{\sum_i e_i \cdot x_i}$
<i>Servaites et al. (2000)</i>	1	0.033	2.66	$t_c \propto \frac{d^{1.65}}{\sum_i (e_i \cdot x_i)^{1/3}}$

Tableau 4 : Corrélations empiriques sur l'influence de la nature et la concentration des oxydants sur le temps de combustion.

Outre les oxydants, il faut également s'intéresser aux gaz dits diluants que sont l'argon et l'azote. Quelques études ont mesuré le temps de combustion pour des mélanges O₂/(Ar ou N₂) (*Prentice, 1974 ; Bucher et al., 1998 ; Dreizin, 1999 ; Zenin et al., 1999 et 2000*). La tendance n'est pas claire. Pour certains auteurs (*Dreizin, 1999 ; Zenin et al., 2000*), les temps de combustion sont équivalents que ce soit l'argon ou l'azote, alors que pour d'autres, les particules brûlent plus vite sous O₂/Ar que sous O₂/N₂ (*Bucher et al., 1998 ; Zenin et al., 1999*). Enfin, pour *Prentice (1974)*, t_c peut varier dans les deux sens en fonction de la concentration et de la taille des particules.

L'influence de la pression est un peu plus controversée. D'une part, certains travaux (*Roberts et al., 1993 ; Zenin et al., 1999 et 2000 ; Melcher et al. 2000*) ont montré que la pression ne faisait pas ou très peu varier le temps de combustion. D'autre part, des études ont montré que le temps de combustion diminue avec la pression (1.2 à 2 fois plus faible) jusqu'à une pression limite (*Davis, 1963 : P=68 atm ; Brulard, 1967 ; Belayev et al., 1968 ; Nguyen et*

Edwards, 1993 ; Marion et al., 1996 : P=20-25 atm), puis ne changeait plus au-delà (Figure 5).

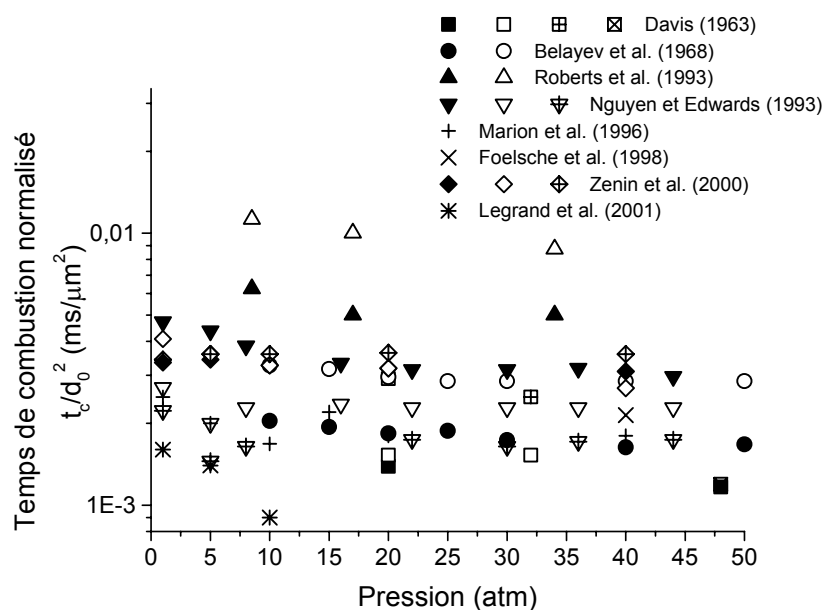


Figure 5 : Temps de combustion en fonction de la pression totale.

Enfin, le chauffage peut également jouer un rôle lorsque celui-ci est toujours présent pendant la combustion. C'est le cas du chauffage dans une flamme (*Friedman et Maček, 1962 ; Roberts et al., 1993*) où une augmentation de la température de la flamme fait baisser t_c . De même, le maintien d'une source de chauffage tel que le laser après l'inflammation (*Marion et al., 1996 ; Legrand et al., 2001*) entraîne une diminution du temps de combustion. Ceci montre que l'apport d'énergie supplémentaire extérieure à la flamme peut modifier t_c .

III.D Taux de combustion (β)

Un critère similaire au temps de combustion que l'on rencontre aussi quelquefois est le taux de combustion (β), dont l'avantage est qu'il permet de comparer plusieurs travaux entre eux avec différentes tailles initiales de particules. Il existe deux méthodes pour le déterminer. La première le définit tel que $\beta = d_0^n / t_c$ (généralement $n=2$). Dans ce cas, β est déduit d'une étude paramétrique en taille de particule (*Marion et al., 1996 ; Legrand et al., 2000, Zenin et al. 2001*). La deuxième méthode consiste à mesurer pour chaque particule (donc chaque expérience) l'évolution de sa taille en fonction du temps, puis d'en déduire le taux de

combustion égale au coefficient de régression de la loi $d^n(t) = d_0^n - \beta \cdot t$ (Wilson et Williams, 1971 ; Melcher et al., 2000). Le principal inconvénient de cette méthode est qu'il est généralement très difficile d'évaluer la taille des particules en combustion du fait de leur faible dimension et de la flamme qui est très lumineuse et qui occulte la plupart du temps complètement la particule.

IV Conclusion sur les travaux expérimentaux

Le Tableau 5 récapitule l'influence des quatre paramètres expérimentaux (taille des particules, atmosphère gazeuse, pression, chauffage) sur les différents critères et phénomènes caractérisant l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium.

D'une part, le processus d'inflammation dépend essentiellement du mode de préchauffage, c'est-à-dire de la densité de puissance absorbée la particule. En effet, plus cette densité de puissance est forte, plus les réactions de surface sont susceptibles d'apparaître (rupture thermomécanique de la croûte, baisse de la température d'inflammation) et d'accélérer l'allumage. Cela montre que seules les études expérimentales sur des particules brûlant dans les gaz de décomposition d'un propergol à haute pression peuvent décrire les conditions réelles d'inflammation ; l'emploi d'autres types de chauffage (radiatif, effet joule) n'est pas représentatif.

D'autre part, la combustion à proprement dite dépend principalement de l'atmosphère gazeuse, puis dans une moindre mesure de la pression. En effet, selon la nature et la concentration des gaz environnant la particule d'aluminium, les deux critères majeurs de comparaison que sont le temps de combustion (t_c) et le taux de combustion (β) évoluent fortement. Dans le même temps, on observe la manifestation plus ou moins intense de phénomènes de surface tels que la formation d'un lobe d'alumine, la fragmentation de la particule, ou la dissolution d'éléments. On voit donc se mêler plusieurs aspects de la combustion, avec d'un côté les processus homogènes (phase gazeuse), caractérisés par t_c et β , et d'un autre côté les processus hétérogènes, c'est-à-dire les réactions de surface.

L'objectif de cette étude va être d'identifier clairement tous ces processus de combustion, et d'établir les éventuelles relations qui les unissent en fonction d'atmosphères gazeuses typiques de celles rencontrées dans les propergols solides (H_2O , CO_2 , N_2). Pour cela, nous avons fait le choix de nous placer dans des conditions expérimentales telles que l'on puisse visualiser précisément la particule d'aluminium en combustion, c'est-à-dire en considérant

une taille d'échantillon suffisamment conséquente de l'ordre du millimètre. Cela va nous permettre, à la fois d'évaluer l'évolution de la goutte au cours du temps (t_c , β , T_{in} , T_{goutte} , T_{flamme}), d'observer sa surface, puis d'analyser les résidus à la fin de la combustion. Le fait que nous n'utilisions pas de particules de tailles caractéristiques à celles utilisées dans les propergols solides sera ici compenser par l'affranchissement du paramètre dimensionnel en estimant le taux de combustion plutôt que le temps de combustion.

	Inflammation		Combustion									
			Flamme				Particule					
	τ_{in}	T_{in}	Géomé- trie	Phase gazeuse	Fumées	T_{flamme}	Lobe alumine	Autres réactions de surface	Fragmen- tation	$T_{particule}$	t_c	β
Diamètre de la particule	++	-	+	-	-	-	+	-	-	-	++	-
Atmosphère gazeuse	-	+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++
Pression	+	+	+	+	+	++	+	-	+	+	+	+
Chauffage	++	++	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+

Légende : - aucune influence ; + légère influence ; ++ forte influence

Tableau 5 : Récapitulatif de l'influence de la taille des particules, de l'atmosphère gazeuse, de la pression, et du mode de chauffage, sur les différents critères et phénomènes caractérisant l'inflammation et la combustion des particules d'aluminium.

Chapitre 2

Dispositifs Expérimentaux

I Dispositifs expérimentaux

I.A Montage principal

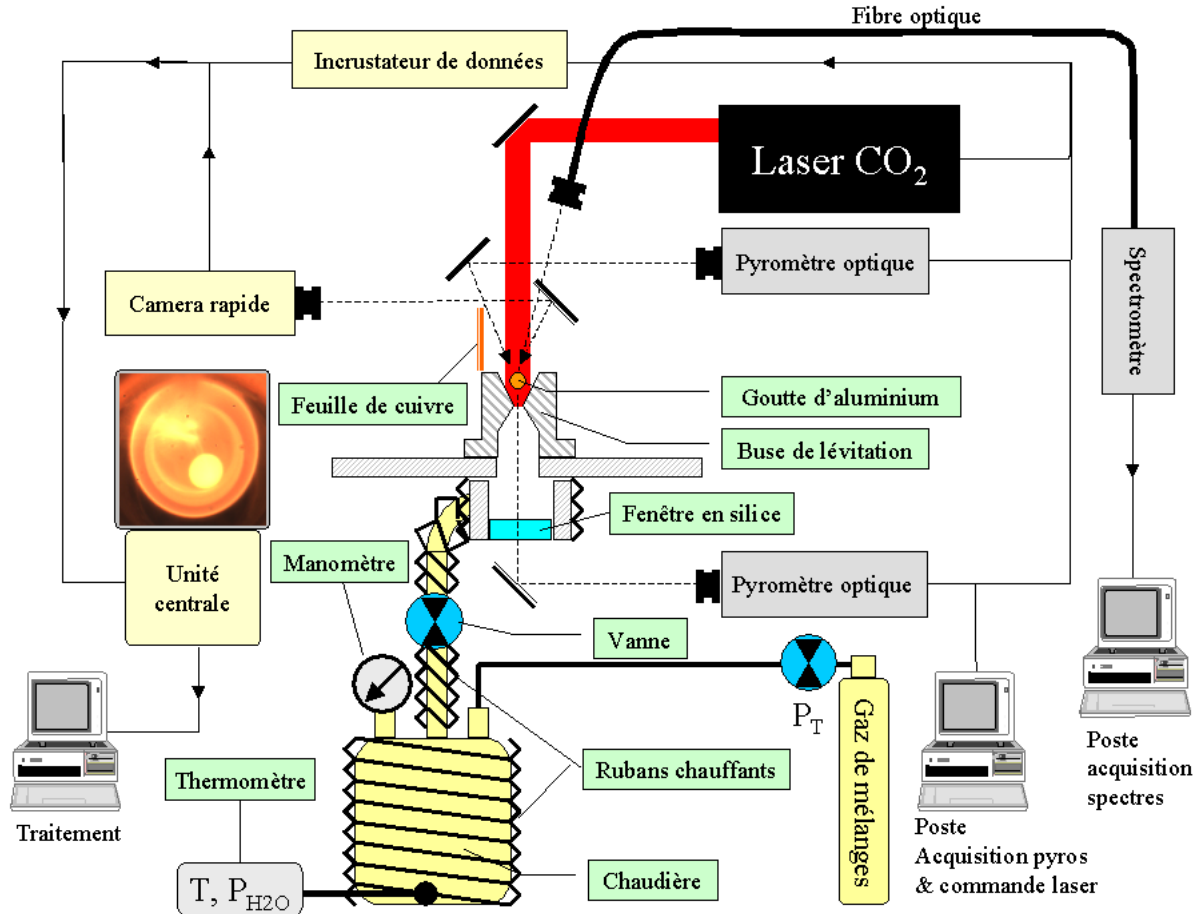


Figure 6 : Schéma du dispositif expérimental.

Le principe de la lévitation aérodynamique repose sur le piégeage d'un échantillon sphérique (bille) dans un écoulement gazeux lui évitant, ainsi, tout contact avec un support solide. Le lévitateur est une mini tuyère (buse) constituée d'un convergent et d'un divergent dont les angles font 60°. L'injection d'un gaz par le convergent expulse la bille, initialement placée à la base du col, vers une position d'équilibre stable à l'intérieur du divergent. Cette stabilité est obtenue avec un réglage optimal du débit de gaz. La buse peut être conçue dans différents matériaux (métaux, oxydes réfractaires). Notre choix a été guidé par la contrainte liée à l'utilisation de la vapeur d'eau comme principal gaz de lévitation. En effet, pour éviter toute condensation, le lévitateur doit être surchauffé au-delà de 100 °C. L'emploi d'une buse en métal s'est donc imposé car sa bonne conduction thermique permet d'évacuer rapidement tout

surplus de chaleur dû au chauffage ou à l'impaction de l'échantillon, et de maintenir le lévitateur à température constante. Cependant, la vapeur d'eau étant très corrosive, la buse en métal peut vite s'oxyder en surface. Cette couche d'oxyde absorbe alors le rayonnement laser, réduisant par-là même la qualité de la réflexion sur les parois et le rendement du chauffage de l'échantillon. Ce phénomène a été particulièrement observé lors d'essais préliminaires avec un lévitateur en cuivre (formation de Cu_2O). Nous avons ainsi opté pour une buse en argent massif car l'oxyde d'argent (Ag_2O) se décompose au-dessus de 200°C garantissant une bonne qualité de réflexion du faisceau laser sur les parois. Le diamètre au col est de 1.6 mm. La présence de trois trous à la base du col perpendiculairement à l'axe longitudinal améliore la stabilité de l'échantillon.

L'échantillon est chauffé par un laser CO_2 (Coherent Everlase 525) fonctionnant à la longueur d'onde $10.6\ \mu\text{m}$, et délivrant une puissance variable entre 30 et 800 watts. Le laser travaille en continu pour un diamètre de faisceau de 13 mm. Les échantillons ne faisant que 3 mm de diamètre, le chauffage s'effectue d'une part par interception directe du faisceau, et d'autre part par absorption du rayonnement réfléchi sur les parois du lévitateur. Lors de nos expérimentations, la densité de puissance maximale est évaluée entre 300 et $600\ \text{W}/\text{cm}^2$. Une commande électrique extérieure permet de contrôler l'obturateur électromécanique et d'arrêter le laser (temps de fermeture de 400 ms) par une procédure automatique (voir plus loin).

Plusieurs gaz de lévitation sont utilisés : O_2 (99.5%), CO_2 (99.7%), N_2 (99.5%), Ar (99.999%) et H_2O . La vapeur d'eau est préalablement générée à partir d'eau distillée dans une chaudière (chauffage par rubans chauffants). Un thermomètre situé à la base de la chaudière donne une bonne estimation de la température du bain. Un manomètre différentiel (-1 à +4 bar) fonctionnant à haute température et dans une atmosphère corrosive permet de connaître la pression (précision ± 0.03 bar) dans la chambre. Ainsi, pour les expérimentations en eau pure, le manomètre indique directement la pression de vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$). Pour les mélanges, les autres gaz sont introduits en continu dans la chaudière à l'aide d'un plongeur qui favorise l'homogénéisation. De ce fait, le manomètre indique alors la pression totale $P_T = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gaz}}$. Pour obtenir les compositions souhaitées (50/50, 80/20, 50/25/25, 40/40/20 en molaire), on

complète par la quantité de gaz suffisante telle que $x_i = \frac{P_i}{P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gaz}}}$. On considère que cette

composition à l'équilibre dans la chambre correspond à celle en sortie du léviteur. La pollution liée à l'arrivée d'air atmosphérique sur l'échantillon par le biais de la diffusion moléculaire ou du transport dans les zones de recirculation (vortex) dans la traînée de la goutte en lévitation est négligeable (<1% molaire). Pour éviter toute condensation lors du transport de la vapeur, la colonne, la vanne de réglage du débit et le léviteur sont chauffées à 150 °C.

La visualisation de l'échantillon est assurée par le système d'enregistrement *Kodak EktaPro 1000HRC* constitué d'une caméra vidéo numérique rapide, d'une unité centrale et d'un clavier de commande portable. La fréquence d'enregistrement peut varier de 250 à 1000 images par seconde, avec un temps d'exposition variable (50 μ s-4 ms). L'unité centrale est dotée d'une capacité mémoire de 1.06 Go permettant de stocker 5460 images en couleur de résolution 512×384 pixels (capteur CCD), sous format numérique Bayer Kodak ou TIF interpolé. Un incrustateur de données (*Kodak Multi-Channel Data Link*) permet d'attribuer, à chaque image donc chaque instant, les tensions lues par les deux pyromètres (entrées analogiques) et l'état de fonctionnement du laser (ON/OFF, entrée digitale). Le transfert en vue du traitement informatique s'effectue par l'intermédiaire de disques optiques réinscriptibles. L'optique utilisée est un téléobjectif *Berthiot* (focale $f = 145$ mm, ouverture 1:4.5, fermeture 1:32) permettant d'avoir une image avec un grossissement proche de 1.

La mesure de température est effectuée par deux pyromètres optiques, dont l'un vise l'échantillon par le haut et l'autre par le bas à travers le col du léviteur. Cette disposition répond à une nécessité expérimentale. En effet, dans la phase de préchauffage, les deux pyromètres observent le même objet : une goutte en train de s'échauffer progressivement sous l'effet du laser. Cependant, dès lors que la combustion commence, le pyromètre du haut vise un système complexe composé, d'une part de la goutte, et d'autre part d'une flamme, elle-même constituée de gaz chauds et fumées d'alumine, soient très émissives, soient très absorbantes selon leur température. Les températures de ces différents objets n'étant pas forcément la même, ajouté au fait que les propriétés optiques fluctuent énormément avec l'écoulement des gaz (non répétitivité), le signal lumineux recueilli par le pyromètre visant par le haut devient impossible à traiter. Par contre, il n'en est pas de même pour le pyromètre visant par le bas. En phase de combustion, du fait de la configuration aérodynamique, la flamme se retrouve excentrée par rapport à la goutte et les fumées d'alumine sont éjectées rapidement au-delà de l'hémisphère supérieur. Ainsi, le pyromètre visant par le bas ne voit

pas ou très peu la flamme, mais essentiellement la surface du pôle inférieur de la goutte, facilitant donc la mesure de température.

Le pyromètre du haut est un *Pyritron PE3* de longueur d'onde centrée sur 0.82 μm . Le signal est modulé à 1500 Hz, puis traité avec une détection synchrone. Celui du bas est un *Ircon 1200 series* de longueur d'onde centrée sur 0.81 μm . Le signal de sortie (0-100 mV) est ensuite amplifié pour obtenir une gamme 0-10 V.

L'enregistrement des données pyrométriques sur un ordinateur s'effectue par l'intermédiaire d'un boîtier d'interfaçage directement connecté à une carte d'acquisition *National Instruments PCI-1200*, codant sur 12 bits et fonctionnant jusqu'à 500 Hz pour les deux entrées (analogiques). Celle-ci commande également le déclenchement de l'arrêt du laser (sortie digitale) par le biais d'un relais situé dans le boîtier. La carte est pilotée par une interface graphique spécialement conçue à l'occasion. La programmation est faite avec le langage objet du logiciel *Labview 6.0* de *National Instruments*. Celle-ci gère les paramètres d'acquisition suivants :

- la fréquence d'échantillonnage.
- le temps d'acquisition pendant la combustion.
- la valeur seuil de détection de l'allumage. En effet, lorsque la combustion s'amorce, l'augmentation de flux lumineux entraîne un saut du signal pyrométrique. Ainsi, dès que la tension de sortie d'un des deux pyromètres dépasse cette valeur seuil, l'interface en déduit que la combustion a commencé et entame la procédure de déclenchement de l'arrêt du laser.
- le délai de déclenchement de l'arrêt laser après le dépassement de la valeur seuil. Cette disposition permet de fixer le régime de combustion avec ou sans l'aide du laser. En régime autonome (sans laser), le délai est nul.

Les données sont sauvegardées sous un format ASCII (*.txt) facilement exploitables sur n'importe quel tableur.

Dans le but de connaître la nature du rayonnement émis avant et pendant la combustion, nous avons employé le spectromètre compact UV – visible - proche IR de type Czerny-Turner *SM240* fabriqué par *CVI Spectral Products*. Le réseau (gravé) possède 600 lignes/mm et permet de disperser une gamme spectrale allant de 213 nm à 1040 nm pour une résolution moyenne de 0.4 nm (l'étalonnage spectral est réalisé par le constructeur). La fente d'entrée a une largeur de 25 μm . Celle-ci est connectée à une fibre optique de 200 μm de cœur (silice) et de 2 m de longueur. L'optique est un collimateur (focale 12.7 mm, ouverture 1:1), qui, placé à

40 cm environ du lévitateur, image totalement la goutte en combustion en entrée de fibre. La détection en sortie est un capteur CCD linéaire *Sony ILX511* de 2048 pixels. Le transfert de données s'effectue grâce à la carte d'acquisition PCI *National Instruments 6023E* cadenciant à 200 kHz. Le temps minimum d'acquisition (matériel) est de 11 ms. Le système est géré par le logiciel *SM32Pro* (v 2.8.28) conçu par *CVI Spectral Products*. Le temps logiciel étant également de 11 ms (avec un processeur *Intel Pentium 4* à 2 GHz), la fréquence maximale d'acquisition des spectres est de 45 Hz.

Les échantillons sont préparés à partir d'un ruban d'aluminium de 300 μm d'épaisseur et 3 cm de largeur fourni par *Merck*. La pureté du matériau est de 99.95% (principales impuretés : Si, Fe, Cu, Zn, Ti, N). Le ruban est d'abord coupé en fines tranches avec des ciseaux. Chaque tranche est ensuite enroulée comme une pelote, puis disposée dans un lévitateur situé dans une enceinte fermée (dispositif expérimental suivant), permettant ainsi un chauffage laser en atmosphère contrôlée. Pour éviter toute oxydation, le gaz de lévitation utilisé est de l'argon. Sous l'effet du chauffage, la pelote d'aluminium se liquéfie ; la tension superficielle agit alors et l'échantillon devient une goutte sphérique. Au refroidissement, on obtient une bille. La gamme de masse représentative de nos expériences a varié d'environ 20 à 50 mg (centrée sur 30-35 mg), ce qui correspond à des tailles de gouttes allant 2.7 à 3.4 mm de diamètre.

Lorsqu'une expérience de combustion a eu lieu, on recueille le résidu imbrûlé qui s'est impacté sur la buse et les fumées d'alumine produites lors de la combustion déposées sur une feuille de cuivre située juste à la sortie du lévitateur.

I.B Montage complémentaire

Un autre dispositif expérimental a également été utilisé pour la description et la compréhension de phénomènes plus particuliers (Figure 7). Le principe de ce montage est le même que celui décrit précédemment, c'est à dire le système lévitation aérodynamique + chauffage laser + caméra rapide + pyrométrie optique. Ses spécificités sont :

- le lévitateur est situé dans une enceinte permettant de chauffer l'échantillon sous atmosphère contrôlée (dosage en oxygène jusqu'au ppm avec une pile à électrolyte solide).
- un pyromètre à trois couleurs (bleu 0.4 μm , vert 0.55 μm , rouge 0.8 μm) en visée par le haut.

- un système de changement de gaz permettant de modifier l'environnement gazeux de la goutte pendant le chauffage. Deux électrovannes jumelées contrôlent chacune l'arrivée d'un des gaz de lévitation. Pour éviter la montée en pression en amont des électrovannes 2 voies (1 entrée-1 sortie) lorsque celles-ci sont fermées, nous utilisons des vannes 3 voies (1 entrée-1 sortie vers le lévitateur/1 sortie vers l'évacuation). Ainsi, on est capable de passer, à haute température, d'une atmosphère neutre, typiquement de l'argon pur, à une atmosphère plus réactive. La commande des électrovannes se fait manuellement (interrupteur + relais), mais le moment du changement de gaz est connu grâce à la connexion entre le relais et l'incructeur de données de la caméra rapide.

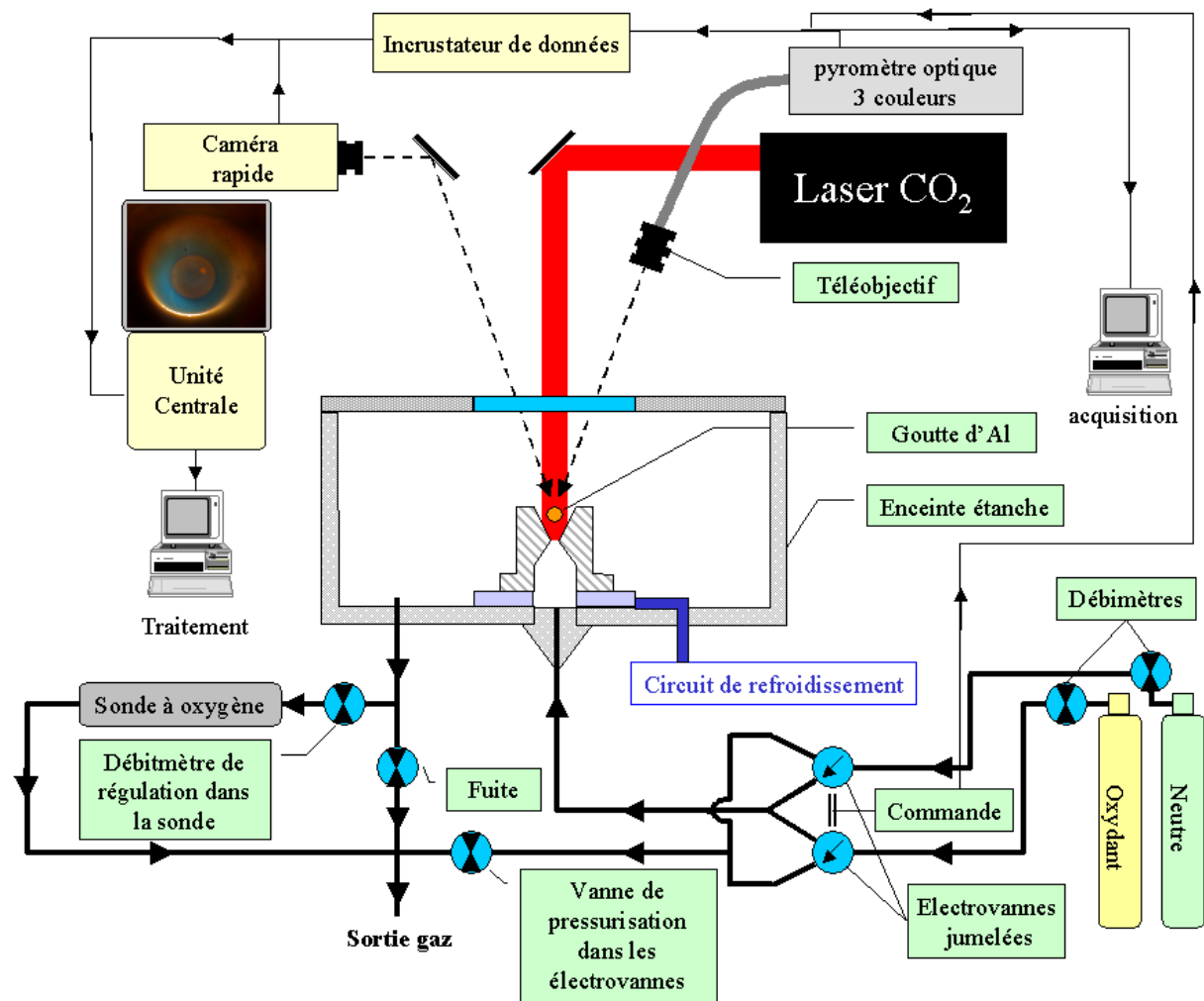


Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental complémentaire.

II Moyens d'observation et d'analyse des résidus de combustion

Deux types de résidus de combustion sont récupérés, les fumées d'alumine et le résidu imbrûlé.

- Les fumées d'alumine sont collectées soit sur les parois de la buse de lévitation, soit sur une feuille de cuivre disposée à la sortie du lévitateur. La faible quantité de poudre recueillie ne permet qu'une observation topographique et une analyse granulométrique.
- Lorsque la goutte en combustion devient instable dans le lévitateur, celle-ci impacte contre les parois et s'éteint très rapidement. Ce résidu imbrûlé est alors facilement récupérable. Pour observer et analyser l'intérieur de ces échantillons, des coupes planes sont réalisées. Pour cela, le résidu est tout d'abord enrobé dans une résine synthétique ou du métal de Woods (mélange de métaux lourds fondant à 70°C) formant ainsi une pastille. Celle-ci est ensuite attaquée avec des papiers abrasifs (SiC) jusqu'à atteindre l'intérieur du résidu. On diminue alors progressivement la taille de grains des papiers abrasifs et l'on finit le polissage de la surface avec des solutions diamantées ou aluminées. On obtient ainsi une surface plane avec un poli quasi-optique.

On dispose de deux techniques d'observation de ces résidus :

- Le microscope optique

Nous avons utilisé un LEICA DM RXE de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), disposant notamment des grossissements $\times 25$, $\times 100$ et $\times 200$. Une des caractéristiques du microscope optique étant sa faible profondeur de champ, il n'est utilisable que pour l'observation de coupes planes effectuées sur des résidus imbrûlés. Un système d'acquisition vidéo permet d'enregistrer les images sous format numérique.

- Le microscope électronique à balayage (MEB)

Celui utilisé est un Philips ESEM XL40 TMP. Il permet de visualiser des objets ou des détails topographiques dont la taille est inférieure au micron (grossissement maximum employé $\times 20000$). Contrairement au microscope optique, le MEB possède une grande profondeur de champ, ce qui permet l'observation aussi bien des fumées d'alumine que des résidus imbrûlés entiers ou en coupe plane. Par ailleurs, outre l'aspect « topographie

de surface » (SE, électrons secondaires), le MEB peut également distinguer les zones dont la composition chimique est différente (BSE, électron rétrodiffusés).

Les méthodes d'analyse chimique sont multiples.

- La diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode efficace pour mettre en évidence les différentes phases cristallines qui auraient pu se former au moment du refroidissement et donc d'avoir une analyse qualitative des éléments présents dans la goutte. Cependant, pour obtenir des diagrammes de DRX exploitables, il est nécessaire de broyer le résidu imbrûlé en poudre. Or, la plupart des résidus contiennent généralement une forte quantité d'aluminium métallique ce qui le rend très malléable et donc non broyable. Seuls les échantillons bien cristallisés ont donc pu être analysés avec la DRX. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips PW1729.

- Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

C'est une méthode d'analyse élémentaire intégrée au microscope électronique à balayage. Le faisceau incident d'électrons du MEB ionise les couches profondes des atomes et produit l'émission de rayons X d'énergie caractéristique de chaque élément. Contrairement à la DRX, il n'est pas donc nécessaire d'avoir des phases cristallines. La qualité d'analyse de l'EDS permet la détection des éléments légers jusqu'au bore. Une analyse quantitative est également possible pour des surfaces bien planes (résidus coupés-polis).

- Analyse par réaction nucléaire - activation

C'est une méthode d'analyse quantitative très précise qui consiste à rendre radioactif l'élément que l'on veut doser. Pour cela, on irradie préalablement l'échantillon qui contient cet élément avec un faisceau de particules (neutron, proton, deuton, ^3He , ^4He), puis on mesure l'activité des radioéléments ainsi produits. Cette technique est très bien adaptée pour le dosage élémentaire global des résidus de combustion, contrairement à l'EDS qui ne fait qu'une analyse locale en surface. Cependant, pour chaque élément à quantifier, il est nécessaire de bien choisir la nature et l'énergie des particules du faisceau incident. En effet, outre la réaction d'activation voulue, il faut éviter la production d'autres radioéléments (autres réactions nucléaires avec d'autres éléments

présents dans l'échantillon) susceptibles de nuire au bon dosage. L'analyse par réaction nucléaire a été effectuée sur un dispositif expérimental couplé au cyclotron du Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI) d'Orléans.

Chapitre 3

Exploitation des Résultats

I Observations

I.A Phases de préchauffage et d'inflammation

La phase de préchauffage de la bille d'aluminium débute avec la mise en action du laser CO₂ et s'achève avec l'inflammation. Cette période de préchauffage est assez longue ($\tau_{in} > 10$ s) au regard d'autres études expérimentales utilisant également un laser comme mode de chauffage ($\tau_{in} \ll 1$ s). Ceci est dû au fait que nos billes sont bien plus massives ($d \approx 3$ mm, $m = 20-50$ mg) que les particules micrométriques généralement étudiées ($d < 100$ μ m, $m < 1$ μ g), ce qui a pour conséquence directe de diminuer fortement la densité de puissance déposée sur nos échantillons ($P_d < 1000$ W/cm² contre $P_d > 10^4$ W/cm²). N'étant pas suffisamment intense pour enflammer instantanément la bille, on peut donc considérer que notre chauffage est plutôt « doux » ou « peu agressif » pour la bille, ce qui permet d'avoir des conditions d'inflammation contrôlées.

La puissance du laser est progressivement augmentée de 50-150% par rapport à la puissance minimum initiale. La température de l'échantillon augmentant, celui-ci devient alors visible pour la caméra rapide à partir de 1600 K. Comme le montre la Figure 8, on voit apparaître une bille dont la surface est légèrement rugueuse (Séquence A, image 1), prouvant que l'échantillon est bien recouvert d'une couche d'alumine solide, l'aluminium étant déjà liquide à ces hautes températures ($T_{fusion} = 933$ K). Tant que cette croûte est présente en surface, aucune réaction chimique n'est visible (pas de dégagement de fumée ou de lumière).

Puis vient le moment où cette croûte d'alumine se rompt. Le point initiateur de la rupture se situe toujours dans l'hémisphère supérieur de la bille. Il peut être localisé aussi bien au pôle (A2) que proche de l'équateur (A2'). A ce point de rupture, il apparaît une forte activité lumineuse résultant de réactions de surface entre l'aluminium localement libéré et l'atmosphère oxydante (A3). La croûte commence à se liquéfier sous forme des gouttelettes qui viennent s'accumuler sur les bords encore solides (A4). Dès lors, telle une réaction en chaîne, la croûte se déchire littéralement dans toutes les directions (A5-A6). Plus le front délimitant l'aluminium libéré et la croûte d'alumine progresse, plus les amas liquides grossissent (A7-A8). Enfin, lorsque la croûte est totalement liquéfiée, tous ces amas liquides (A9) coalescent (A10-A11) en un seul et forme un lobe d'oxyde (A12) dont le diamètre de la base est d'environ (0.85 ± 0.10) mm.

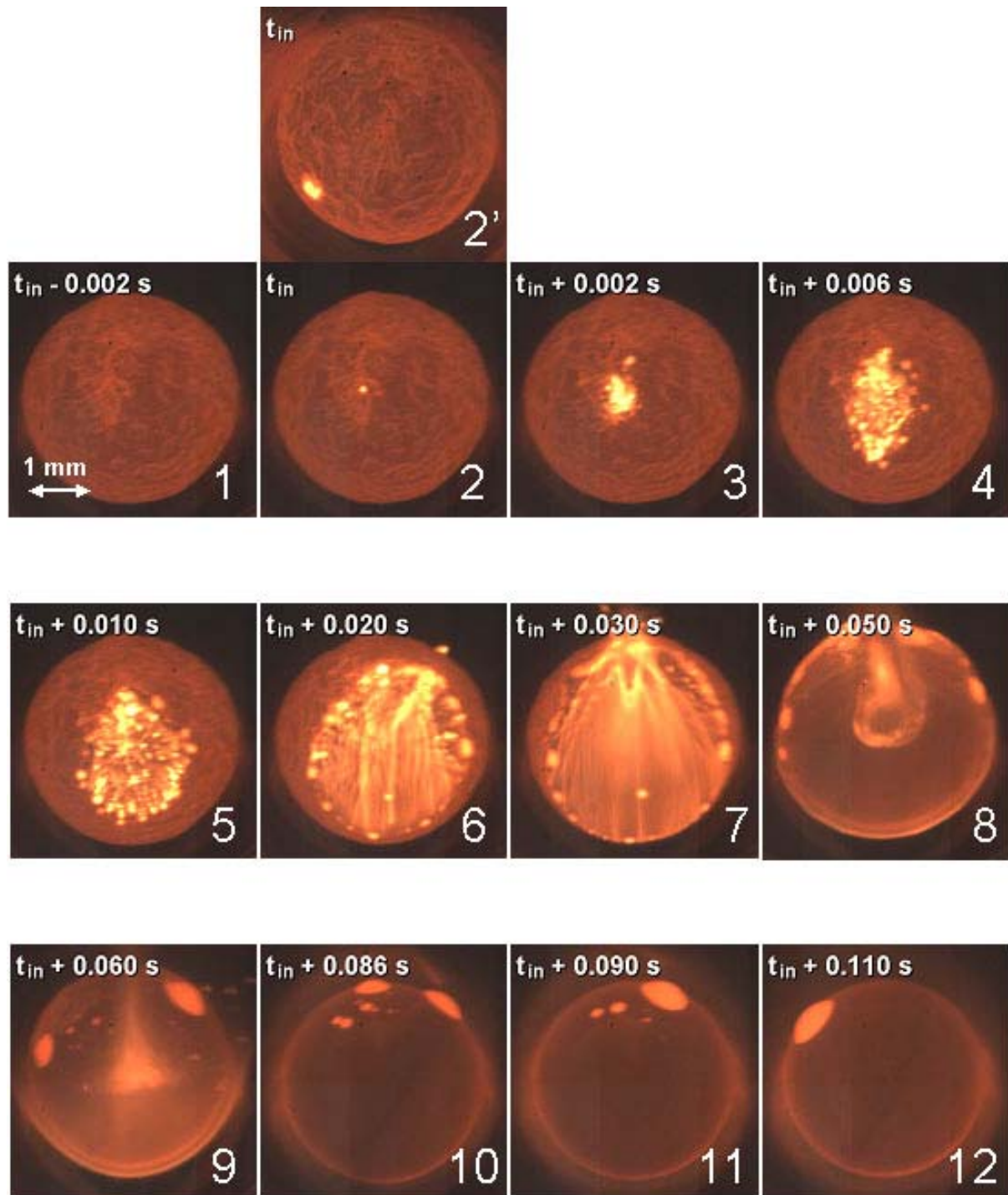


Figure 8 : Processus d'inflammation d'une goutte d'aluminium sous 100% H₂O –
Séquence A.

Ce processus d'inflammation est identique quelle que soit l'atmosphère étudiée, mais on peut noter que la période délimitant l'apparition du point de rupture et la liquéfaction totale de la croûte est plus ou moins longue selon l'atmosphère gazeuse.

I.B Phase de combustion

Bien que l'aluminium liquide réagisse déjà avec l'atmosphère oxydante durant la période d'inflammation, on peut considérer que la combustion s'établit réellement lorsque la croûte d'alumine est totalement liquéfiée (Figure 9 ; B1-B2). Dès lors, l'aluminium se vaporise en surface et va brûler dans une flamme détachée (B3-B4). La taille de la goutte et celle du lobe d'alumine diminuent progressivement avec une vitesse de régression variable avec l'atmosphère gazeuse.

A ce stade, différents phénomènes peuvent survenir pendant la combustion selon la nature des gaz utilisés.

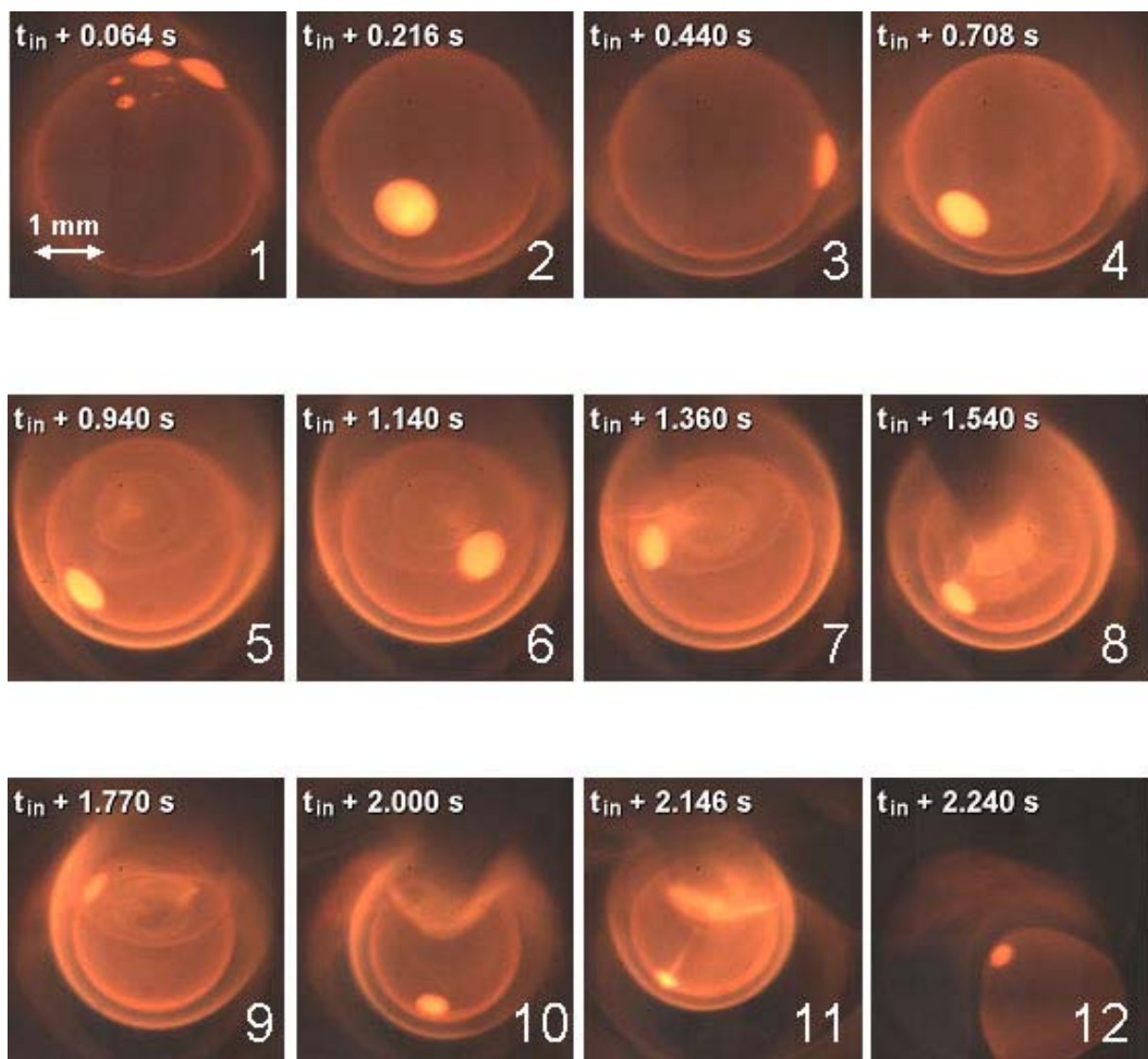


Figure 9 : Processus de combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H_2O – Séquence B.

- Pour les atmosphères ne contenant pas d'azote ou une concentration en dioxyde de carbone supérieure à 50% molaire, la taille de la goutte continue de décroître jusqu'à ce que le flux de gaz soit trop fort et que la lévitation devienne instable (Figure 9 ; B5-B11) - dans certains cas, la goutte s'envole littéralement au-dessus du lévitateur. Pendant ce temps, le lobe d'alumine se réduit quant à lui fortement (B5-B11), et dans la plupart des cas disparaît complètement. La goutte heurte finalement sur les parois de la buse et la combustion s'arrête (B12). Pour la vapeur d'eau pure et les mélanges 80% H_2O , on voit apparaître également quelque temps après l'allumage une zone de turbulence lumineuse à la surface de la goutte, localisée au pôle supérieur (B7-B11). Ce phénomène doit être mis en relation avec des images prises en vue de côté de la sortie du lévitateur avec une caméra de contrôle. En effet, la manifestation de la turbulence lumineuse coïncide avec un changement de configuration géométrique de la flamme comme le montre la Figure 10. Dans un premier temps, la flamme située dans le sillage de la goutte semble ouverte, puis dans un second temps se referme pour former une torche très lumineuse. C'est la projection de cette torche se reflétant sur la goutte d'aluminium qui correspond à la turbulence lumineuse observée.

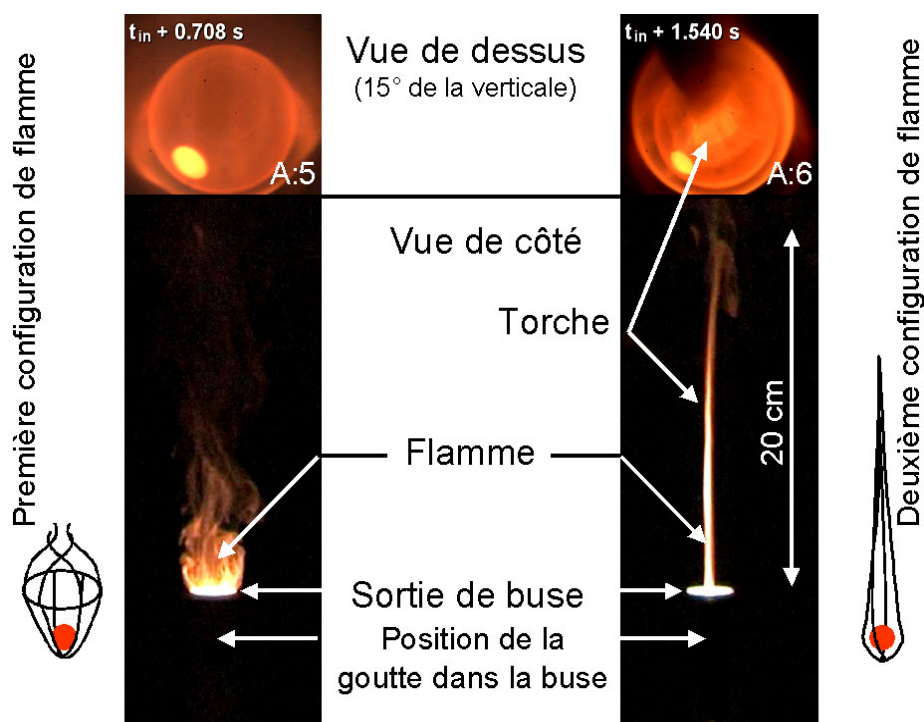


Figure 10 : Configurations de la flamme pendant la combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H_2O .

- Pour les atmosphères ayant une concentration en CO_2 supérieure à 50% molaire, la combustion se déroule presque de façon identique aux atmosphères précédentes (flamme détachée, régression de la goutte et du lobe). Cependant, en fin de combustion, c'est-à-dire lorsque la goutte atteint une taille proche de l'instabilité aérodynamique, sa surface se recouvre subitement en quelques millisecondes d'une couche solide (Figure 11 ; C1-C3), stoppant ainsi la vaporisation de l'aluminium et la flamme. La goutte commence à se refroidir (C4-C5), puis, tout aussi soudainement, celle-ci se met à irradier fortement quelques instants. Sa surface se déforme légèrement comme sous l'effet de réactions internes (C6-C7), et finalement, la goutte se refroidit lentement tout en continuant à léviter dans la buse (C8).

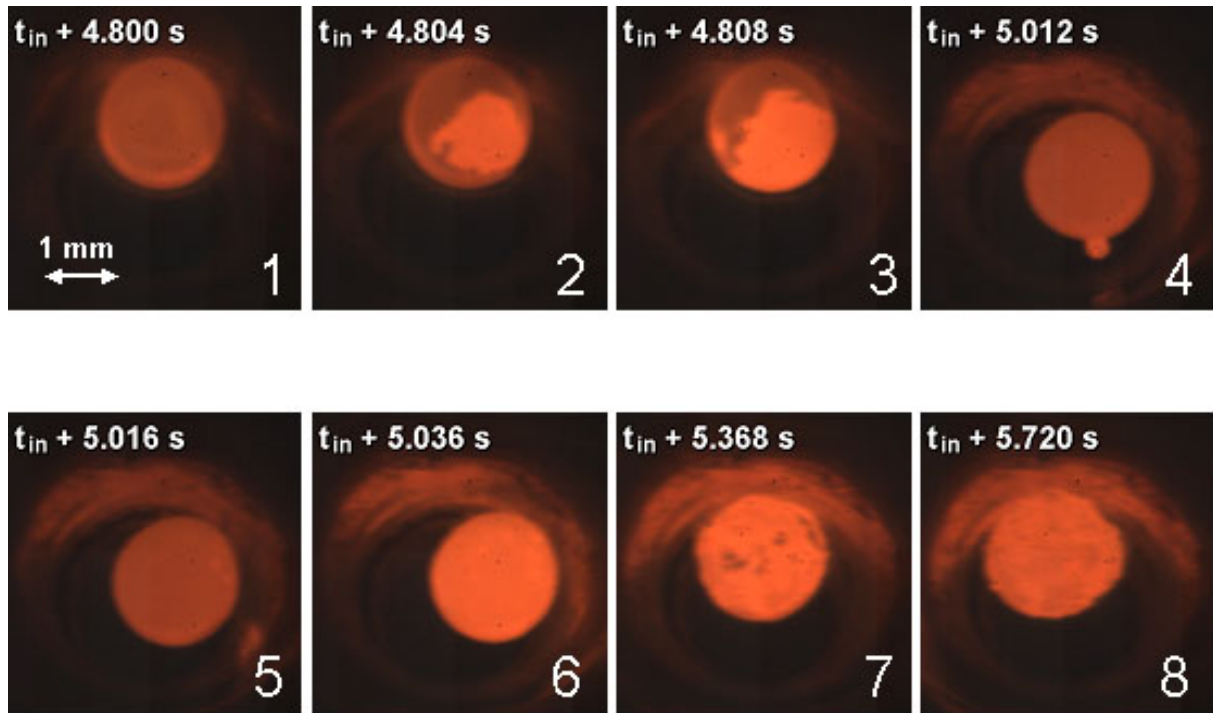


Figure 11 : Phénomènes de surface sous mélanges 20% H_2O /80% CO_2 – Séquence C.

- Pour les mélanges contenant de l'azote (sauf les ternaires $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$), le phénomène singulier est l'apparition d'une phase solide se formant à la surface de la goutte (Figure 12). Cette phase solide qui se présente tout d'abord sous la forme d'un petit îlot (D1) va progressivement s'accroître sur la surface, puis va entrer en contact avec le lobe d'alumine liquide. Cette interaction va aboutir à deux scénarii possibles en fonction de la dimension des deux objets. Lorsque la taille de la phase solide est au plus équivalente à celle du lobe d'alumine (D2), l'interaction se produit

alors comme si le lobe ingérait complètement l'îlot solide donnant ainsi une nouvelle phase liquide (D3-D4). Par contre, lorsque la phase solide est plus étendue que le lobe d'alumine (Figure 13, E1), la collision entre les deux (E2) aboutit à la formation d'une nouvelle phase solide (E3). Dans certaines expériences, cette dernière phase redevient partiellement liquide en reformant un semblant de lobe (E4). Après cette première interaction, de nouveaux îlots solides se forment sur la surface et réagissent avec la nouvelle phase. Lorsque celle-ci est liquide comme lors du premier scénario, les interactions continuent jusqu'à ce qu'elle donne une phase solide similaire au second scénario. Puis autour de cette phase, une couche solide identique aux îlots initiaux (E5) s'accroît jusqu'à recouvrir complètement la surface de la goutte (E6-E7). Une flamme ténue et proche de la goutte est alors encore observée quelques instants (E8), puis la combustion s'arrête.

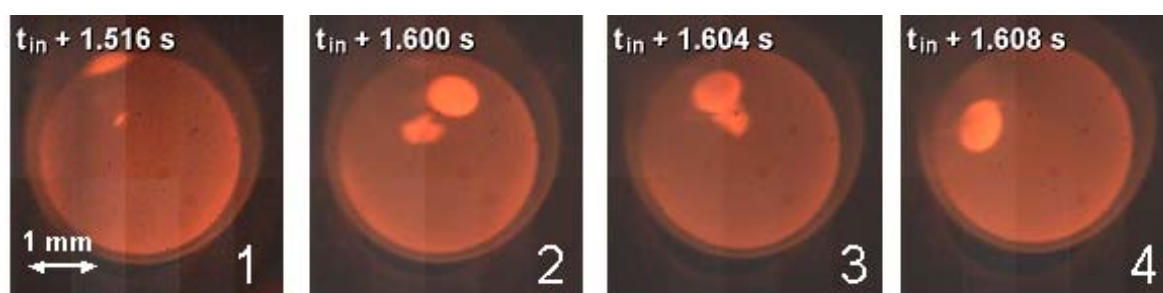


Figure 12 : Phénomènes de surface sous 50% H_2O /50% N_2 – Séquence D.

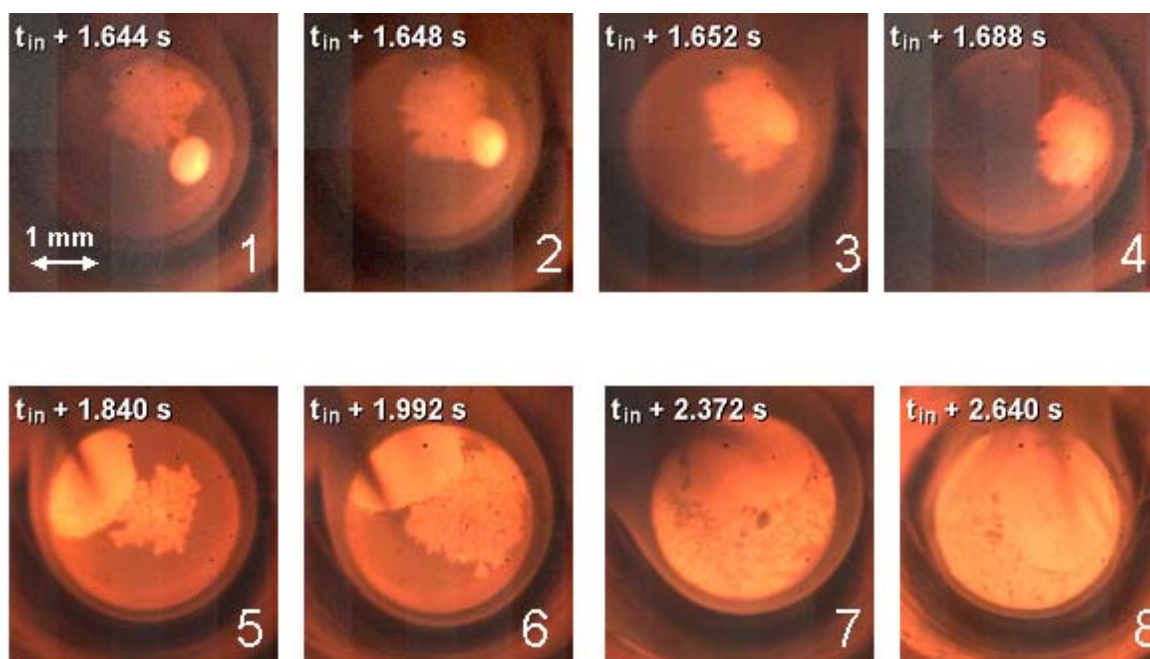


Figure 13 : Phénomènes de surface sous 50% H_2O /50% N_2 – Séquence E.

Ces différentes observations visuelles des processus d'inflammation et de combustion des gouttes d'aluminium ont pu mettre en évidence l'influence certaine de l'atmosphère gazeuse. En effet, selon la nature et la concentration des gaz environnant la goutte, on distingue clairement la manifestation de multiples phénomènes tels que :

- le temps de liquéfaction de la croûte plus ou moins long.
- la régression de la goutte d'aluminium à des vitesses différentes.
- la formation puis la régression du lobe d'alumine à des vitesses différentes.
- la formation d'une couche solide, puis une émission soudaine de lumière en fin de combustion pour $x_{CO_2} > 0.5$.
- la formation d'une phase solide sous les mélanges azotés interagissant avec le lobe d'alumine, puis couvrant totalement la goutte.

Les images obtenues avec la caméra rapide donc une source importante de données qu'il va maintenant falloir exploiter.

II Exploitation des images

II.A Analyse des images

Considérons une image de combustion (Figure 14). Cette image est déjà présélectionnée pour sa bonne qualité parmi toutes celles d'une même séquence. On voit assez distinctement la goutte d'aluminium avec un lobe d'alumine qui se déplace à sa surface et une flamme bien séparée.

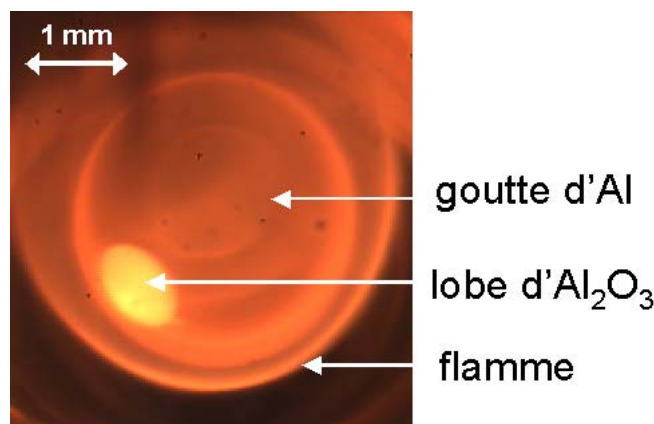


Figure 14 : Image d'une goutte en combustion.

Les données que l'on veut extraire d'une telle image sont les dimensions géométriques de la goutte d'aluminium et du lobe d'alumine.

- La goutte étant quasiment sphérique (déformation $<1\%$), il suffit pour cela de mesurer simplement son aire ou son diamètre projetés, ceux-ci correspondant respectivement à l'aire du disque équatorial et au diamètre réel. On préférera ici l'aire projetée de la goutte à celle du diamètre car sa mesure est donnée avec une incertitude deux fois plus faible.
- Le lobe est quant à lui assimilable à une calotte sphérique. Cependant, le fait qu'il se déplace sur la goutte d'aluminium entraîne que la projection de sa base circulaire devient une ellipse du point de vue de l'observateur (caméra). Or, quel que soit l'endroit où se place, le diamètre d'un cercle équivaut toujours au grand axe de son ellipse projetée. Ainsi, pour connaître le diamètre réel de la base du lobe, il nous faut mesurer le grand axe de l'ellipse.

L'extraction de ces données passe donc par la détermination des contours exacts de la goutte d'aluminium et du lobe d'alumine. Le principe d'un traitement numérique de détection des contours repose généralement sur la mise en évidence des zones de contraste lumineux, d'une part entre la goutte d'aluminium et la flamme, et d'autre part entre le lobe d'alumine et la goutte.

Sur la Figure 15 illustrant le profil en amplitude d'une coupe transversale d'image de combustion, on distingue (courbe noire) les changements d'intensité entre la flamme, la goutte et le lobe. En effectuant le gradient de ce profil en amplitude (courbe rouge), on met alors en évidence des maxima locaux qui définissent parfaitement les limites des différents objets. Pour obtenir les bons contours, il suffirait donc de ne sélectionner que ces maxima locaux. Or on voit bien que les limites de la goutte sont assez mal définies (faibles valeurs des maxima). De plus, la présence de la flamme ou de fumées est susceptible d'occulter la visibilité d'une partie de la goutte ou du lobe empêchant ainsi la bonne définition de leurs contours. La Figure 16 montre l'exemple de la disparition du maximum local délimitant la goutte à cause des fumées, et l'apparition d'un autre maximum du fait de la flamme au-dessus de la goutte.

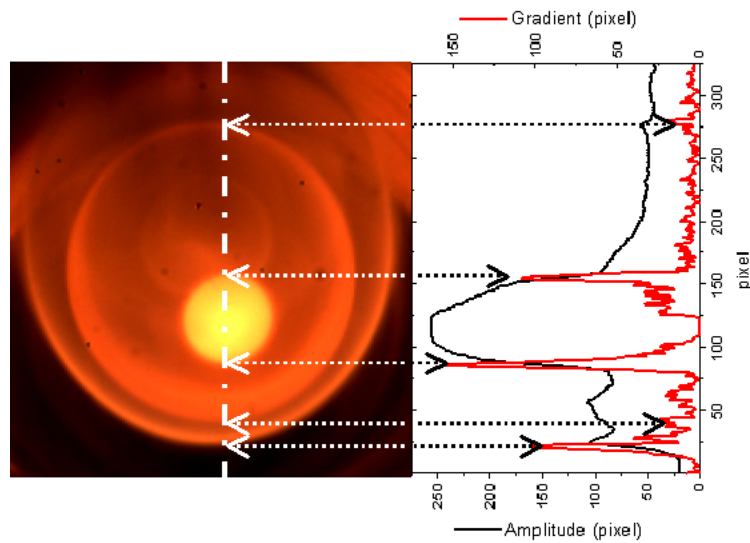


Figure 15 : Profil en amplitude et gradient du profil d'une coupe transversale d'une image de combustion.

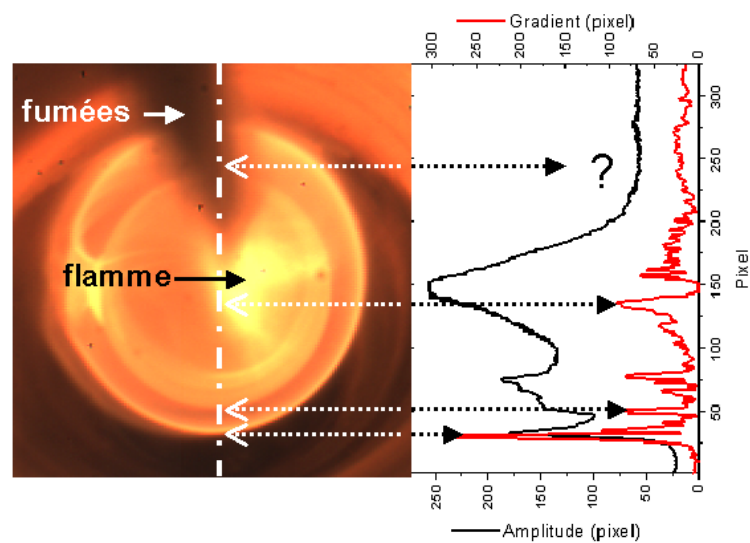


Figure 16 : Profil en amplitude et gradient du profil d'une coupe transversale d'une image de combustion inexploitable numériquement.

Il apparaît donc qu'il serait bien présomptueux d'envisager tout traitement numérique systématisé et valable pour n'importe quelle image de combustion. De ce fait, seul l'œil et le cerveau humain avec ses capacités d'analyse, d'adaptation et d'interprétation sont capables de traiter ces images complexes en un temps modeste et pour une erreur convenable ($<1\%$).

Cependant, une séquence de combustion étant constituée de 1000 à 2500 images, l'analyse manuelle de la totalité des images serait extrêmement longue et fastidieuse. Une statistique satisfaisante ne nécessite en réalité l'analyse que de 15 à 30 images soigneusement sélectionnées pour leur qualité et leur représentativité (périodicité sur l'intégralité d'une séquence). Ces images, préalablement transcrites du format Bayer vers un format classique TIF avec *VideoMach*, sont ensuite analysées avec les logiciels de traitement d'images *Visilog* ou *ImageTool* qui disposent tous les deux d'un système d'analyse manuelle.

II.B Régression de la goutte : Taux de combustion

La Figure 17 illustre les évolutions du diamètre, du diamètre au carré, et du diamètre au cube d'une goutte en combustion sous 100 % H₂O en fonction du temps. On constate ici que la goutte a perdu, juste avant extinction (impact), 40% de son diamètre initial, soit 64% de sa surface et 79% de son volume. Ces proportions sont dans la moyenne de l'ensemble des expériences. Dans certains cas, la diminution peut néanmoins atteindre jusqu'à 50% du diamètre initial (75% de sa surface, 87% du volume), alors que dans d'autres où l'extinction se produit plus tôt du fait des réactions de surface (sous 50% H₂O/50% N₂ et air), celle-ci atteint seulement 9-14% du diamètre initial (16-25% de sa surface, 24-35% du volume).

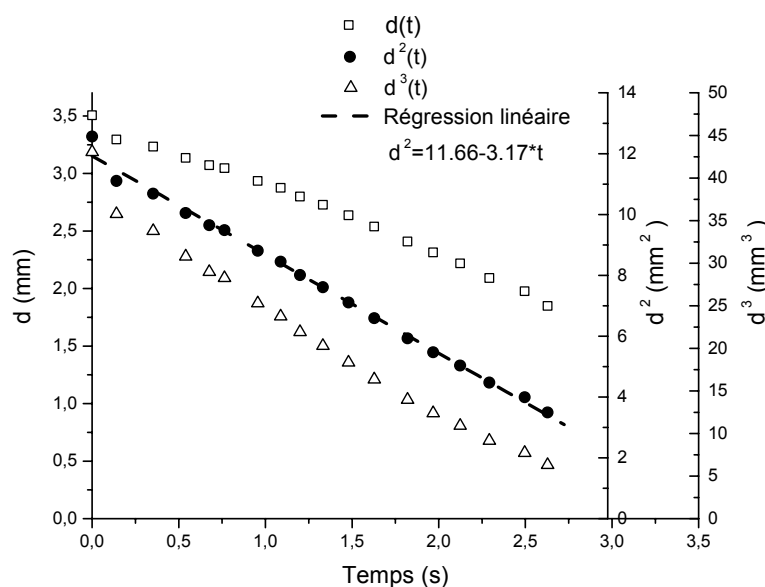


Figure 17 : Evolution du diamètre, du diamètre au carré, et du diamètre au cube d'une goutte en combustion sous 100% H₂O en fonction du temps.

A partir de l'évolution des dimensions de la goutte en fonction du temps, on peut donc en déduire un taux de combustion (β) correspondant à la pente de la régression linéaire sur les données. Reste à définir sur quelles données effectuer la linéarisation : d , d^2 , d^3 , d^n ... D'après la théorie de la vaporisation d'une goutte, c'est « la loi en d^2 » énonçant la décroissance linéaire du diamètre au carré avec le temps ($d^2 = d_0^2 - \beta \cdot t$) qui doit s'appliquer. Le taux de combustion s'exprime alors en mm^2/s . Dans les travaux sur la combustion des particules d'aluminium, β s'exprime généralement de cette façon, mais on retrouve également quelques fois β en mm/s voire en mm^n/s avec $n \in]1-2[$ (voir paragraphe « loi en d^n »). Dans notre étude, nous estimerons le taux de combustion en mm^2/s .

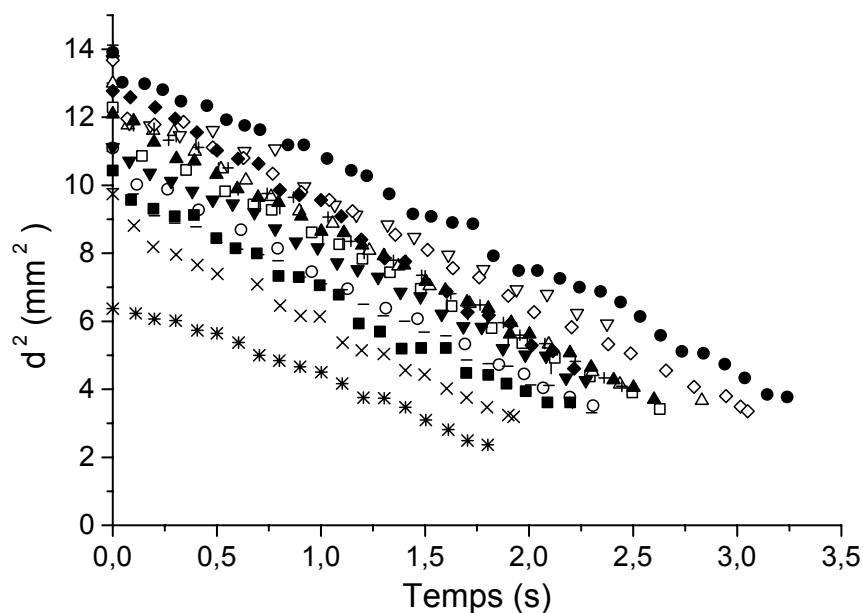


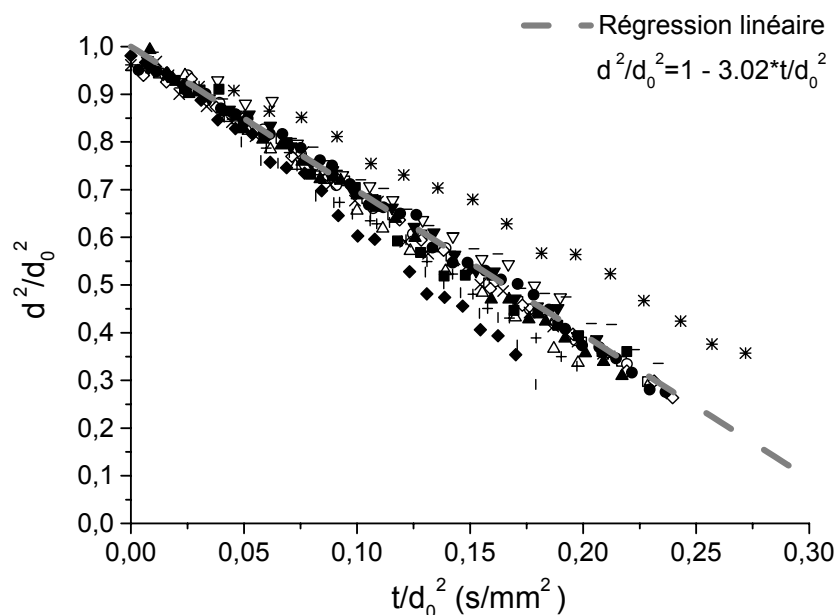
Figure 18 : Evolution du diamètre au carré pour 15 gouttes d'aluminium en combustion sous 100% H_2O en fonction du temps.

La Figure 18 illustre l'évolution du diamètre au carré de 15 gouttes d'aluminium en combustion sous 100 % H_2O en fonction du temps. Le diamètre initial des gouttes varie ici de 2.55 à 3.60 mm (masses initiales de 20 à 50 mg). Pour chaque expérience, on en déduit donc un taux de combustion particulier récapitulé dans le Tableau 6.

Exp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
β (mm ² /s)	3.08	3.09	3.38	2.78	3.09	3.41	3.03	3.18	3.00	3.79	3.14	2.8	3.61	2.94	3.09
$\Delta\beta$ (mm ² /s)	0.03	0.04	0.04	0.10	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.08	0.06	0.09	0.06	0.05

Tableau 6 : Valeurs des taux de combustion sous 100% H₂O.

Le taux de combustion varie de 2.78 à 3.79 mm²/s avec une moyenne de 3.14±0.20 mm²/s (valeurs extrêmes exclues). Pour calculer β pour les autres atmosphères gazeuses, il suffirait donc d'appliquer le même principe. Cependant, il est également possible de déterminer la valeur moyenne du taux de combustion selon une méthode plus efficace. Pour cela, il suffit de diviser chaque série de données (temps et diamètre au carré) par son diamètre initial au carré (Figure 19). De cette manière, les données réduites ($t'=t/d_0^2$ et $d'^2=d^2/d_0^2$) possèdent la même ordonnée à l'origine et le même taux de combustion ($d'^2=1-\beta*t'$). Dès lors, en cumulant toutes les expériences, on peut déduire un taux de combustion unique. Ici, on obtient, $\beta=3.02\pm0.04$ mm²/s. Cette méthode de réduction préalable des données puis de calcul d'un taux de combustion moyen issu du cumul des expériences sera utilisée par la suite.

Figure 19 : Evolution du diamètre au carré normalisé pour 15 gouttes d'aluminium en combustion sous 100% H₂O en fonction du temps normalisé.

II.B.1 Taux de combustion pour les différentes atmosphères

II.B.1.a Mélanges H_2O/O_2

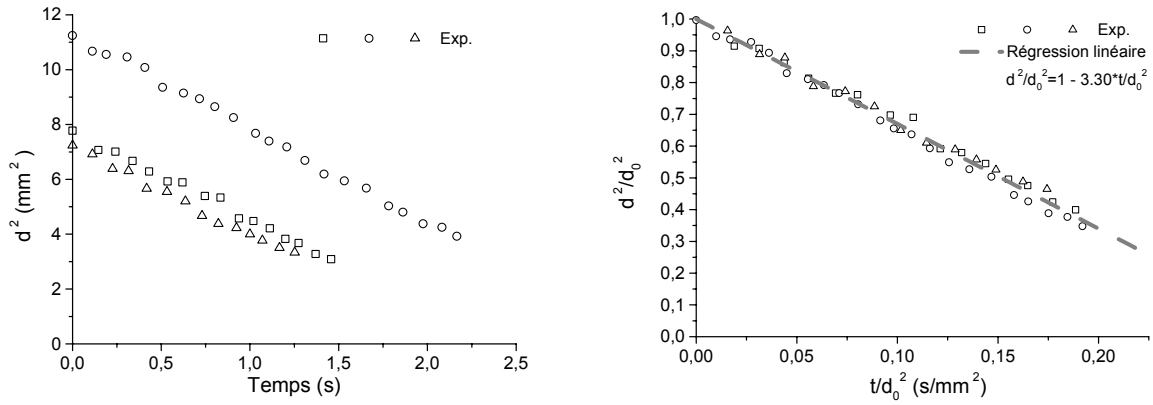


Figure 20 : 90% $H_2O/10\%O_2$

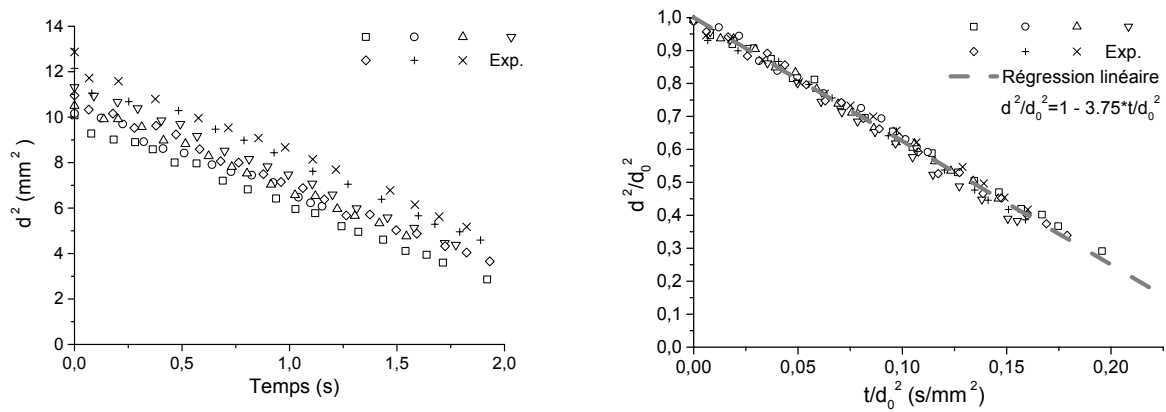


Figure 21 : 80% $H_2O/20\%O_2$

II.B.1.b Mélanges H₂O/CO₂

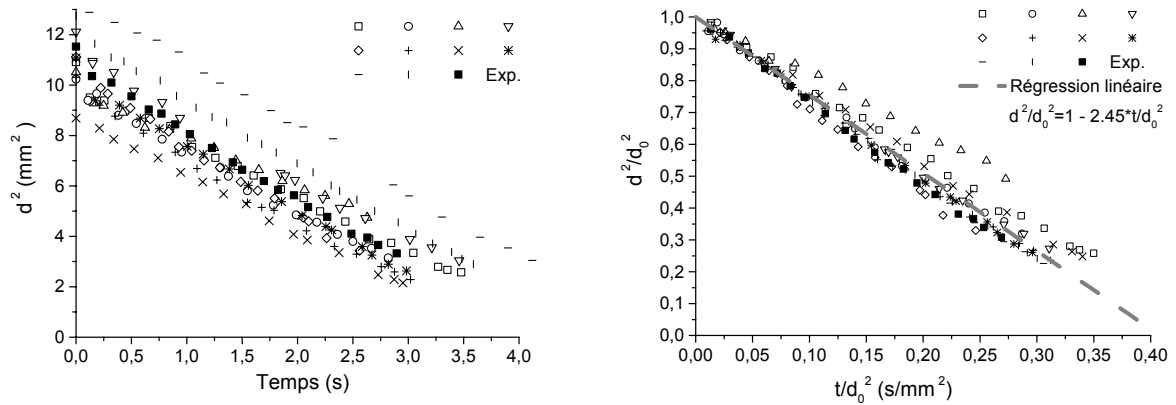


Figure 22 : 80% H₂O/20% CO₂

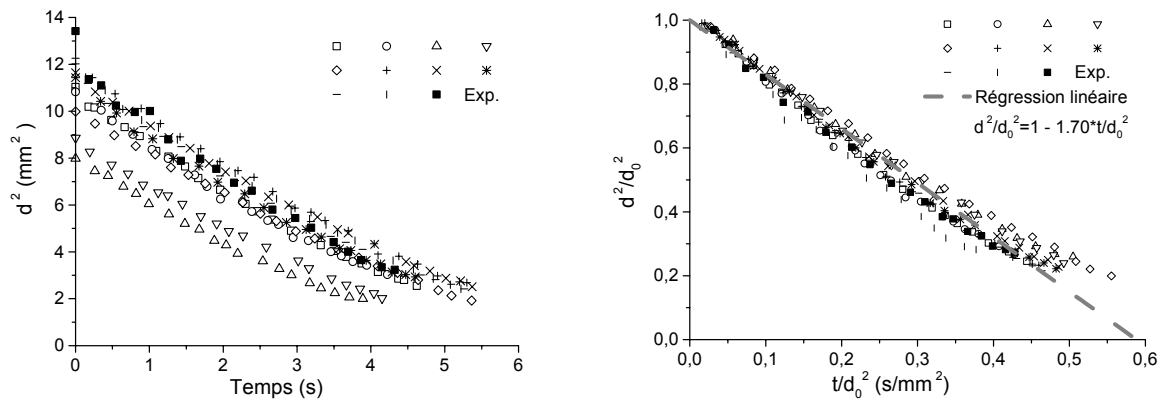


Figure 23 : 50% H₂O/50% CO₂

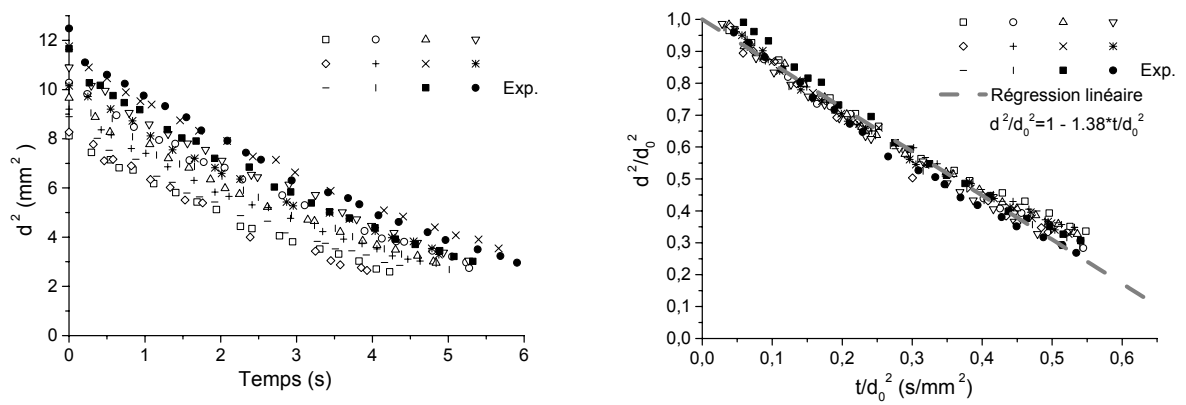
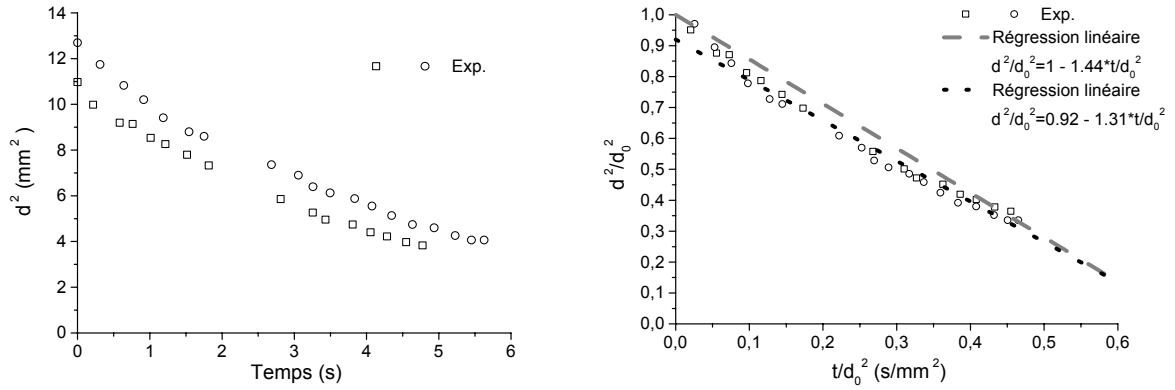
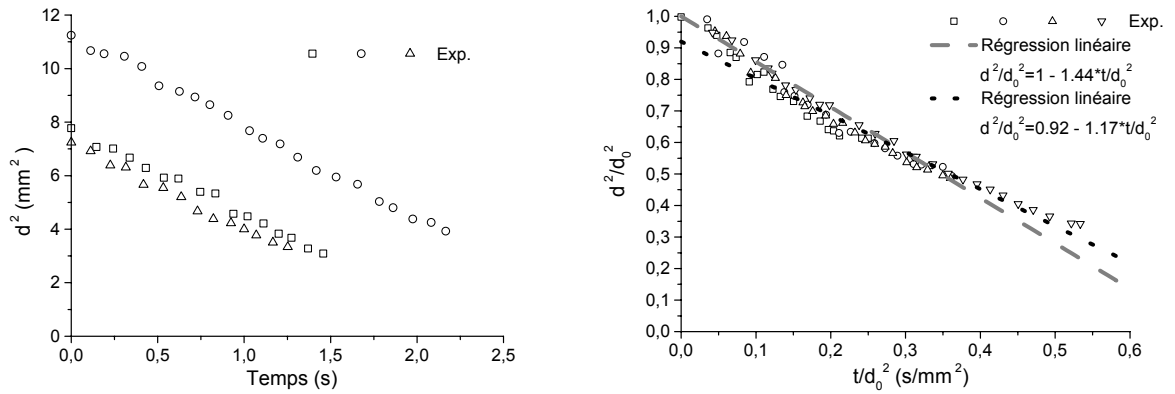
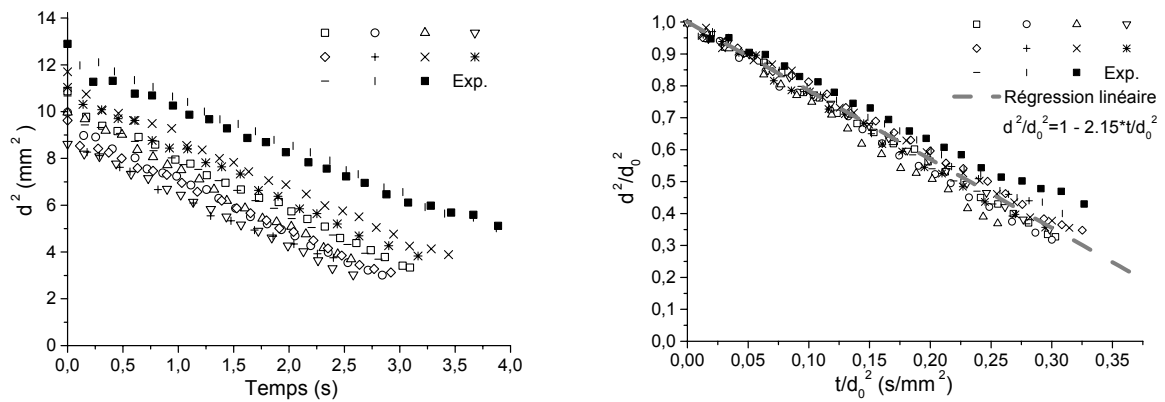


Figure 24 : 20% H₂O/80% CO₂

Figure 25 : 12.5% $H_2O/87.5\% CO_2$ II.B.1.c 100% CO_2 Figure 26 : 100% CO_2 II.B.1.d Mélanges H_2O/N_2 Figure 27 : 80% $H_2O/20\% N_2$

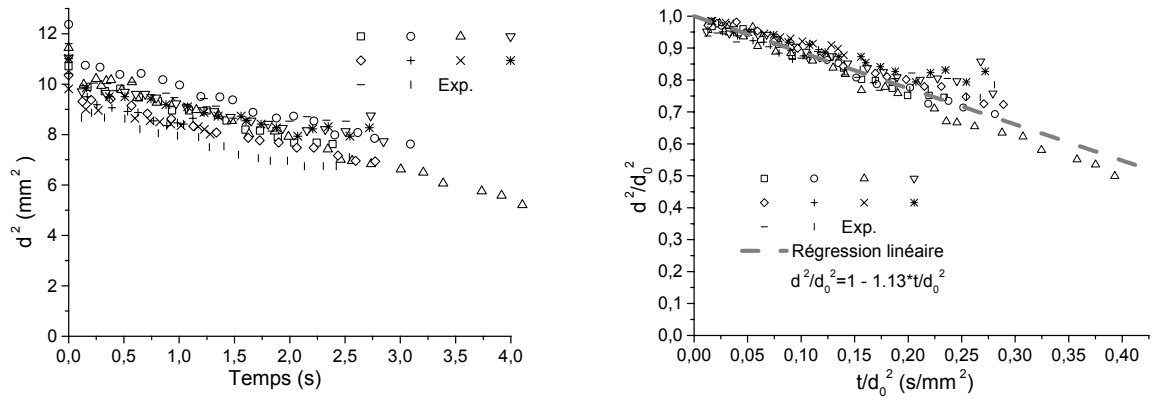


Figure 28 : 50% $H_2O/50\% N_2$

II.B.1.e Mélanges $H_2O/CO_2/N_2$

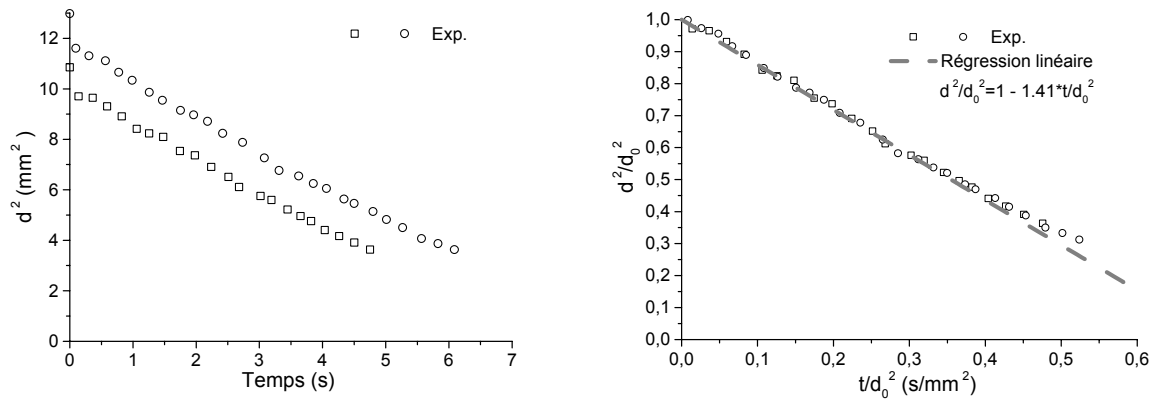


Figure 29 : 50% $H_2O/25\% CO_2/25\% N_2$

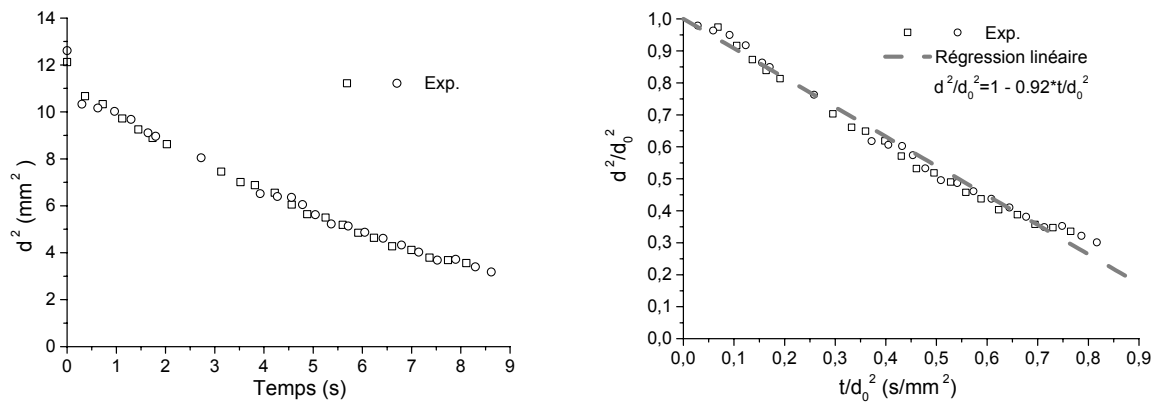
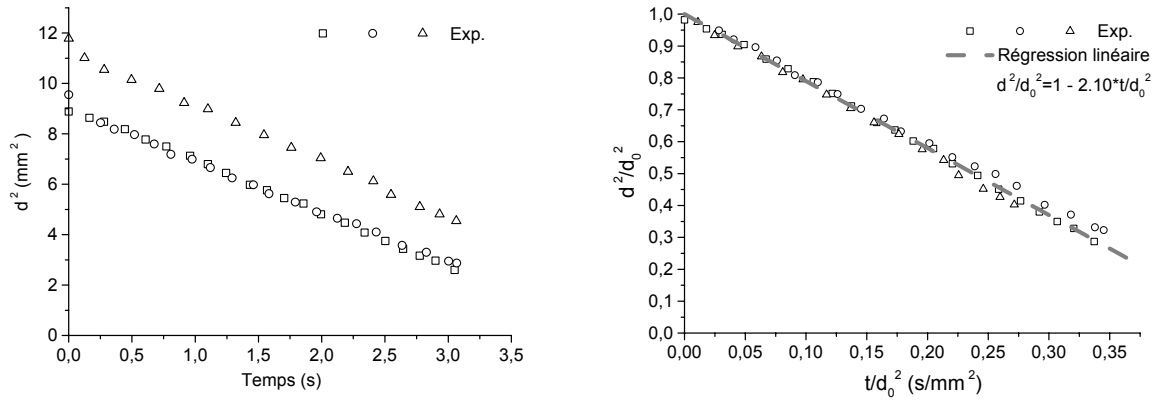
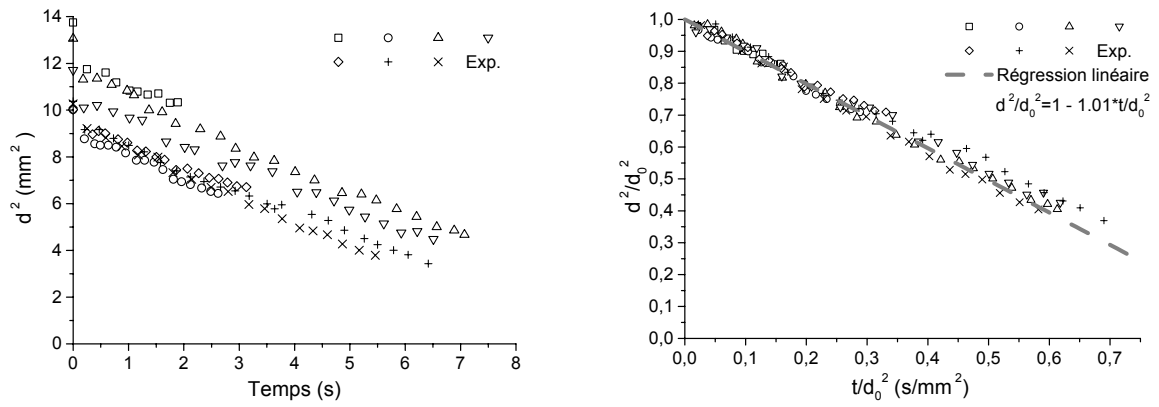


Figure 30 : 20% $H_2O/40\% CO_2/40\% N_2$

II.B.1.f Mélanges H₂O/ArFigure 31 : 80% H₂O/20% ArFigure 32 : 50% H₂O/50% Ar

II.B.1.g Mélange CO₂/N₂

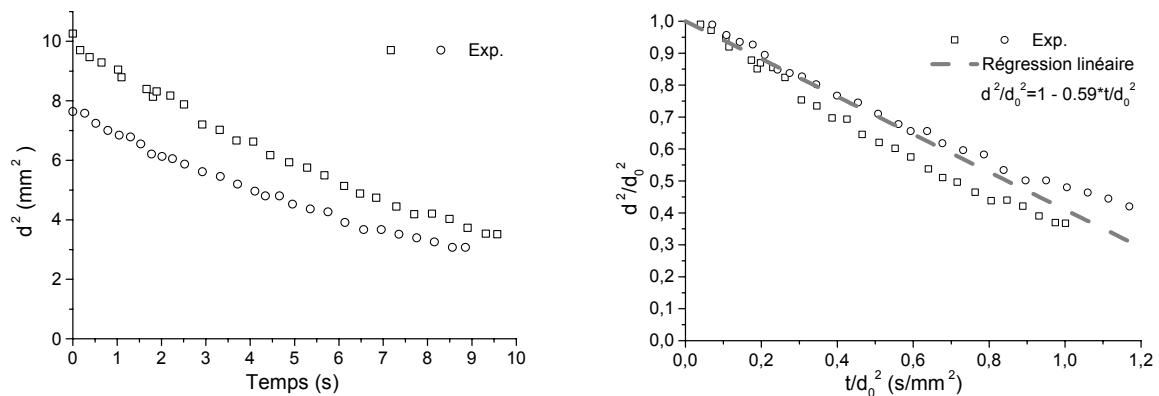


Figure 33 : 50% CO₂/50% N₂

II.B.1.h Air

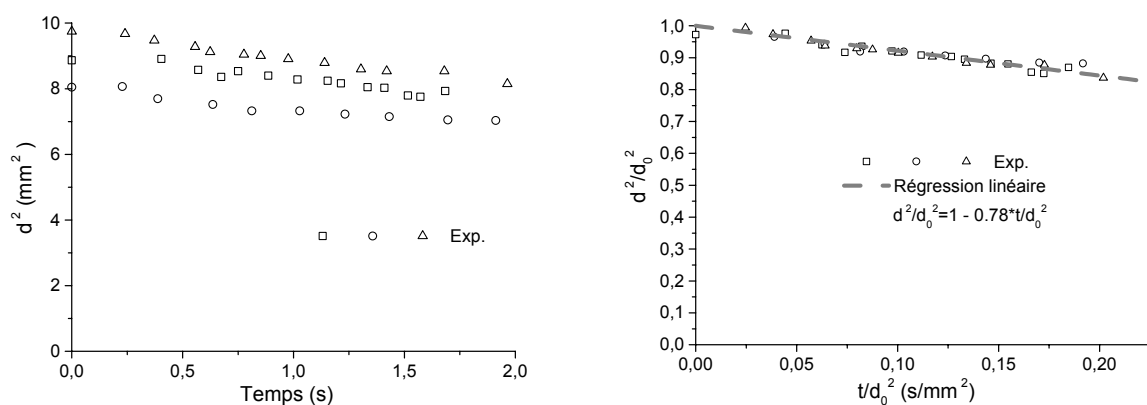


Figure 34 : air

Tous ces taux de combustion moyens sont récapitulés dans la Figure 35. L'incertitude est de 5%. On observe tout d'abord que β varie fortement avec l'atmosphère gazeuse de 0.59 mm²/s pour 50% CO₂/50% N₂ à 3.75 mm²/s pour 80% H₂O/20% O₂.

On constate par ailleurs que :

- L'addition d'oxygène à la vapeur d'eau augmente significativement le taux de combustion par rapport à celui sous 100% H₂O.
- L'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans les mélanges H₂O/CO₂ fait diminuer progressivement le taux de combustion de 3.02 mm²/s pour 100% H₂O à 1.16 mm²/s pour 100% CO₂.

- A concentration molaire égale de vapeur d'eau, le taux de combustion sous $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ est légèrement supérieur que celui sous $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. Ces taux restent toutefois inférieurs à ceux sous $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$.

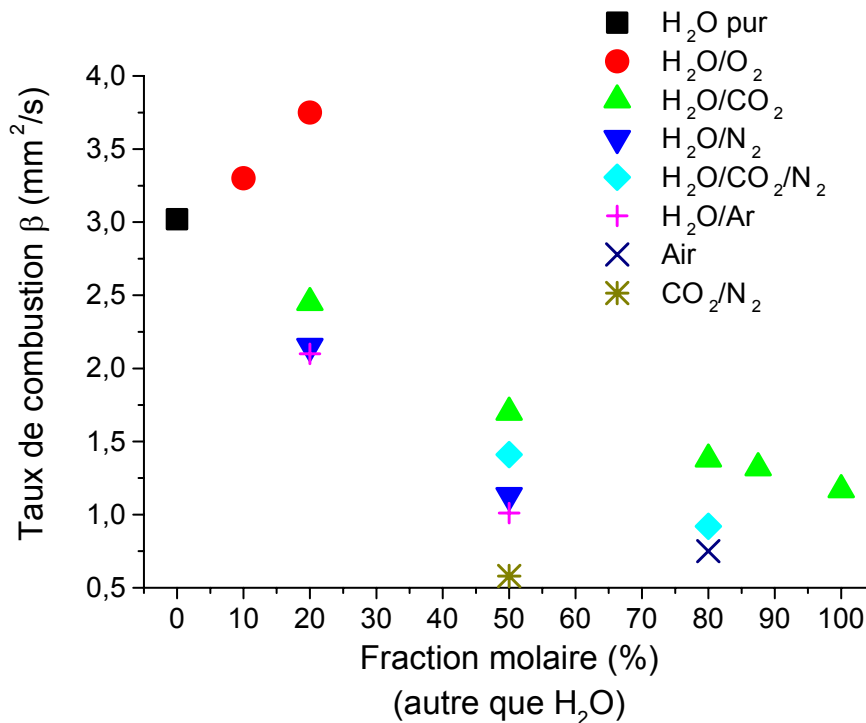


Figure 35 : Taux de combustion moyens en fonction des différentes atmosphères gazeuses.

II.B.2 « Loi en dⁿ »

L'expression du taux de combustion en mm^2/s a l'avantage de permettre la comparaison et la hiérarchisation en fonction de l'atmosphère gazeuse. Néanmoins, si l'allure de la plupart des courbes en d^2 semble être linéaire, on remarque assez distinctement que ce n'est plus vrai pour certaines, particulièrement pour les mélanges à forte concentration molaire en dioxyde de carbone ($x_{\text{CO}_2} \geq 0.5$). La principale conséquence qui en découle est l'erreur que l'on induit sur le calcul de β . Comme l'illustre la Figure 36, le taux de combustion (mélange 50% $\text{H}_2\text{O}/50\% \text{CO}_2$) calculé à partir d'une linéarisation sur 6 points successifs varie de $2.11 \text{ mm}^2/\text{s}$ pour les 6 premiers points à $1.39 \text{ mm}^2/\text{s}$ pour les 6 derniers, soit une diminution de 34%. De même, sur la Figure 25 et la Figure 26 (12.5% $\text{H}_2\text{O}/87.5\% \text{CO}_2$ et 100% CO_2), on voit notamment que β peut varier sensiblement selon que l'on oblige ou pas la régression

linéaire à passer par $=1$ à $t/d_0^2=0$. Cette situation entraîne que les taux de combustion sous 13.5% H₂O/87.5% CO₂ et 100% CO₂ deviennent nettement supérieurs ($=1.44$ mm²/s) à celui sous 20% H₂O/80% CO₂, inversant ainsi la tendance générale de diminution de β avec l'augmentation de la fraction de CO₂ alors que ce n'est pas réellement le cas (respectivement $=1.31$ et $=1.17$ mm²/s).

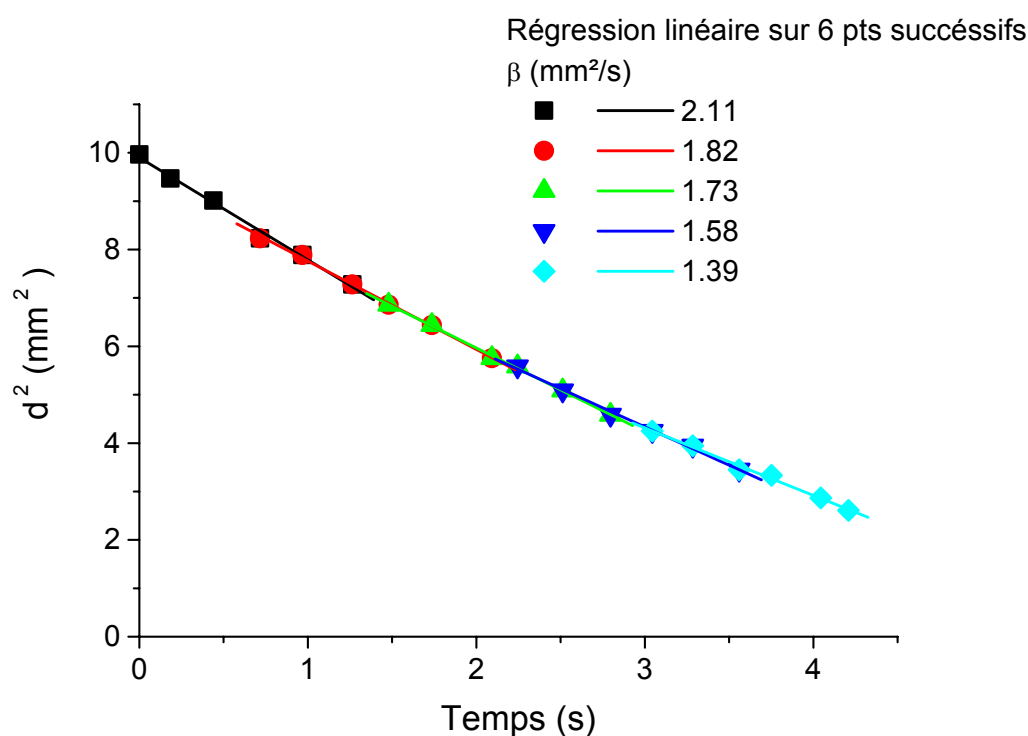


Figure 36 : Variation du taux de combustion d'une goutte d'aluminium sous 50% H₂O/50% CO₂ en fonction du temps.

Ces constatations suggèrent que la régression d'une goutte d'aluminium en combustion ne s'effectue pas forcément suivant la « loi en d^2 », mais plutôt suivant une « loi en d^n » telle que $d^n = d_0^n - \beta_n \cdot t$. Trouver la valeur de l'exposant n consiste à résoudre l'équation non linéaire $d = (d_0^n - \beta_n \cdot t)^{\frac{1}{n}}$. Nous avons pour cela utilisé la méthode numérique de régression non-linéaire par moindres carrés basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt dont dispose le logiciel de traitement des données *Origin*. A partir des deux variables d et t , nous avons pu déterminer les trois paramètres d_0 , β_n , et n . Par ailleurs, le logiciel permet de coupler plusieurs séries d'expériences entre elles tout en étant capable de calculer un paramètre n commun. La

Figure 37 récapitule la valeur moyenne de l'exposant moyen n estimé pour chaque atmosphère gazeuse quand cela était possible (bonne qualité des données, peu de dispersion).

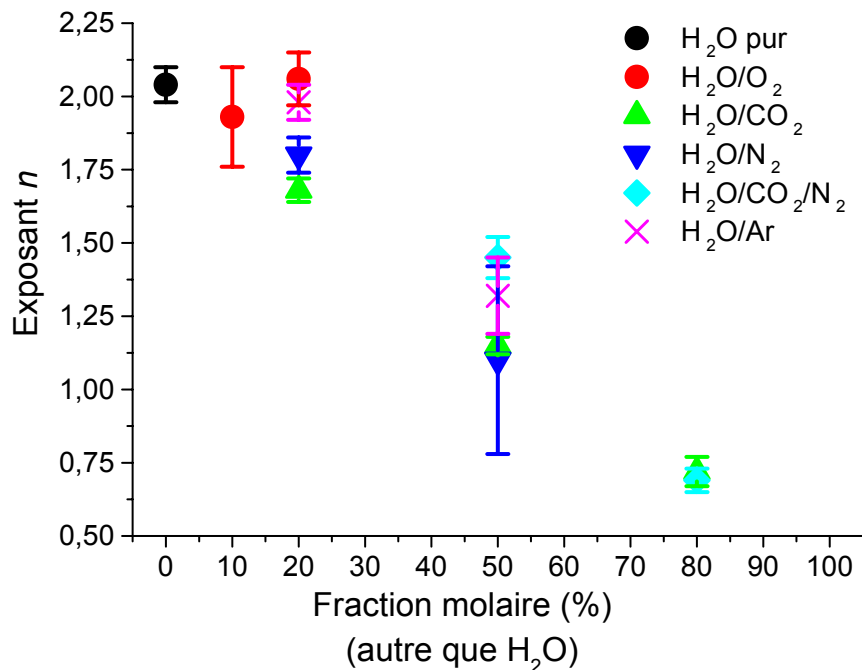


Figure 37 : Valeur moyenne de l'exposant n en fonction des différentes atmosphères gazeuses.

On constate que pour la vapeur d'eau pure et les mélanges 80% H₂O/20% (Ar, O₂), n est proche de 2, tandis que n est situé entre 1.7 et 1.8 pour les mélanges 80% H₂O/20% (N₂, CO₂). Pour les mélanges 50% H₂O, n diminue fortement et oscille entre 1.1 et 1.4 selon les gaz de compléments. Enfin, pour les mélanges 20% H₂O, n diminue encore pour atteindre une valeur autour de 0.7.

II.C Régression du lobe d'alumine

Le phénomène de régression du lobe d'alumine à la surface de la goutte d'aluminium n'a jamais été observé par les autres travaux sur le sujet. Partant de ce constat, nous avons donc défini un taux de régression du lobe d'alumine, noté K , à partir de l'évolution du diamètre de la base du lobe en fonction du temps. Cependant, contrairement au processus de vaporisation d'une goutte, il n'existe pas à notre connaissance de théorie décrivant les mécanismes de la réduction d'un lobe sur une goutte. On ne sait donc pas si la « loi en d^2 » peut par exemple

s'appliquer à ce type de phénomène. Nous avons ainsi déterminé, pour chaque atmosphère, quatre taux de régression du lobe d'alumine s'exprimant en mm/s , $\text{mm}^{1.5}/\text{s}$, mm^2/s , et mm^3/s . Cette démarche prudente va nous permettre, comme pour la « loi en d^n » appliquée à la régression de la goutte, d'estimer en quelle unité s'exprime le plus probablement K . Comme le montre la Figure 38, les courbes en d , $d^{1.5}$, d^2 et d^3 lissent plus ou moins bien les données expérimentales. Dans le cas présent, on voit intuitivement que c'est la courbe verte en d^2 qui décrit le mieux les résultats. Cette observation est confirmée numériquement par le calcul de l'erreur relative $\Delta K/K$. En effet, celle-ci est la plus faible ($=1.29\%$) lorsque le taux de régression du lobe s'exprime en mm^2/s .

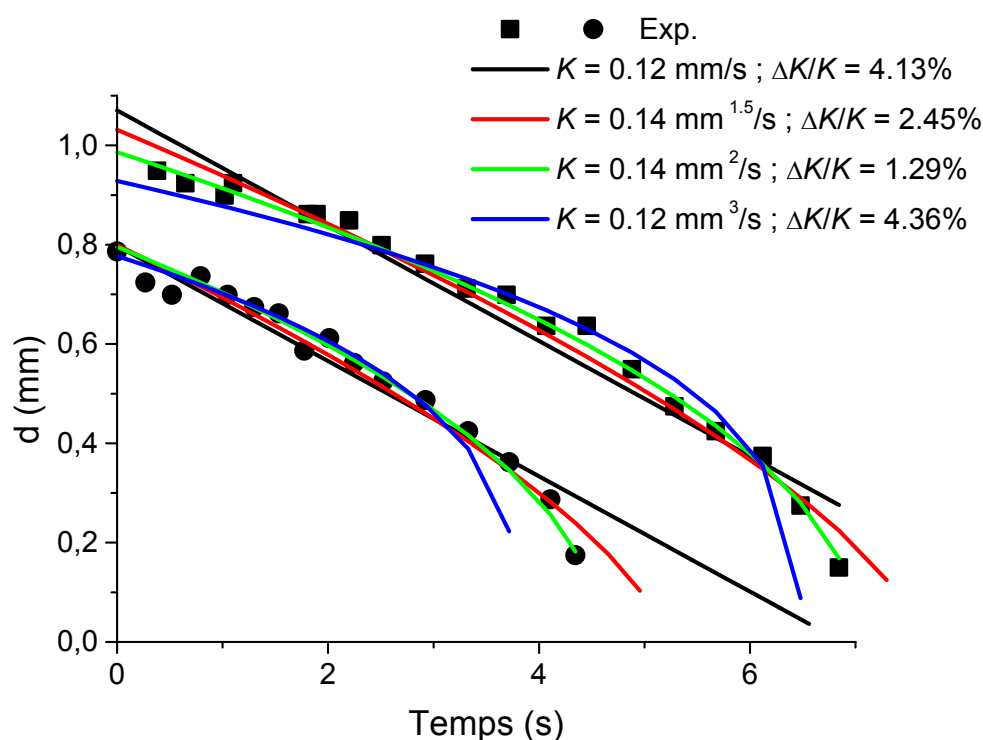


Figure 38 : Evolution du diamètre de la base du lobe d'alumine en fonction du temps lors de la combustion d'une goutte d'aluminium sous 50% CO_2 /50% N_2 , et courbes de lissage pour les lois en d , $d^{1.5}$, d^2 , et d^3 .

Le Tableau 7 suivant récapitule les valeurs des erreurs relatives pour chaque atmosphère.

Atmosphère	$\Delta K/K(n=1)$ (%)	$\Delta K/K(n=1.5)$ (%)	$\Delta K/K(n=2)$ (%)	$\Delta K/K(n=3)$ (%)
100% CO ₂	8,45	6,38	3,72	5,63
100% H ₂ O	5,14	4,15	3,51	3,84
90% H ₂ O/10% O ₂	12,92	11,98	10,94	8,81
80% H ₂ O/20% O ₂	5,02	3,95	3,29	6,02
80% H ₂ O/20% N ₂	2,66	2,45	3,43	2,74
80% H ₂ O/20% CO ₂	4,53	3,51	2,35	4,19
80% H ₂ O/20% Ar	4,15	2,49	2,25	6,26
50% H ₂ O/50% N ₂	5,36	5,23	5,17	5,41
50% H ₂ O/50% CO ₂	4,61	3,25	2,39	3,16
50% H ₂ O/50% Ar	4,16	3,56	3,24	3,72
50% H ₂ O/25% CO ₂ /25% N ₂	3,97	2,30	2,56	5,3
50% CO ₂ /50% N ₂	4,13	2,45	1,29	4,36
20% H ₂ O/80% CO ₂	7,82	6,56	5,8	7,55
20% H ₂ O/40% CO ₂ /40% N ₂	11,59	9,58	9,11	12,71

Tableau 7 : Valeurs des erreurs relatives $\Delta K/K$ pour différentes atmosphères gazeuses.

L'erreur relative la plus faible sur K est obtenue très majoritairement (11/14) pour une régression du lobe d'alumine suivant une « loi en d^2 ». Ceci nous incite donc à choisir cette loi. La valeur du taux moyen K varie entre 0.14 et 0.54 mm²/s selon l'atmosphère gazeuse (Figure 39). Par ailleurs, on constate que :

- Les taux de régression du lobe sont plus faibles que leurs taux de combustion respectifs.
- Les taux les plus élevés sont obtenus pour les mélanges H₂O/O₂.
- Pour 100% CO₂ et les mélanges H₂O/CO₂, K reste stable à 0.32 ± 0.03 mm²/s, tout comme les mélanges ternaires H₂O/CO₂/N₂ (0.20 ± 0.01 mm²/s).
- Pour les mélanges H₂O/Ar et H₂O/N₂, K est plus faible pour 80% H₂O/20% N₂ (0.25 ± 0.01 mm²/s) que pour 80% H₂O/20% (Ar, CO₂), et est le même pour 50% H₂O/50% (Ar, N₂) (0.20 ± 0.01 mm²/s) tout en étant plus faible que 50% H₂O/50% CO₂.
- Enfin, le taux le plus faible est obtenu pour le mélange 50% CO₂/50% N₂.

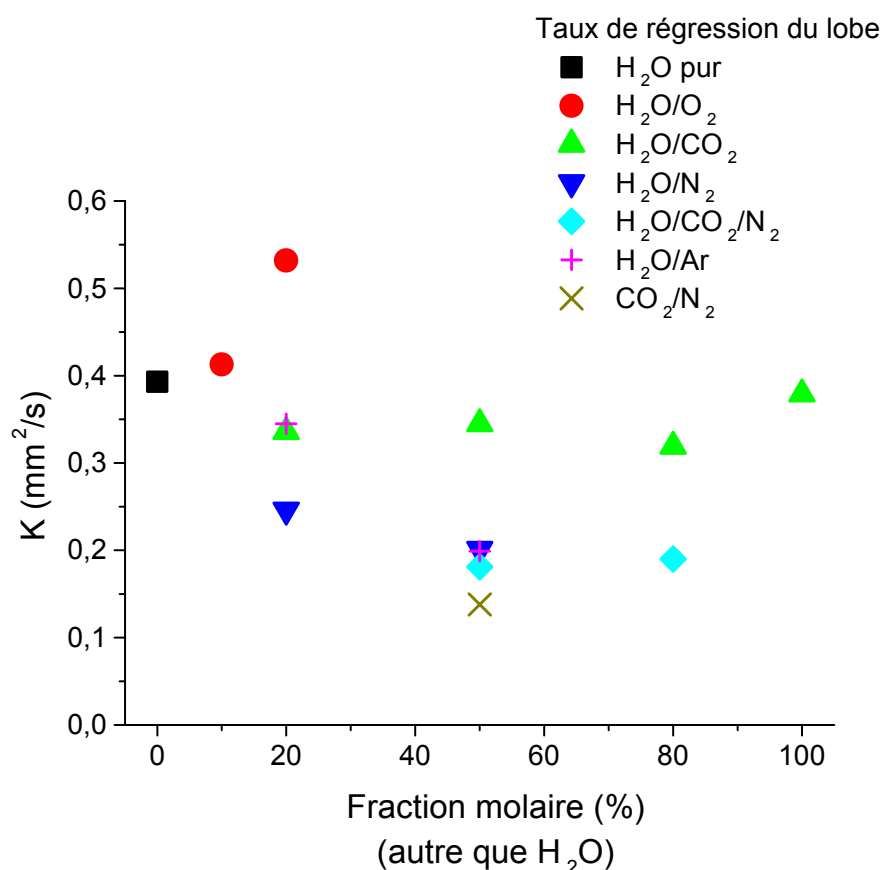


Figure 39 : Taux de régression moyens du lobe d'alumine en fonction des différentes atmosphères gazeuses.

II.D Temps de liquéfaction de la croûte d'alumine

Si le mécanisme d'inflammation d'une goutte d'aluminium est identique quelle que soit l'atmosphère gazeuse (point initiateur de rupture, réactions de surface à ce point, front de liquéfaction, coalescence en un lobe), il est néanmoins intéressant de mesurer sur quelle période de temps il s'effectue. Nous avons donc défini un temps de liquéfaction de la croûte d'alumine τ_{liq} équivalent à la période débutant à l'apparition du point initiateur de la rupture et s'achevant avec la liquéfaction complète de la croûte. La Figure 40 récapitulant la valeur moyenne du temps de liquéfaction obtenue pour chaque atmosphère montre une variation de τ_{liq} allant environ de 0.04 à 0.30 s.

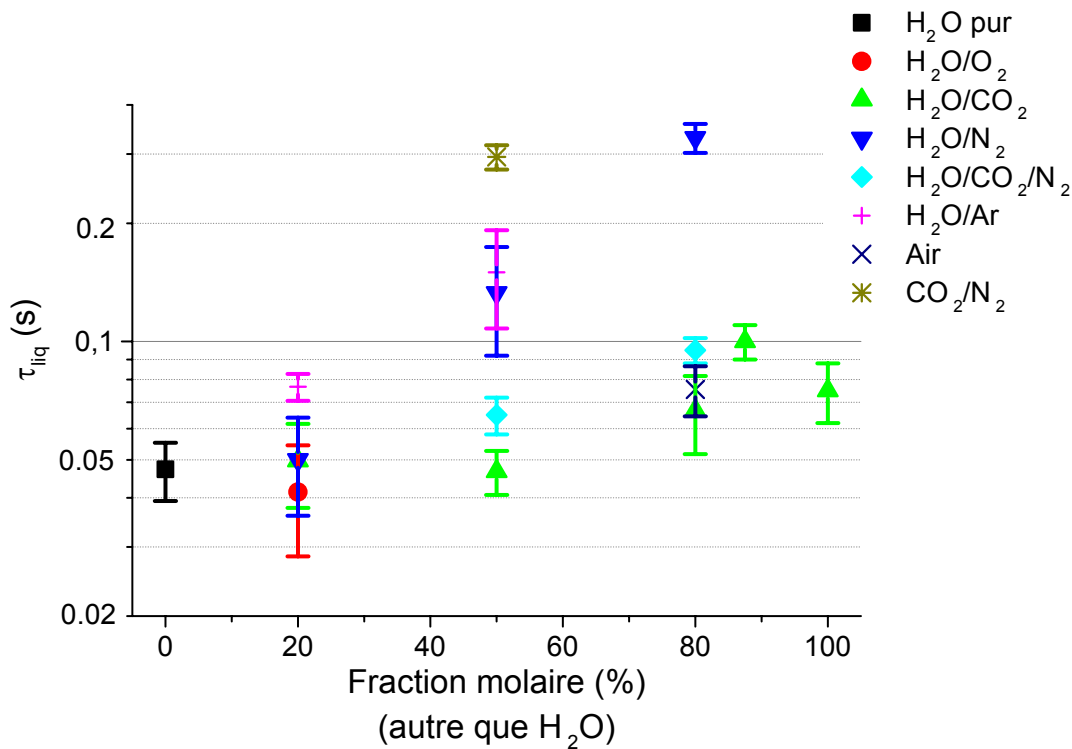


Figure 40 : Temps moyens de liquéfaction de la croûte d'alumine.

Par ailleurs, on constate que :

- τ_{liq} est légèrement inférieur sous H₂O/O₂ comparé à celui sous 100% H₂O.
- τ_{liq} augmente progressivement avec la fraction molaire CO₂ pour les mélanges H₂O/CO₂ et H₂O/CO₂/N₂.
- τ_{liq} augmente significativement avec la fraction molaire d'argon et d'azote (mélanges 50% H₂O/50% (Ar, N₂), 20% H₂O/80% N₂ et 50% CO₂/50% N₂).

II.E Temps de latence et croissance de la phase solide

II.E.1 Expériences de combustion

L'apparition d'une phase solide à la surface des gouttes d'aluminium en combustion dans les mélanges contenant de l'azote est un phénomène rarement rapporté dans les autres études.

La première information intéressante et quantifiable concerne le temps d'apparition du premier îlot solide. En effet, suivant la concentration en azote du mélange, l'îlot initial apparaît après une période plus ou moins longue. Ainsi, pour chaque atmosphère azotée (sauf

H₂O/CO₂/N₂), nous avons estimé un temps dit de latence τ_{lat} , tel que $\tau_{\text{lat}} = t_{1^{\circ}\text{îlot}} - \tau_{\text{in}}$ ($t_{1^{\circ}\text{îlot}}$: temps d'apparition du premier îlot). Notons que l'on considère $t_{1^{\circ}\text{îlot}}$ dès que l'on visualise le premier îlot (résolution caméra 1 pixel $\leftrightarrow$ 13 μm). Le Tableau 8 récapitulant les valeurs du temps de latence moyen en fonction des atmosphères contenant de l'azote montre que :

- Il n'y a pas de temps de latence pour les atmosphères contenant 80% d'azote, ce qui signifie que le premier îlot apparaît dès le début de la combustion.
- Pour les mélanges H₂O/N₂, τ_{lat} diminue avec l'augmentation de la fraction d'azote.
- τ_{lat} est très supérieur pour 50% CO₂/50% N₂ comparé à 50% H₂O/50% N₂.

La deuxième information que l'on veut extraire se rapporte à la croissance de cette phase solide. L'idéal serait de mesurer l'évolution de sa surface avec le temps. Or, il a été expérimentalement impossible d'évaluer cette évolution du fait du manque de visibilité lié à la flamme et aux fumées. Cependant, nous avons pu mesurer le temps correspondant au recouvrement total de la goutte par la phase solide. Selon l'atmosphère gazeuse, ce temps, noté τ_{rec} , varie de 0.9 à 1.7 s, mais il n'y a de tendance claire (Tableau 8). Il est donc très difficile, contrairement à l'évolution de la goutte d'aluminium ou du lobe d'alumine, de déduire un taux de croissance de cette phase solide, car on ne sait pas en quelle unité il s'exprime (mm/s, mm²/s,...). Par ailleurs, le temps de latence étant variable, la phase solide apparaît et s'accroît pour une taille de goutte ($d_{1^{\circ}\text{îlot}}$) qui est, elle aussi, variable avec l'atmosphère (Tableau 8).

Atmosphère	τ_{lat} (s)	τ_{rec} (s)	$d_{1^{\circ}\text{îlot}}$ (mm)	v (mm/s)
80% H ₂ O/20% N ₂	2.2 ± 0.2	1.15 ± 0.3	2.4 ± 0.3	4.0 ± 0.4
50% H ₂ O/50% N ₂	1.25 ± 0.3	1.0 ± 0.3	2.9 ± 0.2	5.1 ± 2.6
20% H ₂ O/80% N ₂	0	1.7 ± 0.2	3.1 ± 0.2	4.2 ± 0.3
Air	0	1.3 ± 0.2	3.0 ± 0.2	3.2 ± 0.4
50% CO ₂ /50% N ₂	7.2 ± 1.3	0.9 ± 0.3	2.0 ± 0.1	4.0 ± 0.2

Tableau 8 : Paramètres caractéristiques de la phase solide sous les atmosphères contenant de l'azote.

II.E.2 Expériences complémentaires sous 100% N₂ et mélanges Ar/N₂

Afin de mettre en évidence plus précisément le rôle de l'azote dans l'apparition de la phase solide pendant la combustion des gouttes d'aluminium, nous avons mené des expérimentations complémentaires sous 100% N₂ et sous mélanges Ar/N₂. Cependant, le fait d'exclure tous les oxydants (O₂, H₂O et CO₂) de l'environnement gazeux immédiat de la goutte modifie fortement les conditions physico-chimiques à haute température. En effet, sous une atmosphère ayant une faible pression d'oxygène ($P_{O_2} < 50$ ppm), la couche protectrice d'alumine se vaporise dès 1600 K ($Al(l) + Al_2O_3(s) \rightarrow Al_xO_y(g)$) (Sarou-Kanian *et al.*, 2003), laissant ainsi la possibilité à l'azote de réagir avec l'aluminium. Pour éviter que ce phénomène réactionnel ait lieu dès cette température (car peu caractéristique des conditions de combustion), nous avons utilisé le second montage disposant du système de changement de gaz de lévitation à haute température. La procédure expérimentale consiste, tout d'abord, en une phase de mise en température durant laquelle la goutte est chauffée progressivement sous 100% Ar jusqu'à 2000 K. La croûte d'alumine s'étant complètement vaporisée, on obtient de ce fait une surface d'aluminium propre mais ne pouvant réagir, l'argon étant inerte. Puis, on remplace subitement (basculement des électrovannes) l'argon pur par de l'azote pur ou par un mélange argon-azote. Après un temps de latence, des îlots solides, identiques à ceux observés pendant la combustion sous atmosphères azotées, apparaissent alors à la surface de la goutte d'aluminium, s'accroissent, et s'agglomèrent jusqu'à recouvrir totalement la goutte (Figure 41). Cette constatation montre que l'azote est bien le gaz provoquant l'apparition de la phase solide pendant la combustion.

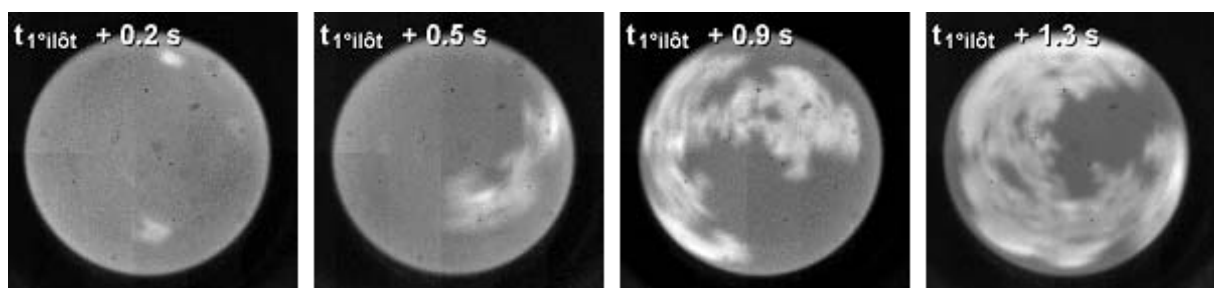


Figure 41 : Formation et croissance de la phase solide sous 100% N₂.

Par ailleurs, bien que ces expérimentations sous 100% N₂ et Ar/N₂ diffèrent de celles de combustion (pas de flamme, températures plus basses), il est néanmoins intéressant d'évaluer le temps de latence, ainsi que la croissance de la phase solide.

Etant donné qu'il n'y a pas de temps d'inflammation (τ_{in}), le temps de latence est ici défini tel que :

$$\tau_{lat} = t_{1^\circ ilot} - t_{chgt\ gaz} - t_{arrivée\ gaz} \quad (\text{Éq. 3 - 1})$$

avec $t_{chgt\ gaz}$ le temps où l'on déclenche le changement de gaz, et $t_{arrivée\ gaz}$ le temps mis par le gaz pour atteindre la goutte depuis la vanne.

Les Figure 42 et Figure 43 illustrent l'influence de la taille de l'échantillon et de la fraction d'azote du mélange sur le temps de latence. On constate que τ_{lat} décroît très légèrement avec le diamètre de la goutte, et augmente lorsque la fraction d'azote diminue.

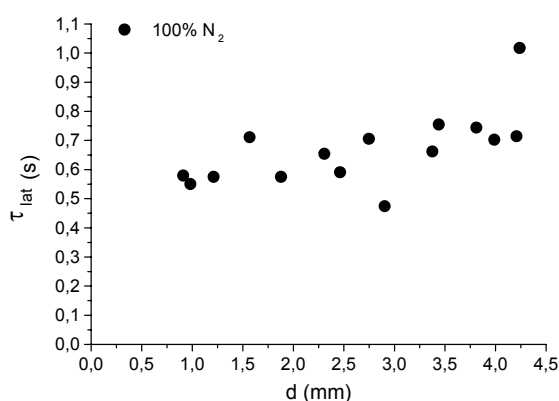


Figure 42 : Evolution du temps de latence en fonction de la taille de la goutte.

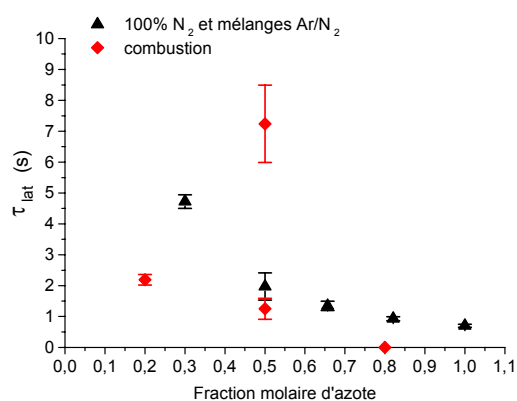


Figure 43 : Evolution du temps de latence en fonction de la fraction molaire d'azote.

On peut également observer qu'à concentration d'azote équivalente, ces temps de latence sont supérieurs à ceux obtenus pour les expériences de combustion, hormis 50% CO₂/50% N₂. Notamment, $\tau_{lat} \approx 0.7-0.8$ s pour $x_{N_2} \geq 0.8$, alors qu'il est nul pour les expériences de combustion.

Contrairement aux expériences de combustion, la croissance de la phase solide est facilement observable car il n'y a ni flamme et ni fumées susceptibles d'obstruer le champ de vision. L'évolution de sa surface a donc pu être mesurée. La méthode d'analyse et de détermination de la surface est expliquée en annexe. La Figure 44 illustre la croissance de la phase solide en fonction du temps pour des gouttes d'aluminium de différentes tailles sous 100% N₂.

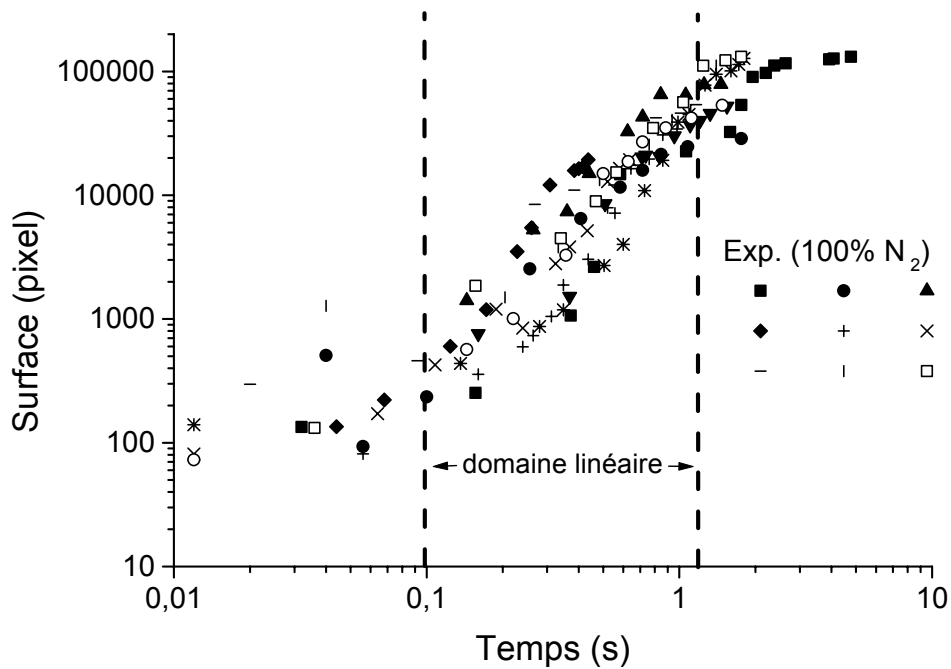


Figure 44 : Croissance de la phase solide sous 100% N_2

La mise en échelle logarithmique de la surface (S) et du temps montre un régime linéaire dans la partie centrale de la croissance, ce qui signifie que $\ln(S) = a \cdot \ln(t) + b = \ln(t^a) + b$. La croissance semble donc obéir à une loi puissance d'ordre a . L'estimation de l'exposant a donne une valeur proche de 2. En cinétique hétérogène, la croissance selon une loi de puissance du second ordre correspond à une germination bidimensionnelle (*Delmon, 1969*), ce qui semble être notre cas. Ceci suggère que la surface de la phase solide s'accroît selon le temps au carré, c'est-à-dire $S(t) = v^2 \cdot t^2$ avec v correspondant au taux de croissance s'exprimant en mm/s.

Si on applique cette loi aux expériences de combustion, on peut en déduire le taux de croissance v pour chaque atmosphère grâce à la relation $v = \frac{d_{\text{flot}}}{t_{\text{rec}}} \cdot \sqrt{\pi}$. On obtient alors

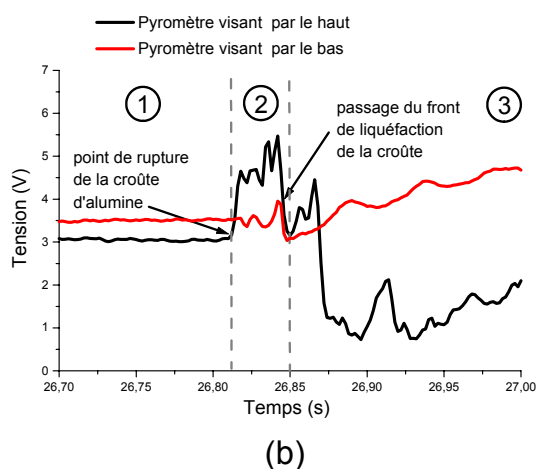
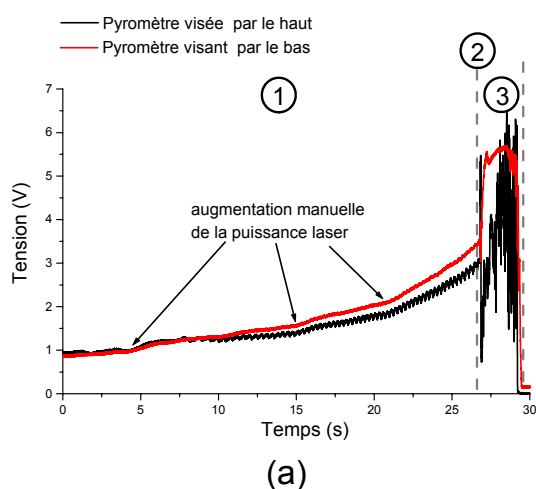
(Tableau 8) un taux de croissance de la phase solide variant environ de 3 à 5 mm/s selon l'atmosphère. On n'observe pas clairement d'influence de la concentration en azote sur ce taux.

III Signal pyrométrique et température

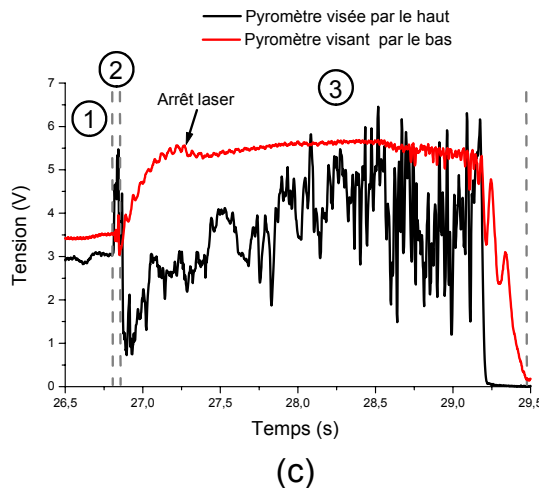
III.A Signal pyrométrique

III.A.1 Allure générale

Comme cela a été décrit précédemment dans la partie « observations », une expérience de combustion d'une goutte d'aluminium se déroule en trois étapes : une phase de préchauffage, suivi de l'inflammation, et de la combustion proprement dite. Les Figure 45 (a-b-c) représentent l'enregistrement des signaux pyrométriques lors d'une expérience de combustion sous 100% H₂O. Notons que l'instant $t = 0$ s sur la Figure 45-a correspond seulement au déclenchement de l'acquisition des données, et non au début du chauffage laser.



Durant la phase de préchauffage ①, les signaux pyrométriques augmentent progressivement sur une période assez longue ($t > 10$ s). Les légers changements de pente du signal que l'on distingue ici correspondent à l'augmentation manuelle de la puissance du laser. Lorsque l'inflammation survient ②, seul le pyromètre visant par le haut détecte la subite augmentation de signal lumineux résultant des réactions de surface. Ceci est dû au fait que la croûte d'alumine se rompt toujours à partir d'un point situé dans l'hémisphère supérieur de la goutte. Puis, au fur et à mesure que la croûte se déchire, le front de liquéfaction se déplace dans l'hémisphère inférieure de la goutte, traversant ainsi le champ d'observation du pyromètre visant par le bas (Figure 46) ; ceci se traduit alors par la présence d'un pic de signal (Figure 45-b). Dès que la combustion commence ③, le signal du pyromètre visant par le haut devient fortement perturbé et inexploitable ; en effet, les fumées produites par la



flamme sont évacuées vers le haut par le flux de gaz et passent dans le champ du pyromètre. Par contre, le signal du pyromètre visant par le bas n'est nullement gêné par ces fumées, et ne correspond qu'à la lumière émise par la goutte et les espèces gazeuses de la flamme. Le signal augmente rapidement (ici de $t = 26.85$ s à 27.25 s), puis se stabilise. On note alors un léger décrochement correspondant à l'arrêt du chauffage laser, et le signal reste à peu près constant jusqu'à l'instabilité aérodynamique et l'impact marquant la fin de la combustion.

Figure 45 : Signal pyrométrique d'une expérience de combustion sous 100% H_2O

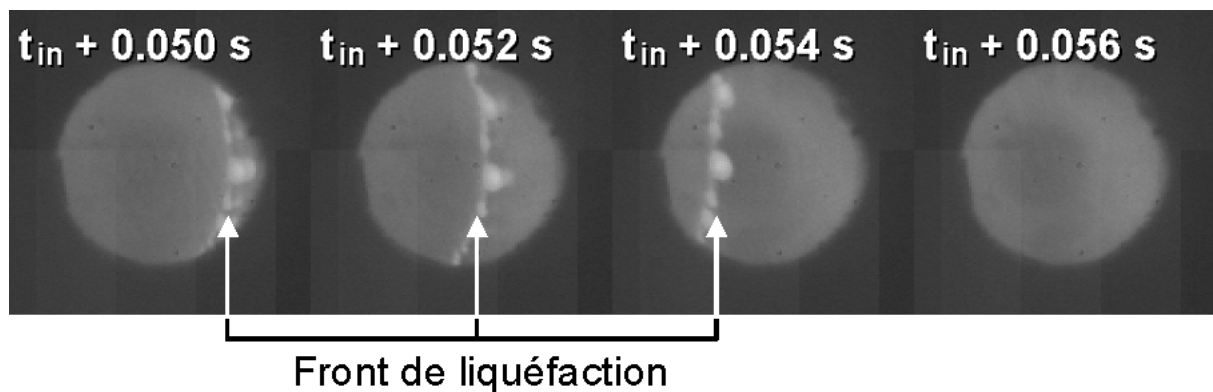


Figure 46 : Passage du front de liquéfaction dans l'hémisphère inférieure d'une goutte d'aluminium observée avec la caméra rapide à la place du pyromètre visant par le bas.

III.A.2 Allure des signaux pour les différentes atmosphères

Considérons maintenant seulement les signaux pyrométriques visant par le bas pour les atmosphères gazeuses étudiées.

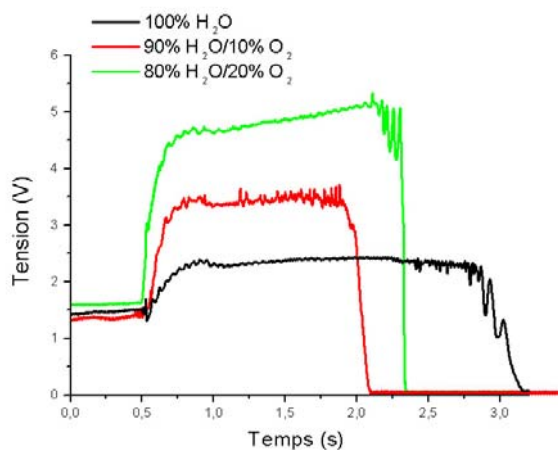


Figure 47 : H_2O/O_2

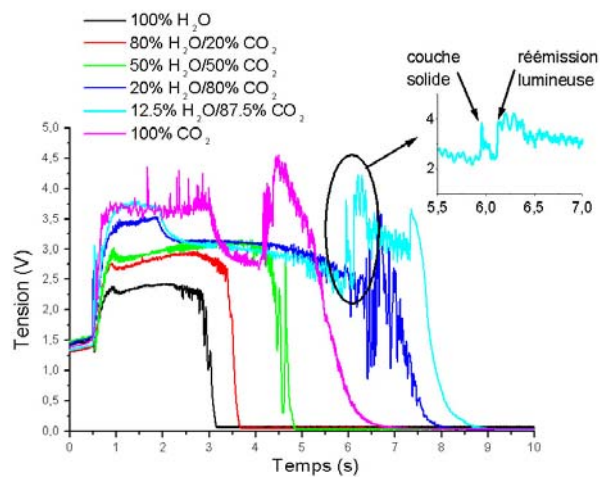


Figure 48 : H_2O/CO_2

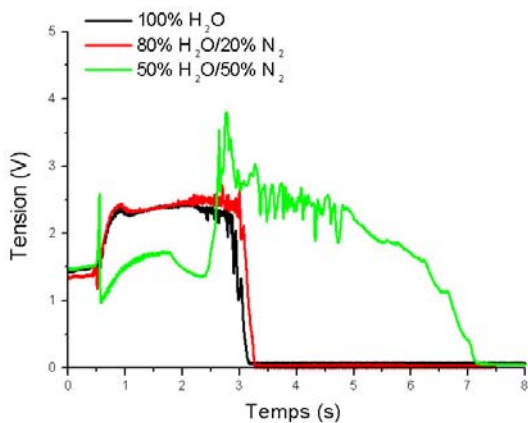


Figure 49 : H_2O/N_2

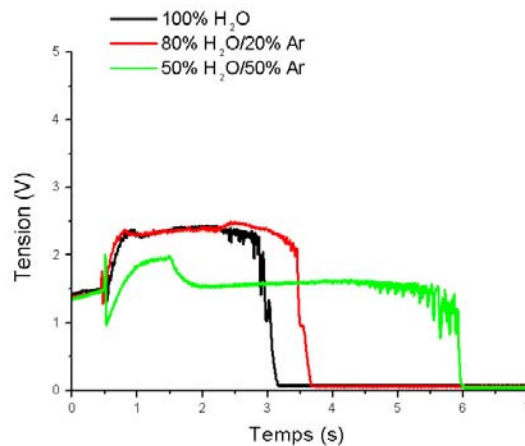


Figure 50 : H_2O/Ar

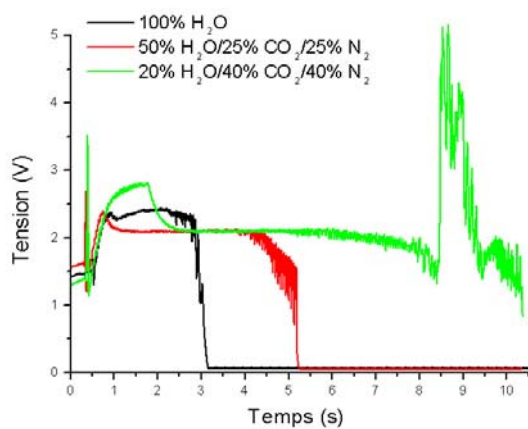


Figure 51 : $H_2O/CO_2/N_2$

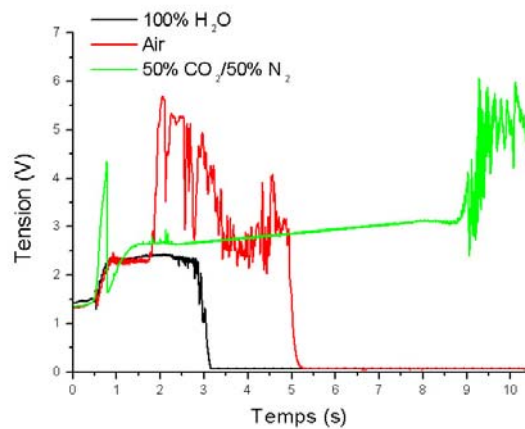


Figure 52 : Autres atmosphères

On constate que :

- Quelle que soit l'atmosphère gazeuse, l'inflammation se déclenche à peu près pour la même valeur d'intensité du signal ($U=1.5\pm0.2$ V).
- Pour les mélanges H_2O/O_2 , l'intensité du signal en combustion stable augmente avec la fraction de O_2 . La valeur d'intensité la plus élevée est obtenue pour 80% H_2O /20% O_2 .
- Pour les mélanges H_2O/CO_2 et $H_2O/CO_2/N_2$, on remarque que plus la concentration en CO_2 augmente, plus il est nécessaire de garder le laser en fonctionnement, ce qui signifie que la combustion est de moins en moins autonome. En combustion entretenue (avec laser), l'intensité du signal augmente avec la fraction de CO_2 , alors qu'en combustion autonome (sans laser), il se stabilise autour de la même valeur ($U = 3.0\pm0.2$ V pour H_2O/CO_2 et $U = 2.0\pm0.1$ V pour $H_2O/CO_2/N_2$). Pour 40% CO_2 /40% N_2 , 80% CO_2 et 87.5% CO_2 , l'intensité du signal diminue progressivement en fin de combustion, puis on observe une brusque augmentation, suivie de fortes perturbations. Ce phénomène coïncide avec la formation de la couche solide que l'on a observée pour ce type de mélange (partie « observations »). Cette couche, plus émissive que l'aluminium, entraîne une hausse du signal. Puis, comme le montre le détail de la courbe 87.5% CO_2 , on note une légère baisse suivie d'une nouvelle augmentation du signal qui correspond au phénomène de réémission lumineuse également constatée avec la caméra rapide.
- Pour 100% CO_2 , la combustion ne peut s'auto-entretenir ; dès que l'on arrête le chauffage laser, le signal baisse rapidement. On observe alors également la brusque augmentation de signal résultant de l'apparition de la couche solide et de la réémission lumineuse.
- Pour les mélanges H_2O/Ar , l'intensité du signal en combustion autonome sous 20% Ar est proche de celui sous 100% H_2O . Par contre, on note que, sous 50% Ar, l'intensité du signal après l'inflammation est inférieure ($U=1.0\pm0.1$ V) à celle juste avant l'inflammation ($U=1.5\pm0.3$ V). Comme pour les mélanges à forte concentration en CO_2 , le signal baisse significativement après l'arrêt du laser, mais la combustion devient autonome.
- Pour les mélanges H_2O/N_2 , l'allure des signaux en début de combustion est semblable à ceux obtenus sous H_2O/Ar . Cependant, on observe ensuite sous 50% N_2

une subite augmentation du signal suivie de fortes perturbations. Cette constatation est également valable sous air et 50% CO₂/50% N₂. Ce phénomène correspond à l'apparition, puis à la croissance de la phase solide à la surface de la goutte, qui est caractéristique de la combustion sous mélanges (binaires) azotés. Comme pour la couche solide sous forte concentration en CO₂, cette phase est plus émissive que l'aluminium, d'où la hausse soudaine du signal. Sous 20% N₂, on ne distingue pas ici d'augmentation, car la combustion s'est arrêtée (impact) avant que la phase solide n'ait atteint l'hémisphère inférieur de la goutte.

III.B Température

III.B.1 Principe du calcul

A partir des signaux pyrométriques précédents, il est possible d'accéder à une température de la goutte. Le principe de la pyrométrie optique repose sur la mesure de l'énergie rayonnée thermiquement à la surface d'un matériau. Cette énergie dépend de la température, de la longueur d'onde, et des propriétés émissives, et s'exprime en terme de luminance spectrale $I_\lambda(\lambda, T)$ à partir de la relation de Planck :

$$I_\lambda(\lambda, T) = \varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T) \cdot I_\lambda^o(\lambda, T) = \varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T) \cdot \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda \cdot T}\right) - 1} \quad (\text{en W/m}^3/\text{sr}) \quad (\text{Éq. 3 - 2})$$

où λ est la longueur d'onde, T la température, $\varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T)$ l'émissivité spectrale du matériau à T , $I_\lambda^o(\lambda, T)$ la luminance spectrale du corps noir, C_1 et C_2 les deux constantes de Planck.

Notre domaine de température (< 3000 K) et de longueur d'onde ($\approx 0.8 \mu\text{m}$) permet d'utiliser l'approximation de Wien où $\lambda T \ll C_2 (= 14388 \mu\text{m.K})$, et d'avoir la relation simplifiée :

$$I_\lambda(\lambda, T) \approx \varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T) \cdot \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda \cdot T}\right) \quad (\text{Éq. 3 - 3})$$

D'un point de vue expérimental, l'énergie de rayonnement thermique est convertie en tension électrique à l'aide de détecteurs photoélectriques, d'où une expression similaire :

$$U = f_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T) \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda \cdot T}\right) \quad (\text{Éq. 3 - 4})$$

où U est la tension de sortie du détecteur, et f_λ la fonction d'appareil prenant en compte le trajet optique suivi par le rayonnement depuis l'objet jusqu'au détecteur (atmosphère gazeuse,

fenêtres, filtre monochromatique) et la partie électronique de la conversion énergie des photons/tension électrique (linéarité du détecteur, amplification).

Ainsi, pour déterminer la température, il est nécessaire de s'affranchir préalablement de la fonction d'appareil f_λ . Il suffit pour cela de faire une calibration qui consiste à mesurer le rayonnement ($U_{\text{cal.}}$) émis par un matériau dont on connaît à la fois la température ($T_{\text{cal.}}$) et l'émissivité spectrale ($\varepsilon_\lambda^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})$). La fonction d'appareil est alors éliminée :

$$\frac{U(T)}{U(T_{\text{cal.}})} = \frac{\varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T)}{\varepsilon_\lambda^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{cal.}}}\right)\right) \quad (\text{Éq. 3 - 5})$$

La température pour tout autre matériau peut ensuite être déduite grâce à la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{cal.}}} + \frac{\lambda}{C_2} \cdot \ln\left(\frac{U(T_{\text{cal.}})}{U(T)} \cdot \frac{\varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T)}{\varepsilon_\lambda^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})}\right) \quad (\text{Éq. 3 - 6})$$

Pour la pyrométrie optique monochromatique, il faut donc nécessairement connaître l'émissivité spectrale du matériau $\varepsilon_\lambda^{\text{mat.}}(T)$.

III.B.2 Calibration des pyromètres

Pour calibrer nos appareils, nous utilisons la tension mesurée lors de la cristallisation de l'alumine liquide dont la température est bien connue ($T=2327$ K). La procédure expérimentale consiste à liquéfier préalablement une bille d'alumine, puis à interrompre le chauffage laser et laisser la goutte se refroidir librement. La bille passe alors de l'état liquide à l'état solide en cristallisant (Figure 53).

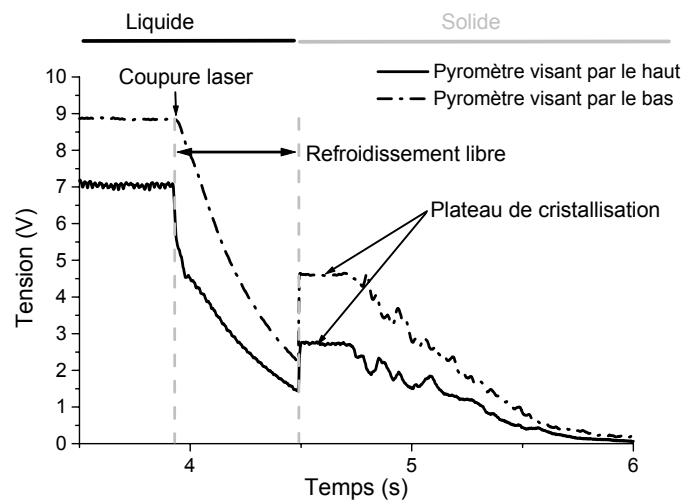


Figure 53 : Signaux pyrométriques lors du refroidissement libre d'une goutte d'alumine.

Pour l'alumine, on considère que l'émissivité spectrale ne varie pas ou peu avec la température, d'où $\varepsilon_\lambda(T)/\varepsilon_\lambda(T_{\text{cal.}})=1$. La courbe de refroidissement en tension précédente peut alors être convertie en température comme illustré en Figure 54. Tant que le laser chauffe la goutte d'alumine, on observe une différence de température entre les deux pyromètres. Ceci est dû au fait que le chauffage ne se fait que par la partie supérieure de la goutte. L'alumine étant mauvais conducteur de chaleur, il se produit un gradient de température entre les deux pôles qui atteint ici les 100 K. Par contre, dès l'arrêt du laser, la goutte s'homogénéise en se refroidissant et sa température est la même en tout point de la surface.

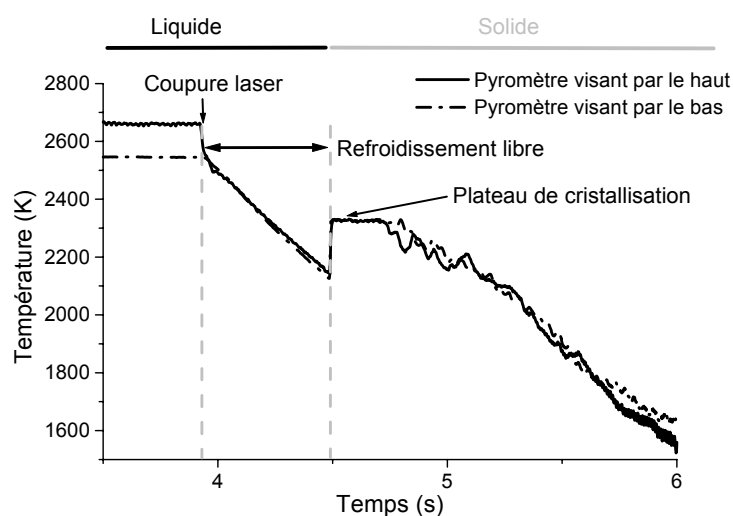


Figure 54 : Températures calculées lors du refroidissement libre d'une goutte d'alumine.

III.B.3 Choix de l'émissivité et température lors des expériences de combustion

Comme écrit précédemment, le calcul de la température avec un pyromètre monochromatique nécessite la connaissance de l'émissivité spectrale du matériau observé. Toutefois, durant une expérience de combustion, ce n'est pas un matériau unique et bien défini qu'on observe, mais un système complexe composé que plusieurs objets avec des propriétés optiques très différentes. Pendant la période de préchauffage, le pyromètre détecte le rayonnement émis par une goutte d'aluminium recouverte d'une fine croûte d'alumine. Or, il est très difficile d'évaluer la contribution radiative de cette croûte, à la fois rugueuse et d'épaisseur inconnue. Pendant la combustion, on se retrouve face à un problème identique. En effet, la flamme se formant au-dessus de la goutte remplace en quelque sorte la croûte d'alumine d'un point de

vue de l'apport supplémentaire de rayonnement. Là aussi, l'évaluation de la contribution radiative de la flamme est rendue difficile par l'ignorance de son épaisseur optique.

Cela se traduit donc par une augmentation artificielle de l'émissivité spectrale de la goutte, telle que :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_{\text{Al}} + \varepsilon_{\text{croûte}} & \text{pour } t < \tau_{\text{in}} \\ \varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_{\text{Al}} + \varepsilon_{\text{flamme}} & \text{pour } t > \tau_{\text{in}} \end{cases}$$

Néanmoins, il est possible de déduire cette pseudo-emissivité spectrale à partir des trois considérations suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{Al}} \in [0.1 - 0.2] & \text{pour } T \in [2000 - 2800 \text{ K}] \\ T \leq T_{\text{fusion}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2327 \text{ K} & \text{pour } t < \tau_{\text{in}} \\ 2327 \text{ K} < T \leq T_{\text{ébullition}}^{\text{Al}} = 2970 \text{ K} & \text{pour } t > \tau_{\text{in}} \end{cases}$$

Lors de l'inflammation, la valeur du signal pyrométrique est la même quelle que soit l'atmosphère gazeuse ($U=1.5\pm0.2 \text{ V}$). Cela signifie (deuxième point) que le rapport d'émissivité $\varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est tel que $\varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq (0.34\pm0.05)$.

Pendant la combustion, on dispose de deux informations importantes :

- Tout d'abord, on a constaté un décrochement très net du signal pyrométrique juste après l'inflammation pour les mélanges 50% H_2O /50% (Ar , N_2). On peut donc considérer que la valeur d'intensité minimum correspond à la température minimale de combustion, c'est-à-dire $T \approx 2327 \text{ K}$. On obtient alors $\varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.24\pm0.02$.
- Ensuite, la valeur du signal en combustion stable la plus élevée est obtenue pour le mélange 80% H_2O /20% O_2 . En supposant que l'on atteint une température proche de l'ébullition de l'aluminium liquide, on obtient ainsi $\varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.31\pm0.02$.

On peut donc affirmer que le rapport d'émissivité augmente progressivement de 0.24 ± 0.02 à 0.31 ± 0.02 pendant la phase de combustion. Ceci s'explique certainement, d'une part parce que l'émissivité spectrale de l'aluminium liquide augmente naturellement avec la température (*Krishnan et Nordine, 1993*), et d'autre part parce que la flamme est plus ténue donc moins lumineuse juste après l'inflammation que durant la phase de combustion stable. De ce fait, on choisira le rapport $\varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.30\pm0.03$ pour l'estimation de la température de la goutte en combustion stable. La Figure 55 récapitule les valeurs moyennes de température de goutte en combustion stable (T_{goutte}) pour les différentes atmosphères. On note, en particulier, que T_{goutte}

est évaluée avant l'apparition des phénomènes de surface (atmosphères azotées et fortement carbonées).

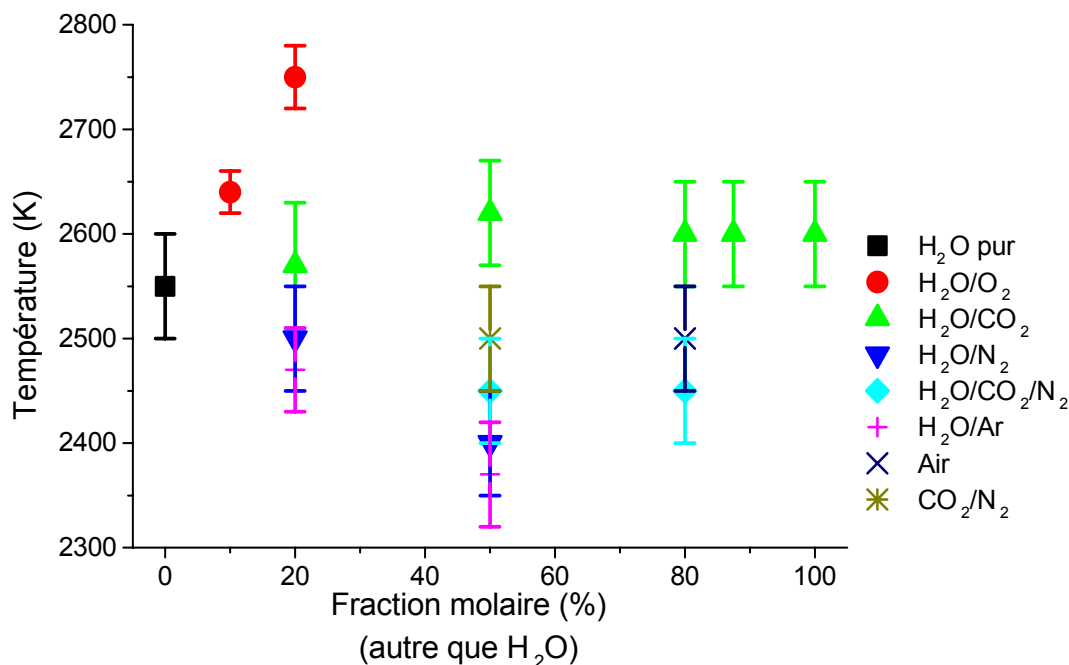


Figure 55 : Températures moyennes pour les différentes atmosphères gazeuses.

La température de la goutte varie de 2350 K sous 50% H₂O/50% Ar à 2750 K sous 80% H₂O/20% O₂.

On constate par ailleurs que :

- Pour les mélanges H₂O/O₂, T_{goutte} augmente avec la fraction de O₂.
- Pour les mélanges H₂O/CO₂ et 100% CO₂, T_{goutte} reste stable autour de 2600 K.
- Pour les mélanges H₂O/Ar et H₂O/N₂, T_{goutte} diminue avec l'augmentation de la fraction d'argon et d'azote.
- Pour les mélanges H₂O/CO₂/N₂, T_{goutte} reste stable autour de 2450 K.
- A concentration égale, T_{goutte} est d'abord plus élevée sous H₂O/O₂, puis sous H₂O/CO₂, sous CO₂/N₂, sous H₂O/CO₂/N₂, sous H₂O/N₂, et enfin sous H₂O/Ar.

III.B.4 Température avec le spectromètre

Le spectromètre visible a pour objectif initial la description spectroscopique de la phase gazeuse pendant la combustion de la goutte d'aluminium. Cependant, il est également

possible de l'utiliser en tant que pyromètre polychromatique. En effet, la résolution spectrale étant de 0.4 nm/pixel, on peut raisonnablement affirmer que chaque pixel du détecteur est en soit un pyromètre monochromatique. L'avantage majeur que l'on peut en tirer est une mesure de la température ne nécessitant pas la connaissance de l'émissivité spectrale du matériau étudié. Néanmoins, il faut faire l'hypothèse que le rapport d'émissivité $\frac{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.}}(T)}{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})}$ est constant quelle que soit la longueur d'onde λ , pour une température d'expérience T , c'est-à-dire :

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.}}(T)}{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})}\right) = a(T) \quad \text{avec } a > 0, \forall \lambda \quad (\text{Éq. 3 - 7})$$

Cette relation modifiée devient alors:

$$Y = \ln\left(\frac{I_{\lambda}(T)}{I_{\lambda}(T_{\text{cal.}})}\right) = \ln\left(\frac{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.}}(T)}{\varepsilon_{\lambda}^{\text{mat.cal.}}(T_{\text{cal.}})}\right) - \frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{cal.}}}\right) = a(T) - \frac{b(T)}{\lambda} \quad (\text{Éq. 3 - 8})$$

où I_{λ} représente l'intensité du pixel situé à la longueur d'onde λ .

De ce fait, l'équation est linéarisée, et l'estimation des paramètres a et b permet alors d'accéder à la fois à la température et au rapport d'émissivité.

La Figure 56 illustre l'intensité relative des spectres avant et pendant la combustion la combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H₂O. On distingue deux domaines spectraux. Celui entre 380 et 550 nm (bleu-vert) contient l'ensemble des raies de gaz émettant pendant la combustion, ce qui le rend difficilement exploitable pour la pyrométrie. Par contre, le domaine entre 550 et 1000 nm (orange - rouge - proche IR) correspond à un rayonnement purement thermique (pas de raies de gaz), donc très favorable à la pyrométrie. Ainsi, nous avons déterminé une température sur la gamme spectrale [600-900 nm] pour toutes les atmosphères étudiées.

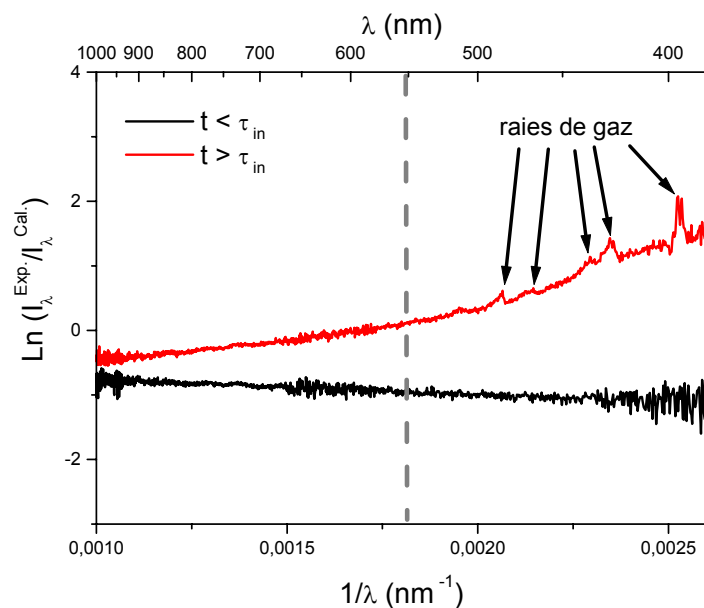


Figure 56 : Spectres avant et pendant la combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H_2O .

La Figure 57 illustre les courbes de température et de rapport d'émissivité avant et pendant la combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H_2O , comparée à la température calculée à partir du pyromètre visant par le bas.

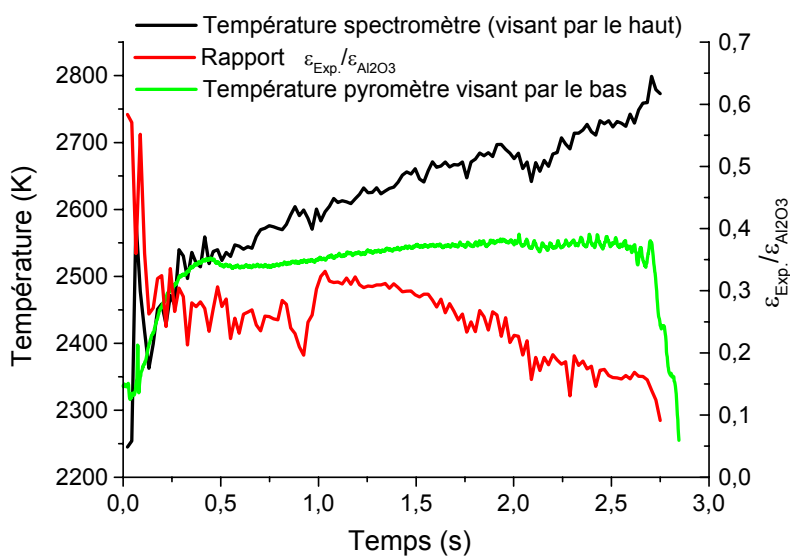


Figure 57 : Température et rapport d'émissivité calculés à partir du signal spectrométrique et température issue du pyromètre visant par le bas pour la combustion d'une goutte d'aluminium sous 100% H_2O .

On constate que :

- La température précédant l'inflammation de la goutte est de 2250 K.
- Pendant la combustion, la température augmente progressivement de 2500 K à 2750 K.
- Lorsque l'inflammation se déclenche, le rapport d'émissivité chute brusquement de 0.6 à 0.3, puis diminue progressivement jusqu'à 0.1.
- Les valeurs de température de combustion issues du spectromètre et du pyromètre visant par le bas sont différentes.

Cette incohérence entre les deux températures a probablement deux causes principales. D'une part, contrairement au pyromètre visant par le bas, le spectromètre n'observe pas seulement la goutte, mais intègre également l'ensemble du rayonnement produit par la combustion, c'est-à-dire ceux issus des fumées d'alumine. Dans l'hémisphère supérieur de la goutte, leur contribution radiative étant très importante, la température calculée correspond plus à une température moyenne prenant en compte tous les rayonnements qu'à une température de goutte. Ainsi, on obtient, par exemple, que la température de combustion sous 80% H₂O/20% O₂ atteint 3200 K, alors que la goutte d'aluminium ne peut pas dépasser 2790 K. D'autre part, la taille de la goutte diminue au cours de la combustion, ce qui entraîne une diminution de sa surface émettrice, et par conséquent une diminution artificielle de son émissivité comme le montre la Figure 57. A partir de ces considérations, on peut douter fortement de l'exactitude des températures de combustion issues du spectromètre. Par contre, la température d'inflammation peut toujours être considérée comme valable, puisqu'on n'a ni flamme, ni fumées, ni diminution de la taille de la goutte.

Comme pour les données pyrométriques, on obtient que la température d'inflammation (T_{in}) ne dépend pas de l'atmosphère gazeuse, et est de 2210 ± 40 K, confirmant ainsi l'hypothèse $T_{in} \leq 2327$ K. Si on calcule le rapport d'émissivité avant l'inflammation pour les pyromètres optiques à partir de T_{in} , on obtient $\epsilon_{exp}/\epsilon_{Al_2O_3} = 0.51 \pm 0.16$.

IV Spectroscopie de la phase gazeuse

Afin d'avoir une connaissance qualitative, voire semi-quantitative de la phase gazeuse pendant la combustion, nous avons utilisé le spectromètre UV – visible – proche IR *SM240* fabriqué par *CVI Spectral Products*. Si la gamme spectrale balayée (213-1040 nm) permet, en théorie, la détection d'une grande partie des spectres électroniques de gaz, nous n'avons toutefois pu obtenir de spectres dans l'UV en dessous de 370 nm du fait de nos conditions

expérimentales particulières. En effet, la réponse du détecteur CCD ayant une réponse qui diminue très rapidement dans l'UV, il faudrait donc augmenter significativement le temps d'exposition pour améliorer le rapport signal/bruit. Or, la combustion est une source importante de rayonnement thermique (goutte et fumées d'alumine), qui, lorsqu'on augmente trop le temps d'exposition, crée un fort signal parasite sur le détecteur. Par ailleurs en favorisant l'UV, on saturerait le signal dans le visible et le proche IR, ce qui n'est pas forcément le plus intéressant. Par conséquent, nous n'allons considérer que les spectres électroniques émettant dans la gamme spectrale [370-1000 nm].

IV.A Spectres électroniques sur la gamme 370-1000 nm

La plupart des spectres électroniques de gaz sont des spectres de raies. La position et l'intensité de ces raies sont caractéristiques de l'atome ou la molécule émettant ce rayonnement électromagnétique.

Ainsi, avant d'effectuer l'analyse qualitative des spectres expérimentaux, il est nécessaire de rechercher préalablement quels types de spectres électroniques de gaz le spectromètre est susceptible de détecter pendant la combustion. Premièrement, on dispose de six espèces initiales : les 5 réactifs Al, H₂O, O₂, CO₂, N₂, et l'inerte Ar. Deuxièmement, même si les combinaisons entre Al, H, O, C, N sont très nombreuses, on peut néanmoins citer une liste non exhaustive d'espèces les plus vraisemblablement produites. On peut distinguer ici les espèces stables, H₂ et CO, et les espèces intermédiaires, H, O, OH, NO, AlO, AlO₂, Al₂O, AlH, AlOH, AlC, AlN.

Parmi toutes ces espèces, certaines ne peuvent être détectées, soit parce qu'elles n'ont pas de raies dans la gamme spectrale considérée, soit parce leurs raies ne sont pas suffisamment intenses au regard des conditions expérimentales. C'est le cas pour OH et AlOH (*Pilgrim et al., 1993*) qui émettent dans l'UV. Les spectres sont récapitulés dans les Figures 51 à 62 (Références *Pearse et Gaydon, 1963 ; Brazier, 1993 ; JANAF Tables, 1985*).

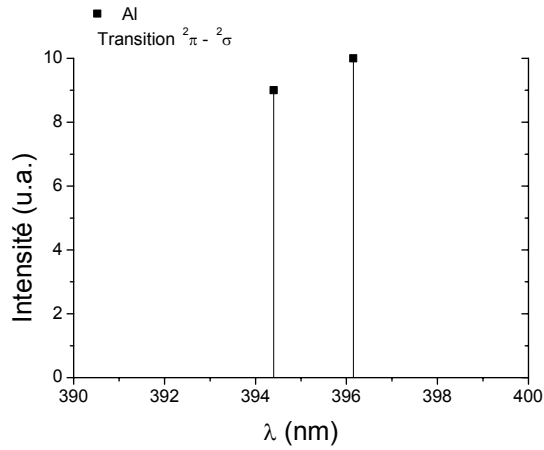


Figure 58 : Al

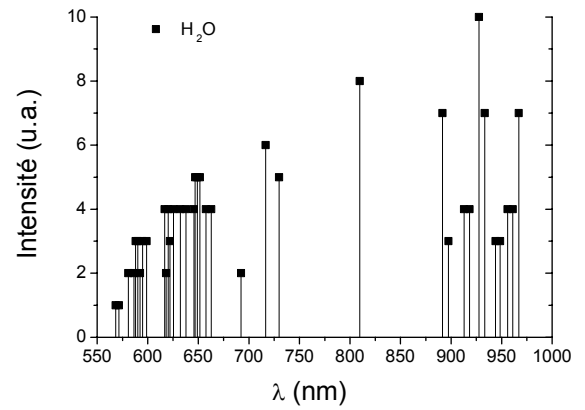
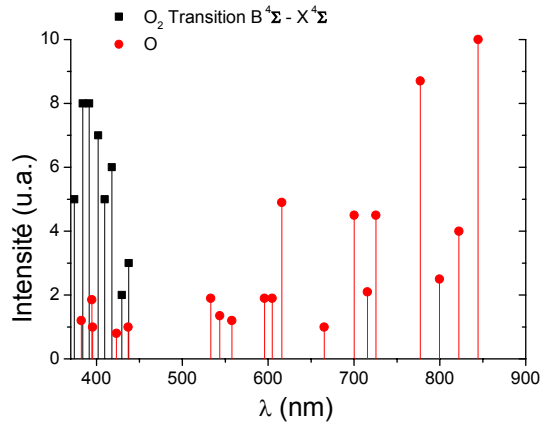
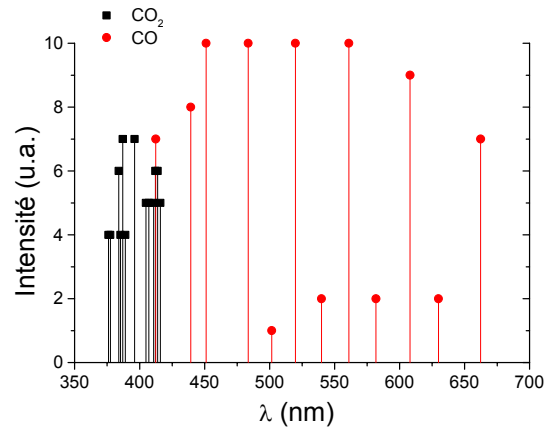
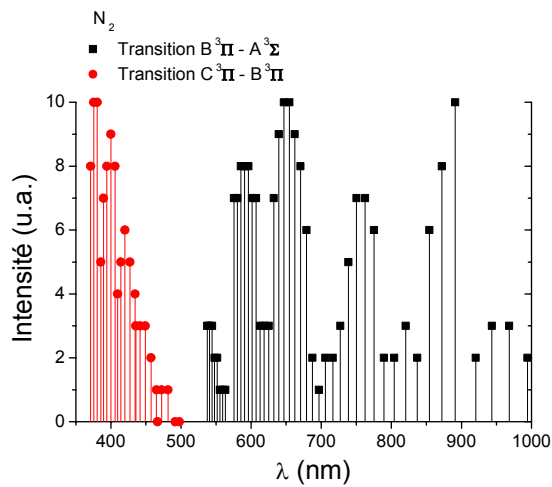
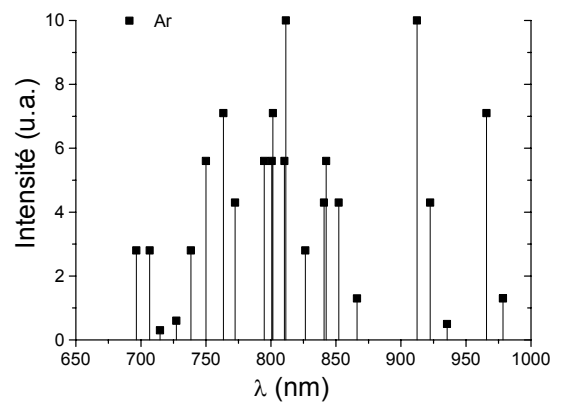

 Figure 59 : H₂O

 Figure 60 : O et O₂

 Figure 61 : CO et CO₂

 Figure 62 : N₂


Figure 63 : Ar

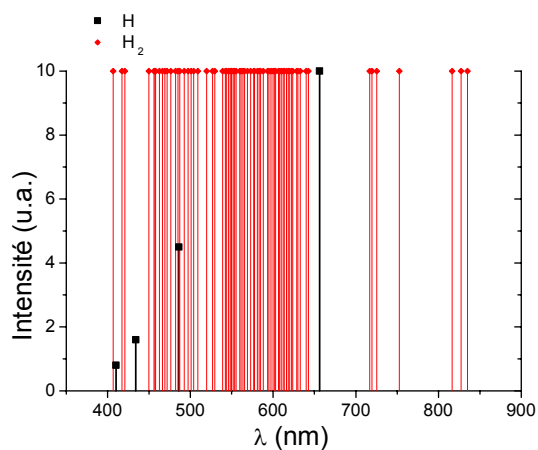


Figure 64 : H et H₂

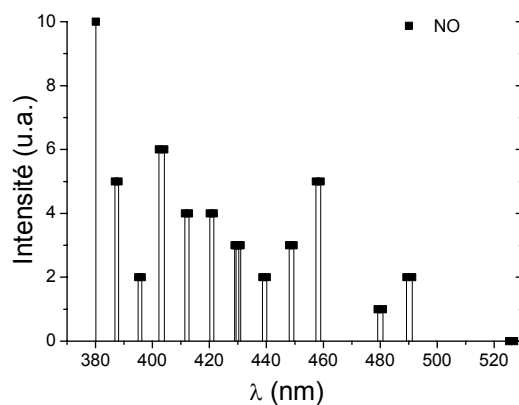


Figure 65 : NO

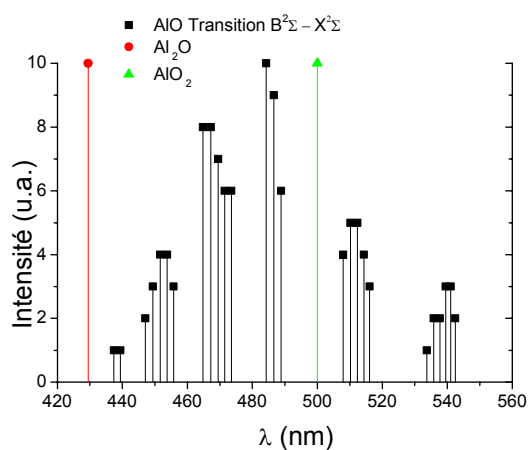


Figure 66 : AlO, Al₂O et AlO₂

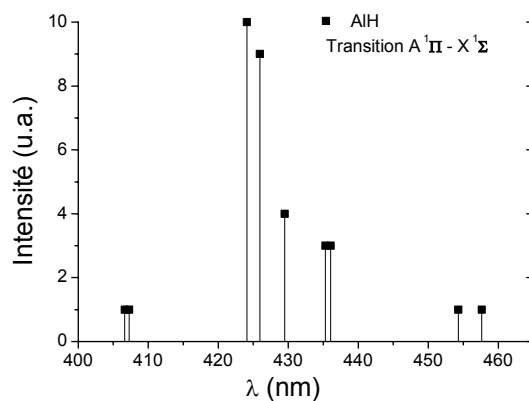


Figure 67 : AlH

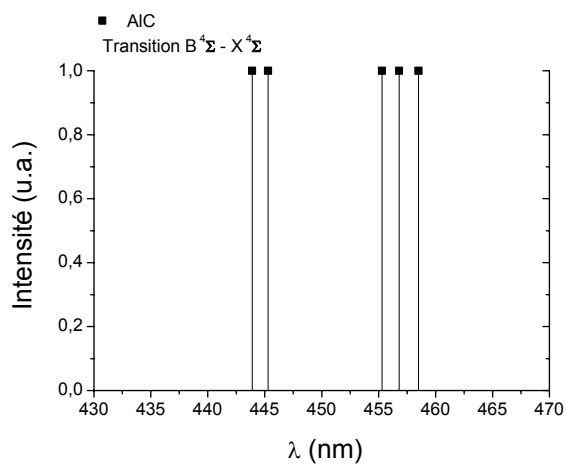


Figure 68 : AlC

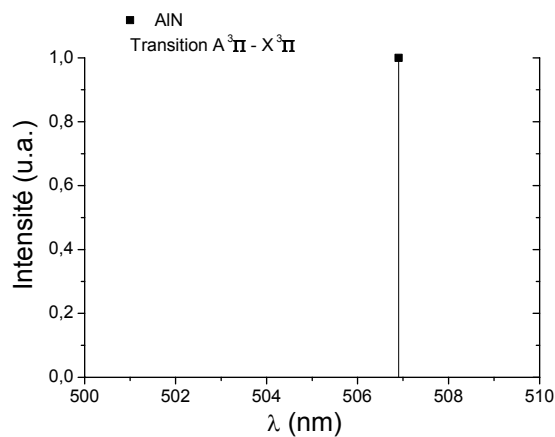


Figure 69 : AlN

On constate que la plupart des espèces possèdent un spectre de raies très fourni dans le domaine 370-1000 nm (H_2O , O, O_2 , CO_2 , N_2 , Ar, H, H_2 , CO, NO, AlO, AlH), ce qui facilite l'identification.

IV.B Identification des raies

La Figure 70 illustre les spectres obtenus lors de la combustion de gouttes d'aluminium sous des atmosphères comprenant tous les gaz utilisés (H_2O , O_2 , CO_2 , N_2 , Ar).

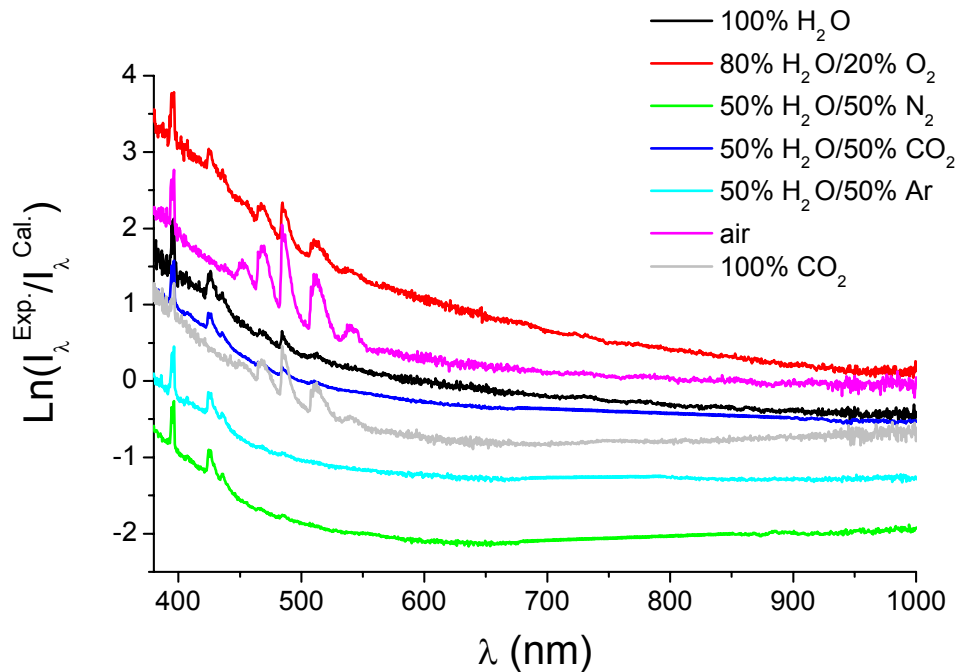


Figure 70 : Spectres de combustions sous différentes atmosphères gazeuses.

On observe la présence de raies gazeuses dans le domaine spectral compris entre 380 et 550 nm. Le fait qu'aucune raie ne soit détectée dans le domaine spectral [550-1000 nm], élimine, par conséquent, plusieurs spectres électroniques de gaz, tels que H_2O , O, CO, Ar, H, et H_2 . Intéressons-nous donc plus précisément à la gamme [380-550 nm].

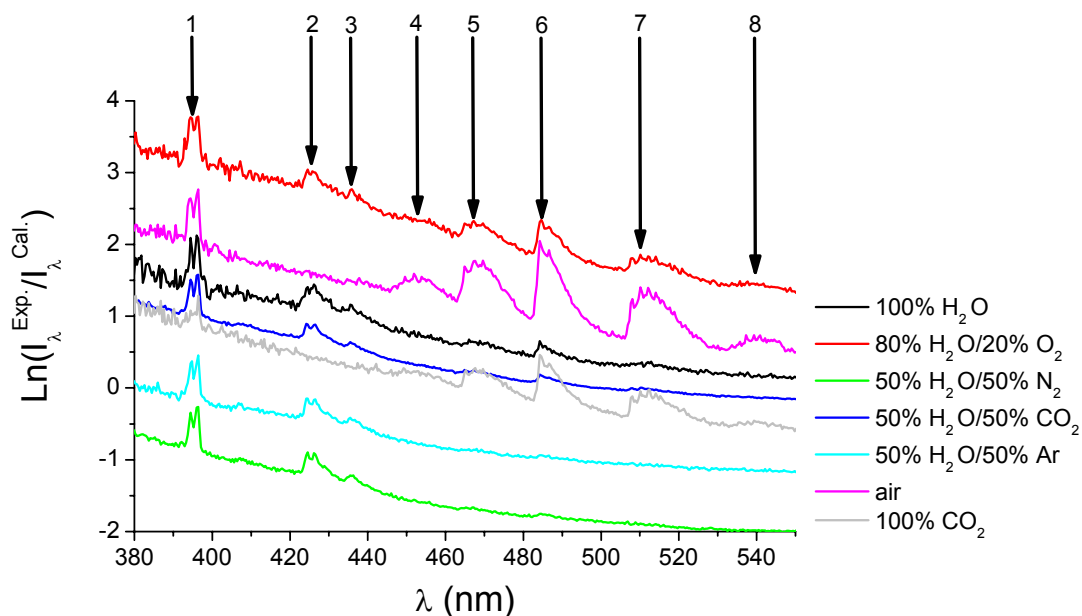


Figure 71 : Détail des spectres de combustion dans la gamme 380-550 nm.

On distingue (Figure 71) assez nettement 8 bandes de raies gazeuses centrées sur 396 (1), 424.5 (2), 435.9 (3), 451.9 (4), 467.6 (5), 484.2 (6), 510.1 (7), et 540.9 nm (8). Ces différentes bandes peuvent également être rassemblées en 3 groupes de bandes : {1}, {2,3}, et {4, 5, 6, 7, 8}.

On constate par ailleurs que :

- La bande 1 apparaît quelle que soit l'atmosphère gazeuse.
- Le groupe de bandes {2, 3} n'apparaît que pour les atmosphères contenant H₂O.
- Le groupe de bande {4, 5, 6, 7, 8} apparaît quelle que soit l'atmosphère gazeuse, mais est particulièrement intense pour 100% CO₂, 80%H₂O/O₂, et l'air.

Une analyse qualitative d'un spectre contenant toutes ces bandes de raies, ici 80% H₂O/20% O₂ sur la Figure 72, permet d'identifier, sans aucun doute, les trois espèces Al, AlH et AlO.

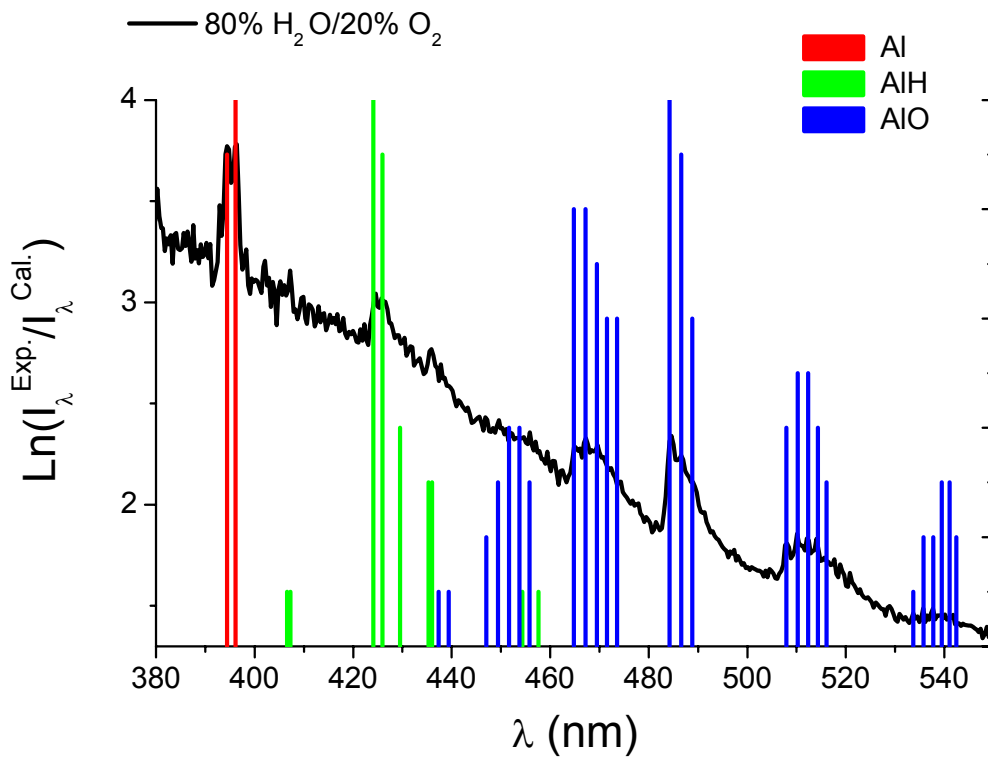


Figure 72 : Identification des raies de gaz sur un spectre de combustion.

Le fait que les bandes 2 et 3 correspondent à l'espèce gazeuse AlH confirme bien que l'on observe uniquement les raies sous les atmosphères contenant H₂O.

IV.C Intensité des raies en fonction du temps et de l'atmosphère gazeuse

Afin d'avoir une analyse semi-quantitative du comportement des trois espèces gazeuses détectées (Al, AlH, AlO), nous avons sélectionné plusieurs raies au sein des différentes bandes (Tableau 9).

Espèce	Transition électronique	Transition vibrationnelle (v' , v'')	λ (nm)
Al	$^2\pi \rightarrow ^2\sigma$ même état excité		394.4
			396.4
AlH	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ état fondamental	(0, 0) branche R	424.6
		(0, 0) branche Q	425.8
		(1, 1)	435.9
AlO	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ état fondamental	(1, 0)	464.9
		(2, 1)	467.2
		(3, 2)	469.6
		(0, 0)	484.6
		(1, 1)	486.6
		(2, 2)	489.0

Tableau 9 : Raies de gaz Al, AlH, et AlO.

A chaque raie, on soustrait la ligne de base correspondant au rayonnement thermique, et on trace ensuite l'évolution temporelle de l'intensité des raies (Figure 73, Figure 74, Figure 75).

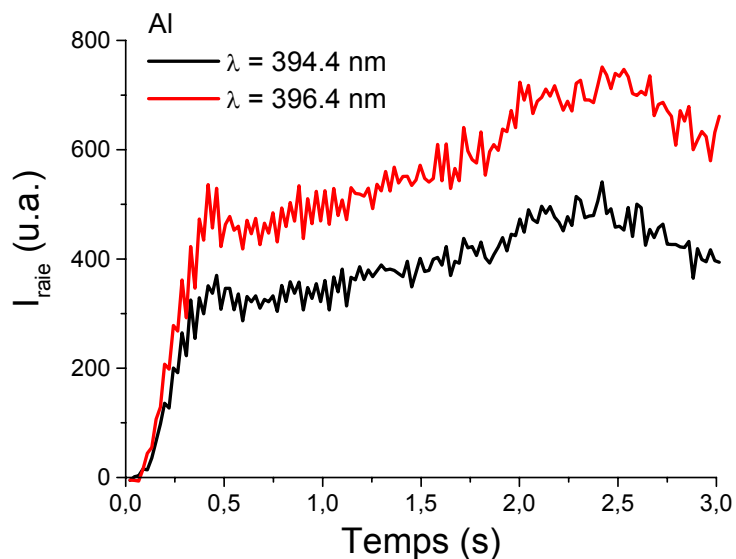


Figure 73 : Evolution temporelle de l'intensité des raies de l'espèce Al.

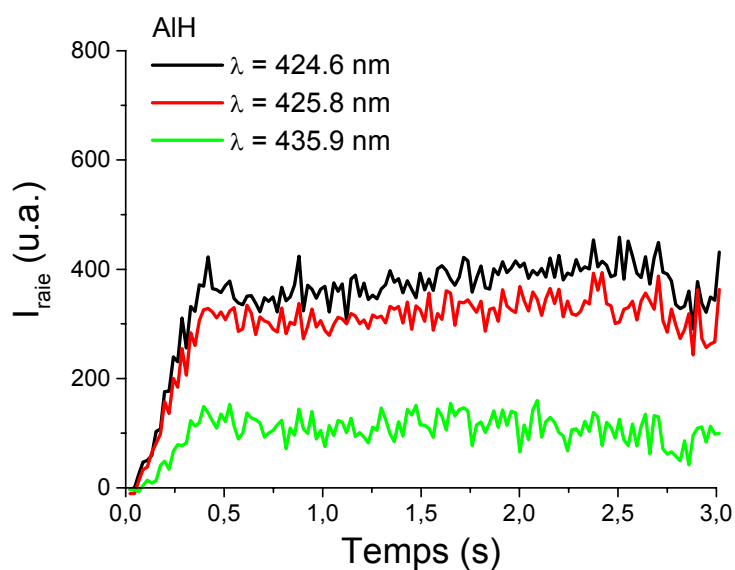


Figure 74 : Evolution temporelle de l'intensité des raies de l'espèce AlH.

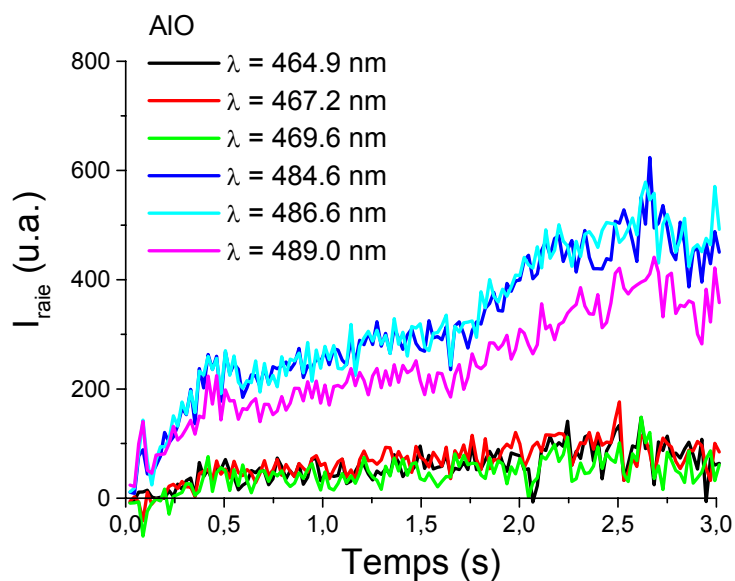


Figure 75 : Evolution temporelle de l'intensité des raies de l'espèce AlO.

Pour les trois espèces, on observe que l'intensité des raies augmente rapidement en 0.5 s. Ensuite, les intensités augmentent progressivement pour les raies de Al et AlO, alors que les intensités restent stables pour les raies de AlH. En effectuant le rapport d'intensité des raies des espèces AlH et AlO par rapport à une raie référence (même état de désexcitation : AlH :

424.6 (0, 0); AIO : 484.6 (x, 0), 486.6 (x, 1), 489 (x, 2)), on constate (Figure 76, Figure 77) que ces rapports restent constants pendant la combustion stable.

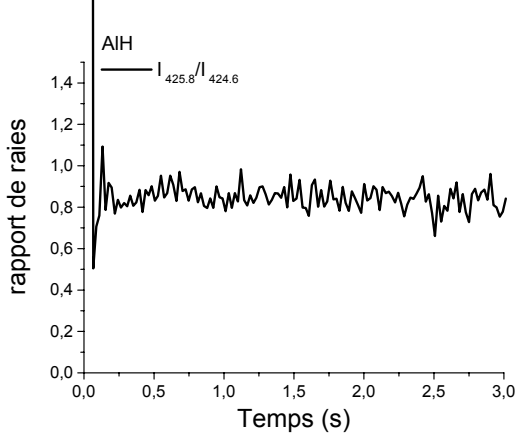


Figure 76 : Evolution temporelle du rapport d'intensité des raies de l'espèce AlH.

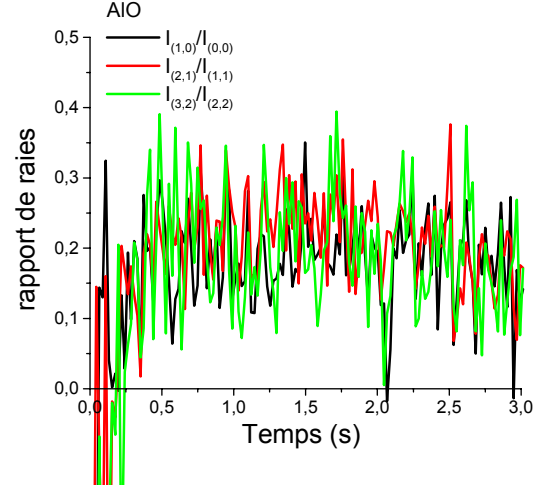


Figure 77 : Evolution temporelle des rapports d'intensité des raies de l'espèce AIO.

En faisant l'hypothèse d'une flamme à l'équilibre thermodynamique, on peut ainsi considérer que l'intensité des raies de Al, AlH, et AIO est proportionnelle à la loi de Boltzmann :

$$I_{\lambda}(T) = \alpha_{\lambda} \cdot N_{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda \cdot T}\right) \quad (\text{Éq. 3 - 9})$$

où α_{λ} représente le coefficient global prenant en compte les conditions géométriques expérimentales et les propriétés radiatives propres à chaque raie d'émission, et N_{λ} la concentration de l'espèce à l'état désexcité.

Le rapport d'intensité entre deux raies est donc tel que :

$$\frac{I_{\lambda_1}(T)}{I_{\lambda_2}(T)} = \frac{\alpha_{\lambda_1}}{\alpha_{\lambda_2}} \cdot \frac{N_{\lambda_1}}{N_{\lambda_2}} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right) = X_{\lambda_1, \lambda_2}(T(t), N(t)) \quad (\text{Éq. 3 - 10})$$

Dans cette dernière relation, la concentration des espèces et la température dépendent du temps. On a donc à deux instants $t_i(T_i, N_{\lambda}^i)$:

$$\frac{X_{\lambda_1, \lambda_2}(T_1)}{X_{\lambda_1, \lambda_2}(T_2)} = \frac{\frac{N_{\lambda_1}^1}{N_{\lambda_2}^1}}{\frac{N_{\lambda_1}^2}{N_{\lambda_2}^2}} \cdot \exp\left(-C_2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right) \quad (\text{Éq. 3 - 11})$$

Comme on a considéré précédemment les rapports d'intensité pour la même espèce gazeuse et le même état de désexcitation, on a $N_{\lambda 1}^i / N_{\lambda 2}^i = 1$. De ce fait, le rapport d'intensité stable au cours du temps suggère une température des espèces qui varie peu confirmant la faible variabilité au cours du temps des températures de goutte obtenues avec le pyromètre.

Comparons les rapports d'intensité entre les trois espèces en prenant les raies Al (394.4 nm), AlH (424.6 nm) et AlO (484.6 nm).

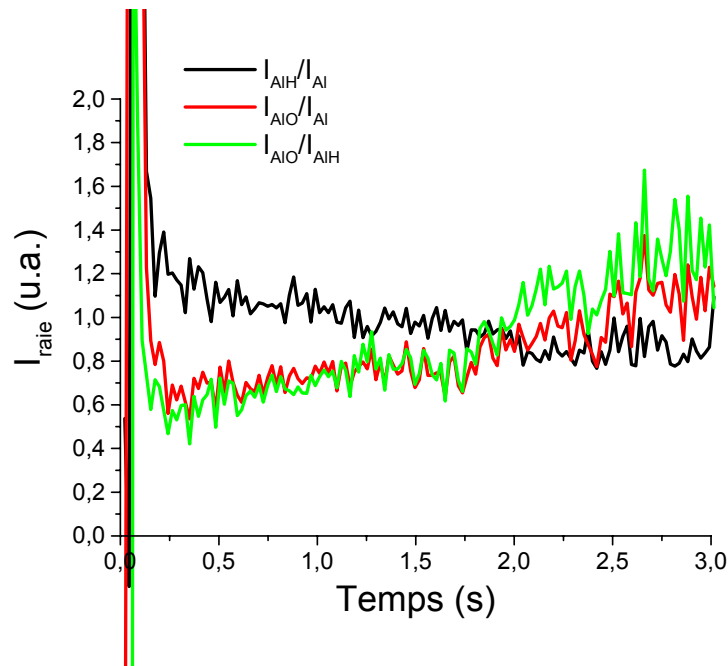


Figure 78 : Evolution temporelle des rapports d'intensité entre les intensités des raies Al, AlH, et AlO.

Pendant la combustion stable ($t > 0,5$ s), on constate (Figure 78) que le rapport AlH/Al diminue légèrement, pendant que les rapports AlO/Al et AlO/AlH augmentent. La température changeant peu avec le temps, le terme « exponentielle » est très proche de 1, ce qui signifie que la variation des rapports d'intensité est probablement due à la variation des rapports de concentration d'espèces. Ainsi, on peut affirmer que la concentration de AlO s'accroît pendant que la concentration de AlH décroît au cours de la combustion. Cette constatation est faite pour toutes les atmosphères mettant en présence AlO et AlH (annexe).

Les Figure 79 et Figure 80 illustrent les rapports d'intensité moyens AlH/Al, AlO/AlH en fonction de l'atmosphère gazeuse.

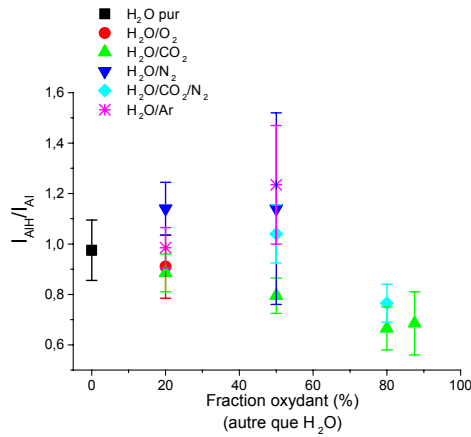


Figure 79 : Rapports d'intensité moyens I_{AIH}/I_{AI} .

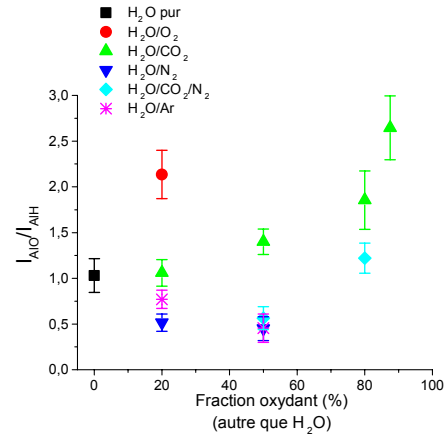


Figure 80 : Rapports d'intensité moyens I_{AIO}/I_{AIH} .

On constate que les tendances des rapports d'intensité moyens sont inversées entre I_{AIH}/I_{AI} et I_{AIO}/I_{AIH} . L'addition de O_2 et CO_2 entraîne l'augmentation du rapport I_{AIO}/I_{AIH} et la diminution I_{AIH}/I_{AI} , ce qui paraît logique puisque la concentration de H_2O , unique source de l'espèce AIH , diminue au profit des oxydants non hydrogénés. Par contre, lorsqu'on ajoute de l'argon et de l'azote, on observe l'augmentation de I_{AIH}/I_{AI} , et la diminution de I_{AIO}/I_{AIH} . Ceci paraît étonnant puisque le rapport O/H reste le même en l'absence de toute autre espèce oxygénée ou hydrogénée.

V Influence de la lévitation aérodynamique

V.A Evaluation du problème

Caractéristique majeure du dispositif expérimental, la lévitation aérodynamique implique nécessairement la présence de convection forcée autour de la goutte. Le principal effet de la convection est l'accélération des processus d'échanges de chaleur et de matière entre la phase gazeuse et la goutte. Sa prise en compte est néanmoins très compliquée car il n'existe pas de solution analytique aux équations de conservation de l'énergie et de la matière, même pour un système aussi simple qu'une sphère dure soumise à un écoulement à vitesse constante. On passe ainsi par la détermination de nombres caractéristiques qui permettent d'estimer l'importance relative du flux de chaleur réellement transmis par convection vis-à-vis d'un flux de chaleur purement conductif (nombre de Nusselt Nu) ou d'un flux de matière purement

diffusionnel (nombre de Sherwood Sh). Nu et Sh sont généralement eux-mêmes exprimés en fonction d'autres nombres qui caractérisent l'écoulement gazeux (nombre de Reynolds Re) et les mécanismes de transfert (chaleur : nombre de Prandtl Pr ; matière : nombre de Schmidt Sc) dans des corrélations semi-empiriques dont les principales sont récapitulées dans le Tableau 10 (N.B. : Sh est obtenu en utilisant des corrélations identiques en remplaçant Pr par Sc) :

Auteurs	Corrélation	Gamme Reynolds
Frössling (1938)	$Nu = 2 + 0.55 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$	-
Ranz et Marshall (1952)	$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$	<200
Yuge (1960)	$Nu = 2 + \frac{0.56 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}}{\left(1 + \frac{1.232}{Re \cdot Pr^{4/3}}\right)^{1/2}}$	<1800
Whitaker (1972)	$Nu = 2 + (0.4 \cdot Re^{1/2} + 0.06 \cdot Re^{2/3}) \cdot Pr^{0.4} \cdot \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_s}\right)^{1/4}$	<380
Clift et al. (1978)	$Nu = 1 + (1 + Re \cdot Pr)^{1/3}$	$Re < 1$
	$Nu = 1 + (1 + Re \cdot Pr)^{1/3} \cdot Re^{0.077}$	$Re < 400$
Wiskel et al. (2002)	$Nu = 2 + \frac{\int_{T_{\infty}}^{T_s} \lambda(T) dT}{\lambda_s \cdot (T_s - T_{\infty})} (0.4 \cdot Re^{1/2} + 0.06 \cdot Re^{2/3}) \cdot Pr^{0.4} \cdot \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_s}\right)^{1/4}$	-

Tableau 10 : Corrélations semi-empiriques de l'influence de la convection forcée sur une goutte.

Nu ou Sh évoluent avec Re et Pr ou Sc tels que :

Re	1	10	100	500	1000	5000
Nu (Pr, Sc=0.5)	2.3±0.2	3.25±0.2	6.4±0.3	11.8±0.5	15.9±0.9	31±4
Nu (Pr, Sc=0.75)	2.4±0.2	3.5±0.2	7±0.3	13.3±0.6	18±1	38±5
Nu (Pr, Sc=1)	2.4±0.2	3.7±0.2	7.6±0.3	14.5±0.6	19.8±1.2	42±5

Tableau 11 : Evolution des nombres de Nusselt et Sherwood en fonction des nombres de Reynolds, Prandtl, et Schmidt.

L'incertitude sur Nu et Sh issue des différentes corrélations n'excède pas 10% ce qui est satisfaisant.

Il faut donc également s'intéresser à l'évaluation des nombres de Reynolds, Prandtl et Schmidt. Ceux-ci sont définis comme suit :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \quad (\text{Éq. 3 - 12})$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda} \quad (\text{Éq. 3 - 13})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot \mathcal{D}} \quad (\text{Éq. 3 - 14})$$

avec ρ la densité, μ la viscosité dynamique, C_p la capacité calorifique, et $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion moléculaire de la phase gazeuse, v la vitesse relative entre le gaz et la goutte, et d le diamètre de la goutte. Si Pr et Sc dépendent exclusivement des propriétés thermophysiques de l'environnement gazeux, Re dépend également des propriétés cinématiques à la fois du gaz et de la goutte.

Ce dernier point constitue en réalité l'obstacle majeur à la détermination du nombre de Reynolds car elle nécessite de connaître la vitesse du gaz. En effet, celle-ci est généralement définie comme étant la vitesse du gaz *à l'infini*, c'est-à-dire à l'extérieur de la couche limite enveloppant la goutte. Or il apparaît clairement qu'il est impossible de déduire directement cette vitesse étant donnée la configuration géométrique du système de lévitation. La Figure 81 illustre la difficulté du choix même de la position dans le léviteur où calculer cette vitesse :

- au col du léviteur (v_1)
- à la position polaire inférieure de la goutte (v_2)

- à la distance minimale entre la paroi du lévitateur et la goutte (v_3)
- à la position équatoriale de la goutte (v_4)
- à la position polaire supérieure de la goutte (v_5)
- à la sortie atmosphérique du lévitateur (v_6)

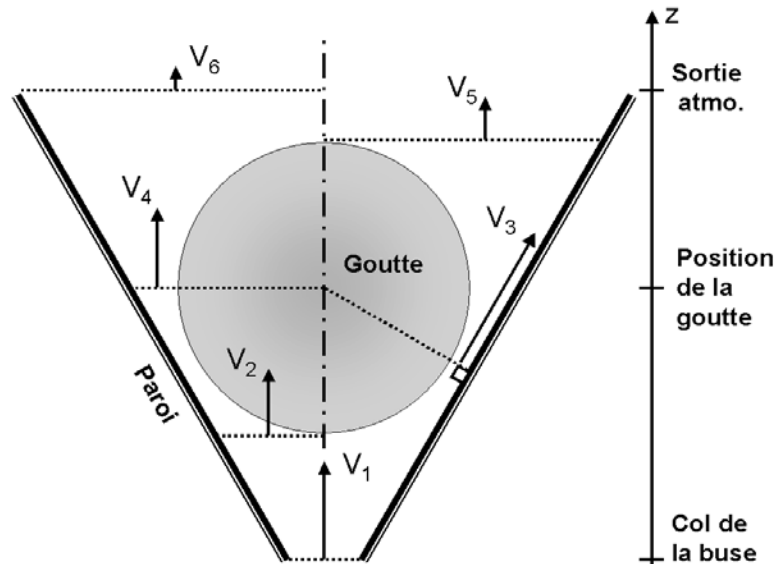


Figure 81 : Schéma de la configuration géométrique de la goutte dans le système de lévitation aérodynamique.

Les débits massique ou volumique du gaz de lévitation étant proportionnels au produit section×vitesse, la vitesse peut alors varier selon le choix d'un facteur 100, soit de même pour le nombre de Reynolds. Il faut donc s'abstenir de calculer la vitesse du gaz de cette manière.

La détermination du Reynolds n'est cependant pas complètement impossible, car il existe un moyen indirect d'y accéder. Il consiste à considérer l'équilibre aérodynamique d'une sphère en chute libre dans un écoulement fluide. La projection de l'équation du mouvement suivant l'axe vertical est telle :

$$\frac{dv_{\text{goutte}}}{dt} = \frac{3 \rho_{\text{gaz}} \cdot C_d}{4 \rho_{\text{goutte}} \cdot d} \cdot |v_{\text{gaz}} - v_{\text{goutte}}|^2 - g \quad (\text{Éq. 3 - 15})$$

Cette formule représente en réalité l'équilibre des forces entre le poids de la sphère qui l'entraîne vers le bas et la traînée qui s'oppose à sa chute.

Dans notre système, la sphère est une goutte en lévitation, c'est-à-dire $v_{\text{goutte}}=0$ et $\frac{dv_{\text{goutte}}}{dt}=0$.

L'équation se simplifie alors et devient :

$$\frac{3}{4} \frac{\rho_{\text{gaz}} \cdot C_d}{\rho_{\text{goutte}} \cdot d} \cdot |v_{\text{gaz}}|^2 = g \quad (\text{Éq. 3 - 16})$$

C_d est le coefficient de traînée d'une sphère, et s'exprime en fonction du nombre de Reynolds (*Wallis, 1969*) tel que :

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{\text{Re}} (1 + 0.15 \cdot \text{Re}^{0.687}) & \text{pour } \text{Re} < 1000 \\ 0.438 & \text{pour } \text{Re} \geq 1000 \end{cases} \quad (\text{Éq. 3 - 17})$$

A partir des deux expressions précédentes, on est alors capable d'éliminer la vitesse du gaz et de mettre en relation directe le diamètre d'une goutte et le nombre de Reynolds, i.e. :

$$d^3 = \begin{cases} 18 \frac{\mu_{\text{gaz}}^2}{\rho_{\text{gaz}} \cdot \rho_{\text{goutte}} \cdot g} \cdot \text{Re} \cdot (1 + 0.15 \cdot \text{Re}^{0.687}) & \text{pour } \text{Re} < 1000 \\ \frac{3}{4} \cdot \frac{\mu_{\text{gaz}}^2}{\rho_{\text{gaz}} \cdot \rho_{\text{goutte}} \cdot g} \cdot 0.438 \cdot \text{Re}^2 & \text{pour } \text{Re} \geq 1000 \end{cases} \quad (\text{Éq. 3 - 18})$$

La détermination du nombre de Reynolds devient donc possible pour notre système car elle ne nécessite plus que la connaissance de données thermophysiques (densité, viscosité) et du diamètre de la goutte.

V.B Application aux atmosphères gazeuses étudiées

Le schéma suivant (Figure 82) illustre notre configuration expérimentale de la combustion d'une goutte d'aluminium.

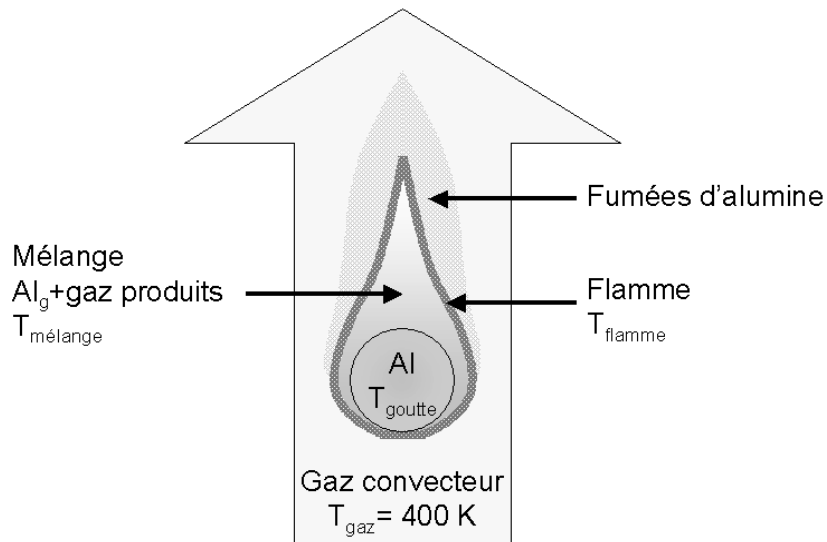


Figure 82 : Schéma de la configuration géométrique de la goutte d'aluminium en combustion dans un flux de gaz.

La goutte d'aluminium se trouvant dans un flux de gaz, on peut considérer que la convection forcée est régie par les propriétés thermophysiques des gaz de lévitation, c'est-à-dire des gaz initiaux (H_2O , O_2 , CO_2 , N_2 , et Ar). La densité et la viscosité dynamique, qui sont indispensables au calcul du nombre de Reynolds, doivent alors être évaluées à une température particulière. D'après plusieurs études sur l'influence de la convection forcée sur les gouttes à haute température (Yuen et Chen, 1976 ; Wiskel et al., 2002), la densité est estimée à la température du gaz de lévitation (ici $T = 400 \text{ K}$), et la viscosité dynamique à une température dite « de film » ou « de référence » telle que $T_{\text{réf}} = x \cdot T_{\text{gaz}} + (1 - x) \cdot T_{\text{goutte}}$ avec x compris entre 0 et 1. Deux valeurs de x sont généralement employées : $x=1/2$ (Wiskel et al., 2002), et $x=1/3$ (Hubbard et al., 1975). Dans notre cas, nous avons opté pour $x=1/2$. La Figure 83 montre l'évolution du nombre de Reynolds en fonction du diamètre de la goutte ($d_0 \approx 3.15 \text{ mm}$, $(d_0 + d_f)/2$, $d_f \approx 1.7 \text{ mm}$) et pour plusieurs atmosphères gazeuses. Le calcul des paramètres thermophysiques est détaillé en annexe.

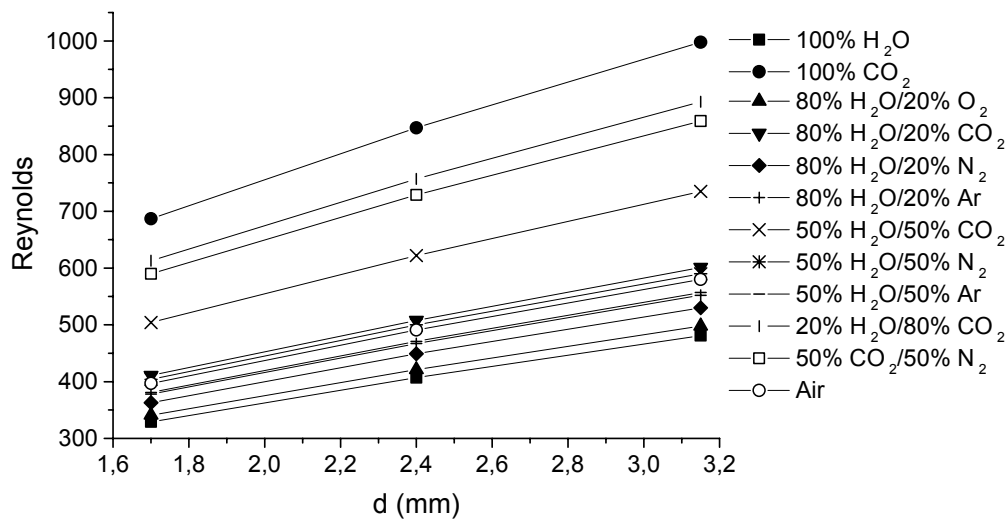


Figure 83 : Variation du nombre de Reynolds pour différents diamètres de goutte et différentes atmosphères gazeuses.

Bien que l'incertitude sur le Reynolds soit assez élevée (50%), on voit néanmoins s'établir une hiérarchie entre les différentes atmosphères gazeuses. On remarque notamment que la valeur du Reynolds varie du simple au double entre 100% H_2O et 100% CO_2 . Pour les autres mélanges à concentration égale, on a $\text{Re}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) < \text{Re}(\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}) \approx \text{Re}(\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2) < \text{Re}(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)$.

Pour ce qui est des phénomènes de transport de chaleur et de matière vers la goutte, la situation est tout autre. En effet, les flux de chaleur et de matière s'effectuent dans la zone située entre la surface de la goutte et la flamme. Dans cette zone, les seules espèces gazeuses présentes sont la vapeur d'aluminium et les gaz diffusant à travers la flamme, c'est-à-dire, ceux ne réagissant pas ou peu (Ar , N_2), et ceux produits par la combustion (espèces stables : CO , H_2 , et intermédiaires : AlO , AlH , $\text{OH}\dots$). Ici, nous avons sélectionné seulement Al_g , CO , H_2 , N_2 , et Ar avec l'hypothèse de réactions stœchiométriques. Comme pour le Reynolds, l'estimation des nombres de Prandtl et de Schmidt se fait à partir des propriétés thermophysiques de ces gaz à une température intermédiaire située entre celle de la goutte et celle de la flamme. Ici, tous les paramètres sont évalués à la température de référence $T_{\text{réf}} = (T_{\text{flamme}} + T_{\text{goutte}})/2$. La Figure 84 et la Figure 85 montrent la valeur des nombres de Prandtl et Schmidt en fonction de la température de flamme. Le détail des calculs est en annexe.

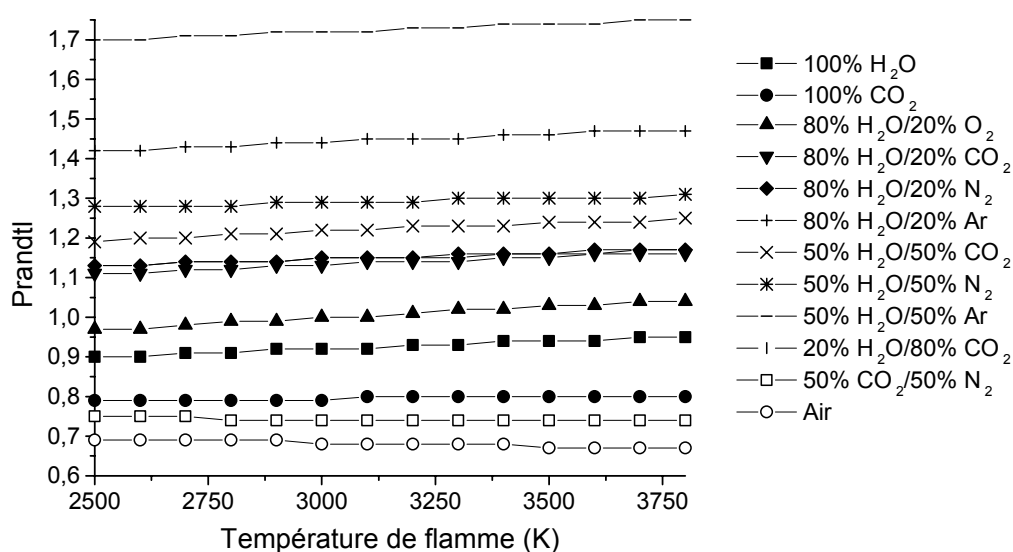


Figure 84 : Variation du nombre de Prandtl en fonction de la température de flamme pour différentes atmosphères gazeuses.

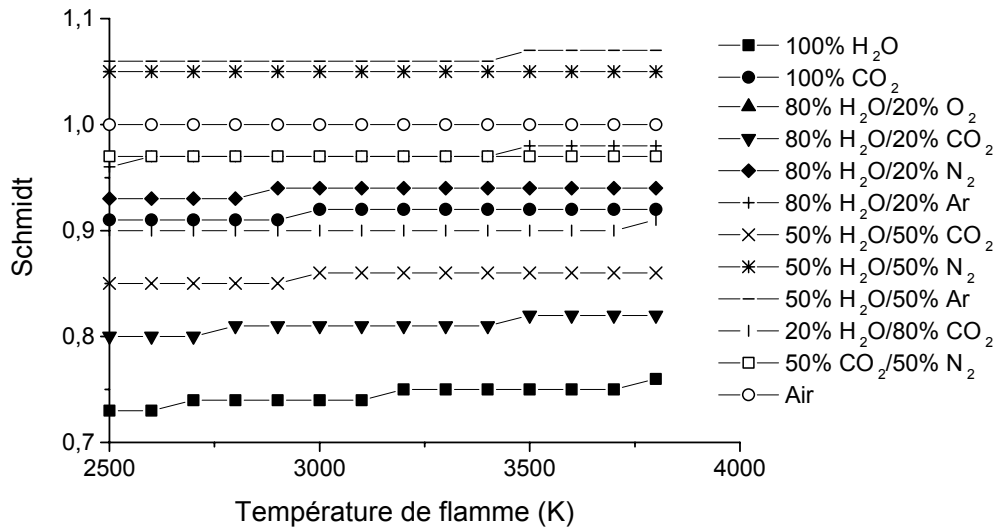


Figure 85 : Variation du nombre de Schmidt en fonction de la température de flamme pour différentes atmosphères gazeuses.

On constate que les nombres de Prandtl et Schmidt varient très peu avec la température de flamme, ce qui est un avantage puisqu'on ne connaît pas exactement la température de flamme. Contrairement au nombre de Reynolds, il n'y a pas de hiérarchie claire entre les différentes atmosphères.

A partir des trois nombres précédents (Re, Pr, Sc), on peut alors calculer les nombres de Nusselt et de Sherwood. La Figure 86 et la Figure 87 montrent l'évolution des nombres de Nusselt et Sherwood, en fonction du diamètre de la goutte et pour les atmosphères gazeuses. L'incertitude est de 30% sur Nu et Sh.

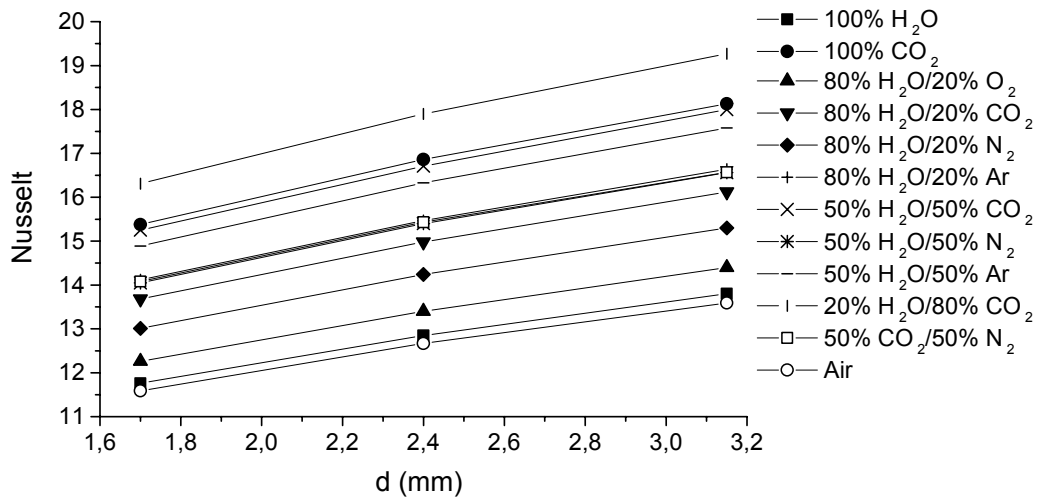


Figure 86 : Variation du nombre de Nusselt en fonction du diamètre de la goutte pour différentes atmosphères gazeuses.

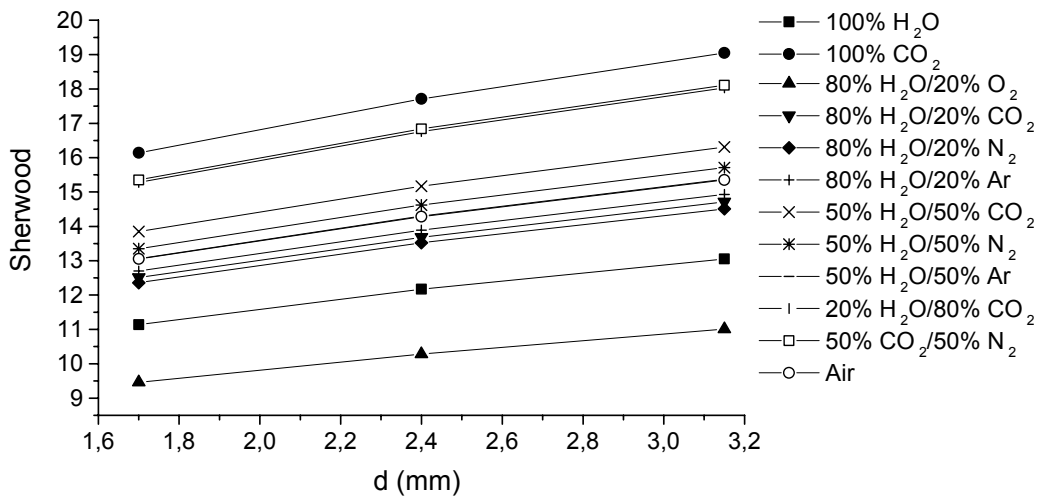


Figure 87 : Variation du nombre de Sherwood en fonction du diamètre de la goutte pour différentes atmosphères gazeuses.

On note que le nombre de Sherwood est entre 5 et 25% inférieur au nombre de Nusselt pour les atmosphères contenant H_2O , et qu'il est jusqu'à 10% supérieur au Nusselt pour les autres (100% CO_2 , 50% CO_2 /50% N_2 , et air). On constate également que la hiérarchie entre Re , Nu , et Sh est pratiquement la même, ce qui est logique puisque $Pr^{1/3}$ et $Sc^{1/3}$ sont proches de 1, et influent très peu comparé à $Re^{1/2}$.

V.C Taux de combustion sans convection

L'influence de la convection forcée sur le taux de combustion est telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_{\text{conv}} \approx \beta_{\text{stag}} \cdot \frac{\text{Nu}(\text{Re})}{\text{Nu}(\text{Re} = 0)} = \beta_{\text{stag}} \cdot \frac{\text{Nu}}{2} \\ \text{ou} \\ \beta_{\text{conv}} \approx \beta_{\text{stag}} \cdot \frac{\text{Sh}(\text{Re})}{\text{Sh}(\text{Re} = 0)} = \beta_{\text{stag}} \cdot \frac{\text{Sh}}{2} \end{array} \right. \quad (\text{Éq. 3 - 19})$$

β_{conv} et β_{stag} représentent respectivement les taux de combustion avec et sans convection.

Dans nos expériences, le diamètre de la goutte d'aluminium décroît généralement de (3.15 ± 0.2) à (1.7 ± 0.2) mm. Ce changement de dimension au cours du temps a pour conséquence de modifier également Re, Nu, et Sh. Néanmoins, nous avons calculé le taux de combustion sans convection en utilisant Nu et Sh estimé pour le diamètre de goutte initial moyen $d \approx 3.15$ mm. Le Tableau 12 récapitule les valeurs de β_{stag} pour différentes atmosphères gazeuses.

Atmosphère	β_{Exp} (mm ² /s)	$\beta_{\text{Exp}}/\beta_{\text{Exp}}(\text{H}_2\text{O})$	β_{stag} (mm ² /s)	$\beta_{\text{stag}}/\beta_{\text{stag}}(\text{H}_2\text{O})$
100% H ₂ O	3.02	1	0.45 ± 0.14	1
80% H ₂ O/20% O ₂	3.75	1.24	0.59 ± 0.20	1.31 ± 0.4
80% H ₂ O/20% CO ₂	2.45	0.81	0.33 ± 0.10	0.73 ± 0.2
80% H ₂ O/20% N ₂	2.15	0.71	0.29 ± 0.09	0.64 ± 0.2
80% H ₂ O/20% Ar	2.10	0.70	0.27 ± 0.09	0.60 ± 0.18
50% H ₂ O/50% CO ₂	1.7	0.56	0.20 ± 0.06	0.44 ± 0.13
50% H ₂ O/50% N ₂	1.13	0.37	0.14 ± 0.04	0.31 ± 0.09
50% H ₂ O/50% Ar	1.01	0.33	0.12 ± 0.04	0.27 ± 0.08
20% H ₂ O/80% CO ₂	1.38	0.46	0.15 ± 0.05	0.33 ± 0.09
100% CO ₂	1.17	0.39	0.12 ± 0.04	0.27 ± 0.08
air	0.75	0.25	0.10 ± 0.03	0.22 ± 0.07
50% CO ₂ /50% N ₂	0.58	0.19	0.07 ± 0.03	0.16 ± 0.05

Tableau 12 : Taux de combustion stagnants calculés pour différentes atmosphères gazeuses.

On constate que la hiérarchie entre les différents taux de combustion stagnant est la même que celle pour les taux de combustion avec convection. Néanmoins, on remarque les rapports $\beta/\beta_{100\%\text{H}_2\text{O}}$ sous atmosphères stagnantes sont amplifiés en comparaison de ceux en environnements convectifs.

VI Résidus de combustion

VI.A Fumées d'alumine

Les clichés suivants (Figure 88 à Figure 94) représentent la granulométrie moyenne des fumées d'alumine recueillies sur la feuille de cuivre à la sortie du lévitateur pour différentes atmosphères gazeuses.

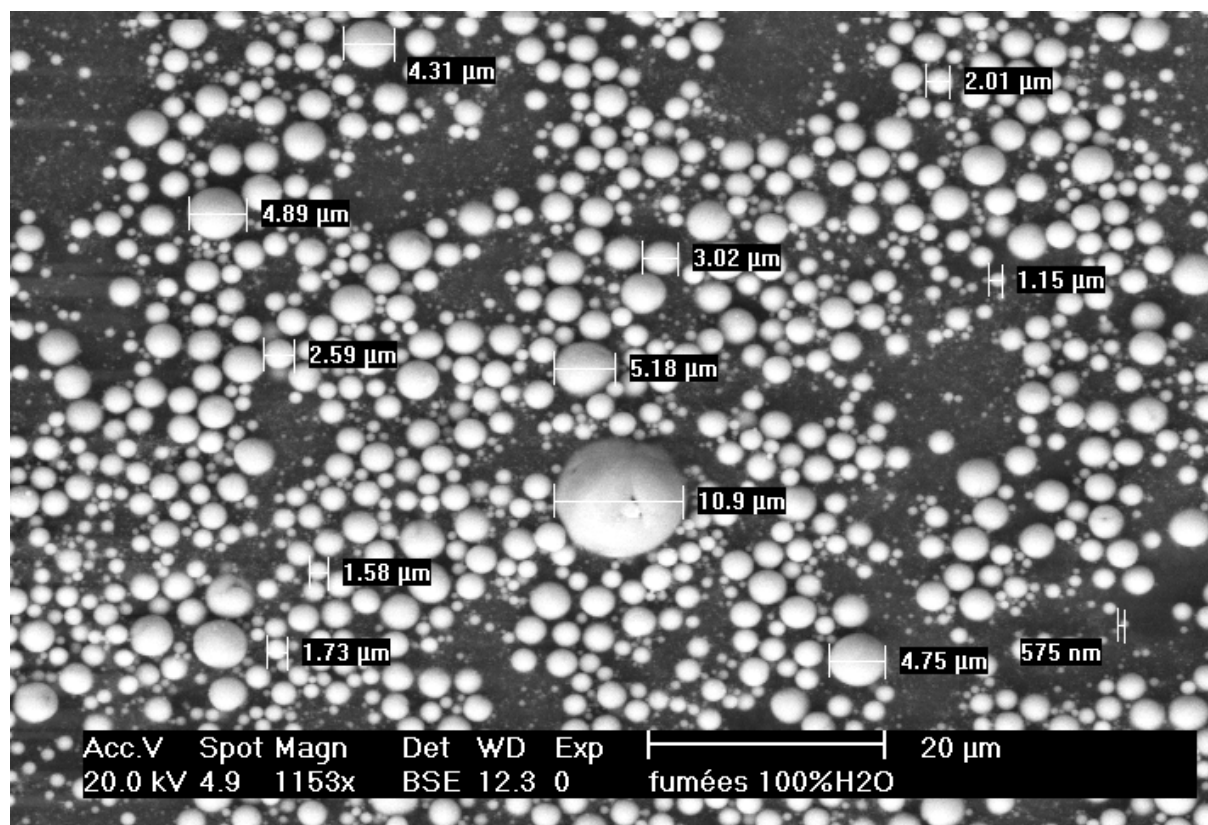


Figure 88 : Fumées d'alumine sous 100% H_2O .

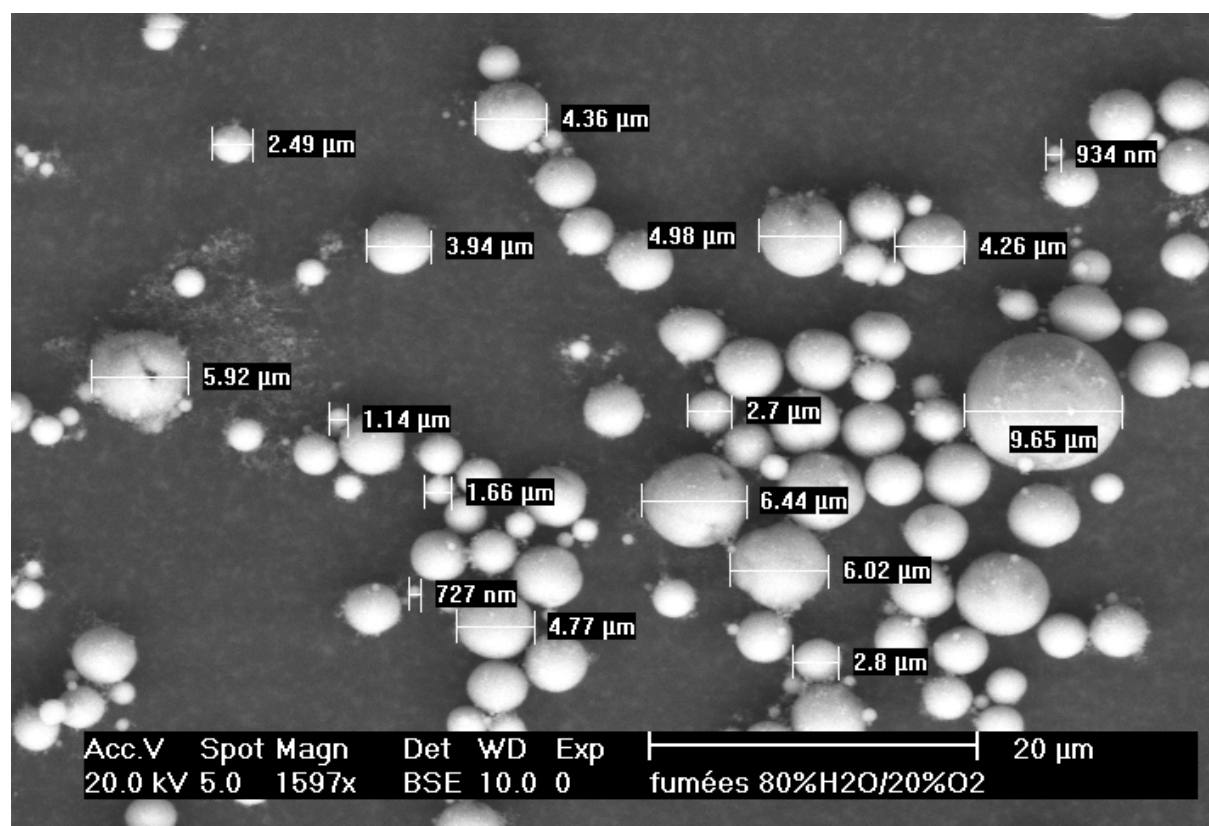


Figure 89: Fumées d'alumine sous 80% H_2O /20% O_2 .

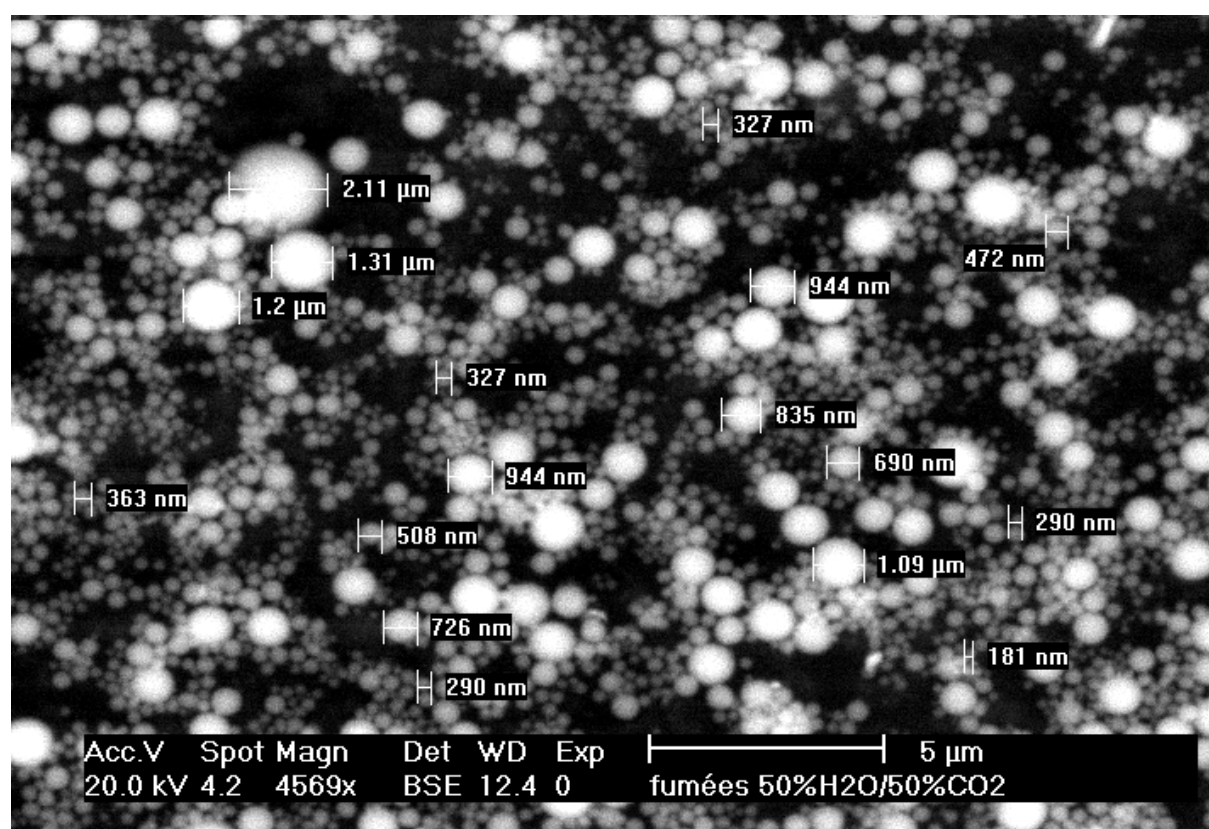


Figure 90 : Fumées d'alumine sous 50% H_2O /50% CO_2 .

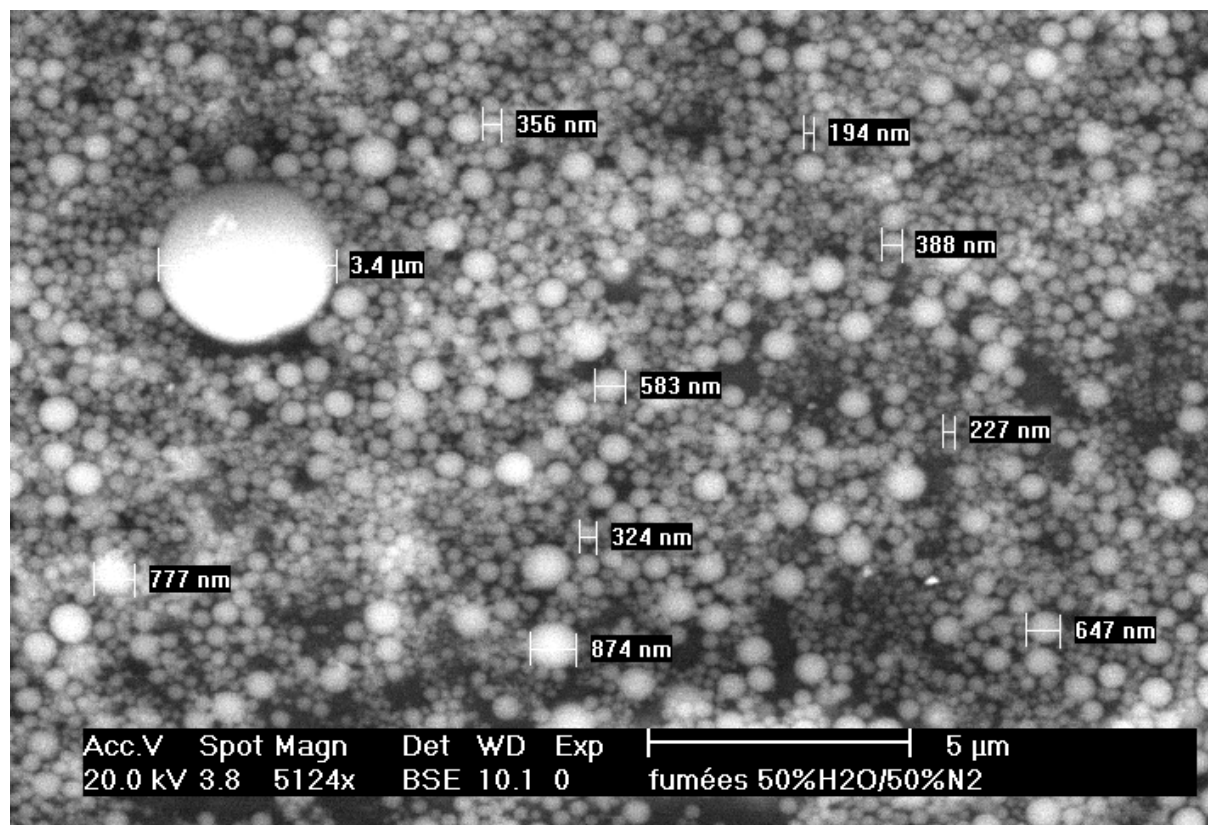


Figure 91 : Fumées d'alumine sous 50% H_2O /50% N_2 .

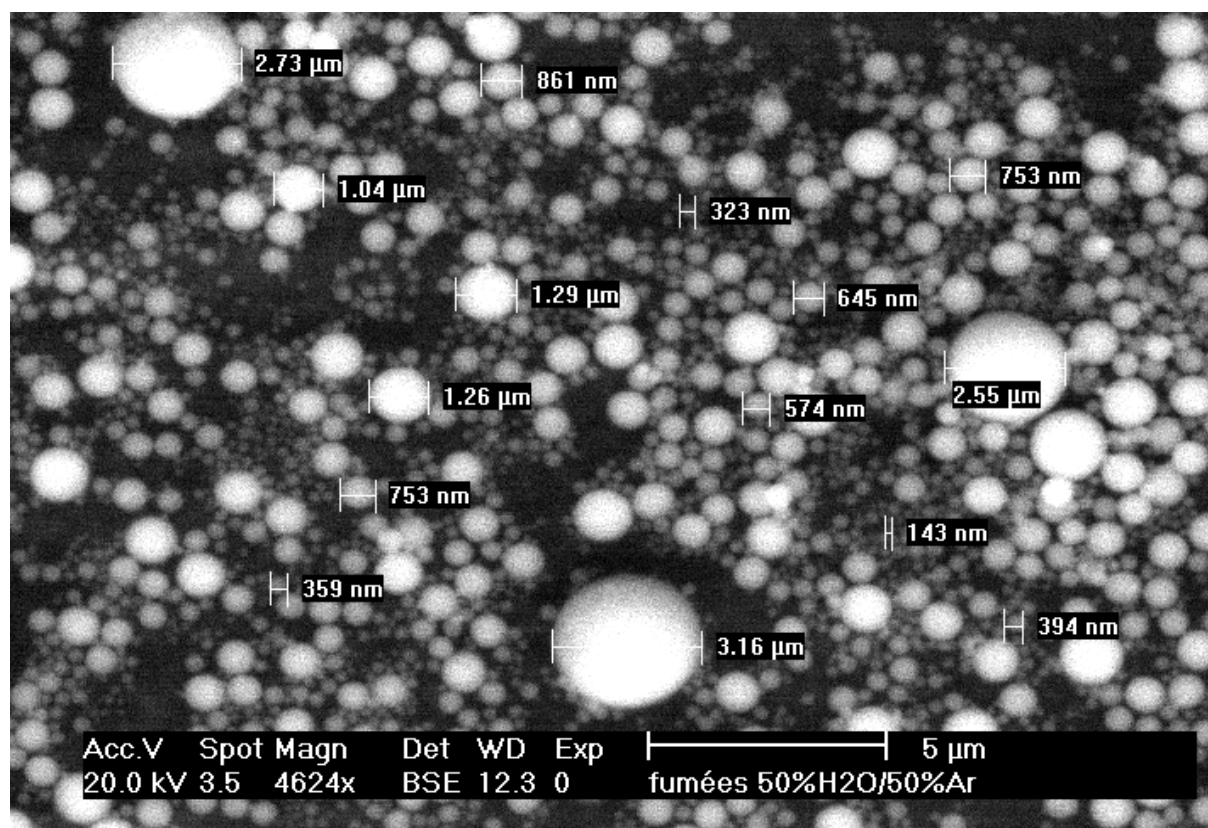


Figure 92 : Fumées d'alumine sous 50% H_2O /50% Ar .

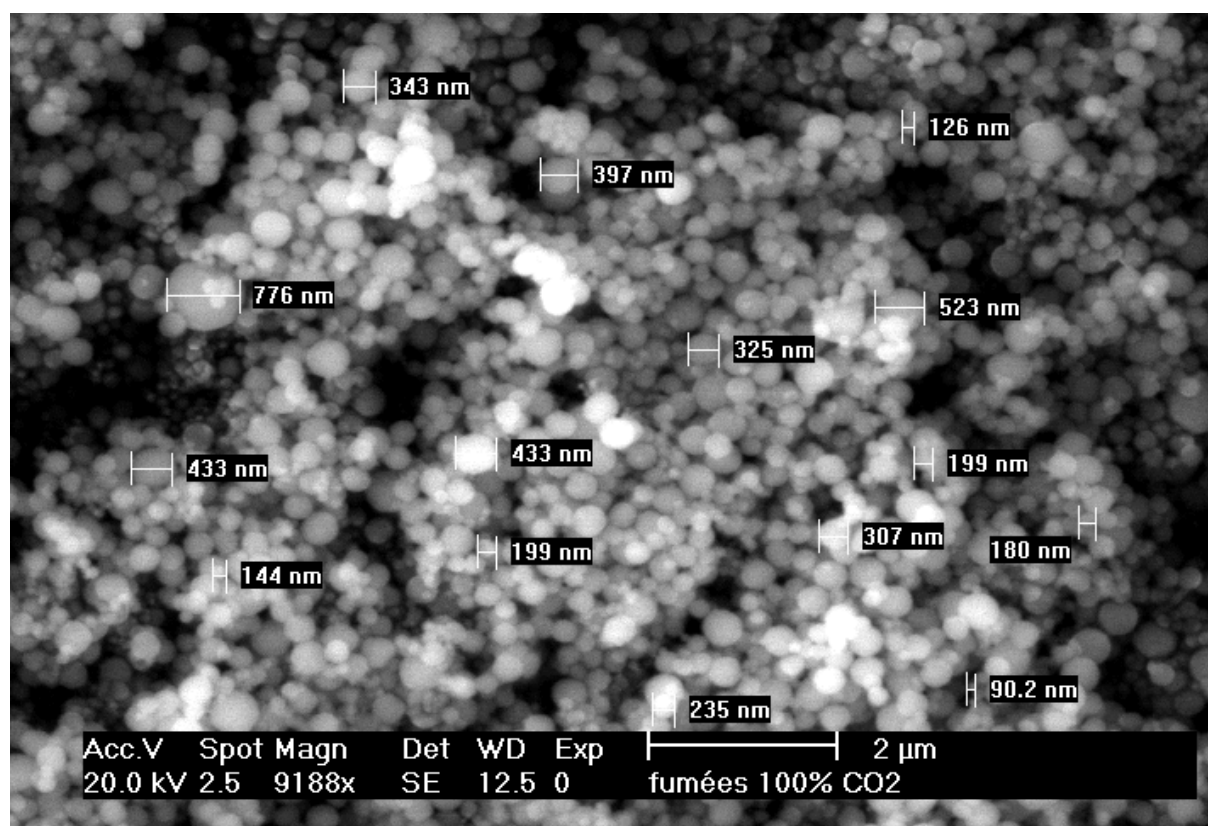


Figure 93 : Fumées d'alumine sous 100% CO₂.

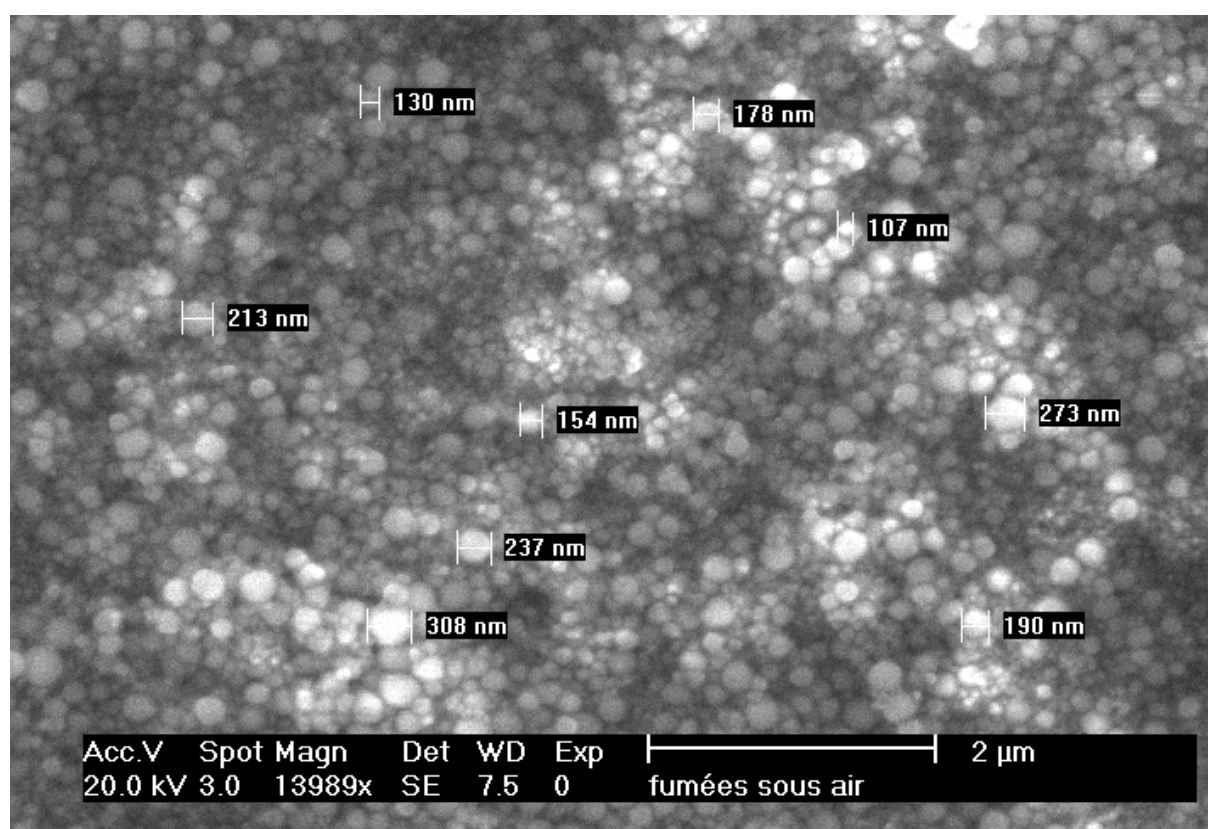


Figure 94 : Fumées d'alumine sous air.

On constate que la granulométrie varie selon l'atmosphère gazeuse. En effet, sous 100% H₂O et 80% H₂O/20% O₂, on observe des tailles de particules qui sont globalement comprises entre 1 et 10 µm avec une faible proportion de particules en dessous de 1 µm. Par contre, pour les autres mélanges, la taille moyenne des particules est inférieure à 1-2 µm.

Néanmoins, il existe en très faible quantité, et ce quelles que soient les atmosphères, de grosses particules dont la taille est comprise entre 10 et 30 µm de diamètre.

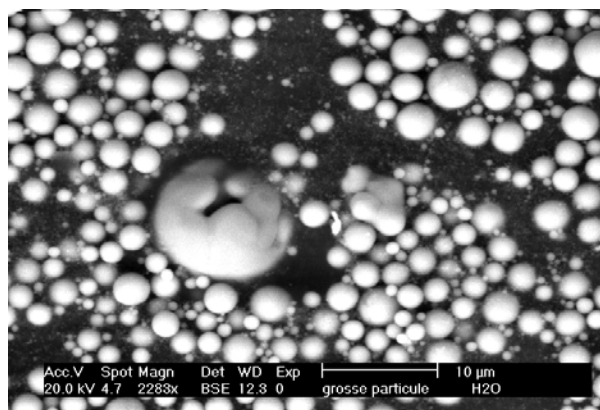


Figure 95

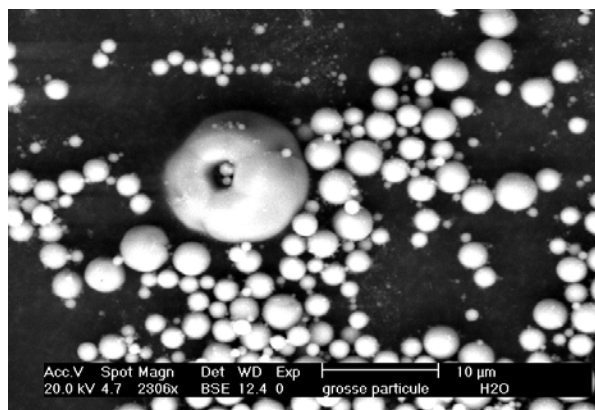


Figure 96

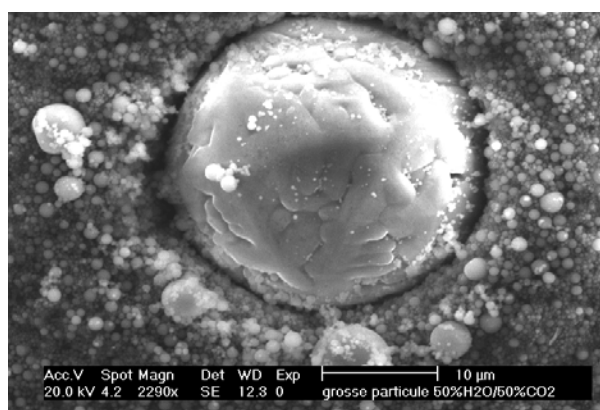


Figure 97

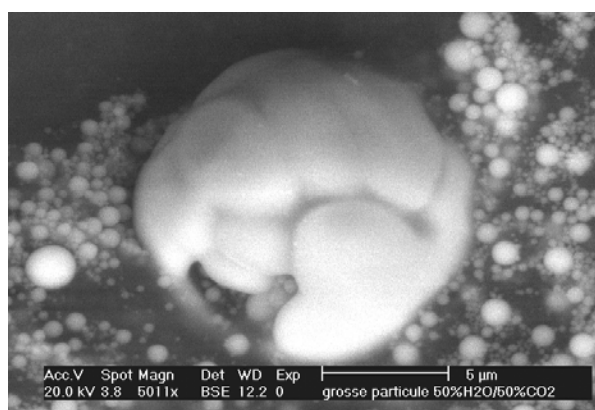


Figure 98

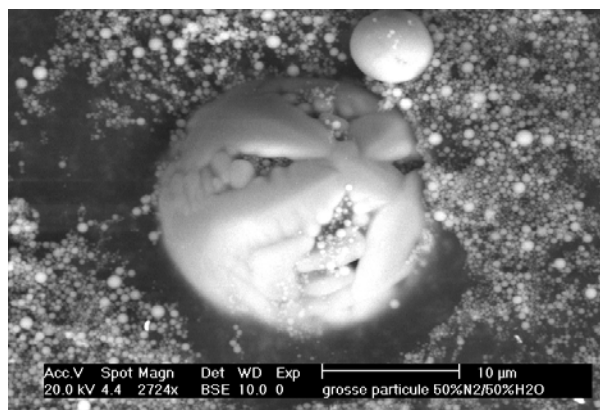


Figure 99

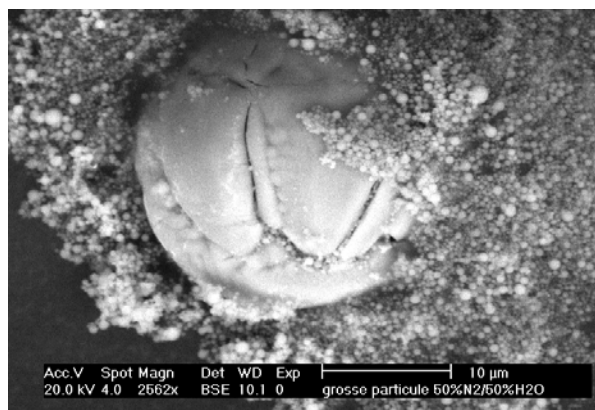


Figure 100

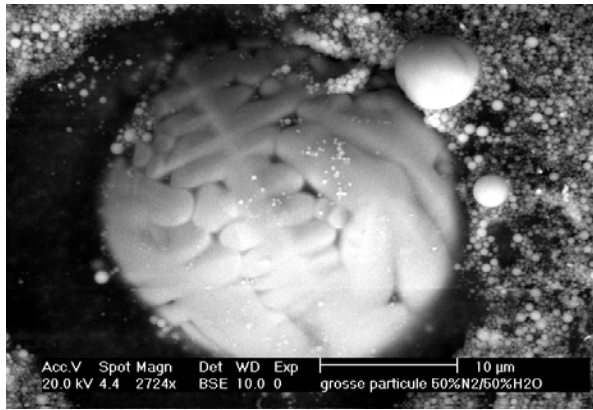


Figure 101

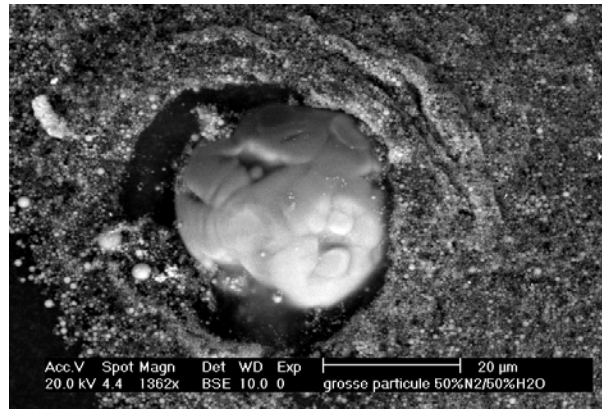


Figure 102

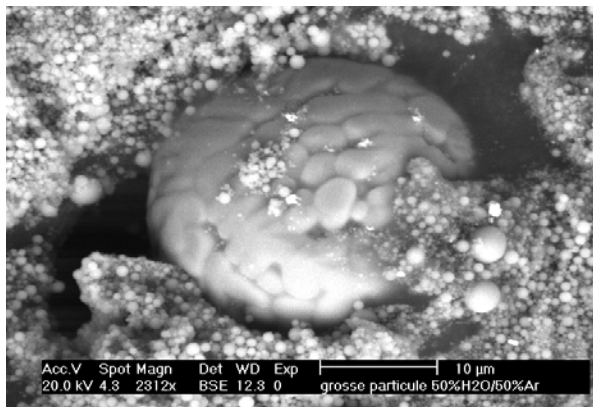


Figure 103

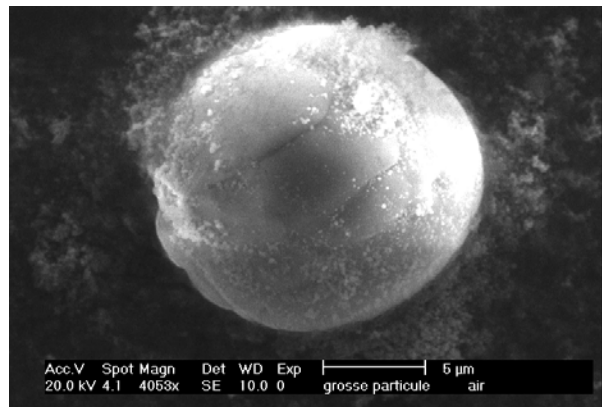


Figure 104

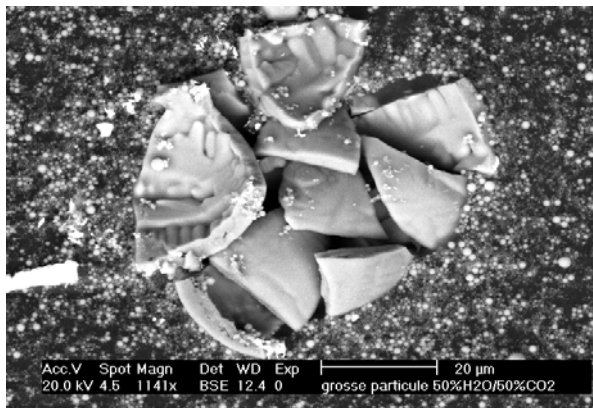


Figure 105

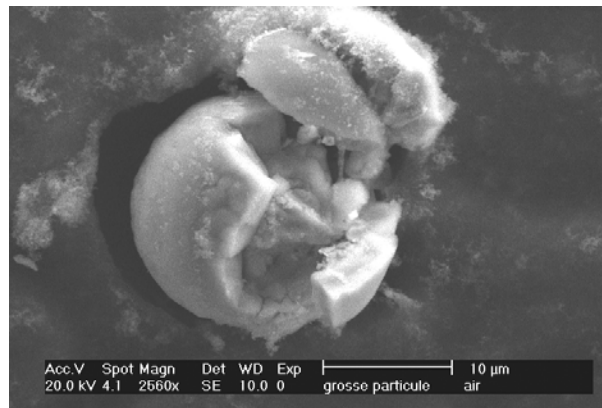


Figure 106

On observe pour ces grosses particules une morphologie et une topographie de surface très tourmentée. Certaines (Figure 95, Figure 96, Figure 98, Figure 100) sont boursoufflées, fissurées, possèdent des trous qui suggèrent la présence d'une cavité à l'intérieur de la particule. D'autres (Figure 97, Figure 99, Figure 101, Figure 102, Figure 103) ont une surface qui ressemble à un assemblage de plusieurs plaques, avec quelques fois une structure qui

suggère une croissance cristalline de type dendritique (Figure 103). Par ailleurs, on distingue sur la Figure 105 et la Figure 106 deux particules cassées, dont l'une est creuse (50% H₂O/50% CO₂) avec les parois internes également structurées comme certaines surfaces externes d'autres particules et l'autre est pleine (air).

VI.B Résidu imbrûlé

VI.B.1 Vue globale

Pour les atmosphères ne contenant ni dioxyde de carbone ni azote, le résidu imbrûlé ressemble à un amas à l'aspect métallique (Figure 107, Figure 108), dont il n'est pas très intéressant d'observer plus en détail la topographie de surface.

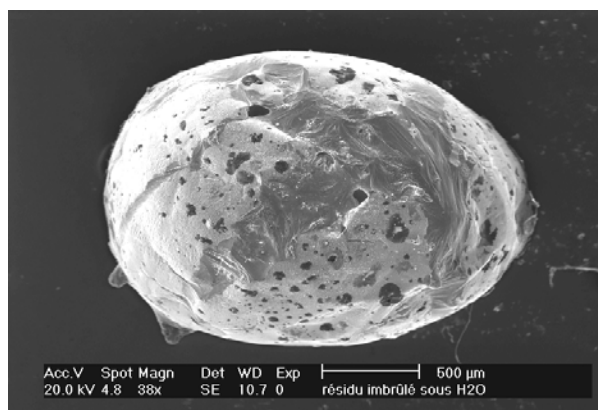


Figure 107

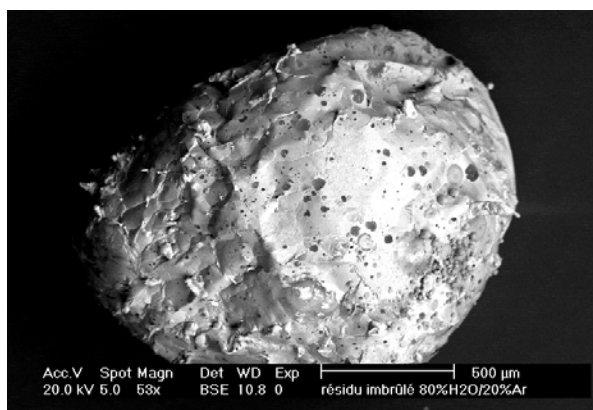


Figure 108

Par contre, il en est tout autrement lorsque la goutte d'aluminium a brûlé dans un environnement gazeux contenant du CO₂ ou du N₂. Les clichés pris au MEB (Figure 109 à Figure 116) montrent une vision globale des résidus imbrûlés sous ces atmosphères particulières.

Sous atmosphères contenant de l'azote

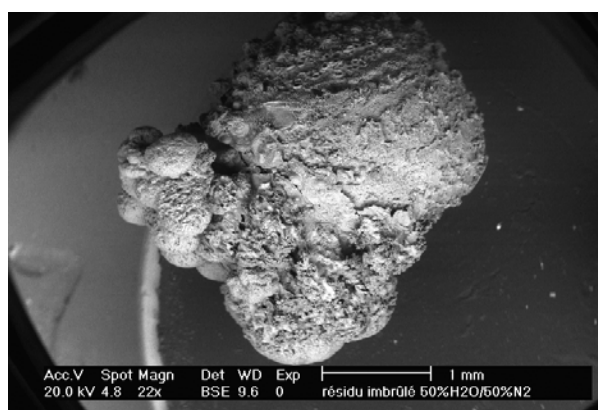


Figure 109

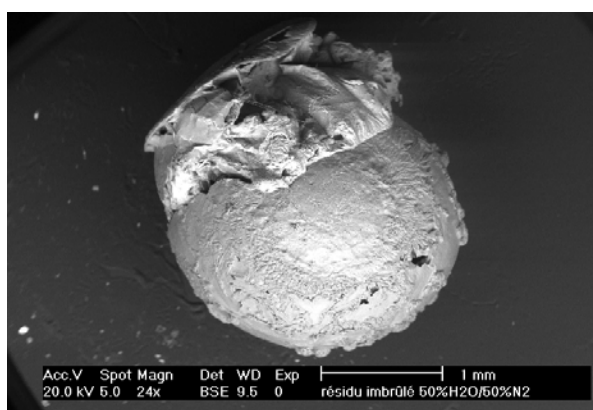


Figure 110

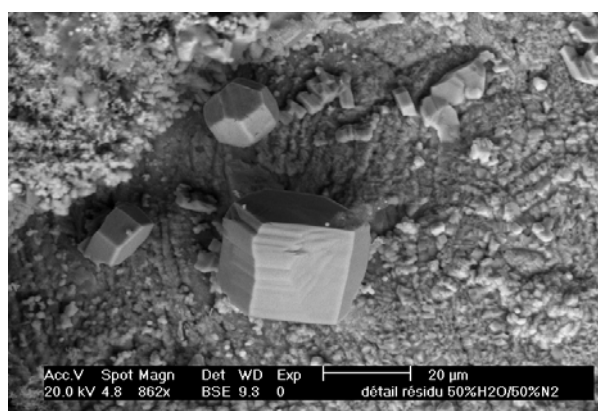


Figure 111

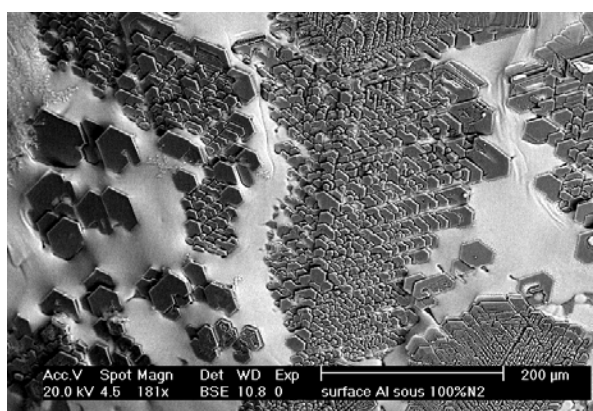


Figure 112

Sous atmosphères contenant du CO₂

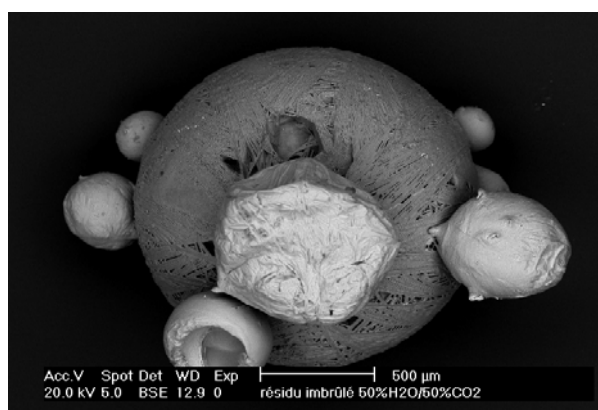


Figure 113

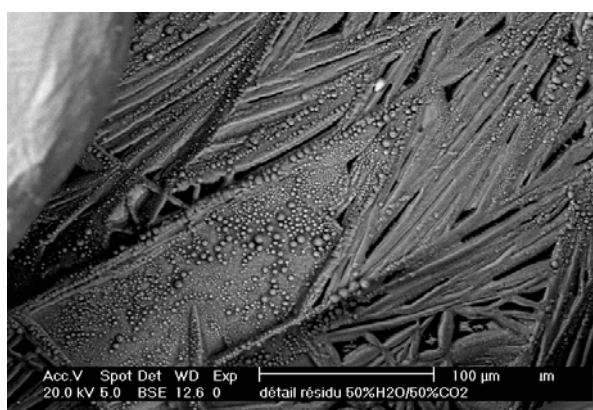


Figure 114

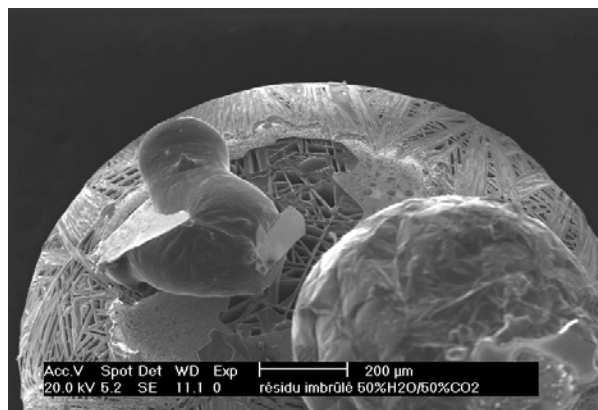


Figure 115

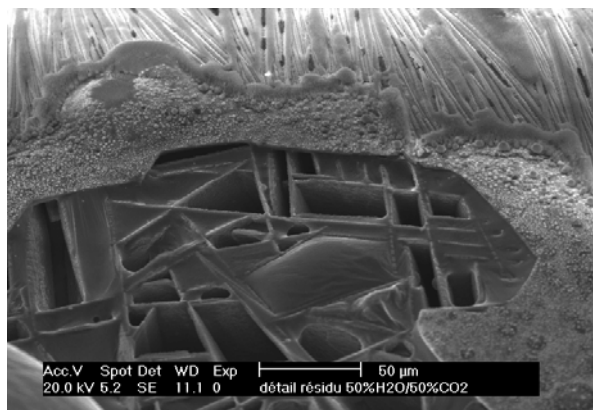


Figure 116

On constate tout d'abord que le résidu imbrûlé est généralement constitué d'une grosse bille sur laquelle semble avoir poussé une ou plusieurs billes plus petites (Figure 109, Figure 113, Figure 115) ou des amas plus informels (Figure 110). On remarque, par ailleurs, que la surface de la bille mère et celle de ses satellites ne possèdent pas forcément la même composition chimique (contraste BSE, Figure 113). En regardant plus en détail la surface de la bille mère, on distingue des différences notables entre atmosphère contenant du CO₂ et du N₂.

- Pour les mélanges contenant de l'azote, la surface du résidu est très irrégulière et désordonnée, mais on rencontre quelques fois des zones où s'amoncellent des cristaux avec une structure hexagonale (Figure 111). Ce type de structure est également présente sous 100% N₂ (Figure 112).
- Pour les atmosphères contenant du CO₂, la surface a ressemblé à un enchevêtrement assez bien structuré de filaments ou d'aiguilles, comme un tissage ou une pelote de laine (Figure 114, Figure 115). Par ailleurs, la figure (Figure 116) montre une zone où la surface du résidu s'est soulevée laissant apparaître une croûte de 4-5µm d'épaisseur sous laquelle on distingue une structure assez similaire à surface mais beaucoup plus lacunaire.

VI.B.2 Intérieur des résidus – Coupes planes

Les clichés suivants montrent l'intérieur des résidus imbrûlés sous 100% H₂O, 50% H₂O/50% N₂, 100% N₂, 50% H₂O/50% CO₂, 20% H₂O/80% CO₂, et 100% CO₂ obtenus avec le microscope optique ou le MEB.

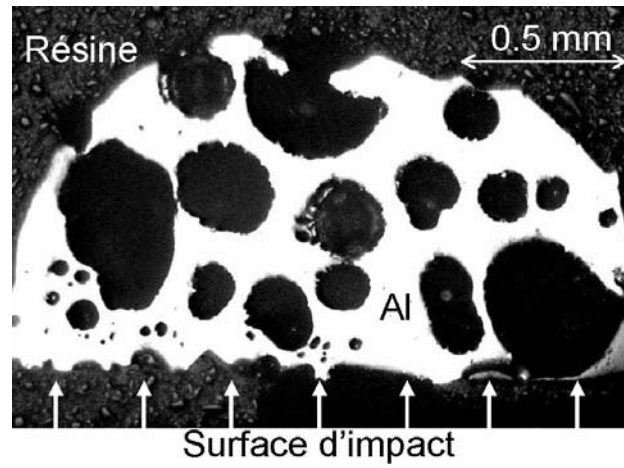


Figure 117 : Coupe plane d'un résidu imbrûlé sous 100% H_2O .

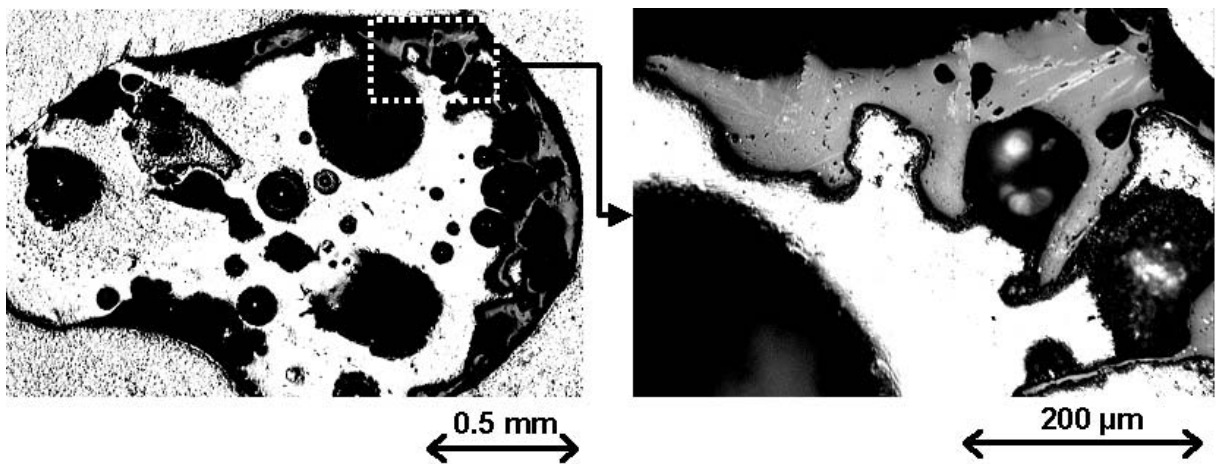


Figure 118 a et b : Coupes planes d'un résidu imbrûlé sous 50% H_2O /50% N_2 .

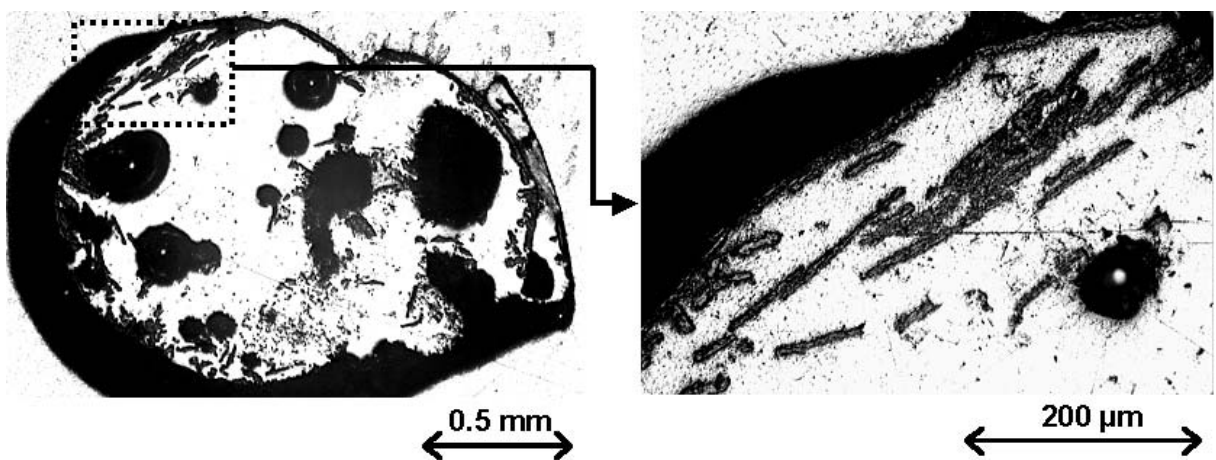


Figure 119 a et b : Coupes planes d'un résidu imbrûlé sous 50% H_2O /50% N_2 .

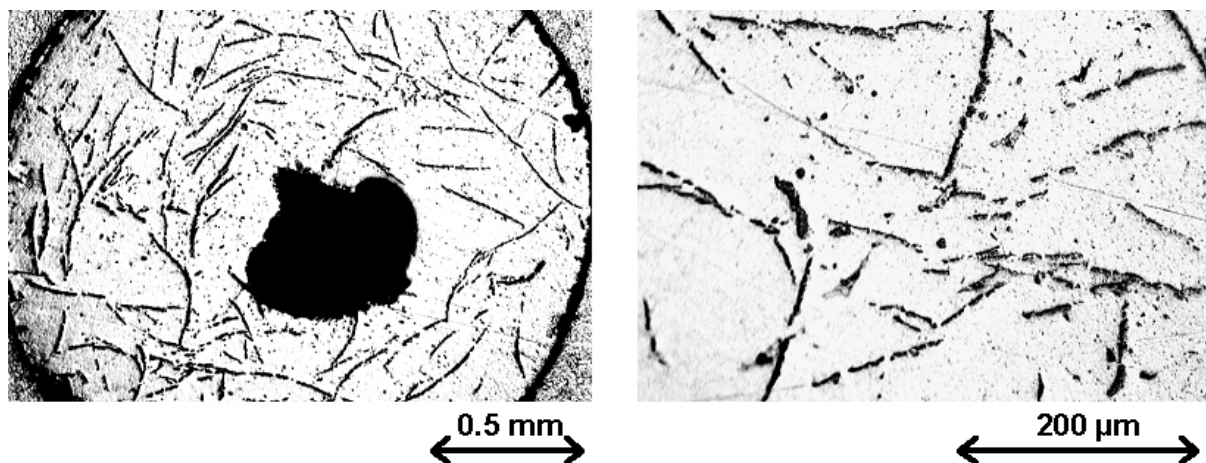


Figure 120 a et b : Coupes planes d'un résidu sous 100% N_2 .

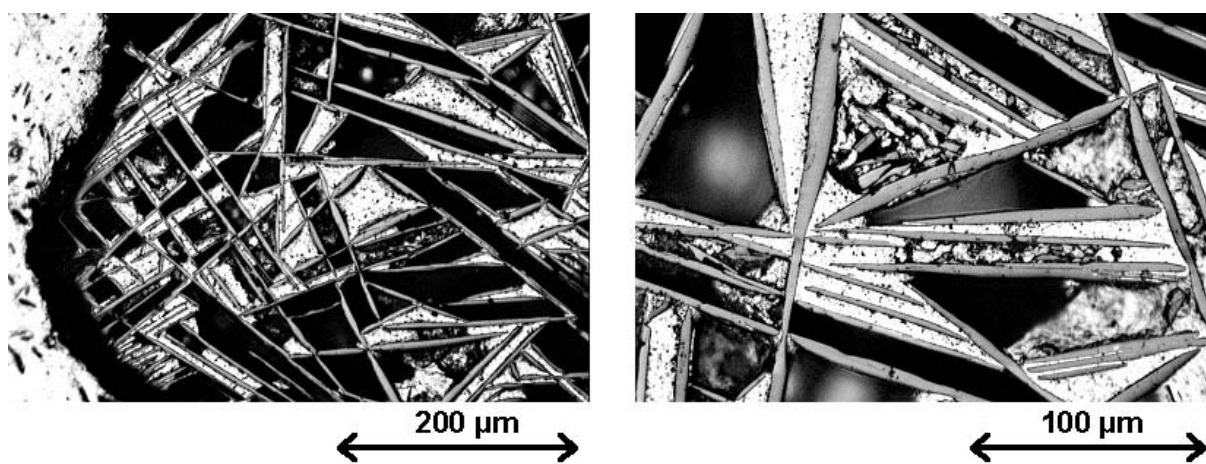


Figure 121 a et b : Coupes planes d'un résidu imbrûlé sous 50% H_2O /50% CO_2 .

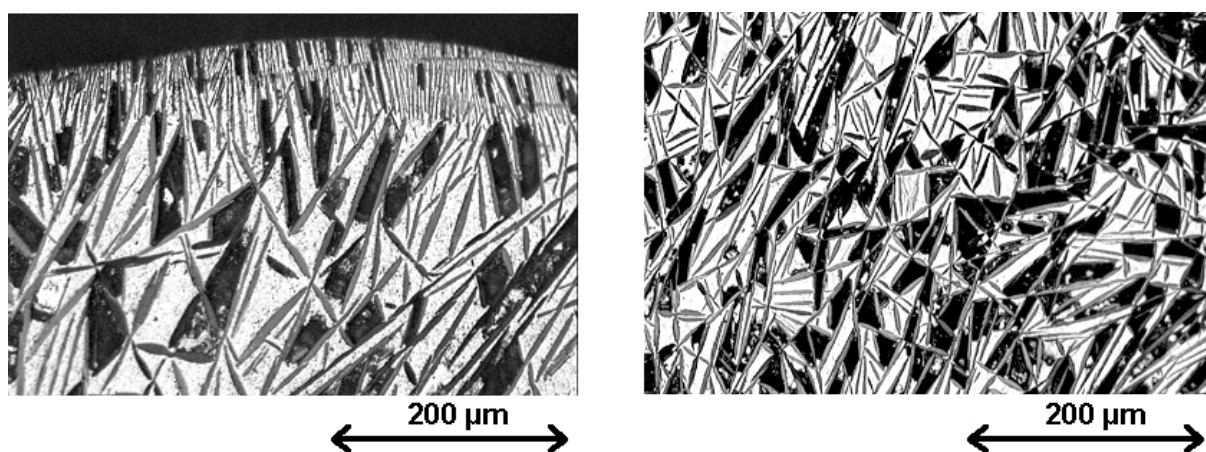


Figure 122 a et b : Coupes planes d'un résidu imbrûlé sous 20% H_2O /80% CO_2 .

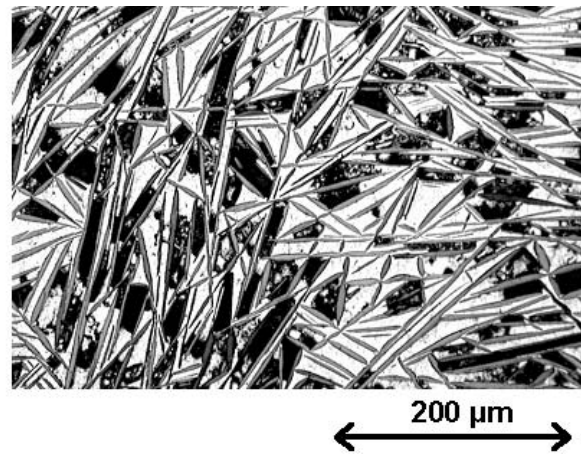
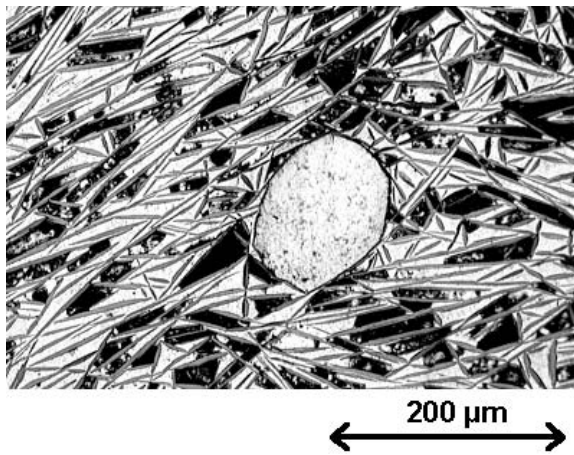


Figure 123 a et b : Coupes planes d'un résidu imbrûlé sous 20% $H_2O/80\% CO_2$.

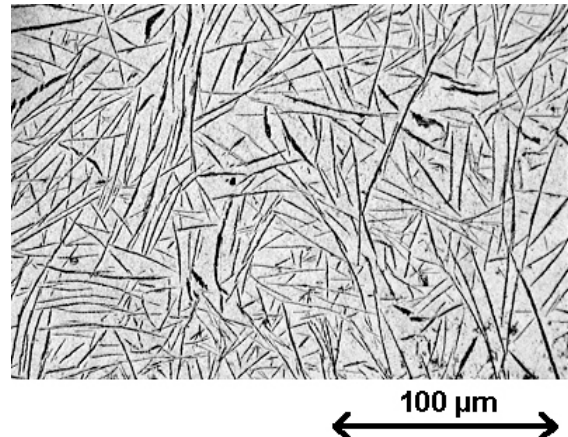
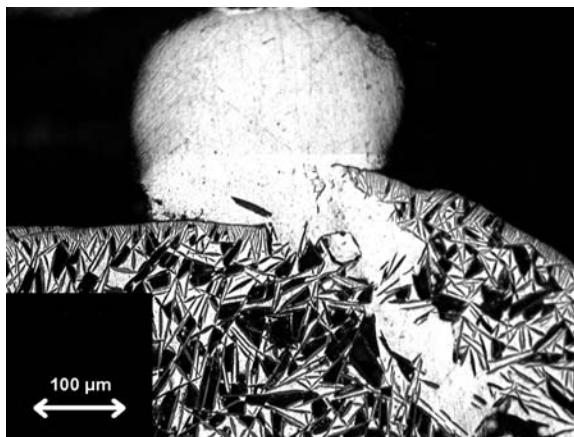


Figure 124 : Coupe plane d'un résidu imbrûlé sous 20% $H_2O/80\% CO_2$.

Figure 125 : Coupe plane d'un résidu imbrûlé sous 100% CO_2 .

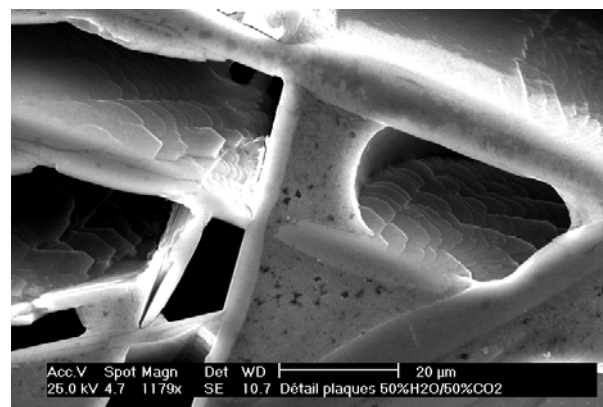
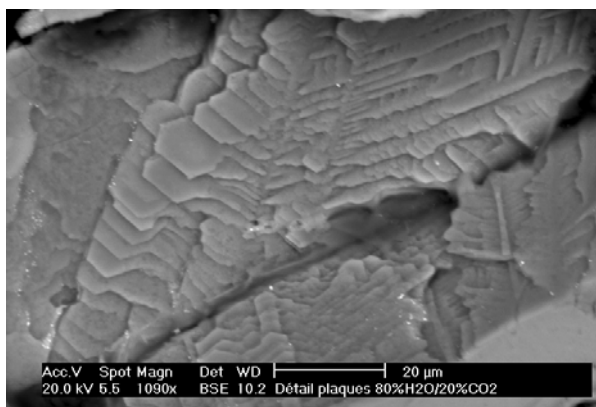


Figure 126 a et b : Détails des plaques sous H_2O/CO_2 .

On constate tout d'abord que l'intérieur de tous les résidus, à l'exception de ceux sous 100% CO₂ (Figure 125), possèdent d'importantes cavités (Figure 117, Figure 118 a, Figure 119 a, Figure 121 a). Là encore, les observations intéressantes se trouvent essentiellement dans les résidus sous atmosphères contenant du CO₂ ou de l'azote.

- Pour les mélanges H₂O/N₂ et l'air, on remarque la formation possible de deux phases. L'une (Figure 118 b), d'aspect informe, se situe toujours à la surface du résidu. L'autre (Figure 119 b) apparaît ici sous forme d'aiguilles qui correspondent, en réalité, à la section transversale de plaques situées à la fois dans la matrice d'aluminium et sur la surface du résidu. Notons que cette dernière phase est également présente sous 100% N₂ (Figure 120 a et b) répartie en grande quantité en surface et dans la masse.
- Sous atmosphères contenant du CO₂, on observe un enchevêtrement d'aiguilles qui correspondent là aussi à la section transversale de plaques s'organisant en feuillets (Figure 121, Figure 122, Figure 123, Figure 125). La concentration de ces plaques, augmentant avec celle de CO₂, est telle qu'elles forment un véritable squelette emprisonnant la matrice d'aluminium et les cavités qui en deviennent polyédriques. Ce cloisonnement désordonné du résidu est certainement la cause de la formation des satellites sphériques du résidu. En effet, comme l'illustre la Figure 124, on voit clairement la surface qui s'est rompue probablement sous l'effet d'une forte pression interne, et par laquelle s'est évacué une partie de la matrice d'aluminium se frayant un chemin à travers un dédale de canaux créés par le squelette.

VI.C Analyse

Comme l'a montré les observations globale et interne des résidus imbrûlés, l'analyse des éléments présents en surface ou dans la matrice d'aluminium n'est intéressante que pour les échantillons ayant brûlé sous les atmosphères contenant du CO₂ ou de l'azote.

VI.C.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX ne permettant la mise en évidence que des phases bien cristallisées, seuls les résidus de combustion, qui ne se sont pas impactés sur les parois du lévitateur (pas de trempe rapide), et qui se sont refroidis lentement dans le flux de gaz, ont pu être analysés par cette méthode. L'inconvénient principal d'une analyse de tels résidus est que l'échantillon peut s'oxyder à

plus basse température pendant ce lent refroidissement, ce qui peut être une source d'erreur sur la présence réelle de l'oxygène pendant la combustion.

Les diagrammes DRX sont présentés en annexe. On constate que :

- L'analyse d'un résidu de combustion sous 50% H₂O/50% N₂ a montré la présence de quatre phases cristallines : l'aluminium, l'alumine, le nitrure d'aluminium (AlN), et un oxynitrure d'aluminium (Al_{2.78}O_{3.65}N_{0.35}).
- L'analyse de résidus de combustion sous 100% CO₂ a montré la présence de deux phases principales, l'aluminium et le carbure d'aluminium (Al₄C₃), et de deux phases en concentration plus faible (raies moins intenses), l'alumine et l'oxycarbure d'aluminium (Al₄O₄C).

VI.C.2 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse EDS a été effectuée à l'intérieur des résidus imbrûlés qui se sont rapidement refroidit en s'impactant sur les parois du lévitateur.

- Pour les résidus ayant brûlé sous les atmosphères contenant de l'azote, nous avons analysé les deux phases révélées par l'observation. Pour la phase informe située à la surface du résidu (Figure 118 b), l'EDS a mis en évidence une phase riche en aluminium et en oxygène, et pauvre en azote. Par contre, l'analyse de la phase organisée en plaques à l'intérieur et à la surface du résidu (Figure 119 b) a uniquement détecté l'aluminium et l'azote.
- Pour les résidus ayant brûlé sous les atmosphères contenant du CO₂, l'analyse EDS des sections de plaques enchevêtrées dans le résidu a mis en évidence une phase de composition identique quelle que soit la concentration en CO₂, et contenant (63 ± 1)% mol d'aluminium, (29 ± 1)% mol de carbone, et (8 ± 1)% mol d'oxygène. Cet oxycarbure d'aluminium Al₆₃C₂₉O₈ est un composé non stœchiométrique. En effet, les seuls oxycarbures référencés sont Al₄O₄C et Al₂OC. En outre, l'analyse EDS de la matrice d'aluminium a également révélé la présence de (3 ± 1)% mol de carbone, et (5 ± 1)% mol d'oxygène.

VI.C.3 Dosage du carbone par réaction nucléaire

D'après les observations et les techniques d'analyse complémentaires (DRX et EDS), le carbone semble être un élément en quantité non négligeable à l'intérieur des résidus imbrûlés, comparé à l'azote que l'on trouve essentiellement soit à la surface ou en faible concentration dans la matrice, ou à l'oxygène. Afin d'avoir un dosage global de la concentration de carbone dans les résidus de combustion, nous avons utilisé la méthode d'analyse nucléaire par activation des deutons. Le protocole et les détails expérimentaux sont expliqués en annexe. Plusieurs échantillons ont été dosés en fonction de la concentration en CO_2 de l'atmosphère gazeuse. Le Tableau 13 récapitule des différents dosages obtenus. Les fractions molaires de carbone sont calculées à partir des fractions massiques de carbone en faisant l'hypothèse d'une fraction massique d'oxygène comprise entre 0 et 0.1.

Atmosphère gazeuse	Fraction massique de carbone (%)	Fraction molaire de carbone (%)	Temps de combustion (s)
80% H_2O /20% CO_2	3.5 ± 0.3	7.3 ± 0.3	3.5
80% H_2O /20% CO_2	4.7 ± 0.3	9.1 ± 0.3	2.9
20% H_2O /40% CO_2 /40% N_2	10.8 ± 1.0	20.0 ± 2.0	10
50% H_2O /50% CO_2	9.9 ± 0.7	19.5 ± 1.0	5.1
50% CO_2 /50% N_2	11.5 ± 0.6	21.5 ± 1.0	10
20% H_2O /80% CO_2	12.7 ± 0.2	23.5 ± 1.0	6.5
100% CO_2	9.9 ± 0.4	19.5 ± 1.0	2.65

Tableau 13 : Dosage du carbone des résidus imbrûlés dans différentes atmosphères contenant du CO_2 .

On constate que la concentration en carbone est plus faible pour le mélange 80% H_2O /20% CO_2 que pour les autres mélanges. On remarque également que la fraction massique de C sous 100% CO_2 est inférieure à celle obtenue sous d'autres mélanges avec des concentrations en CO_2 moindres. Cependant, il faut corréliser ces dosages avec leurs temps de combustion respectifs. On s'aperçoit ainsi qu'il a fallu seulement 2.65 s pour atteindre 9.9% massique, alors qu'il en a fallu 5.1 s sous 50% H_2O /50% CO_2 .

Chapitre 4

Interprétation des Résultats

I Phases de préchauffage et d'inflammation

I.A Préchauffage

Les observations visuelles ont clairement montré que la croûte d'alumine recouvrant totalement la goutte d'aluminium est bien l'élément inhibant la combustion à basse température. En effet, tant que celle-ci est présente aucune réaction chimique majeure n'a lieu. Néanmoins, il paraît vraisemblable que la goutte s'oxyde partiellement en surface durant la période préchauffage par un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers la croûte pour atteindre l'aluminium. La preuve indiscutable de cette oxydation est le rôle essentiel joué par la croûte d'alumine sur le chauffage de la goutte. En effet, de par ses propriétés optique et thermique, la croûte permet d'accroître les capacités d'absorption du rayonnement laser (à $\lambda=10.6\text{ }\mu\text{m}$, $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}\approx 1$ alors que $\epsilon_{\text{Al}}\approx 0.1$) et de conservation de l'énergie (isolant thermique) de la goutte. La Figure 127 illustre l'influence de la croûte d'alumine sur l'efficacité de chauffage.

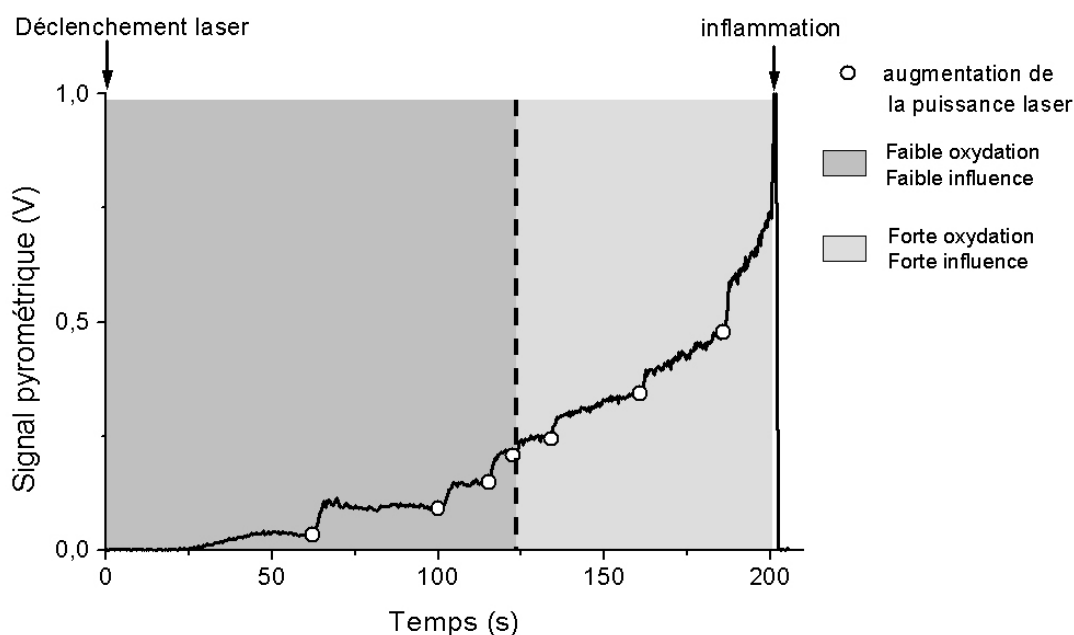


Figure 127 : Signal pyrométrique d'une goutte tout au long de la phase de préchauffage.

On distingue ici deux phases de chauffage. Dans un premier temps, chaque brusque montée de température, résultant de l'augmentation de la puissance du laser, est suivie d'un palier. Puis, dans un second temps, ce palier est remplacé par un accroissement constant de la température. Ces deux situations démontrent parfaitement le rôle de la croûte d'alumine. A basse température, l'oxydation de la goutte étant faible (mauvaise diffusion de l'oxygène), la croûte n'est pas suffisamment épaisse pour absorber efficacement le rayonnement laser. Les paliers de température représentent donc l'équilibre énergétique entre la puissance reçue du laser, indépendante de l'épaisseur, et celle évacuée par convection et par radiation. A haute température ($T > 1600$ K), l'oxydation s'accroît rapidement (*Merzhanov et al., 1977*), et la croûte absorbe alors de plus en plus d'énergie, ce qui a pour effet d'augmenter constamment la température de la goutte.

La croissance de la croûte d'alumine est également démontrée par l'expérience qui consiste à chauffer une première fois une goutte d'aluminium jusqu'à une température proche de l'inflammation sans provoquer la combustion, à arrêter le laser et à la laisser se refroidir. En chauffant à nouveau la goutte avec une puissance du laser identique, on constate alors que la seconde période de préchauffage est considérablement raccourcie ($t_2 < t_1/5$). Ceci démontre qu'une épaisse croûte d'alumine s'est formée durant la première phase de préchauffage, permettant de contribuer de façon efficace au second chauffage de la goutte dès les basses températures, et donc de réduire le temps de préchauffage.

Le lobe d'alumine, résidu liquéfié de la croûte, nous donne une information sur l'épaisseur probable de la croûte juste avant l'inflammation. A partir du diamètre de la base du lobe, des angles aux interfaces, et des propriétés thermophysiques de surface, on estime le volume du lobe d'alumine $V_{\text{lobe}} = (0.16 \pm 0.06) \text{ mm}^3$ (détails de calcul en annexe). En faisant l'hypothèse que ce volume est uniformément répartie sur la goutte, on obtient ainsi une épaisseur de la croûte $\delta = (5.5 \pm 2.0) \mu\text{m}$, ce qui montre que la croûte peut varier du simple au double. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature (*Merzhanov et al., 1977*).

I.B Inflammation

D'après les observations visuelles, l'inflammation se déclenche avec l'apparition d'un point de rupture de la croûte d'alumine. Puis, sous l'effet de réactions de surface entre l'aluminium

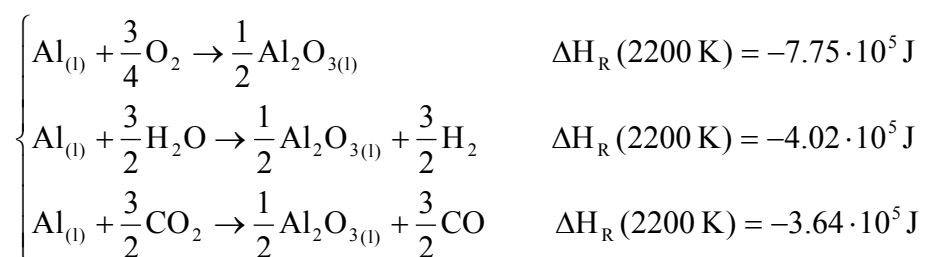
et les gaz oxydants, la croûte se liquéfie sur ses bords de rupture et se déchire dans toutes les directions pour aboutir à sa totale liquéfaction et à la formation d'un lobe unique.

On dispose de deux informations pour expliquer l'initiation de l'inflammation. D'une part, le point de rupture se situant toujours dans l'hémisphère supérieur de la goutte, coïncide avec la zone d'irradiation du laser. D'autre part, la température d'inflammation est indépendante de l'atmosphère gazeuse, ce qui suggère que les différents oxydants n'ont aucune influence majeure autre que la croissance la croûte d'alumine. On peut donc penser que la rupture est certainement la conséquence d'un échauffement local de la croûte dû à sa forte absorption du rayonnement laser, plutôt qu'à des réactions chimiques de surface.

La température d'inflammation obtenue à partir du traitement du signal spectrométrique étant de (2210 ± 40) K, vérifie l'hypothèse (*Friedman et Maček, 1962*) selon laquelle T_{in} ne peut dépasser la température de fusion de l'alumine ($=2327$ K). Outre la mesure pyrométrique, dont on peut toujours légitimement douter quant à son exactitude, on dispose d'autres arguments qui vont dans le sens d'une température d'inflammation bien inférieure à la fusion de Al_2O_3 .

Premièrement, les observations visuelles montrent un mécanisme de rupture de la croûte se propageant suivant un front de liquéfaction unique à partir d'un point de rupture unique. Or si la goutte possédait une température proche de 2327 K, les réactions de surface échaufferaient suffisamment la goutte pour qu'elle atteigne rapidement cette température, liquéfiant alors instantanément la croûte, et créant par là même plusieurs points de rupture. Le fait que l'on observe toujours un seul point de rupture et un seul front de liquéfaction suggère donc que la goutte n'atteint la température de fusion de l'alumine que lorsque le lobe est formé.

Deuxièmement, le temps de liquéfaction de la croûte (τ_{liq}) varie avec l'atmosphère gazeuse : lorsque l'environnement gazeux de la goutte n'est constitué que d'oxydants, on observe la hiérarchie $\tau_{liq}(H_2O/O_2) < \tau_{liq}(H_2O) < \tau_{liq}(H_2O/CO_2)$. Ceci montre que les réactions de surface entre l'aluminium et les gaz oxydants pilotent le processus de liquéfaction. En effet, selon la nature de l'oxydant, les réactions d'oxydation produisent plus ou moins d'énergie :



Ainsi, on constate que les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ permettent d'accroître sensiblement l'apport énergétique comparé à 100% H_2O , tandis que les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ diminuent cet apport. De la même manière, lorsque les oxydants sont dilués avec l'argon ou l'azote, l'énergie dégagée par les réactions de surface diminue, ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps de liquéfaction et une montée en température de la goutte plus lente.

Les mécanismes de préchauffage et d'inflammation d'une goutte d'aluminium observés lors de nos expérimentations peuvent donc se résumer de la façon suivante :

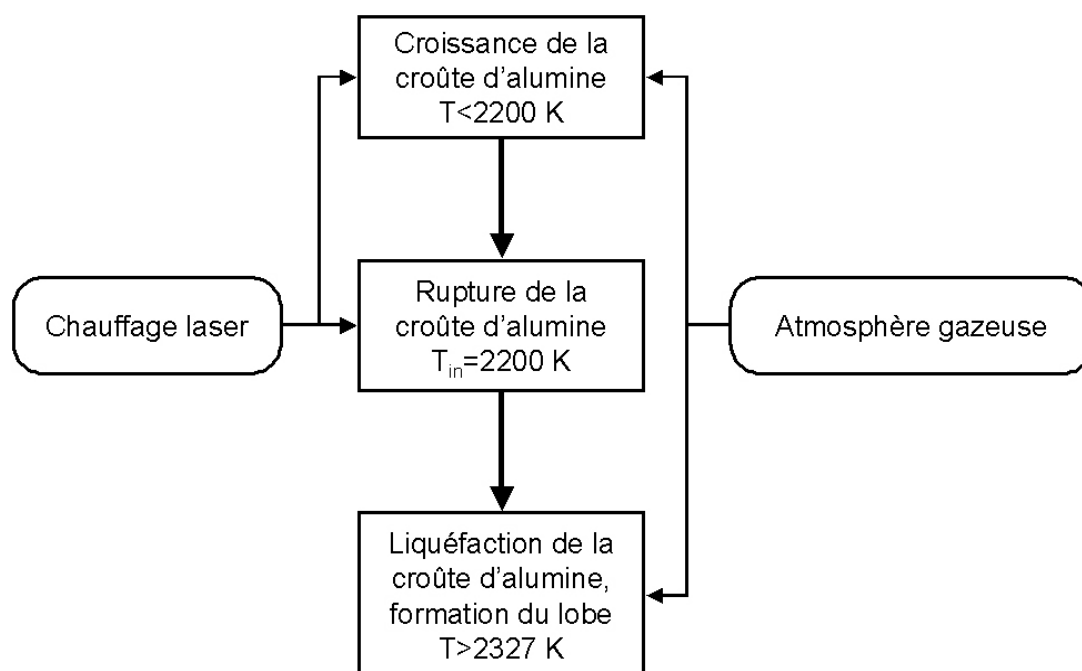


Figure 128 : Mécanismes de préchauffage et d'inflammation d'une goutte d'aluminium.

On note l'implication prépondérante du mode de chauffage, car, outre la montée en température de la goutte, il initie également l'inflammation en liquéfiant localement la croûte protectrice d'alumine. Néanmoins, nos conditions expérimentales de chauffage ne correspondent pas aux conditions réelles dans les propergols solides, où les particules sont chauffées par conduction thermique des gaz environnants, et non par un effet radiatif. On peut donc penser que le mécanisme d'inflammation n'est pas le même en condition réelles à la fois pour l'initiation de la rupture de la croûte et pour la température d'inflammation. Par contre, le rôle d'inhibant réactionnel à basse température de la croûte d'alumine, ainsi que l'influence des oxydants dès la rupture sont indépendants du mode de chauffage, donc certainement présents pour les particules d'aluminium dans les propergols solides.

II Combustion

L'exploitation des résultats concernant la combustion a permis de mettre en évidence l'influence de l'atmosphère gazeuse sur les processus réactionnels à la fois en phase homogène (gazeuse) et en phase hétérogène (surface de la goutte).

II.A Phase gazeuse

II.A.1 Hierarchie entre oxydants – Efficacité d'oxydation

Le critère principal caractérisant la combustion d'une goutte d'aluminium est le taux de combustion β . Tout d'abord, la faible différence du taux de combustion entre les mélanges H_2O/Ar et H_2O/N_2 à concentration égale suggère que l'azote en tant que réactif potentiel n'a pas ou peu d'influence sur la combustion en phase gazeuse. Toutefois, en comparant les différents taux de combustion obtenus en fonction des trois oxydants (O_2 , H_2O , CO_2), nous avons constaté que l'addition d'oxygène à de la vapeur d'eau permettait d'accroître β , et, qu'au contraire, l'addition de CO_2 provoquait sa diminution. Du point de vue de l'efficacité à brûler rapidement une goutte d'aluminium, ceci montre très clairement que O_2 est un meilleur oxydant que H_2O , lui-même meilleur oxydant que CO_2 . Cette observation est également faite par *Olsen et Beckstead (1995)*, et *Legrand (2000)*. Ainsi, afin de prendre en compte l'influence à la fois de la nature et de la concentration de ces trois oxydants sur le taux de combustion, nous avons estimé une « efficacité d'oxydation » sur le modèle des travaux de *Brooks et Beckstead (1995)* en utilisant la corrélation suivante :

$$\beta = \beta_0 \cdot \sum_i x_i \cdot e_i \quad (\text{Éq.4 - 20})$$

β_0 représente le taux de combustion de référence, x_i la fraction molaire, et e_i l'efficacité d'oxydation de la i -ème espèce. H_2O étant notre espèce de base, nous avons considéré $e_{H_2O}=1$, puis calculé β_0 , e_{O_2} , et e_{CO_2} . La Figure 129 illustre la comparaison entre les taux de combustion expérimentaux et calculés pour les mélanges H_2O/O_2 et H_2O/CO_2 .

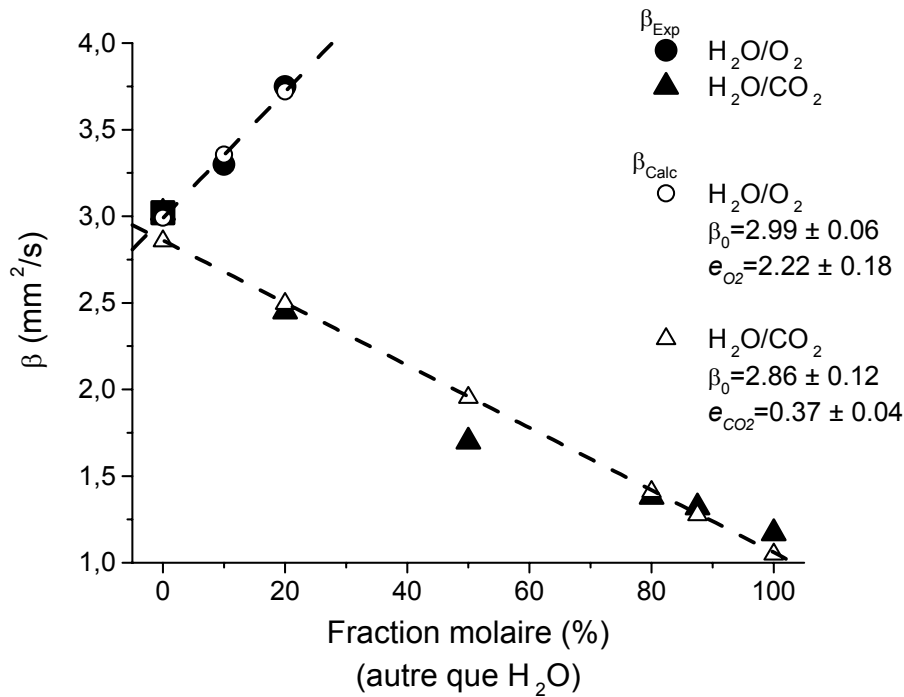


Figure 129 : Taux de combustion expérimentaux et calculés sous $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

On obtient les efficacités d'oxydation $e_{\text{O}_2} = (2.22 \pm 0.18)$ et $e_{\text{CO}_2} = (0.37 \pm 0.04)$. Les autres études ayant déterminé des efficacités d'oxydation (*Olsen et Beckstead, 1995 ; Legrand, 2000*) ont utilisé l'oxygène comme espèce de base, ce qui revient pour nous à $e_{\text{O}_2} = 1$, $e_{\text{H}_2\text{O}} = (0.45 \pm 0.04)$, et $e_{\text{CO}_2} = (0.17 \pm 0.03)$. Nos valeurs d'efficacités sont en bon accord avec ces études. On a donc une hiérarchie entre les trois oxydants telle que $e_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot e_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6 \cdot e_{\text{CO}_2}$.

Néanmoins, les estimations des efficacités d'oxydation n'ont concerné ici que les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Il serait donc intéressant de déterminer également les taux de combustion pour les autres atmosphères étudiées ($\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$, air). Le Tableau 14 compare les valeurs expérimentales et calculées à partir des efficacités d'oxydations précédentes ($e_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $e_{\text{O}_2} = 2.22$, $e_{\text{CO}_2} = 0.37$).

Atmosphère	β_{Exp} (mm ² /s)	β_{Calc} (mm ² /s)	$\Delta\beta/\beta_{\text{Exp}}$ (%)
100% H ₂ O	3,02	3	0,7
90% H ₂ O/10% O ₂	3,3	3,37	2
80% H ₂ O/20% O ₂	3,75	3,73	0,5
80% H ₂ O/20% CO ₂	2,45	2,62	7
80% H ₂ O/20% N ₂	2,15	2,4	11,6
80% H ₂ O/20% Ar	2,1	2,4	14,3
50% H ₂ O/50% CO ₂	1,7	2,06	20,9
50% H ₂ O/50% N ₂	1,13	1,5	32,7
50% H ₂ O/50% Ar	1,01	1,5	48,5
50% H ₂ O/25% CO ₂ /25% N ₂	1,41	1,78	26,1
20% H ₂ O/80% CO ₂	1,38	1,49	7,8
20% H ₂ O/40% CO ₂ /40% N ₂	0,92	1,04	13,5
12.5% H ₂ O/87.5% CO ₂	1,32	1,35	2,0
100% CO ₂	1,17	1,11	5,1
air	0,75	1,33	77,6
50% CO ₂ /50% N ₂	0,58	0,56	4,3

Tableau 14 : Comparaison entre taux de combustion expérimentaux et calculés en fonction des différentes atmosphères gazeuses.

On constate que certains taux de combustion calculés sont très loin de leur valeur expérimentale, particulièrement pour les mélanges avec de l'argon et de l'azote. Ceci est dû au fait que l'on a attribué arbitrairement à ces deux gaz une efficacité d'oxydation nulle, ce qui paraît logique puisqu'ils sont, soit inerte pour Ar, soit peu réactif pour N₂. Si maintenant on autorise une pondération de ces deux espèces (e_{Ar} et e_{N_2}) sur le taux de combustion, on obtient une nouvelle estimation des paramètres en fixant $\beta_0=3$ et $e_{\text{H}_2\text{O}}=1$, tels que $e_{\text{O}_2} = (2.09 \pm 0.22)$, $e_{\text{CO}_2} = (0.36 \pm 0.03)$, $e_{\text{N}_2} = (-0.18 \pm 0.06)$, et $e_{\text{Ar}} = (-0.35 \pm 0.11)$. On remarque alors que les efficacités de Ar et N₂ sont négatives. Le Tableau 15 compare à nouveau les taux de combustion expérimentaux et calculés pour toutes les atmosphères étudiées avec les nouvelles valeurs d'efficacités d'oxydation. Hormis 50% CO₂/50% N₂, les taux calculés sont assez représentatifs des taux expérimentaux.

Atmosphère	β_{Exp} (mm ² /s)	β_{Calc} (mm ² /s)	$\Delta\beta/\beta_{\text{Exp}}$ (%)
100% H ₂ O	3,02	3	0,7
90% H ₂ O/10% O ₂	3,3	3,33	0,9
80% H ₂ O/20% O ₂	3,75	3,66	2,5
80% H ₂ O/20% CO ₂	2,45	2,61	6,7
80% H ₂ O/20% N ₂	2,15	2,29	6,7
80% H ₂ O/20% Ar	2,1	2,19	4,3
50% H ₂ O/50% CO ₂	1,7	2,03	19,6
50% H ₂ O/50% N ₂	1,13	1,23	9,1
50% H ₂ O/50% Ar	1,01	0,97	3,6
50% H ₂ O/25% CO ₂ /25% N ₂	1,41	1,63	15,8
20% H ₂ O/80% CO ₂	1,38	1,45	5,3
20% H ₂ O/40% CO ₂ /40% N ₂	0,92	0,81	11,6
12.5% H ₂ O/87.5% CO ₂	1,32	1,30	0,9
100% CO ₂	1,17	1,07	8,9
air	0,75	0,83	10,6
50% CO ₂ /50% N ₂	0,58	0,27	54,1

Tableau 15 : Comparaison entre taux de combustion expérimentaux et calculés en fonction des différentes atmosphères gazeuses avec prise en compte de l'argon et l'azote.

La prise en compte d'un effet de l'argon et de l'azote sur β montre toute l'ambiguïté de sens du terme d'« efficacité d'oxydation », car $e < 0$ ne signifie pas que Ar et N₂ sont des espèces inhibitrices ou « anti-oxydantes » de la combustion. On pourrait considérer à tort que la diminution de la fraction d'oxydant diminuerait d'autant le taux de combustion, du fait la baisse de l'apport énergétique de la flamme. Or, il faut appréhender le fait que toutes les espèces gazeuses, oxydantes ou pas, possèdent également leurs propres propriétés de stockage (C_p), et de transport de la chaleur (diffusion thermique α_T) et de la matière (diffusion moléculaire $\mathcal{D}_{AB}$). C'est donc la compréhension de ces aspects conservation/transport – énergie/matière qui peut nous permettre de mieux interpréter la variation du taux de combustion en fonction des différentes atmosphères gazeuses.

II.A.2 Influence des propriétés de la phase gazeuse sur β

Les deux paramètres qui décrivent le mieux ce couplage énergie-matière sont le taux de combustion et la température de goutte. La Figure 130 illustre l'évolution de β en fonction de T_{goutte} .

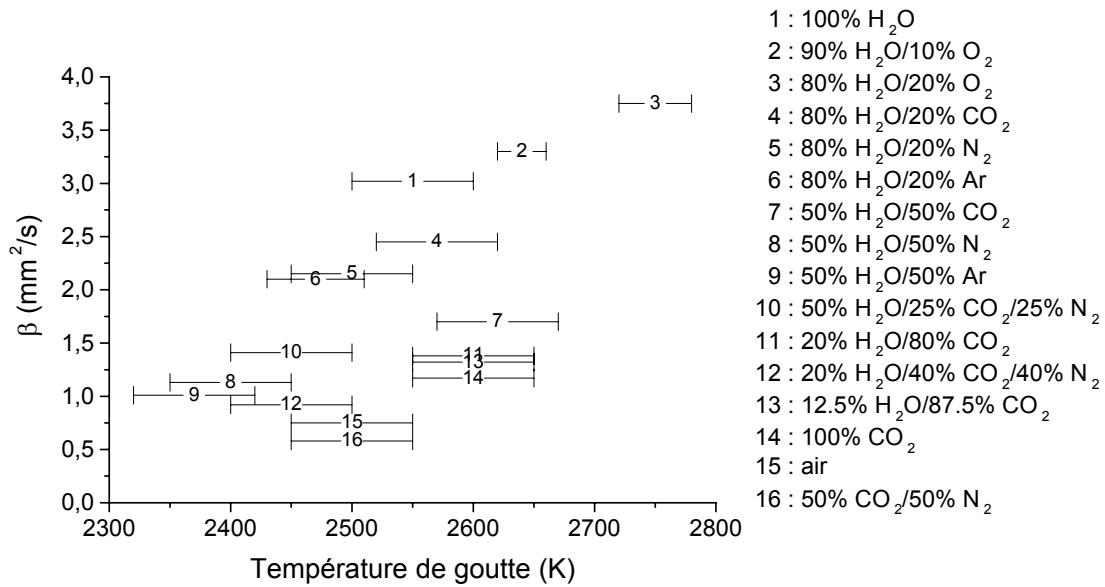


Figure 130 : Variation du taux de combustion en fonction de la température de goutte.

D'un premier abord, il n'existe pas de relation claire entre β et T_{goutte} . En effet, même si le taux de combustion le plus élevé correspond à la température de goutte la plus haute (80% H₂O/20% O₂), on constate que pour une température identique, β peut varier fortement. C'est particulièrement le cas pour les mélanges H₂O/CO₂, où pour $T_{\text{goutte}} = (2600 \pm 50)$ K, β augmente de 1.17 (100% CO₂) à 2.45 mm²/s (80% H₂O/20% CO₂). Or à une température T_{goutte} , la pression de vapeur d'aluminium est la même quelle que soit l'atmosphère gazeuse. On pressent donc que ce n'est pas le mécanisme de transport de la chaleur qui contrôle la combustion, mais plutôt le mécanisme de transport de la matière. Pour confirmer cette intuition, comparons les nombres de Nusselt et Sherwood qui caractérisent respectivement les transferts de chaleur et de masse dus à la convection forcée.

Atmosphère	Nu	Sh	Sh/Nu
100% H ₂ O	13,8	13,1	0,95
80% H ₂ O/20% O ₂	14,4	11,0	0,76
80% H ₂ O/20% CO ₂	16,1	14,7	0,91
80% H ₂ O/20% N ₂	15,3	14,5	0,94
80% H ₂ O/20% Ar	16,6	14,9	0,90
50% H ₂ O/50% CO ₂	18	16,3	0,91
50% H ₂ O/50% N ₂	16,6	15,7	0,95
50% H ₂ O/50% Ar	17,8	15,4	0,87
20% H ₂ O/80% CO ₂	19,3	18	0,94
100% CO ₂	18,1	19,1	1,05
Air	13,6	15,4	1,13
50% CO ₂ /50% N ₂	16,7	18,1	1,09

Tableau 16 : Variation des nombres de Nusselt et Sherwood en fonction de l'atmosphère gazeuse ($d_{init}=3.15$ mm).

On constate (Tableau 16) que $Sh/Nu < 1$ pour H₂O/(O₂, CO₂, N₂, Ar), et $Sh/Nu > 1$ pour 100% CO₂, 50% H₂O/50% N₂, et air. Le mécanisme limitant la combustion étant celui dont le nombre caractéristique est le plus faible, ceci suggère donc que le transfert de masse limite le processus de combustion pour les atmosphères contenant H₂O, alors que c'est le transfert de chaleur pour les autres atmosphères gazeuses.

Considérons maintenant les flux de chaleur et de matière. En présence de convection forcée ces flux sont tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_T \propto Nu \cdot \lambda_{Al,m} \\ \text{et} \\ J_{Al} \propto Sh \cdot \mathcal{D}_{Al,m} \end{array} \right. \quad (\text{Éq. 4 - 21})$$

La Figure 131 illustre la variation de $Nu \cdot \lambda_{Al,m}$ et $Sh \cdot \mathcal{D}_{Al,m}$ en fonction des taux de combustion expérimentaux.

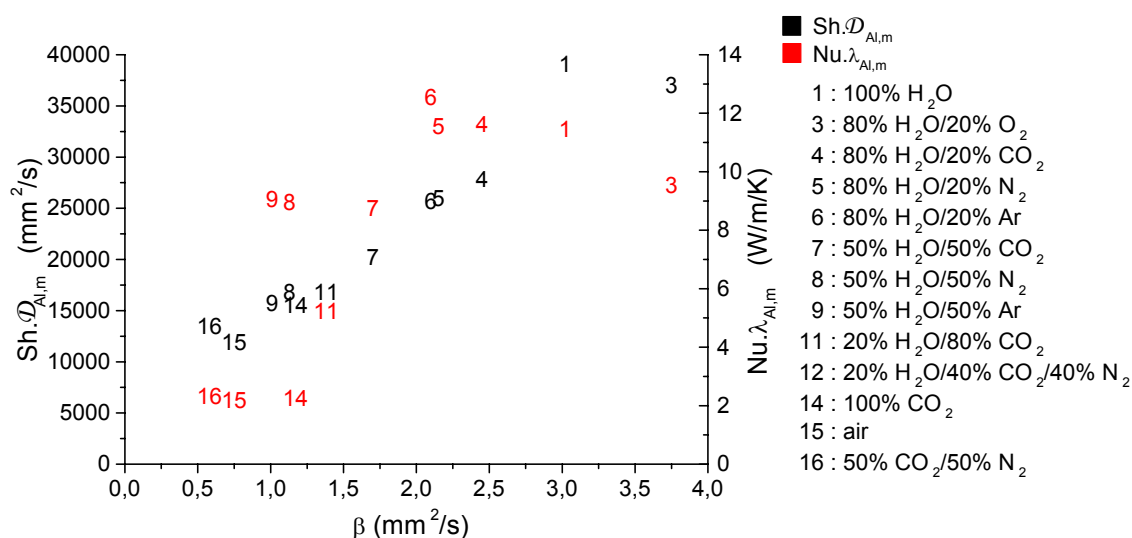


Figure 131 : Variation de $Nu.\lambda_{Al,m}$ et $Sh.\mathcal{D}_{Al,m}$ en fonction du taux de combustion.

- Pour les flux de chaleur, on constate une différence notable entre les atmosphères contenant au moins 50% molaire de H_2O et les autres. Ceci est dû au fait que le produit de combustion hydrogéné H_2 possède une conduction thermique élevée en comparaison des autres espèces qui diffusent depuis la flamme (Ar , N_2 , CO_2 ...). Ainsi, pour les atmosphères ayant une forte concentration en vapeur d'eau, le transfert de chaleur est suffisant pour maintenir la goutte à une température élevée, ce qui n'est plus vrai pour les autres atmosphères. Ceci explique probablement ainsi pourquoi la combustion sous 100% CO_2 et 50% $CO_2/50\% N_2$ n'est pas autonome ; le maintien du laser en fonctionnement comble alors le déficit d'énergie pour conserver une température de goutte satisfaisante. Le cas de la combustion sous air reste néanmoins particulier du fait de sa température de flamme suffisamment élevée (~ 3800 K) pour garantir un bon chauffage de la goutte.
- Pour les flux de matière, on remarque une bonne corrélation entre le taux combustion et $Sh.\mathcal{D}_{Al,m}$, confirmant ainsi que c'est bien le transfert de masse qui contrôle la combustion autonome.

II.A.3 Taux de combustion stagnants - comparaison avec les particules micrométriques

Les taux de combustion stagnants calculés à partir de la correction de la convection forcée sur nos taux expérimentaux varient environ de 0.1 à 0.7 mm²/s selon l'atmosphère gazeuse. En comparant β_{stag} avec les études concernant des particules d'aluminium représentatives des conditions réelles dans les propergols solides, on constate (Figure 132) une assez bonne consistance de nos résultats avec ces études. Néanmoins, on peut remarquer que les taux de combustion stagnants correspondant aux atmosphères généralement les plus étudiées (air, 100% CO₂; $\beta_{\text{stag}} \approx 0.1 \text{ mm}^2/\text{s}$) sont les moins significatifs. Ce fait peut s'interpréter de deux façons.

Tout d'abord, on peut simplement considérer que la combustion des gouttes d'aluminium de 3 mm n'a rien de commun avec la combustion de particules micrométriques, et que les mécanismes mis en jeu ne sont pas les mêmes. Cependant, ceci semble injustifié car notre combustion est essentiellement contrôlée par la diffusion, ce qui est également le cas pour les petites particules. Par ailleurs, nous avons également démontré l'influence des différents oxydants (O₂, H₂O, CO₂) sur le taux de combustion à travers le terme d'efficacité d'oxydation, qui, même si il n'a pas un sens très adéquat, nous a permis de montrer des similitudes avec les efficacités déterminées pour d'autres tailles de particules plus caractéristiques.

Par contre, il est plus légitime de concevoir que la prise en compte de la convection forcée est mal évaluée. En effet, il subsiste d'assez grandes incertitudes sur l'estimation des conditions de l'écoulement autour de la goutte (équilibre aérodynamique $\rightarrow \text{Re ?}$), et des propriétés thermophysiques des gaz (μ , ρ , $\mathcal{D}_{AB}$, λ , C_p , $T_{\text{ref}} \rightarrow \text{Sc}$, Pr). Les nombres de Nusselt et Sherwood seraient alors peut-être surestimés, ce qui aurait pour conséquence directe d'augmenter β_{stag} .

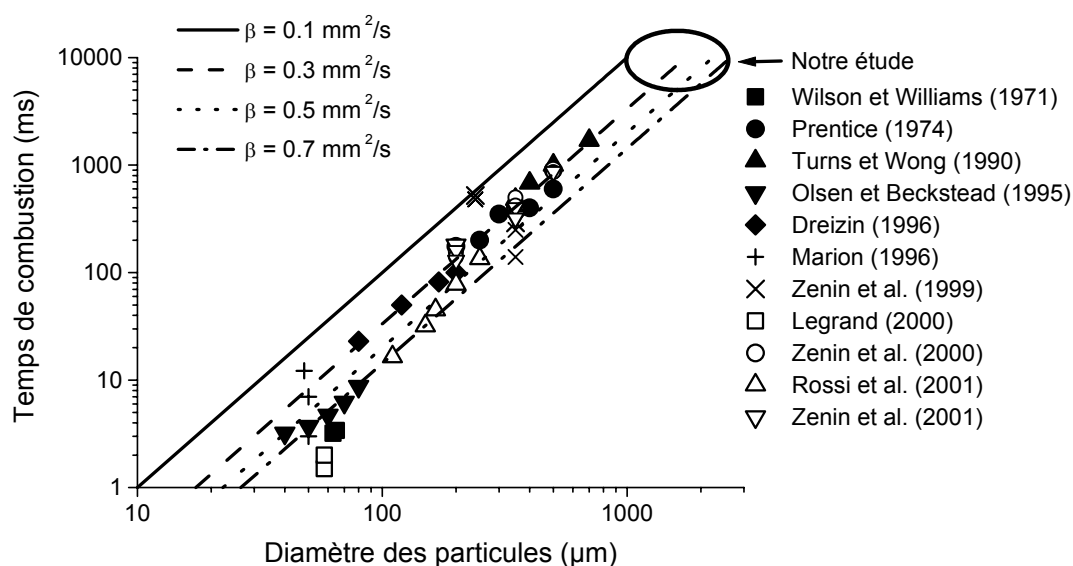


Figure 132 : Comparaison des taux de combustion stagnants avec les études précédentes.

II.A.4 « Loi en d^n »

L'évaluation de l'exposant n en fonction des différentes atmosphères gazeuses a montré que celui-ci diminuait progressivement avec la concentration en H_2O d'environ $n = 2$ à $n = 0.7$. D'un point de vue analytique, $n = 2$ signifie que la combustion est contrôlée par la diffusion (thermique ou moléculaire), et $n = 1.5$ correspond à la prise en compte un effet convectif (Kuo, 1986). On constate donc que nous ne vérifions que très rarement la condition $n = 1.5$ puisque la convection forcée est indéniablement un paramètre non négligeable dans nos expérimentations. En réalité, il faut être extrêmement prudent avec ce type de paramètre, car tout comme l'efficacité d'oxydation e_i , son rôle premier est de permettre une bonne compilation des données expérimentales en vue d'une exploitation ultérieure dans des modèles numériques. Ainsi, conclure que la combustion sous 100% H_2O et sous les mélanges 80% H_2O /20% (O_2 , Ar) est contrôlée par la diffusion, et que celle sous les autres atmosphères est contrôlée par la convection ou tout autre mécanisme, serait une grossière erreur. L'exemple flagrant serait de considérer le taux de combustion sous 20% H_2O /80% CO_2 avec son exposant le plus probable. On aurait alors $n = 0.72$ et $\beta_n = 0.16 \text{ mm}^{0.72}/\text{s}$. Si maintenant on calculait le temps nécessaire pour brûler complètement une particule de 50 μm de diamètre, on obtiendrait $t_c = d_0^n / \beta_n = 723 \text{ ms}$, ce qui est totalement irréaliste. Ce fait est corroboré par les études de Zenin et al. (1999, 2000, 2001) qui observent la variation de l'exposant n avec la

taille initiale de la particule. On constate donc qu'il serait aventureux de notre part d'essayer d'interpréter le sens de la valeur de n . Tout au plus, nous pourrions remarquer une similitude avec les travaux de *Prentice (1974)* et *Zenin et al. (1999, 2000, 2001)* quant à la variation de n avec l'atmosphère gazeuse, ce qui suggère que les propriétés de transport de la phase gazeuse ne sont peut-être pas étrangère à ce comportement.

II.A.5 Spectroscopie

L'analyse spectroscopique de la phase gazeuse a mis en évidence la présence de trois espèces pendant la combustion : Al_g , AlH et AlO . Plusieurs études spectroscopiques ont également déjà détecté ces espèces, dont plus particulièrement Al et AlO (*Brzustowski et Glassman, 1964* ; *Yuasa et al., 1992 et 1997* ; *Bucher et al., 1996 et 1998* ; *Zhu et Yuasa, 1998* ; *Servaites et al., 2000*) et moins souvent AlH (*Jones et Brewster, 1991*). Trouver de la vapeur d'aluminium est somme toute logique puisque c'est le combustible. Par contre, la présence de AlO et AlH qui n'existent qu'à haute température confirme que ces deux espèces sont des intermédiaires impliqués dans les mécanismes de combustion dans la flamme. Nous n'entrerons pas ici dans le détail d'un schéma cinétique mettant en avant AlH et AlO . Néanmoins, notre étude suggère que AlH joue certainement un rôle aussi important que AlO , souvent considéré comme le seul intermédiaire de combustion susceptible d'intervenir réellement. En effet, même si on ne connaît pas les concentrations respectives, on peut supposer que celles-ci sont du même ordre de grandeur, à moins que leurs propriétés radiatives (probabilités de transition) soient totalement différentes, ce qui paraît peu évident.

Intéressons-nous maintenant au rapport d'intensité I_{AlO}/I_{AlH} en fonction des atmosphères différentes gazeuses. On a constaté que I_{AlO}/I_{AlH} augmentait en ajoutant de l'oxygène ou du CO_2 à la vapeur d'eau, et qu'au contraire il diminuait en diluant H_2O avec de l'azote ou de l'argon.

Premièrement, la substitution d'une fraction de H_2O au profit d'oxydants non hydrogénés (O_2 ou CO_2) doit entraîner l'augmentation de la concentration de AlO et la diminution de AlH . L'allure de I_{AlO}/I_{AlH} est donc logique. Cependant, on peut remarquer que l'évolution de I_{AlO}/I_{AlH} ne suit pas celle des rapports de concentrations H_2O /(autres oxydants). En effet, en prenant le cas des mélanges H_2O/CO_2 , le remplacement de 50% de H_2O par 50% de CO_2 n'accroît le rapport I_{AlO}/I_{AlH} que 35% alors qu'on pourrait s'attendre à une augmentation de 100% étant donné la diminution par deux de la quantité de AlH . Ceci suggère que la

production de AlO à partir de CO₂ est moins importante que celle à partir de H₂O. Ce fait est confirmé par la comparaison des enthalpies de réactions, où l'on constate que la formation de AlO à partir de H₂O est exothermique ($\Delta H_R \approx -20$ KJ) alors que celle à partir de CO₂ est endothermique ($\Delta H_R \approx 20$ KJ) (Servaites et al., 2001).

Ainsi, pour les mélanges H₂O/CO₂, la température de la flamme étant quasiment la même, on a la relation pour deux mélanges différents :

$$\frac{I_{AlO}}{I_{AlH}} \approx \frac{N_{AlO}}{N_{AlH}} \quad (\text{Éq. 4 - 22})$$

En considérant que la concentration totale de AlO est la somme des concentrations de AlO issues des deux réactions avec H₂O et CO₂, on obtient :

$$\frac{I_{AlO}}{I_{AlH}} \approx \frac{N_{AlO}^{H_2O} + N_{AlO}^{CO_2}}{N_{AlH}} = \frac{x_{H_2O} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{H_2O}}{RT}} + x_{CO_2} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{CO_2}}{RT}}}{x_{H_2O} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlH}^{H_2O}}{RT}} + x'_{CO_2} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{CO_2}}{RT}}} \quad (\text{Éq. 4 - 23})$$

où x_j représente la fraction molaire de l'oxydant j , et ΔH_i^j l'enthalpie de réaction de l'espèce i à partir de l'oxydant j . En utilisant 100% H₂O comme référence ($x'_{H_2O}=1$, $x'_{CO_2}=0$), on a ainsi :

$$\frac{I_{AlO}}{I_{AlH}} \approx \frac{x_{H_2O} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{H_2O}}{RT}} + x_{CO_2} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{CO_2}}{RT}}}{x_{H_2O} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlH}^{H_2O}}{RT}}} = \frac{x_{H_2O} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{H_2O}}{RT}} + x_{CO_2} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AlO}^{CO_2}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta H_{AlH}^{H_2O}}{RT}}} \quad (\text{Éq. 4 - 24})$$

En considérant une température de flamme de 3300-3400 K, on observe (Tableau 17) une assez bonne corrélation entre l'expérience et l'hypothèse de calcul.

x_{H_2O}	$(I_{AlO}/I_{AlH})/(I_{AlO}/I_{AlH})_{100\%H_2O}$ Exp.	$(I_{AlO}/I_{AlH})/(I_{AlO}/I_{AlH})_{100\%H_2O}$ Calc.	Erreur relative (%)
1	1 ± 0.18	1	-
0.8	1.02 ± 0.33	1.05	3
0.5	1.36 ± 0.38	1.22	11
0.2	1.80 ± 0.63	1.88	4
0.125	2.57 ± 0.8	2.56	1

Tableau 17 : Comparaison entre rapports $(I_{AlO}/I_{AlH})/(I_{AlO}/I_{AlH})_{100\%H_2O}$ expérimentaux et calculés.

Deuxièmement, le fait d'ajouter de l'argon ou de l'azote ne change pas le rapport O/H puisqu'il n'y a que H_2O comme seul oxydant. On devrait donc conserver le même rapport I_{AlO}/I_{AlH} , or ce n'est pas le cas puisqu'il diminue avec l'accroissement de la dilution. La raison la plus plausible serait un effet de température. En effet, la température de flamme sous 100% H_2O est plus élevée que les mélanges $H_2O/(Ar \text{ ou } N_2)$, et l'enthalpie de réaction $Al + H_2O \rightarrow AlH + OH$ est très endothermique ($\Delta H_R = 210 \text{ KJ}$).

La deuxième information donnée par le rapport I_{AlO}/I_{AlH} est sa légère augmentation au cours du temps. Le fait que la température de flamme soit à peu près constante pendant la combustion suggère donc que AlO s'accroît plus rapidement que AlH . La décroissance de I_{AlH}/I_{Al} et la croissance de I_{AlO}/I_{Al} au cours du temps laisse également supposer une diminution de AlH au profit de AlO . Ces constatations peuvent être mises en parallèle avec l'étude de *Servaites et al. (2001)* sur la combustion de particules d'aluminium sous des mélanges H_2O/O_2 . En effet, outre AlO , ils ont également détecté des raies attribuées à l'émission de OH . Nous avons remarqué que ces raies correspondaient également à celles de AlH (424 nm), mais nous n'entrerons pas ici dans le débat qui consiste à savoir quelle espèce est réellement observée. Par contre, il est intéressant de constater qu'ils ont observé que les intensités des signaux OH (423 nm) et AlO (515 nm) sont décalés dans le temps, avec OH apparaissant d'abord et commençant à diminuer pendant que AlO augmente (Figure 133).

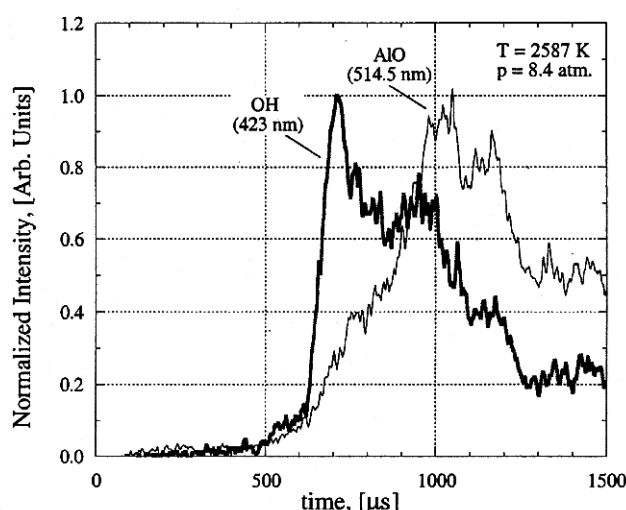


Figure 133 : Evolution de l'intensité des signaux AIO et OH en fonction du temps, d'après Servaites et al. (2001).

La tendance d'une diminution de OH par rapport à AIO est donc similaire à nos observations. L'explication d'un tel phénomène est toutefois très ardue. La cinétique chimique pourrait être une des raisons. Néanmoins, il n'existe pas de données suffisantes relatives à la cinétique de formation de l'espèce AlH, ce qui ne nous permet pas d'interpréter plus avant nos résultats.

II.B Phase liquide

II.B.1 Lobe d'alumine

Le phénomène de surface se produisant quelle que soit l'atmosphère gazeuse¹ est la disparition progressive du lobe d'alumine. Nous avons constaté que le taux de régression du lobe (K) variait avec les différentes atmosphères gazeuses, mais ne suivait pas l'allure de son propre taux de combustion, notamment sous 100% CO₂ et les mélanges H₂O/CO₂ où K reste à peu près constant, et sous les atmosphères contenant de l'azote où K toujours plus faible que les autres atmosphères à concentration égale. Par contre, on remarque que K augmente avec la température de goutte (Figure 134).

¹ sauf sous air, à cause de l'apparition précoce de la phase solide.

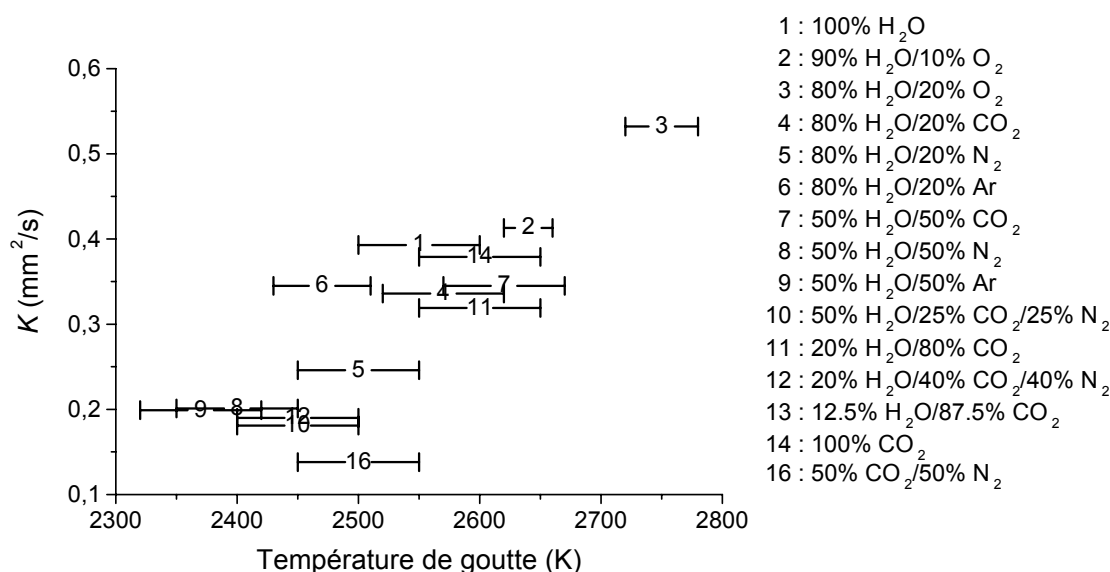


Figure 134 : Taux de régression du lobe d'alumine en fonction de la température de goutte.

Pour expliquer la régression du lobe d'alumine, on peut émettre trois hypothèses :

- une érosion du lobe par cisaillement de l'écoulement gazeux.
- une dissolution progressive du lobe dans la goutte d'aluminium.
- une décomposition chimique du lobe en espèces gazeuses.

La première hypothèse est la moins plausible. En effet, une érosion du lobe par cisaillement dépend des propriétés aérodynamiques de la phase gazeuse : plus la vitesse du gaz est grande, meilleur est le cisaillement. Cependant, on ne distingue pas de cohérence entre K et le nombre de Reynolds (rappel : $Re \sim |v_{\text{gaz}} - v_{\text{goutte}}|$) : par exemple, le taux de régression le plus élevé obtenu pour les mélanges H₂O/O₂ correspond aux nombres de Reynolds les plus faibles. Par ailleurs, l'érosion par cisaillement est la plus efficace lorsque le lobe se trouve dans la zone équatoriale de la goutte, c'est-à-dire là où les gaz ont la vitesse la plus grande. Toutefois, on a remarqué que la taille du lobe diminuait également lorsqu'il évoluait au pôle supérieur de la goutte où le cisaillement est quasi nul. De plus, on ne voit pas de rapport avec la température. L'érosion du lobe par cisaillement de l'écoulement gazeux est donc très improbable.

La deuxième hypothèse est plus vraisemblable. La dissolution du lobe d'alumine dans la goutte d'aluminium équivaut à dissoudre de l'oxygène dans l'aluminium. Etant données les

dimensions respectives du lobe et de la goutte lors de nos expérimentations, la fraction molaire d'oxygène dissout est estimée à 1-2%. Or d'après le diagramme de phase Al-Al₂O₃ (Taylor et al., 1992), on ne peut dissoudre qu'au plus 0.1% d'oxygène dans l'aluminium liquide, ce qui rendrait donc impossible la totale dissolution du lobe. Néanmoins, Dreizin (1996, 1999) a mis en évidence des concentrations d'oxygène dans la matrice d'aluminium jusqu'à 10% molaire pour des résidus de combustion sous O₂/(Ar, He, N₂). De même, l'analyse de l'intérieur de nos propres résidus sous mélanges H₂O/CO₂ a également révélé la présence d'oxygène de l'ordre de 1 à 8% molaire. L'hypothèse de dissolution pourrait donc apparaître acceptable. Cependant, celle-ci ne répond pas vraiment à la variation du taux de régression en fonction des atmosphères gazeuses et à l'influence de la température, ce qui la rend finalement aussi peu satisfaisante que l'érosion par cisaillement gazeux.

L'hypothèse de décomposition chimique du lobe est en réalité la plus crédible. En effet, à haute température, l'aluminium liquide réduit son propre oxyde en formant des espèces gazeuses. A l'équilibre thermodynamique la réaction $\text{Al}_{(l)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(l)}$ produit principalement l'oxyde d'aluminium gazeux Al₂O (Brooks et Beckstead, 1995 ; Babuk et Vasilyev, 2002). La réaction de décomposition de l'alumine par l'aluminium étant d'autant plus efficace que la température de goutte est élevée, elle permet ainsi d'expliquer pourquoi le taux de régression augmente avec T_{goutte} , et notamment pourquoi il stagne pour les mélanges H₂O/CO₂ (même T_{goutte}). Néanmoins, on remarque que les mélanges contenant de l'azote ne correspondent pas vraiment avec cette hypothèse. C'est ici qu'intervient le rôle de la phase gazeuse. En effet, à la surface de la goutte, l'environnement gazeux est constitué de vapeur d'aluminium et d'espèces diffusant depuis la flamme. Or il suffit d'une faible fraction d'espèces oxydantes pour inhiber la décomposition du lobe. Pour confirmer l'influence de la phase gazeuse sur la décomposition, nous avons effectué l'expérience consistant à introduire un léger flux d'air vers la goutte en combustion sous 100% H₂O (Figure 135). Nous avons alors constaté que le lobe ne régressait plus. Cette situation prouve que la perturbation aérodynamique induite par le flux d'air a permis la diffusion d'une fraction d'oxygène vers la surface de la goutte, via les vortex situés dans la traînée, créant ainsi une P_{O_2} suffisante pour arrêter la décomposition.

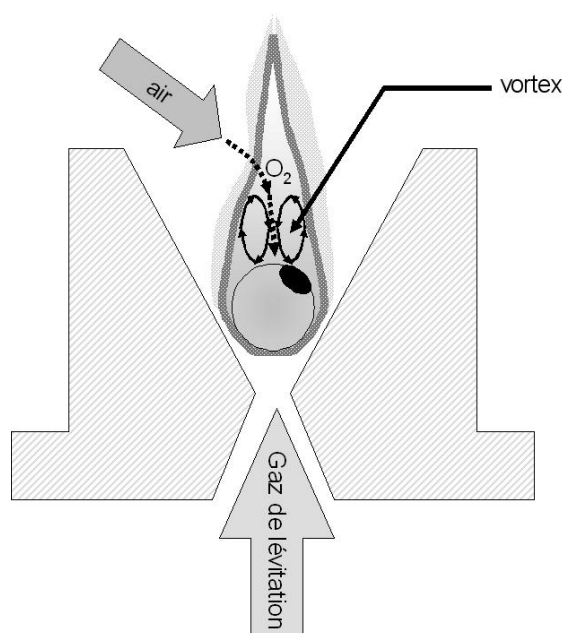


Figure 135 : Schéma de l'inhibition de la décomposition du lobe par introduction d'un flux d'air vers la goutte.

De ce fait, le faible taux de régression du lobe pour les mélanges contenant de l'azote pourrait s'expliquer par la formation d'oxydes d'azote (NO_x) dans la flamme qui diffuseraient vers la goutte et créeraient une pression d'oxygène susceptible de ralentir un peu la décomposition. La présence de NO comme produit de combustion des mélanges O_2/N_2 est notamment suggérée par Dreizin (1999). Il se pourrait également que la formation de la phase solide à la surface de la goutte sous la plupart des mélanges contenant de l'azote joue également un rôle dans la diminution de K . C'est ce que nous verrons plus loin.

II.B.2 Processus de dissolution

II.B.2.a Hydrogène

Une des observations les plus visibles dans les coupes planes de certains résidus imbrûlés est la présence d'importantes cavités. Ce phénomène est la conséquence d'un processus de dissolution d'un gaz pendant la combustion, qui s'est ensuite recombina au moment de la solidification en formant ces cavités sphériques. Le fait que les cavités n'aient été observées que dans les gouttes d'aluminium ayant brûlé sous des atmosphères contenant de la vapeur d'eau suggère que l'élément dissout est, soit O, soit H. Par ailleurs, l'analyse de coupes planes sur des résidus de combustion sous air et 100% CO_2 n'ayant pas révélé la présence de cavités

exclue par là même l'oxygène, et démontre donc que c'est l'hydrogène qui s'est dissout dans l'aluminium. Cette dissolution de l'hydrogène est notamment responsable de la formation des satellites d'aluminium sur les résidus imbrûlés sous atmosphères contenant du CO_2 : l'hydrogène se gazéifiant lors de la solidification a éjecté l'aluminium par ces canaux créés par le squelette d'oxycarbure.

La solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium liquide a été étudiée particulièrement dans le domaine métallurgique, c'est à dire à des températures n'excédant pas 1300 K (*Talbot, 1975 ; Liu et al., 1995*). Pour avoir une estimation de la quantité d'hydrogène dissoute à des températures correspondant à celles de la goutte en combustion [2300-2800 K], les données ont été extrapolées.

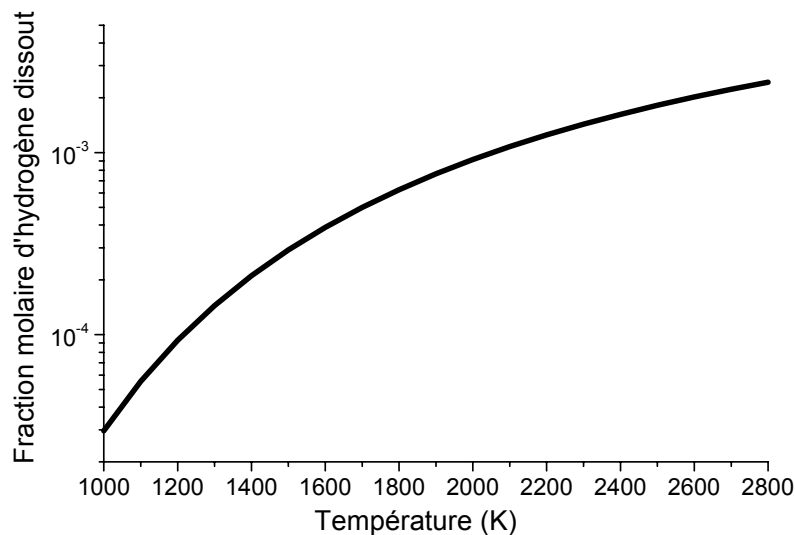


Figure 136 : Fraction d'hydrogène dissout dans l'aluminium liquide en fonction de la température, d'après Liu et al. (1995).

On constate (Figure 136) que la quantité d'hydrogène dissout dans l'aluminium liquide dans la gamme [2300-2800 K] ne dépasse pas 0.2% molaire, ce qui représente une solubilité assez faible. On constate donc que la quantité d'hydrogène dissout dans la goutte d'aluminium en combustion est peu significative, ce qui ne doit donc pas modifier réellement les propriétés thermophysiques de la goutte d'aluminium en combustion.

II.B.2.b Carbone

La présence de phases cristallisées $\text{Al}_x\text{C}_y\text{O}_z$ (stœchiométriques ou non stœchiométriques) dans les résidus imbrûlés sous les atmosphères contenant du CO_2 démontre la dissolution du carbone dans l'aluminium liquide. Contrairement à l'hydrogène, la quantité de carbone dissout est bien plus significative que celle de l'hydrogène. En effet, le dosage du carbone dans les résidus imbrûlés a permis de mettre en évidence une dissolution allant jusqu'à 13% massique, ce qui représente environ 23% molaire. Si on étudie le diagramme de phase Al-C, on constate (Figure 137) que cette concentration approche la limite de saturation en carbone d'aluminium liquide.

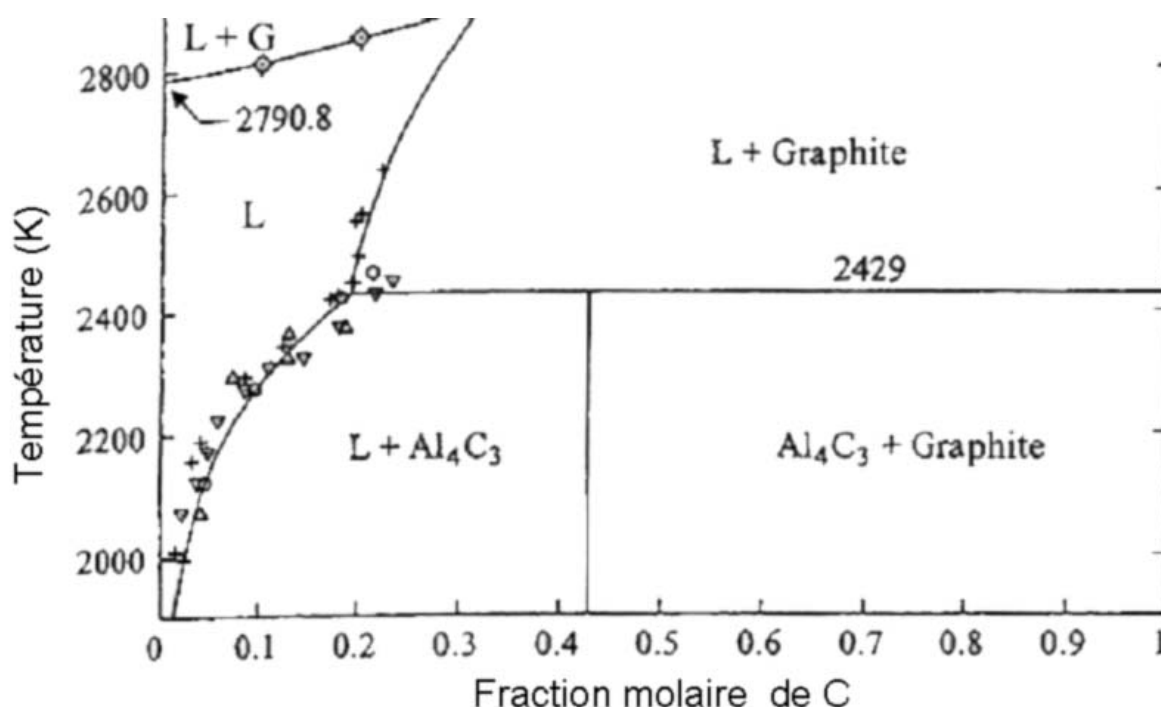


Figure 137 : Diagramme de phase Al-C, d'après Gokcen et Oden (1998).

Cette situation permet d'interpréter la formation de la couche solide suivie de la réémission lumineuse qui survient généralement en fin de combustion sous les atmosphères contenant une forte concentration en CO_2 . En effet, lorsque la goutte d'aluminium atteint la concentration saturante de carbone (Figure 138, étape 1), la dissolution cesse complètement. Cependant, la taille de la goutte continue de décroître du fait de la vaporisation ; on arrive donc à un point où il y a un excès de carbone dans la goutte, d'où un rejet en surface qui se manifeste par la formation de la couche solide (étape 2). Cette couche empêche alors la

vaporisation et la température de la goutte commence à décroître (étape 3). La goutte atteint ensuite la température de cristallisation du carbure d'aluminium Al_4C_3 ($T = 2429 \text{ K}$) ou de l'oxycarbure d'aluminium non stœchiométrique $\text{Al}_{63}\text{C}_{29}\text{O}_8$; le carbone dissout se combine avec une partie de l'aluminium pour former son carbure ou son oxycarbure. Ce phénomène s'accompagne alors d'un fort dégagement de chaleur ($\Delta H_f(\text{Al}_4\text{C}_3) = -282 \text{ KJ}$) qui provoque une subite augmentation de température et une forte réémission lumineuse (étape 4).

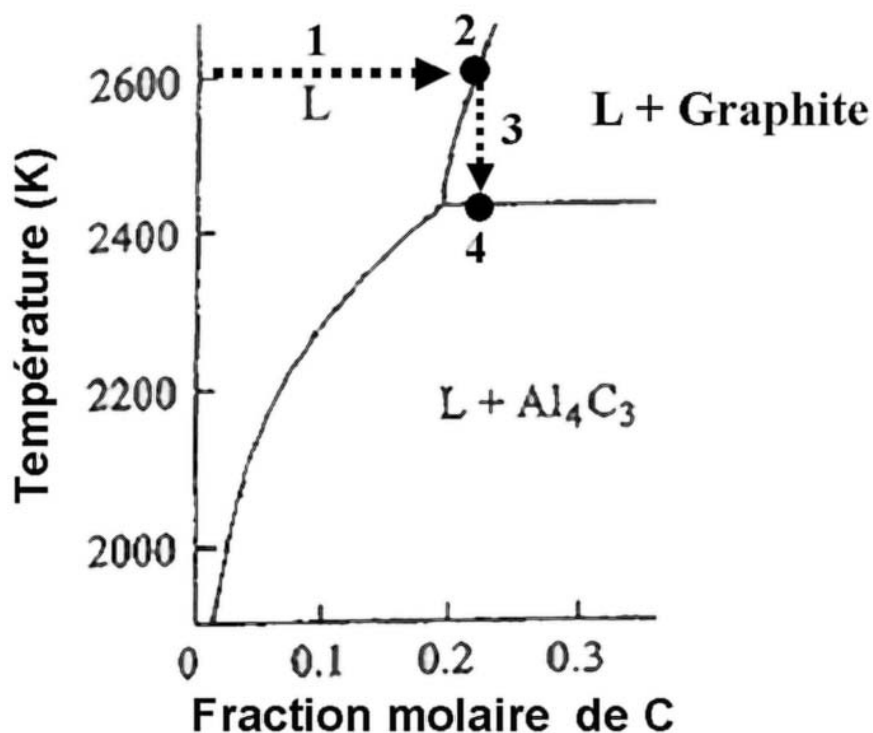


Figure 138 : Détail du diagramme de phase Al-C, d'après Goksen et Oden (1998).

La dissolution du carbone est donc un processus très important car il peut être à l'origine d'un changement de régime de la combustion. En effet, lorsque la couche solide se forme à la surface de la goutte, la combustion en phase gazeuse cesse du fait de l'arrêt de la vaporisation. Dans notre configuration expérimentale, la goutte se refroidit alors puisqu'il n'y a pas de source d'énergie autre que la flamme. Or dans les conditions réelles, les gaz issus de la décomposition du propergol solide sont chauds, et permettent de maintenir la goutte à une température élevée. Ainsi, même si la combustion en phase gazeuse n'existe plus, il peut encore y avoir des réactions de surface entre la goutte et l'atmosphère oxydante. Afin d'avoir une idée du type de réactions pouvant survenir après la formation de la couche solide, nous

avons effectué un nouveau traitement thermique en rechauffant le résidu imbrûlé avec le laser. Ces expériences complémentaires n'ont été réalisées que sur les résidus de combustion sous 100% CO₂ avec un résidu non impacté, c'est-à-dire refroidi lentement et toujours en lévitation. Dès la mise en fonctionnement du laser, le résidu s'échauffe rapidement, mais contrairement au mécanisme d'inflammation classique, la couche solide qui a recouvert la goutte à la fin de la première combustion se volatilise seulement sur la partie supérieure de la goutte, c'est-à-dire uniquement dans la zone d'irradiation du laser. La combustion en phase gazeuse n'a alors lieu que sur cette zone (Figure 139-a). En outre, on observe également des réactions de surface à l'interface entre la couche solide et l'aluminium qui aboutit à la projection de nombreuses gouttelettes. Si on arrête le chauffage laser, la combustion s'arrête et une couche solide recouvre à nouveau la surface. L'analyse DRX effectuée sur ce résidu révèle alors la présence d'aluminium, de carbure d'aluminium (Al₄C₃) et d'oxycarbure d'aluminium (Al₄O₄C). En effectuant un traitement thermique identique mais plus long, l'analyse DRX du résidu montre toujours la présence des trois phases précédentes (Al, Al₄C₃, Al₄O₄C), mais il apparaît également de l'alumine (Al₂O₃). En continuant à chauffer plusieurs fois un échantillon, on change complètement sa morphologie. On observe un échantillon avec là encore une surface en partie liquide, mais il n'y a plus de combustion ; sur cette surface, on voit se former des bulles qui coalescent entre elles (Figure 139-b), puis qui éclatent, ne laissant échapper aucune émission lumineuse, signe que le gaz s'échappant n'est pas de la vapeur d'aluminium. L'analyse DRX du résidu montre alors que la disparition complète de Al et Al₄C₃, pour ne laisser que de l'oxycarbure d'aluminium (Al₄O₄C) et de l'alumine. Enfin, si on continue à chauffer l'échantillon très longtemps, on obtient uniquement de l'alumine (annexe).

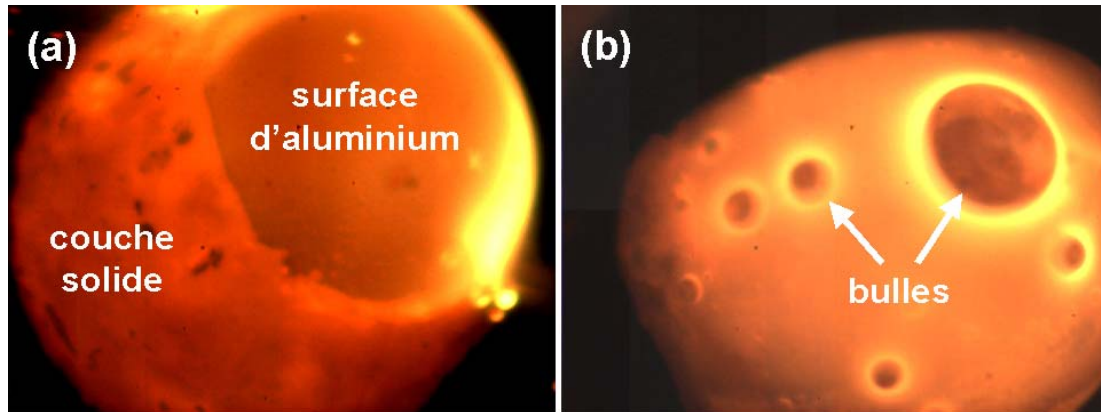


Figure 139 : Résidus de combustion pendant deux traitements thermiques : (a) première phase ; (b) deuxième phase.

On constate donc le carbone qui s'est dissout pendant la combustion en phase gazeuse, a été rejeté par la suite pendant le traitement thermique pour être remplacé par de l'oxygène. Ce processus de recyclage du carbone est très intéressant car il montre comment le carbone joue un rôle d'intermédiaire en provoquant le changement de régime de combustion (phase gazeuse → réactions de surface), puis en disparaissant du résidu final qui n'est alors plus que de l'alumine (Figure 140).

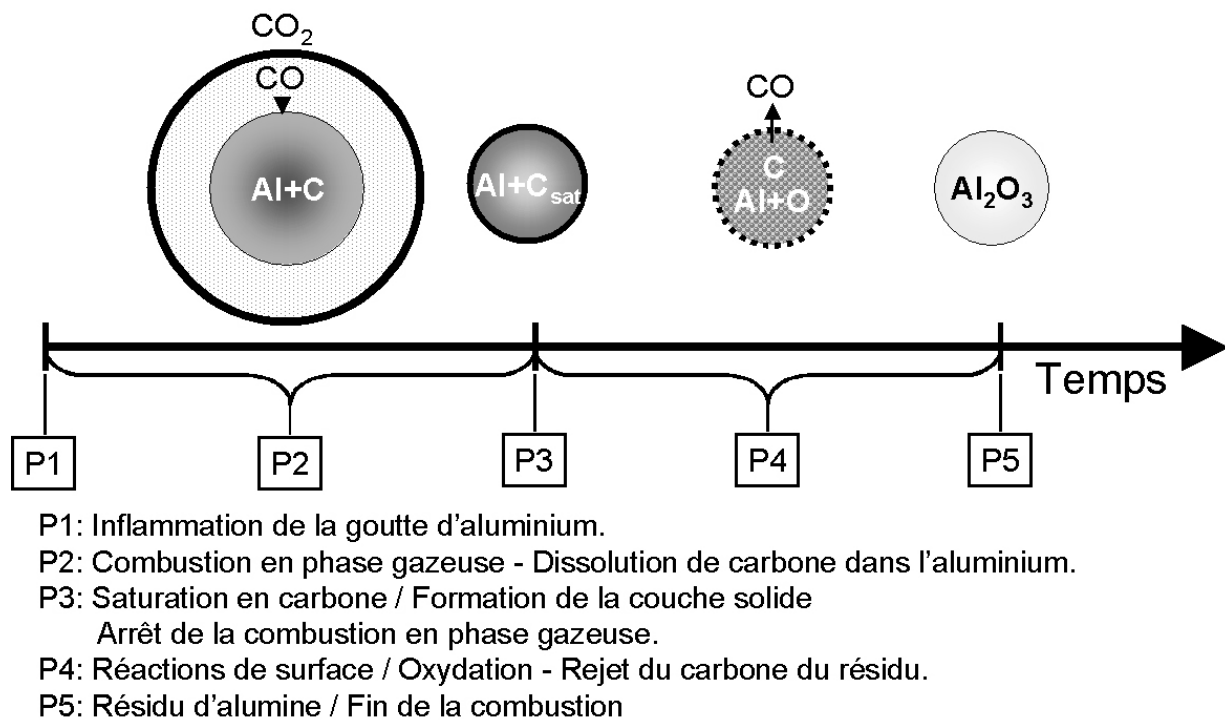


Figure 140 : Rôle présumé du carbone dans le processus de combustion d'une goutte d'aluminium.

II.B.2.c Oxygène

La dissolution de l'oxygène a été particulièrement observée lors de la combustion des gouttes d'aluminium sous atmosphères contenant du CO_2 . L'oxygène a été détecté à la fois dans la matrice d'aluminium (<5% molaire) et dans la phase oxycarburée $\text{Al}_{63}\text{C}_{29}\text{O}_8$ (~8% molaire), ce qui d'un point de vue globale représente une fraction d'oxygène dissout de $(6 \pm 1)\%$ molaire. Comme il a été écrit précédemment dans le paragraphe concernant le lobe d'alumine, la dissolution de l'oxygène dans l'aluminium ne devrait pas dépasser 0.1% molaire (*Taylor et al., 1992*). Ainsi, l'augmentation de la solubilité de l'oxygène pourrait être directement liée à la présence de carbone. En effet, si on étudie le diagramme de phase du pseudo-binaire Al_2O_3 - Al_4C_3 , on constate (Figure 141) qu'il existe une phase liquide à haute température pour les mélanges pauvre en oxygène et riche en carbone ce qui est notre cas.

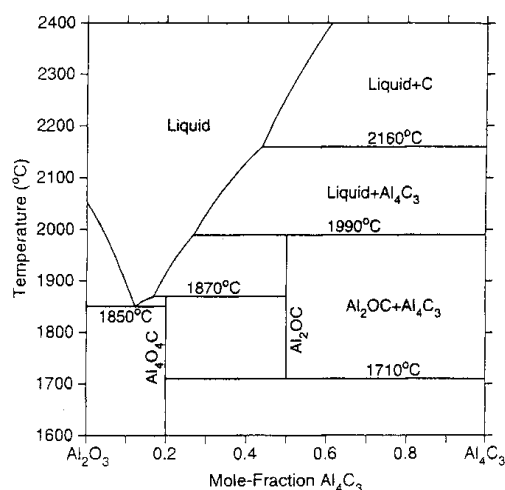


Figure 141 : Diagramme de phase du pseudo-binaire Al_2O_3 - Al_4C_3 , d'après Qui et Metselaar (1997).

II.B.3 Phase solide sous atmosphère contenant de l'azote

Avec la régression du lobe d'alumine, le phénomène de surface le plus spectaculaire est la formation d'une phase solide pendant la combustion sous des atmosphères contenant de l'azote². L'observation visuelle nous a ainsi permis de distinguer quatre faits majeurs concernant cette phase solide :

- Tout d'abord, celle-ci apparaît sous forme d'un îlot solide après un temps de latence qui varie avec la concentration d'azote.

² sauf sous les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$.

- Puis, après une première période de croissance, cette phase finit par entrer en collision avec le lobe d'alumine, créant alors une nouvelle phase qui, suivant les dimensions respectives des deux objets, devient soit liquide, soit solide, un mélange solide-liquide.
- De nouveaux îlots solides se forment à la surface de la goutte et interagissent avec cette nouvelle phase tant que celle-ci ne soit pas devenue complètement solide.
- Enfin, une seconde période croissance identique à la première s'effectue à partir de cette dernière phase, et aboutit au recouvrement total de la goutte d'aluminium et à l'arrêt de la combustion.

La phase solide qui s'accroît avant et après le processus d'interaction avec le lobe d'alumine correspond au nitrure d'aluminium AlN . En effet, AlN est le seul composé stœchiométrique de la réaction entre l'aluminium liquide et l'azote, et celui-ci n'existe que sous forme solide pour les conditions de température et de pression qui nous concerne. De plus, les expériences sous 100% N_2 et les mélanges N_2/Ar ont montré la formation d'une phase identique à celle observée en combustion, prouvant qu'elle est constituée que d'aluminium et d'azote, ce qu'a confirmé l'analyse des résidus imbrûlés.

La phase issue de l'interaction entre l'îlot de nitrure d'aluminium et le lobe d'alumine est donc un oxynitrure d'aluminium (AlON). Contrairement à AlN et Al_2O_3 , il existe de nombreux oxynitrures d'aluminium allant du composé riche en azote et pauvre en oxygène ($\text{AlON-32H Al}_{13}\text{O}_3\text{N}_{14}$), à celui riche en oxygène et pauvre en azote ($\text{AlON-}\delta \text{ Al}_{196}\text{O}_{228}\text{N}_4$). Pour comprendre pourquoi la phase oxynitrée formée pendant la combustion est soit solide, soit liquide, ou soit un mélange solide-liquide, il suffit d'étudier le diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$.

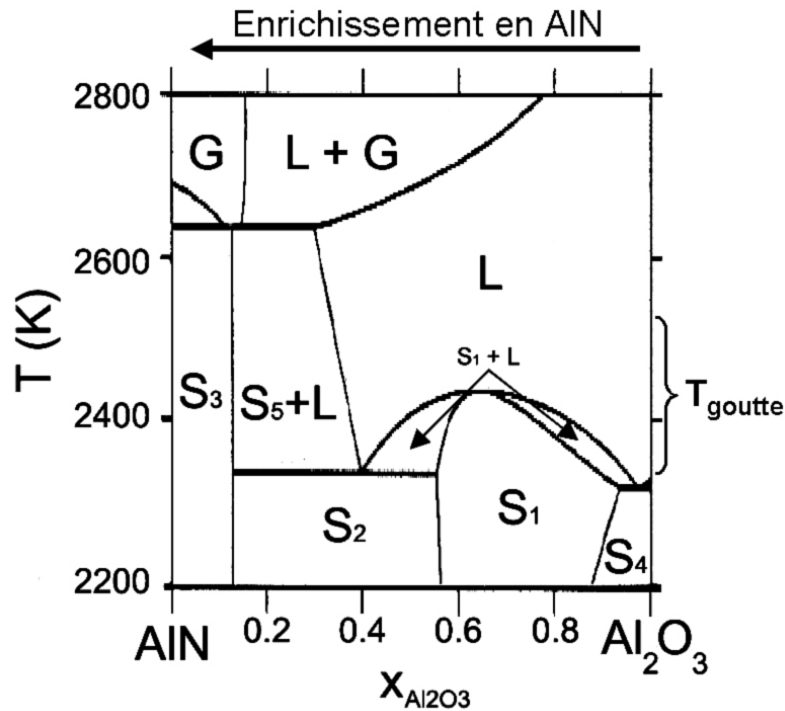


Figure 142 : Diagramme de phase simplifié du pseudo-binaire $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$, d'après Hillert et Jonsson (1992).

On constate (Figure 142) que la nature de l'AION formé varie à la fois avec la température et les concentrations de AlN et Al_2O_3 . Ainsi, dans le domaine de température qui nous concerne ($T_{\text{goutte}} \in [2350-2550 \text{ K}]$), l'AION est liquide lorsqu'il est majoritairement composé d'alumine, puis au fur et à mesure qu'il s'enrichit en AlN , on passe par un AION mixte solide-liquide pour aboutir finalement à un AION complètement solide. Cette évolution de l'AION coïncide parfaitement avec les observations visuelles (Figure 12 et Figure 13).

Ces différents phénomènes de surface sont donc la conséquence d'une réaction entre la goutte d'aluminium et une espèce azotée de la phase gazeuse. Comme il a déjà été suggéré dans le paragraphe consacré au lobe d'alumine, les deux espèces gazeuses susceptibles d'être présentes à la surface de la goutte d'aluminium sont N_2 et NO . Les expériences menées sous 100% N_2 et mélanges N_2/Ar donnant des résultats identiques à ceux observés en combustion nous amène à penser que c'est probablement l'azote qui vient directement réagir à la surface plutôt que NO .

La présence d'un temps de latence (τ_{lat}) variable avec la concentration d'azote peut être interprété comme un processus contrôlé par la cinétique hétérogène. En effet, l'azote arrivant à la surface de goutte est probablement adsorbé puis dissout pendant un certain temps de latence jusqu'à ce qu'on atteigne une concentration de saturation permettant alors la nucléation de AlN (*Delmon, 1969*). Le processus d'adsorption/dissolution étant directement proportionnel à la pression d'azote (*Romanowski et al., 2001*), τ diminue alors rapidement quand P_{N_2} augmente.

La différence entre les temps de latence estimés pour les expériences de combustion et celles de chauffage sous 100% N_2 et mélanges N_2/Ar peut être dû à un effet de la température (cinétique d'adsorption augmente avec T), ou à un phénomène de diffusion de l'azote à travers la croûte d'alumine avant l'inflammation, similaire à l'oxygène, qui accélérerait ainsi les conditions de formation de l'AlN.

Le fait que τ_{lat} sous 50% $\text{CO}_2/50\% \text{N}_2$ soit 6 à 8 fois supérieur à celui sous 50% $\text{H}_2\text{O}/50\% \text{N}_2$ suggère également qu'il existe des conditions de formation de l'AlN différentes en présence de CO_2 . Ce temps de latence élevé explique peut-être également pourquoi l'apparition de l'AlN sous les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ n'a été observée car $t_c < \tau_{\text{lat}}$. Le rôle du CO_2 reste obscur. On peut toutefois supposer que, comme l'oxygène, la présence de carbone dans l'aluminium liquide facilite également la dissolution de l'azote, et donc retarde la saturation.

II.B.4 Fumées d'alumine

L'observation des fumées de combustion a montré différentes granulométries selon l'atmosphère gazeuse. Ainsi, les particules d'alumine sous 100% H_2O et 80% $\text{H}_2\text{O}/20\% \text{O}_2$ ont un diamètre moyen situé entre 3 et 5 μm alors qu'il est inférieur à 1 μm pour les autres atmosphères. Deux raisons principales peuvent expliquer ce constat.

Premièrement, l'alumine liquide ayant la capacité de dissoudre la vapeur d'eau (*Coutures et al., 1980*), il peut se produire un phénomène de gazage lors refroidissement identique à celui observé pour l'hydrogène dans l'aluminium. La conséquence directe est la formation de particules creuses dont le diamètre apparent est supérieur au diamètre d'une particule pleine (*Gossé et al., 2003*). La quantité de vapeur d'eau dissoute étant directement proportionnelle à $P_{\text{H}_2\text{O}}$, la taille de la particule creuse va logiquement décroître lorsque $P_{\text{H}_2\text{O}}$ diminue. Cette hypothèse de dissolution est corroborée, d'une part par l'observation de la particule creuse cassée (Figure 98) et la présence de boursouflures ou de fissures sur certaines grosses

particules, et d'autre part par la diminution de la taille des particules avec P_{H_2O} et la particule cassée pleine sous air (Figure 99).

Deuxièmement, on peut également supposer que les particules recueillies sous 100% H_2O et 80% $H_2O/20\% O_2$ sont des agglomérats de particules inférieures à 1 μm . En effet, les clichés pris au MEB montrent une densité de particules bien plus importante lorsque la granulométrie est inférieure à 1 μm . De plus, on a remarqué que la configuration de la flamme en forme de torche apparaît uniquement pour 100% H_2O et les mélanges 80% H_2O . Une telle configuration suggère une température bien plus élevée que lorsque la flamme est ouverte. Les particules d'alumine inférieures à 1 μm seraient alors encore liquides dans cette torche et pourraient ainsi coalescer entre elles.

La morphologie de certaines grosses particules suggérant une croissance de type dendritique peut être due aux conditions de solidification et aux multiples phases métastables de l'alumine (Levi *et al.*, 1988).

II.B.5 Conséquences pour les conditions réelles

La question majeure est donc de savoir si les différents phénomènes décrits et interprétés ci-dessus sont susceptibles de se produire dans les propergols solides, c'est-à-dire pour des particules micrométriques à haute pression.

La régression du lobe d'alumine est la plus discutable. En effet, cette régression du lobe pendant la combustion n'a jamais été observée auparavant ; il est d'ailleurs généralement admis de par l'analyse des résidus imbrûlés que ce lobe aurait plutôt tendance à s'accroître par un mécanisme d'accumulation d'oxyde encore mal défini (Friedman *et Maček*, 1962 ; Brzustowski *et Glassman*, 1964 ; Dreizin, 1996). Néanmoins, certaines études ont également remarqué, que selon l'atmosphère gazeuse, le lobe d'alumine pouvait, soit être totalement absent, soit ne pas avoir les mêmes dimensions. Ainsi, Prentice (1970, 1974) a montré que le lobe d'alumine était présent sous O_2/N_2 , mais pas sous O_2/Ar . Wilson *et Williams* (1971) ont également observé l'absence du lobe sous O_2/Ar . Dreizin (1999) a constaté que le lobe existait bien sous O_2/N_2 , mais que celui-ci était, soit absent, soit de bien moindre taille sous O_2/Ar et O_2/He . Zenin *et al.* (1999, 2001) ont noté les mêmes différences entre O_2/N_2 et O_2/Ar . Quant à Rossi *et al.* (2001), ils n'ont pas non plus observé de lobe sous 100% CO_2 . On voit donc que l'atmosphère gazeuse, et tout particulièrement l'azote, joue un rôle important

dans les mécanismes de formation du lobe pour les particules micrométriques. Cette influence marquée de l'azote constitue le point commun avec nos expérimentations. En effet, le taux de régression du lobe d'alumine sous les atmosphères azotées est toujours plus faible que sous celles contenant de l'argon ou du CO₂. On peut donc supposer qu'il existe également pour les particules caractéristiques une décomposition chimique du lobe d'alumine suffisante pour empêcher la formation du lobe en présence d'argon ou CO₂, mais insuffisante sous atmosphère azotée. La substitution du lobe d'alumine par un lobe d'AlON faiblement nitré pourrait également être à l'origine de l'arrêt de la décomposition chimique.

Les processus de dissolution sont moins incertains. En effet, quelques études ont déjà mis en évidence la présence d'hydrogène (*Drew, 1965*), d'oxygène (*Drezin, 1996 et 1999*) ou de carbone (*Rossi et al., 2001*) pour des particules micrométriques, et de vapeur d'eau pour les fumées d'alumine (*Olsen et Beckstead, 1995 ; Gossé et al. ; 2003*).

Comme écrit précédemment, la dissolution de l'hydrogène n'est pas de nature à modifier la combustion des particules d'aluminium, car trop faible. On peut cependant noter que le système Al-H étant bivariant, il dépend simultanément de la température et de la pression. Le processus d'absorption de l'hydrogène dans l'aluminium liquide à l'équilibre étant tel que $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}(\text{dans Al})$, signifie que la solubilité est proportionnelle à $P_{\text{H}_2}^{1/2}$. Rappelons que la pression partielle des espèces hydrogénées dans les moteurs à propergol AP/HTPB peut atteindre 40 atm, une augmentation de la solubilité d'un facteur 6, soit $\approx 1\%$ molaire.

La dissolution de l'oxygène et du carbone est, par contre, plus conséquente. Les concentrations d'oxygène et de carbone dissout dans nos résidus imbrûlés correspondent assez bien avec les études sur les petites particules. Les systèmes Al-O et Al-C étant monovariants, ils ne dépendent que de la température. Il n'y a donc aucun effet de la pression sur la dissolution, contrairement à l'hydrogène. Néanmoins, la pression joue quand même un rôle dans le sens où elle fixe la température d'ébullition de l'aluminium. A pression atmosphérique, celle-ci est de 2790 K, ce qui limite la solubilité du carbone (30% mol). Par contre au delà de 60 atm, elle dépasse 4100 K, et si l'on admet que la température de la goutte, à ces pressions, augmente également, la solubilité du carbone peut atteindre 50% molaire à 3300 K (Figure 143).

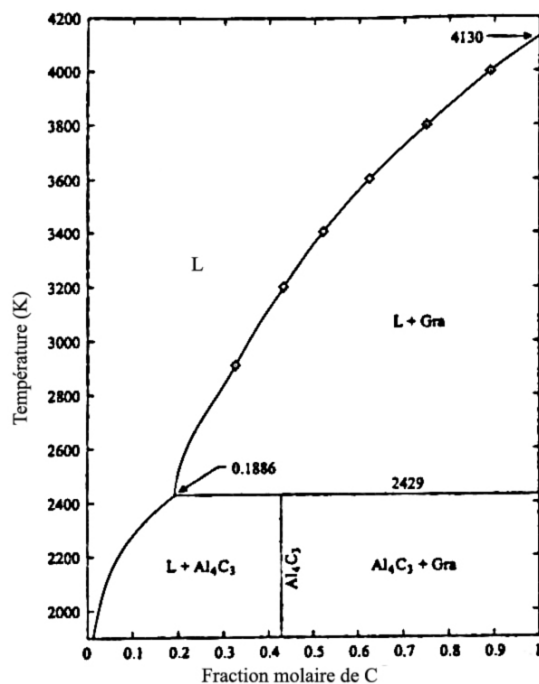


Figure 143 : Diagramme de phase Al-C à $P > 60$ atm, d'après Goksen et Oden (1998).

Par ailleurs la dissolution du carbone permet de diminuer également la pression de vapeur de l'aluminium de façon significative dès que l'on atteint de fortes concentrations de carbone dissout. Ainsi, on note (Figure 144) que la pression de vapeur d'Al décroît de 25% pour $x_C=0.2$ à 40% pour $x_C=0.5$ par rapport à la pression d'Al sans carbone dissout.

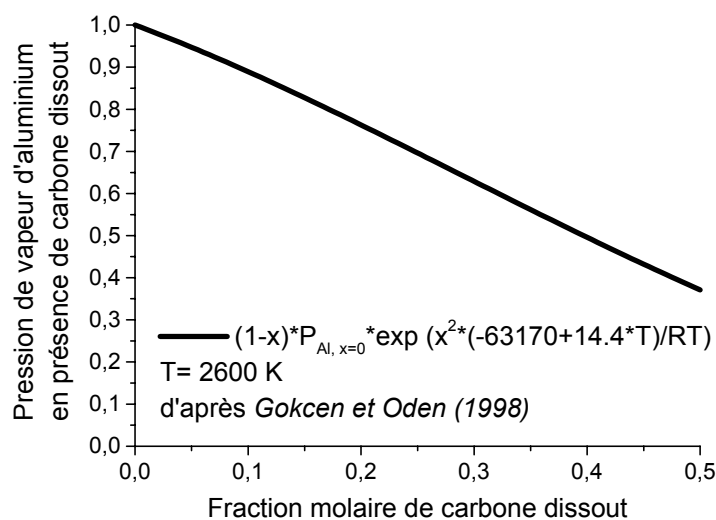


Figure 144 : Pression de vapeur d'aluminium en fonction de la concentration de carbone dissout à 2600 K.

On constate donc que de telles quantités de carbone dissout sont à même de modifier profondément la nature de la combustion avec la diminution des propriétés de vaporisation, et avec éventuellement le changement de régime (phase homogène → réactions de surface) décrit précédemment.

Le dernier point concerne la formation de l'AlN et de l'AlON. Ces deux phases ont également été observée par quelques études (*Bouriannes, 1973 ; Prentice, 1974 ; Dreizin, 1996 ; Bucher et al., 1999, Fedotova et al., 2000 ; Popenko et al., 2002 ; Kwon et al. ; 2003*). Dans nos expérimentations, la formation de l'AlN aboutit au recouvrement complet de la goutte et à l'arrêt de la combustion. On ne peut pas prédire si un tel phénomène va se produire également pour les particules micrométriques. Néanmoins, on sait que l'augmentation de la pression favorise la cinétique hétérogène (*Romanowski et al., 2001*), donc permet d'accélérer les processus de formation et de croissance de l'AlN à la surface de la goutte. Cet aspect peut être mis en relation avec les études sur la combustion de particules d'aluminium micrométriques sous air en fonction de la pression. En effet, *Marion (1996)* et *Ernst et al. (2000)* ont constaté un changement de l'allure du profil temporel de leurs signaux lumineux lorsque que la pression dépasse environ 20 atm faisant apparaître deux périodes distinctes (Figure 145). *Ernst et al. (2000)* en concluent que la combustion se déroule en deux étapes successives, avec tout d'abord une combustion en phase gazeuse classique, relayée ensuite par une combustion directement à la surface de la particule. Il suggère alors le rôle de l'azote comme initiateur potentiel de ce changement de mode de combustion. A partir de nos propres expérimentations, nous pouvons corroborer les observations et les hypothèses de *Ernst et al. (2000)*, et suggérer qu'il existe une pression d'azote limite à partir de laquelle la formation et la croissance de l'AlN ou de l'AlON sont suffisamment rapides pour participer au processus de combustion des particules d'aluminium micrométriques à haute pression. Il faut néanmoins rester prudent sur l'éventualité d'un tel mécanisme dans les propergols solides car le CO₂ est également présent, et nous avons observé qu'il retardait la formation de l'AlN.

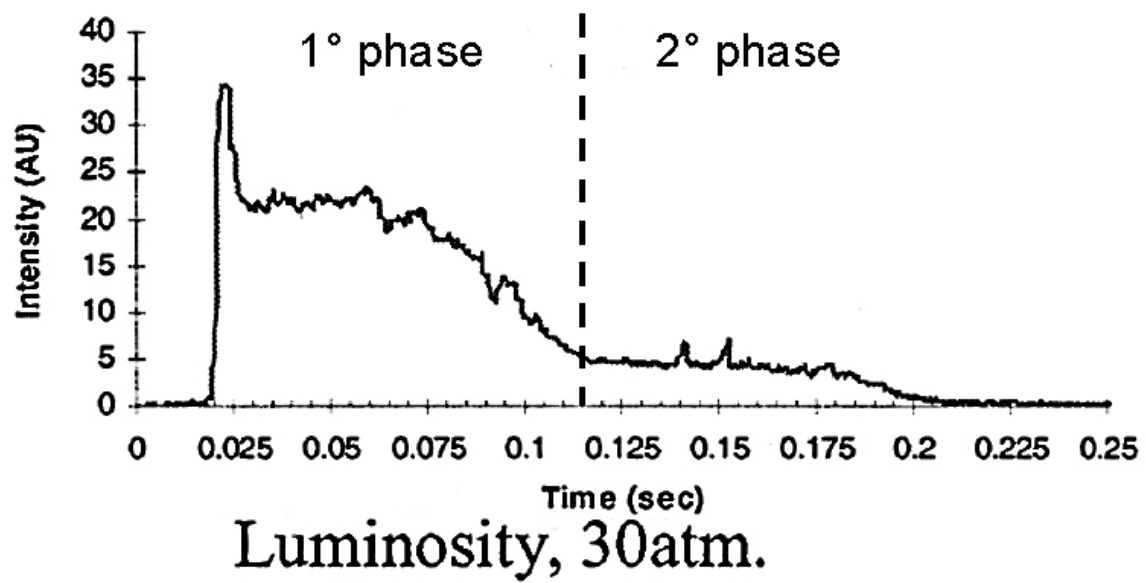


Figure 145 : Profil temporel d'un signal lumineux lors de la combustion d'une particule d'aluminium de 230 μm sous 30 atm d'air, d'après Ernst et al. (2000).

Conclusions et Perspectives

Ce travail est une contribution à la compréhension des phénomènes se déroulant pendant la combustion de gouttes d'aluminium aussi bien en phase gazeuse, qu'à leur surface. Le paramètre majeur intervenant dans les mécanismes de combustion étant l'atmosphère gazeuse, nous avons plus particulièrement choisi d'étudier l'influence de trois des réactifs que l'on rencontre le plus souvent en conditions réelles dans les propergols solides, à savoir la vapeur d'eau, l'azote, et le dioxyde de carbone.

Les difficultés techniques liées à une observation claire et une analyse pertinente de la combustion de particules typiques des conditions réelles, nous ont orienté vers le choix d'une étude sur des échantillons millimétriques peut-être moins caractéristiques, mais conservant néanmoins des processus mis en jeu identiques. A cette fin, nous avons utilisé un dispositif expérimental permettant d'étudier la combustion de gouttes d'aluminium en lévitation aérodynamique dans un flux de gaz réactifs. Basé sur le cœur du dispositif *lévitateur aérodynamique – chauffage laser CO₂* déjà mis au point au laboratoire, nous avons notamment développé la lévitation sur vapeur d'eau, inédite à ce jour, et ajouté plusieurs techniques d'observation (caméra rapide) et d'analyse *in situ* (pyrométrie optique, spectrométrie visible rapide) nous permettant d'acquérir de multiples informations sur les différents phénomènes se déroulant pendant la combustion. Par la suite, nous avons également pu recueillir les résidus de combustion (l'imbrûlé et les fumées d'alumine) afin d'en avoir une observation et une analyse *a posteriori*.

Les observations visuelles *in situ* ont, tout d'abord, mis en évidence plusieurs phénomènes :

- 1 – L'inflammation de la goutte intervient avec la rupture de la croûte protectrice d'alumine dans la zone d'irradiation du laser.
- 2 – La croûte se liquéfie sous l'effet des réactions de surface et forme un lobe se déplaçant à la surface de la goutte.
- 3 – L'aluminium se vaporise et va brûler dans une flamme de diffusion bien détachée de la surface.
- 4 – La goutte d'aluminium régresse alors jusqu'à devenir trop petite pour le flux de gaz et finit par s'impacter sur les parois du lévificateur.

- 5 – Dans le même temps, le lobe d'alumine décroît également et dans la plupart des cas disparaît complètement.
- 6 – La vitesse de régression de la goutte et du lobe varie fortement avec l'atmosphère gazeuse.
- 7 – Sous les mélanges contenant une forte concentration de CO_2 , on voit apparaître subitement en fin de combustion une couche solide qui arrête la vaporisation, suivie d'une phase de réémission lumineuse.
- 8 – Sous les mélanges contenant de l'azote, on observe également l'apparition d'une phase solide après un certain temps de latence qui varie avec la concentration d'azote, et qui s'accroît ensuite pour entrer en collision avec le lobe d'alumine encore présent. Cette interaction produit alors une nouvelle phase dont la nature (solide, liquide, ou solide-liquide) dépend de la taille respective des deux objets. Enfin, lorsque le mélange est complètement solidifié, la phase solide s'accroît de nouveau pour recouvrir complètement la surface de la goutte et interrompre la combustion.

L'analyse des images nous a ensuite permis de définir plusieurs critères caractéristiques de la combustion, tels que le taux de combustion (β), l'exposant n de la « loi en d^n », le taux de régression du lobe d'alumine (K), le temps de liquéfaction de la croûte d'alumine (τ_{liq}), ou le temps de latence d'apparition de la phase solide sous les atmosphères azotées (τ_{lat}). Nous avons ainsi constaté :

- 1 – Le taux de combustion est plus élevé sous 100% H_2O que sous 100% CO_2 . L'addition d'oxygène à de la vapeur d'eau augmente β , alors que celle de CO_2 diminue β . La comparaison entre des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ montre que β est très légèrement supérieur en présence d'azote.
- 2 – L'exposant n varie également avec l'atmosphère gazeuse. De $n \approx 2$ pour les atmosphères contenant une concentration de H_2O supérieure à 80%, il diminue progressivement avec $P_{\text{H}_2\text{O}}$ pour atteindre $n \approx 0.7$ pour les mélanges contenant fortement du CO_2 .
- 3 – Le taux de régression du lobe, également exprimé en mm^2/s , est plus faible que son propre taux de combustion. Si l'allure générale de K par rapport aux atmosphères gazeuses est similaire à β , on remarque néanmoins que K varie peu sous les atmosphères contenant du CO_2 , et que K toujours le plus faible sous les atmosphères contenant de l'azote.

- 4 – Le temps de liquéfaction de la croûte augmente progressivement avec la concentration de CO_2 , et significativement lorsqu'on dilue avec de l'argon ou de l'azote.
- 5 – Le temps de latence diminue quand la pression d'azote augmente. Sous air et sous 20% $\text{H}_2\text{O}/80\% \text{N}_2$, τ_{lat} est nul.

La mesure de la température de surface de la goutte a été obtenue en visant la partie la moins exposée aux perturbations liées à la combustion (flamme et fumées d'alumine). On a ainsi pu observer que :

- 1 – T_{goutte} augmente rapidement après l'inflammation pour ensuite se stabiliser et entamer une combustion autonome, excepté sous 100% CO_2 et 50% $\text{CO}_2/50\% \text{N}_2$ où il est nécessaire de maintenir le laser en fonctionnement pour entretenir la combustion.
- 2 – T_{goutte} est légèrement supérieure sous atmosphère contenant du CO_2 en comparaison de 100% H_2O .
- 3 – L'addition d'oxygène permet d'augmenter significativement T_{goutte} .
- 4 – La dilution progressive avec de l'argon et de l'azote diminue également T_{goutte} .

L'analyse spectroscopique de l'ensemble du phénomène de combustion a permis à la fois d'estimer une température de goutte avant inflammation, puis d'observer les différentes raies de gaz émises pendant la combustion :

- 1 – La température d'inflammation de la goutte est d'environ $2210 \pm 40 \text{ K}$, et est indépendante de l'atmosphère gazeuse.
- 2 – L'identification des raies de gaz a mis en évidence la présence constante de Al_g et AlO , et celle de AlH sous les atmosphères contenant de la vapeur d'eau.
- 3 – L'analyse semi-quantitative des rapports de raies a suggéré que la température de flamme varie peu au cours de la combustion en phase stable, mais que la concentration de AlO semblait s'accroître au détriment de celle de AlH .

La prise en compte de l'influence de la convection forcée sur la combustion a été estimée à partir des propriétés thermophysiques des gaz et du diamètre de la goutte. Le nombre de Reynolds (Re), caractéristique de l'écoulement gazeux, est évalué en considérant l'équilibre aérodynamique du poids de la goutte compensée par sa traînée. Les différents nombres de transfert (Prandtl, Schmidt, Nusselt, Sherwood) sont calculés en considérant seulement les gaz

situés entre la goutte et la flamme. Nous avons ainsi obtenu des nombres de Reynolds variant de 300 à 1000 en fonction des différentes atmosphères gazeuses. Re est notamment le plus faible pour les fortes concentrations de H_2O , et le plus fort pour les fortes concentrations de CO_2 . Les nombres de Nusselt et de Sherwood ont varié de 10 à 19 avec une hiérarchie similaire au nombre de Reynolds pour l'influence de l'atmosphère gazeuse. Les taux de combustion en atmosphère stagnante ont été ensuite déduits en divisant les taux de combustion expérimentaux par un facteur 6.5 à 9.5. La hiérarchie entre les taux en atmosphère stagnante est la même que celles des taux expérimentaux.

Enfin, l'observation et l'analyse des résidus de combustion, à savoir l'imbrûlé et les fumées d'alumine ont montré que :

- 1 – Les fumées d'alumine ont une granulométrie différente selon que l'on soit sous 100% H_2O et 80% H_2O ($1\ \mu m < d < 10\ \mu m$) ou sous toutes les autres atmosphères ($d < 1\ \mu m$).
- 2 – Une faible minorité des particules d'alumine ont un diamètre supérieur à $10\ \mu m$. Certaines montrent une morphologie très tourmentée, voire même quelques fois creuses.
- 3 – Les coupes planes de résidus imbrûlés sous les mélanges contenant de la vapeur d'eau ont mis en évidence la présence de nombreuses cavités.
- 4 – Les coupes planes de résidus imbrûlés sous les mélanges contenant de l'azote ont montré les deux phases observées avec la caméra, dont l'une est le nitrure d'aluminium (AlN), et l'autre un oxynitrure d'aluminium ($AlON$).
- 5 – Les coupes planes de résidus imbrûlés sous les mélanges contenant du CO_2 ont permis d'observer une phase oxycarburee non stœchiométrique ($Al_{63}C_{29}O_8$) formant un squelette très dense dans la matrice d'aluminium. Le dosage du carbone a ainsi pu être évalué jusqu'à 12.5% massique, soit environ 23% molaire. La quantité d'oxygène présent dans le résidu a été estimée à 6% molaire.

L'interprétation de ces multiples résultats expérimentaux a permis de montrer plusieurs choses :

Préchauffage et inflammation

- a – Les phases de préchauffage et d'inflammation dépendent essentiellement du mode de chauffage et de l'atmosphère gazeuse. La croissance de la croûte d'alumine résultant

de la diffusion de l'oxygène couplée au chauffage laser a permis une montée en température assez lente et contrôlée. L'initiation de la rupture de la croûte est probablement due à un échauffement local du laser. Par contre, dès la rupture, la liquéfaction de la croûte est prise en charge par les réactions de surface, qui dans le même temps, échauffe la goutte au-delà de la température de fusion de l'alumine.

Combustion : phase gazeuse

- b – Le fait que les taux de combustion entre les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ soient peu différents montre que l'azote joue un rôle mineur dans les processus de combustion en phase gazeuse.
- c – La comparaison des taux de combustion montre également une hiérarchie entre les trois oxydants O_2 , H_2O , CO_2 , ce qui en terme d'« efficacité d'oxydation » se représente tel que $e_{\text{O}_2} \approx 2 e_{\text{H}_2\text{O}}$ et $e_{\text{CO}_2} \approx e_{\text{H}_2\text{O}}/3$. Il faut néanmoins rester prudent avec ce terme d'« efficacité d'oxydation », car, tout comme l'exposant n , il ne sert en réalité qu'à interpoler au mieux les données expérimentales pour ensuite être intégré à des codes de calcul numérique.
- d – Les processus de combustion en phase gazeuse sont contrôlés par les transferts de chaleur et de matière. Pour garantir une combustion autonome, il faut avant tout un transfert de chaleur de la flamme vers la goutte suffisant pour maintenir une température de goutte élevée, et avoir une bonne vaporisation. Ensuite, il faut que le transfert de masse soit également suffisamment efficace pour alimenter la flamme en combustible. L'oxydant qui remplit le mieux ces deux conditions est la vapeur d'eau. En effet, son produit hydrogéné H_2 possède des propriétés de transport de chaleur ($\lambda_{\text{Al,H}_2}$) et de matière ($\mathcal{D}_{\text{Al,H}_2}$) bien supérieures aux autres gaz susceptibles de se trouver entre la flamme et la goutte.
- e – Les taux de combustion stagnants calculés en s'affranchissant des transferts de chaleur et de masse dus à la convection forcée sont assez cohérents avec les données expérimentales sur des particules typiques des propergols solides. Toutefois, il faut là encore rester prudent sur la représentativité des résultats étant donné la grande incertitude qui plane au-dessus de l'estimation des propriétés d'écoulement (Reynolds) et de transport (Pr, Sc, Nu, Sh) des gaz.
- f – L'analyse spectroscopique de la flamme a mis en évidence la présence des deux intermédiaires de combustion AlO et AlH avec un niveau d'influence (concentrations)

des deux espèces certainement similaire. Une analyse semi-quantitative de l'espèce AlO en fonction des oxydants H₂O et CO₂ a montré que la production de AlO est plus élevée sous H₂O que sous CO₂, ce que confirme la thermodynamique. Le fait que la concentration de AlO semble s'accroître plus rapidement que celle de AlH au cours du temps n'est pas à ce jour réellement expliqué. L'influence de la cinétique chimique est néanmoins avancée.

Combustion : phase liquide

- g – La régression du lobe d'alumine résulte de la décomposition chimique dans lequel l'aluminium réduit son propre oxyde pour former des espèces gazeuses (Al₂O). Il a été montré qu'un tel processus pouvait être inhibé par la présence d'une pression d'oxygène à la surface de la goutte. Le rôle de l'azote comme inhibant réactionnel a été également avancé pour expliquer la diminution du taux de combustion lorsqu'il est présent.
- h – L'observation et l'analyse des résidus imbrûlés ont mis en évidence la dissolution de trois éléments principaux dans la goutte d'aluminium pendant la combustion : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone. La faible solubilité de l'hydrogène <1% molaire n'influence pas le processus de combustion. Par contre on a constaté que la dissolution du carbone en assez forte quantité pouvait diminuer la vaporisation de l'aluminium, et provoquer un changement de régime de la combustion lorsqu'on atteignait la saturation en carbone. D'une combustion en phase gazeuse, on passerait à une combustion directement à la surface, et à la substitution progressive du carbone par de l'oxygène pour obtenir un résidu final d'alumine.
- i – La formation de l'AlN et la création d'un AlON montrent que l'azote joue un rôle très important dans les réactions hétérogènes, contrairement à la combustion en phase gazeuse. La présence d'un temps de latence variant avec la pression partielle d'azote s'explique par la cinétique hétérogène. Le rôle du CO₂ a également été avancé comme retardant de la formation d'AlN. La nature de l'AlON est parfaitement expliquée par l'étude du diagramme de phase Al₂O₃-AlN.

On constate donc que les trois gaz étudiés dans ce travail jouent chacun à leur manière un rôle décisif dans la combustion d'une goutte d'aluminium millimétrique. La vapeur d'eau intervient essentiellement dans les processus en phase homogène, en favorisant le transport de

chaleur et de matière entre la flamme et la goutte, et les mécanismes cinétiques intermédiaires dans la flamme. Le dioxyde de carbone tient le rôle double, d'une part en intervenant de façon moins efficace que H_2O dans la combustion en phase gazeuse autant d'un point de vue du transport de chaleur et de matière, et d'autre part en provoquant la dissolution massive de carbone et d'oxygène dans la goutte de sorte qu'il peut faire basculer la combustion vers un régime de réactions de surface. L'azote, quant à lui, n'influence aucunement la combustion en phase gazeuse. Par contre, il contribue aux réactions hétérogènes en formant différentes phases en surface susceptibles de modifier également le régime de combustion, tout comme le CO_2 .

La question de l'influence du CO_2 et de l'azote sur la combustion des particules d'aluminium en conditions réelles reste néanmoins en suspens. En effet, même si de nombreuses études semblent corroborer nos observations et interprétations, nous ne pouvons affirmer avec une totale certitude que tous les phénomènes de surface se produisent également dans les propergols solides.

Ce dernier point peut être l'une des perspectives de ce travail : prouver que de tels processus (dissolutions, formation de phases en surface, changement de régime de la combustion) se déroulent pour des particules micrométriques à de hautes pressions. Evidemment, ceci est extrêmement délicat, et les difficultés d'ordre technique sont encore plus nombreuses que celles rencontrées dans notre étude.

Un deuxième aspect qui mériterait d'être approfondi est la meilleure évaluation des processus liés à la convection. Un couplage avec un modèle numérique de mécanique des fluides permettrait peut-être d'y voir un peu plus clair.

Une troisième perspective serait une analyse encore plus fine de la phase gazeuse au travers de la spectroscopie, afin d'établir plus précisément le rôle de AlH dans la flamme, et développer un modèle cinétique plus complet sur cette espèce, qui encore à ce jour est totalement négligé. L'utilisation d'un autre réactif hydrogéné, tel HCl , serait également intéressante.

Références Bibliographiques

Babuk V.A., and Vasilyev V.A. (2002), Model of aluminum agglomerate evolution in combustion products of solid rocket propellant, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, N° 4, pp. 814-823.

Belayev A.F., Frolov Y.V., and Korotkov A.I. (1968), Combustion and ignition of particles of finely dispersed, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 4, N° 3, pp.182-185.

Bouriannes R. (1973), Etude expérimentale de la combustion de l'aluminium dans les mélanges oxygène-argon, dans l'azote et dans l'air, *Rev. Int. Temp. Et Réfract.*, t. 10, pp. 113-124.

Brazier C.R. (1993), First gas phase spectrum of the aluminum carbide molecule : the $B^4\Sigma-X^4\Sigma$ system, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 98, N° 4, pp. 2790-2797.

Brooks K.P., and Beckstead M.K. (1995), Dynamics of aluminum combustion, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 11, N° 4, pp. 769-780.

Brulard J. (1967), Contribution à l'étude de la combustion des particules d'aluminium, *La recherche aérospatiale*, N° 118, pp. 25-49.

Brzustowski T.A., and Glassman I. (1964), Spectroscopic investigation of metal combustion, *Heterogeneous combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics*, H.G. Wolfhard, I. Glassman, and L. Green Jr., Academic Press, New-York and London, Vol. 15, pp. 41-73.

Brzustowski T.A., and Glassman I. (1964), Vapor phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminium : II. Experimental observations in oxygen atmospheres, *Heterogeneous combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics*, H.G. Wolfhard, I. Glassman, and L. Green Jr., Academic Press, New-York and London, Vol. 15, pp. 41-73.

Bucher R.A., Yetter R.A., Dryer F.L., Parr T.P., and Hanson-Parr D.M. (1996), PLIF species and radiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O₂, CO₂, and N₂O oxidizers, and comparison with model calculations, *27th International Symposium on Combustion*, pp. 1899-1908.

Bucher R.A., Yetter R.A., Dryer F.L., Vicenzi E.P., Parr T.P., and Hanson-Parr D.M. (1999), Condensed-phase species distributions about Al particles reacting in reacting in various oxidizers, *Combustion and Flame*, Vol. 117, pp. 351-361.

Clift R., Grace J.R., and Weber W.A. (1978), *Bubbles, Drops and Particles, Chap. 5*, Academic Press, New York.

Coutures J.P., Dechauvel J.M., Munoz R., and Urbain G. (1980), Dissolution of water vapor in SiO₂-Al₂O₃ melts, *Rev. int. hautes Temp. Refract.*, Vol. 17, pp. 351-361.

Davis A. (1963), Solid propellants: The combustion of particles of metal ingredients, *Combustion and Flame*, Vol. 7, pp. 359-367.

Delmon B. (1969), *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris.

Dreizin E.L. (1996), Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air, *Combustion and Flame*, Vol. 105, pp. 541-556.

Dreizin E.L. (1999), Experimental study of aluminum particle flame evolution in normal and micro-gravity, *Combustion and Flame*, Vol. 116, pp. 323-333.

Dreizin E.L. (1999), On the mechanism of asymmetric of aluminum particle combustion, *Combustion and Flame*, Vol. 117, pp. 841-850.

Dreizin E.L., Shoshin Y.L., Mudryy R.S., and Hoffmann V.K. (2002), Constant pressure flames of aluminum and aluminum-magnesium mechanical alloy aerosols in microgravity, *Combustion and Flame*, Vol. 130, pp. 381-385.

Drew C.M. (1965), Some further comments on the paper, 'Estimating aluminium particle combustion kinetics', *Combustion and Flame*, Vol. 9, pp. 205-208.

Drew C.M., Gordon A., and Knipe R. (1964), Study of quenched aluminium particle combustion, *Heterogeneous combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics*, H.G. Wolfhard, I. Glassman, and L. Green Jr., Academic Press, New-York and London, Vol. 15, pp. 17-39.

Ermakov V.A., Razdobreev A.A., Skorik A.I., Pozdeev V.V., and Smolyakov S.S. (1982), Temperature of aluminium particles at the time of ignition and combustion, *Fizika Goreinya I Vzryva*, Vol. 18, N° 2, pp. 141-143.

Ernst L.F., Dryer F.L., and Yetter R.A. (2000), Oxidative aluminum particle combustion in high pressure environments, *37th Combustion/25th Airbreathing Propulsion/19th Propulsion Systems Hazards/1st Modeling and Simulation Subcommittees Joint Meeting*, Monterey.

Ernst L.F., Dryer F.L., Yetter R.A., Parr T.P., and Hanson-Parr D.M. (2000), Aluminum droplet combustion in fluorine and mixed oxygen/fluorine containing environments, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, pp. 871-878.

Fedotova T.D., Glotov O.G., and Zarko E.V. (2000), Chemical analysis of aluminum as a propellant ingredient and determination of aluminum nitride in condensed combustion products, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 25, pp. 326-332.

Foelsche R.O., Burton R.L., and Krier H. (1998), Ignition and combustion of aluminum particles in H₂/O₂/N₂ combustion products, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 14, N° 6, pp. 1001-1008.

Freidman R., and Maček A. (1962), Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases, *Combustion and Flame*, Vol. 6, pp. 9-19.

Frössling N. (1938), On the evaporation of falling droplets, *Gerlads Beitr. Geophys.*, Vol. 52, pp. 170-216.

Glumac N.G., Servaites J., and Krier H. (2001), ALO vibrational temperature measurements from burning aluminum particles at elevated pressure, *Combustion Science and Technology*, Vol. 172, N° 97, pp. 97-107.

Godsave G.A.E. (1953), Studies of the combustion of drops in a fuel spray – The burning of single drops of fuel, *4th International Symposium on Combustion*, pp. 818-829.

Gokcen N.A., and Oden L.L. (1998), Phase equilibria in aluminium-carbon system at high temperatures, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 102, N° 9, pp.1178-180.

Gossé S., Sarou-Kanian V., Véron E., Millot F., Rifflet J.C., and Simon P. (2003), Characterization and morphology of alumina particles in solid propellant subscale rocket motor plumes, *36th AIAA Thermophysics Conference, Orlando, AIAA paper 2003-3649*.

Gurevich M.A., Lapkina K.I., and Ozerov E.S. (1970), Ignition limits of aluminium particles, , *Explosion, and Shock Waves*, Vol. 6, N° 2, pp.154-157.

Hillert M., and Jonsson S. (1992), Thermodynamic calculation of the Al-O-N system, *Z. Metallkd.*, Vol. 83, N° 10, pp. 714-719.

JANAF Thermochemical Tables (1985), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 14, Suppl. 1.

Jones M.R., and Brewster M.Q. (1991), Radiant emission from the aluminum-water reaction, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 46, N° 2, pp. 109-118.

Krishnan S., and Nordine P.C. (1993), Optical properties of liquid aluminum in the energy range 1.2-3.5 eV, *Physical Review B*, Vol. 47, N° 18, pp. 11780-11787.

Kuehl D.K. (1965), Ignition and combustion of aluminium and beryllium, *AIAA Journal*, Vol. 3, N° 12, pp. 2239-2247.

Kuo K.K. (1986), *Principles of combustion*, Wiley, New-York, 371-397.

Kwon Y, Gromov A.A., Ilyin A.P., Popenko E.M., and Rim G. (2003), The mechanism of combustion of superfine aluminum powders, *Combustion and Flame*, Vol. 133, pp. 385-391.

Law C.K. (1973), A simplified theoretical model for the vapour phase combustion of metal particles, *Combustion Science and Technology*, Vol. 7, pp. 197-212.

Legrand B. (2000), Etude de la combustion de particules d'aluminium et de magnésium : influence de la composition du mélange gazeux et de la pression, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.

Legrand B., Marion M., Chauveau C., Gökalp I., and Shafirovich E. (2001), Ignition and combustion of levitated magnesium and aluminum particles in carbon dioxide, *Combustion Science and Technology*, Vol. 165, pp. 151-174.

Levi C.G., Jayaram V., Valencia J.J., and Mehrabian R. (1988), Phase selection in electrohydrodynamic atomization of alumina, *Journal of Materials Research*, Vol. 3, N° 5, pp. 969-983.

Liu H., Bouchard M., and Zhang L. (1995), An experimental study of hydrogen solubility in liquid aluminium, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 4309-4315.

Maček A. (1967), Fundamentals of combustion of single aluminium and beryllium particles, *11th International Symposium on Combustion*, pp. 203-217.

Marion M. (1996), Etudes sur la combustion des particules d'aluminium sous pression, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*.

Marion M., Chauveau C., and Gökalp I. (1996), Studies on the ignition and burning of levitated aluminum particles, *Combustion Science and Technology*, Vol. 115, pp. 369-390.

Melcher J.C., Burton R.L., and Krier H. (2000), Combustion of aluminum particles in solid-rocket motor Flows, *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit, Huntsville, AIAA paper 2000-3333*.

Melcher J.C., Brzozowski J.T., Krier H., and Burton R.L. (2000), Combustion of aluminum in solid rocket motors flows, *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics, V. Yang, T.B. Brill, and W.Z. Ren, Vol. 185, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA, pp. 723-747*.

Melcher J.C., Krier H., and Burton R.L. (2002), Burning aluminum particles inside a laboratory-scale solid rocket motor, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, N° 3, pp. 631-640.

Mellor A.M., and Glassman I. (1964), Vapor phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminum : III. Experimental observations in carbon dioxide atmospheres, *Heterogeneous combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics, H.G. Wolfhard, I. Glassman, and L. Green Jr., Academic Press, New-York and London, Vol. 15, pp. 41-73*.

Merzhanov A.G., Grigorjev Y.M., and Gal'chenko Y.A. (1977), Aluminium ignition, *Combustion and Flame*, Vol. 29, pp. 1-14.

Nguyen K., and Edwards K.D. (1993), Combustion of laser-ignited aluminum agglomerates at elevated pressures, *31th Japanese Symposium on Combustion*, pp. 168-170.

Olsen S.E., and Beckstead M.W. (1995), Burn time measurements of single aluminum particles in steam and carbon dioxide, *31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit, San Diego, AIAA paper 95-2715*.

Pilgrim J.S., Robbins D.L., and Duncan M.A. (1993), Photoionization electronic spectroscopy of AlOH, *Chemical Physics Letters*, Vol. 202, N° 3,4, pp. 203-208.

Popenko E.M., Il'in A.P., Gromov A.M., Kondratyuk S.K., Surgn V.A., and Gromov A.A. (2002), Combustion of mixtures of commercial aluminum powders and ultrafine aluminum oxide in air, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 38, N° 2, pp. 157-162.

Prentice J.L. (1970), Combustion of pulse-heated single particles of aluminum and beryllium, *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 385-398.

Prentice J.L. (1974), Aluminum droplet combustion: rates and mechanisms in wet and dry oxidizers, *Naval Weapons Center, China lake, California, Technical Report 5569*.

Prentice J.L., and Nelson L.S. (1968), Differences between the combustion of aluminium droplets in air and in an oxygen-argon mixture, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 115, N° 8, pp. 809-812.

Qiu C., and Metselaar R. (1997), Phase relations in the aluminium carbide-aluminum nitride-aluminum oxide system, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, N° 8, pp. 2013-2020.

Ranz W.E., and Marshall W.R. (1952), Evaporation from drops, Part I and II, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 48, N° 3, pp. 141-146 et pp. 173-180.

Razdobreev A.A., Skorik A.I., and Frolov Y.V. (1976), Ignition and combustion mechanism in aluminium particles, *Fizika Goreinya I Vzryva*, Vol. 12, N° 2, pp. 203-208.

Reid R.C., and Sherwood T.K. (1966), *The Properties of Gases and Liquids, Chemical Engineering Series, Second edition, McGraw-Hill*.

Roberts T.A., Burton R.L., and Krier H. (1993), Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy in O₂ at high pressures, *Combustion and Flame*, Vol. 92, pp. 125-143.

Romanowski Z., Krukowski S., Grzegory I., and Porowski S. (2001), Surface reaction of nitrogen with liquid group III metals, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 114, N° 14, pp. 6353-6363.

Rossi S., Drezin E.L., and Law C.K. (2001), Combustion of aluminum particles in carbon dioxide, *Combustion Science and Technology*, Vol. 164, pp. 209-237.

Sarou-Kanian V., Millot F., and Rifflet, J.C. (2003), Surface tension and density of oxygen-free liquid aluminum at high temperature, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 24, N° 1, pp. 277-286.

Servaites J., Krier H., Melcher J.C., and Burton R.L. (2001), Ignition and combustion of aluminum particles in shocked H₂O/O₂/Ar and CO₂/O₂/Ar mixtures, *Combustion and Flame*, Vol. 125, pp. 1040-1054.

Spalding D.B. (1953), The combustion of liquid fuels, *4th International Symposium on Combustion*, pp. 847-864.

Talbot D.E.J. (1975), Effects of hydrogen in aluminium, magnesium, copper, and their alloys, *International Metallurgical Reviews*, Vol. 20, pp. 166-184.

Taylor J.R., Dinsdale A.T., Hillert M., and Selleby M. (1992), A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Al-O system, *CALPHAD*, Vol. 16, N° 2, pp. 173-179.

Turns S.R., and Wong S.C. (1990), Combustion of aluminum-based slurries, *Encyclopedia of environmental control technology, Vol. 4, Hazardous waste containment and treatment*, pp. 641-683.

Wallis G.B. (1969), One-dimensionnal two-phase flows, *Mc Graw-Hill, New York*.

Whitaker S. (1972), *AIChE*, Vol.. 18, pp. 361-371.

Widener J.F., and Beckstead M.W. (1998), Aluminum combustion modelling in solid propellant combustion products, *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit, Cleveland, AIAA paper 98-3824*.

Wilson R.P., and Williams F.A. (1971), Experimental study of the combustion of single aluminium particles in O_2/Ar , *13th International Symposium on Combustion*, pp. 833-845.

Wiskel J.B., Henein H., and Maire E. (2002), Solidification study of aluminum alloys using impulse atomization : Part I: Heat transfer analysis of an atomized droplet, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 41, N° 1, pp. 97-110.

Yuasa S., Sogo S., and Isoda H. (1992), Ignition and combustion of aluminum in carbon dioxide streams, *24th International Symposium on Combustion*, pp. 1817-1825.

Yuasa S., Zhu Y., and Sogo S. (1997), Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams, *Combustion and Flame*, Vol. 108, pp. 387-396.

Yuen M.C., and Chen L.W. (1976), On drag of evaporating liquid droplets, *Combustion Science and Technology*, Vol. 14, pp. 147-154.

Yuge T. (1960), Experiments on heat transfer from spheres including combined natural and forced convection, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 82C, pp. 214-220.

Zenin A., Kusnezov G., and Kolesnikov V. (1999), Physics of aluminum particle combustion at zero-gravity, *37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, AIAA-99-0696*.

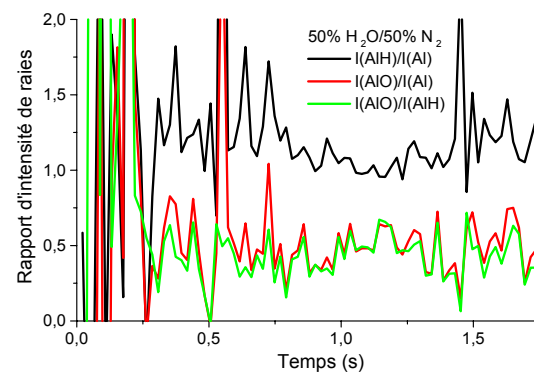
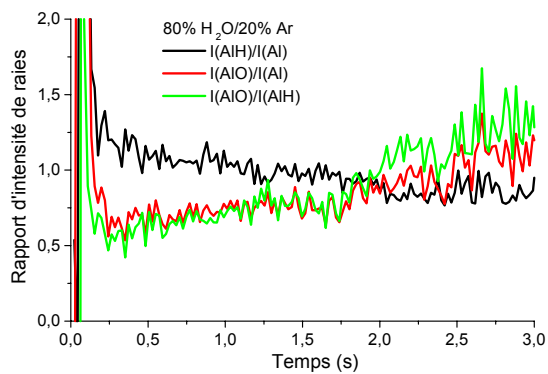
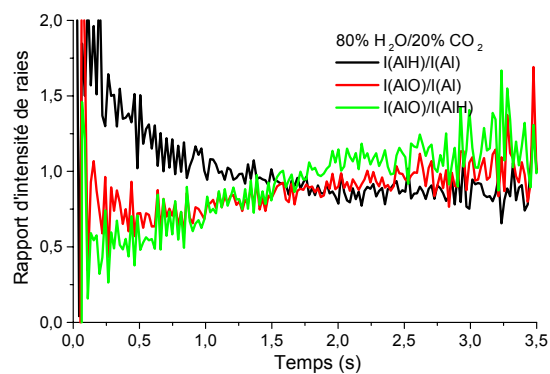
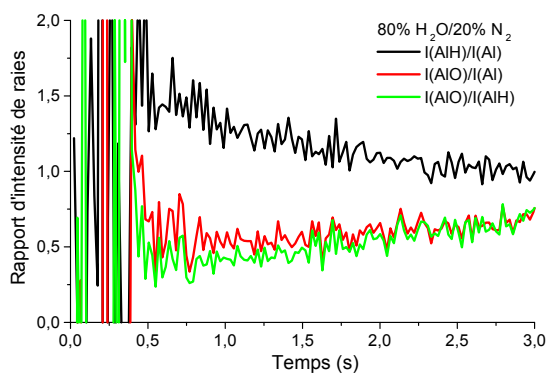
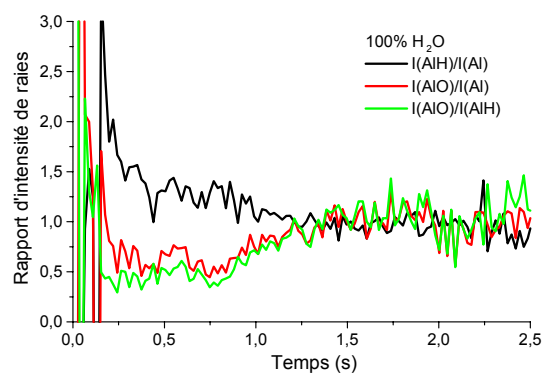
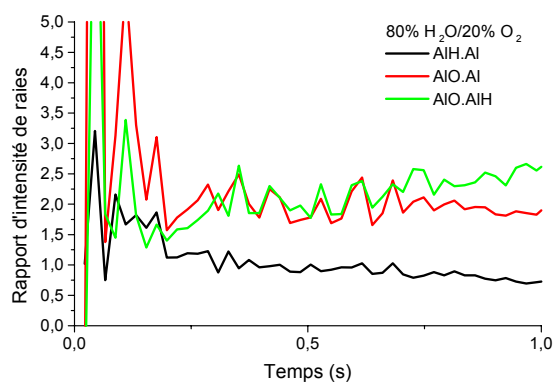
Zenin A., Kusnezov G., and Kolesnikov V. (1999), Physics of aluminum particle combustion at convection, *38th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, AIAA-2000-0849*.

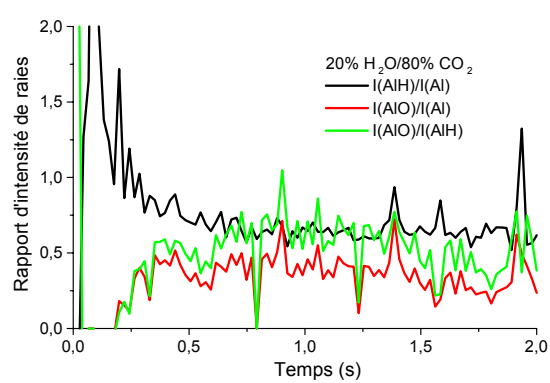
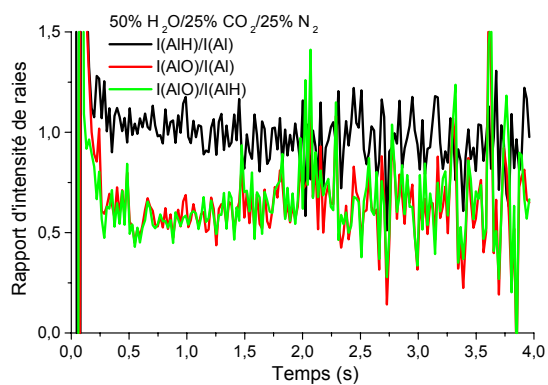
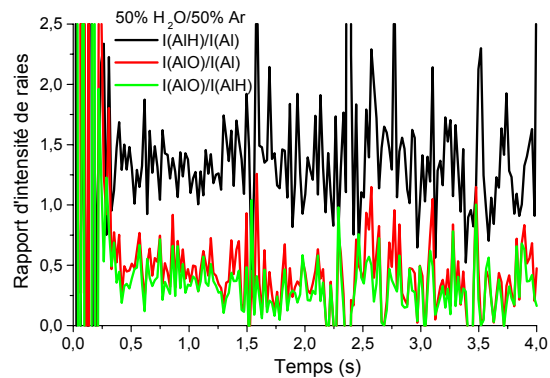
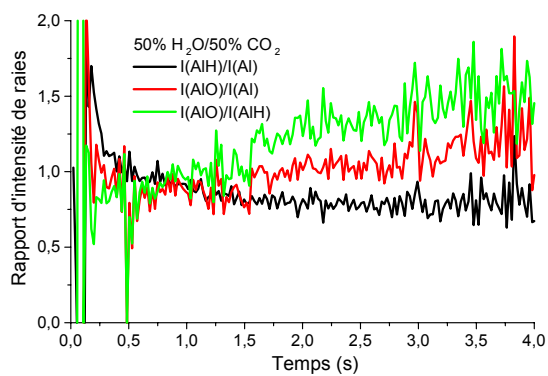
Zenin A., Kusnezov G., and Kolesnikov V. (2001), Physics of aluminum particle combustion at ultrasonic levitation, *39th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, AIAA-2001-0472*.

Zhu Y., and Yuasa S. (1998), Effects of oxygen concentration on combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams, *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 327-334.

Annexes

Evolution des rapports de raies de gaz en fonction des différentes atmosphères





Calcul du volume du lobe d'alumine

Ses travaux ont été développés par Francis Millot.

La Figure 1 schématise la goutte d'aluminium et son lobe d'alumine et définit les principales variables permettant de calculer le volume des deux objets : le rayon r du cercle interceptant les deux gouttes, et les trois angles α_A , α_B et α_{AB} .

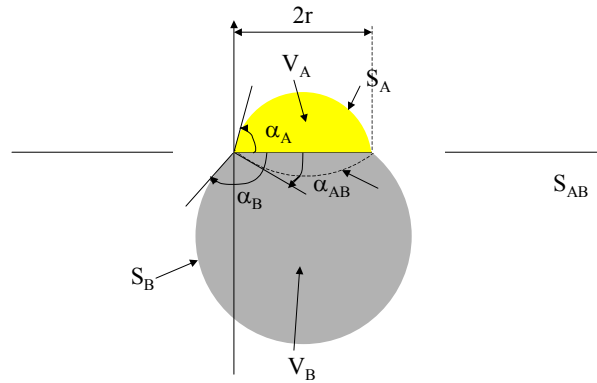


Figure 1: Schéma de goutte avec calotte.

On a :

$$V_A = \frac{\pi r^3}{3} \left(\frac{2 - \cos \alpha_A - \cos^2 \alpha_A}{\sin \alpha_A (1 + \cos \alpha_A)} - \frac{2 - \cos \alpha_{AB} - \cos^2 \alpha_{AB}}{\sin \alpha_{AB} (1 + \cos \alpha_{AB})} \right) \quad (1)$$

$$V_B = \frac{\pi r^3}{3} \left(\frac{2 - \cos \alpha_{AB} - \cos^2 \alpha_{AB}}{\sin \alpha_{AB} (1 + \cos \alpha_{AB})} - \frac{2 - \cos \alpha_B - \cos^2 \alpha_B}{\sin \alpha_B (1 + \cos \alpha_B)} \right) \quad (2)$$

Les trois angles α_A , α_B , et α_{AB} sont reliés directement aux tensions superficielles σ_A , σ_B , et σ_{AB} par les expressions suivantes :

$$\sigma_{AB} = - \frac{\sigma_A \sin \alpha_A + \sigma_B \sin \alpha_B}{\sin \alpha_{AB}} \quad (3)$$

$$\cot \alpha_{AB} = \frac{\sigma_A \cos \alpha_A + \sigma_B \cos \alpha_B}{\sigma_A \sin \alpha_A + \sigma_B \sin \alpha_B} \quad (4)$$

$$\frac{\sigma_{AB}}{\sin(\alpha_B - \alpha_A)} = \frac{\sigma_A}{\sin(\alpha_{AB} - \alpha_B)} = \frac{\sigma_B}{\sin(\alpha_A - \alpha_{AB})} \quad (5)$$

$$\sigma_{AB}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + 2\sigma_A\sigma_B\cos(\alpha_A - \alpha_B) \quad (6)$$

D'un point de vue expérimental, on a accès à trois données, l'angle α_A , la différence des angles $\alpha_A - \alpha_B$, et le rayon du lobe d'alumine. Par ailleurs, on connaît les tensions superficielles de l'aluminium et de l'alumine. ($\sigma_{Al} \approx 0.5$ N/m, $\sigma_{Al_2O_3} \approx 0.62$ N/m). A partir de la relation (5), on peut ainsi d'abord déterminer $\sigma_{Al-Al_2O_3}$, puis déduire $\alpha_{Al-Al_2O_3}$ d'une des trois autres relations (3), (4) ou (5).

Nous avons constaté que la différence $\alpha_A - \alpha_B$ était un invariant tel que $\alpha_A - \alpha_B \approx 150^\circ$. La Figure 2 illustre le volume du lobe d'alumine en fonction de différents diamètres et de l'angle α_A .

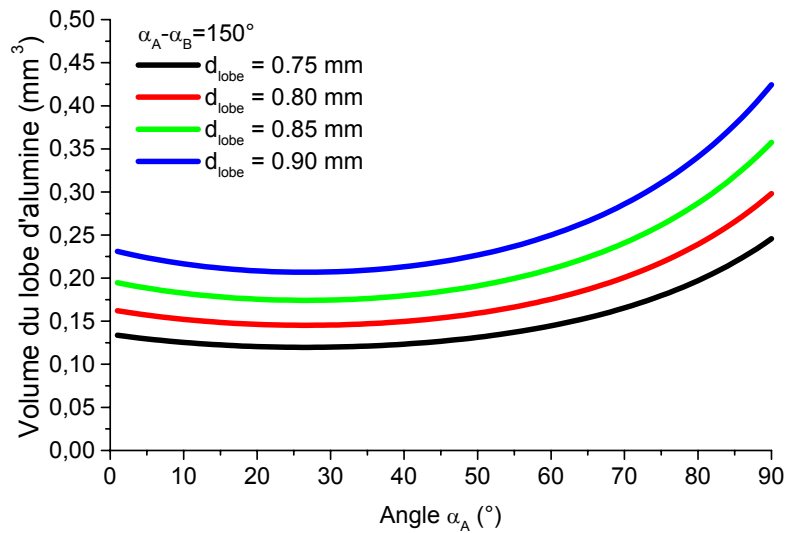


Figure 2 : Volume du lobe d'alumine en fonction de l'angle α_A et pour différents diamètres de lobe.

La mesure de l'angle α_A oscille généralement entre 30 et 50°. On note que le volume varie peu dans cette gamme d'angle.

Données thermophysiques

Propriétés thermophysiques des gaz

Les propriétés thermophysiques des gaz que nous utilisons (O₂, H₂O, CO₂, N₂, Ar, H₂, CO) ne sont pas tabulées pour la gamme de température 2000-3800 K. Les données ont donc été extrapolées à partir de plus basses températures.

Pour l'aluminium gazeux, on utilise la théorie de Chapman et Enskog (*Reid et Sherwood, 1966*).

$$\mu = 26.69 \cdot 10^{-6} \sqrt{T \cdot M} / (\sigma^2 \Omega_v)$$

$$\lambda = 0.083264 \sqrt{T/M} / (\sigma^2 \Omega_v)$$

$$\Omega_v = A \cdot (T^*)^{-B} + C \cdot \exp(-D \cdot T^*) + E \cdot \exp(-F \cdot T^*)$$

$$A = 1.16145; B = 0.14874; C = 0.52487; D = 0.7732; E = 2.16178; F = 2.43787$$

$$T^* = k \cdot T / \varepsilon$$

Coefficient de diffusion binaire Al/autres gaz

On utilise également la théorie de Chapman et Enskog (*Reid et Sherwood, 1966*).

$$\mathcal{D}_{Al,i} = 0.00266 \cdot \frac{T^{3/2}}{P \cdot M_{Al,i} \cdot \sigma_{Al,i}^2 \cdot \Omega_v}$$

$$M_{Al,i} = 2 / (1/M_{Al} + 1/M_i)$$

$$\sigma_{Al,i} = (\sigma_{Al} + \sigma_i) / 2$$

$$\varepsilon_{Al,i} = (\varepsilon_{Al} \cdot \varepsilon_i)^{1/2}$$

avec :

	H ₂	CO	N ₂	Ar	Al
σ (Å)	2,85	3,88	4	3,98	3,4
ε/k (K ⁻¹)	38	98	102	93,3	2750

Propriétés thermophysiques des mélanges

Densité de mélange

$$\rho = \sum_i x_i \cdot \rho_i$$

Capacité calorifique de mélange

$$C_p = \sum_i x_i \cdot C_{pi}$$

Conductivité thermique de mélange

$$\lambda = \sum_i x_i \cdot \lambda_i$$

Viscosité dynamique de mélange

Utilisation de la méthode de Wilke (*Reid et Sherwood, 1966*)

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_i \left/ \left(1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_{ij} \cdot x_j / x_i \right) \right.$$

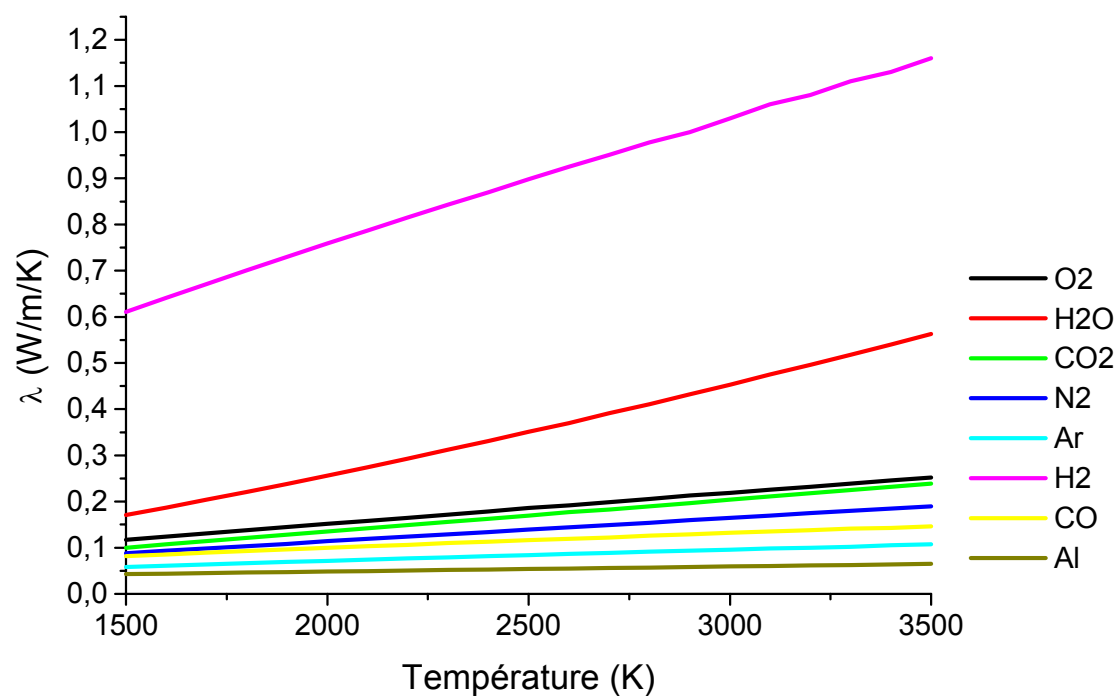
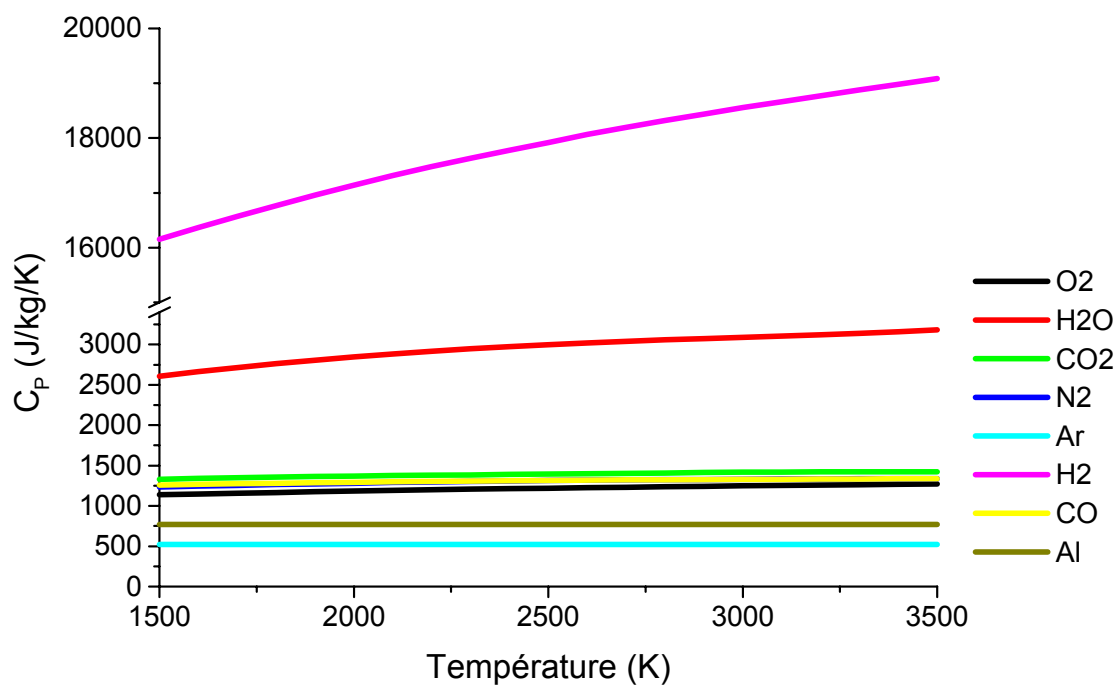
$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} \cdot (M_j / M_i)^{1/4} \right)^2}{8 \cdot (1 + M_i / M_j)^{1/2}}$$

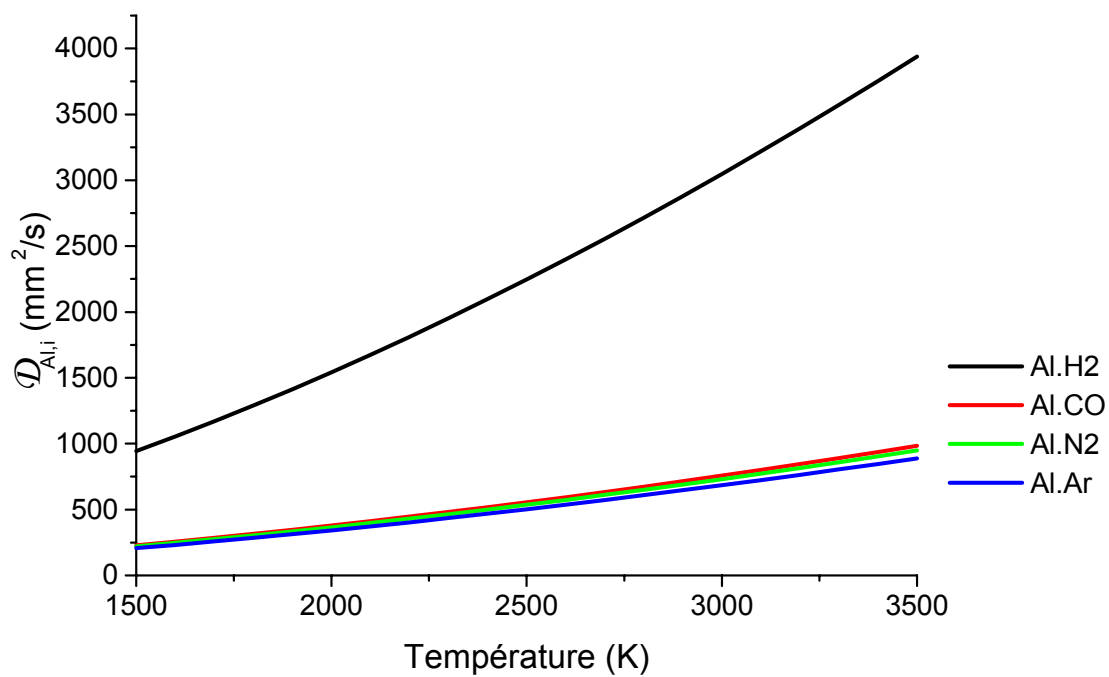
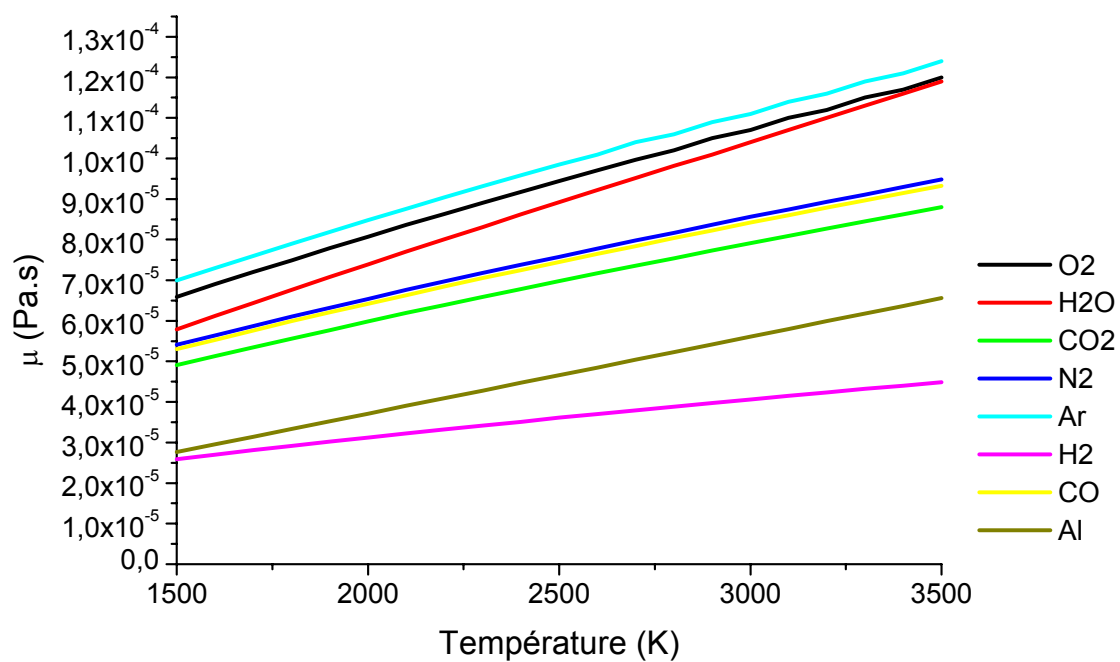
$$\Phi_{ji} = (\mu_j / \mu_i) \cdot (M_i / M_j) \cdot \Phi_{ij}$$

Coefficient de diffusion moléculaire de mélange

$$D_{Al,m} = (1 - x_{Al}) \cdot \left(\sum_i x_i / D_{Al,i} \right)$$

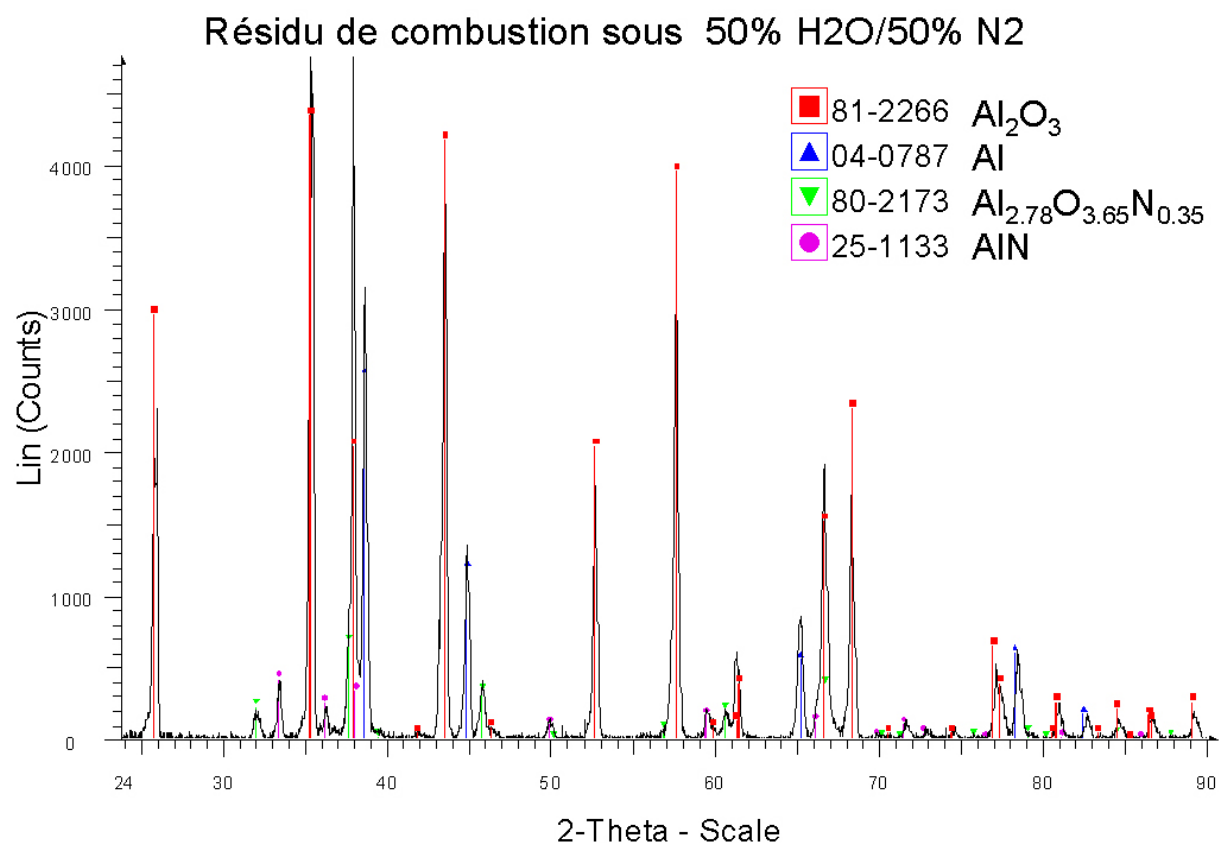
Données thermophysiques en fonction de la température

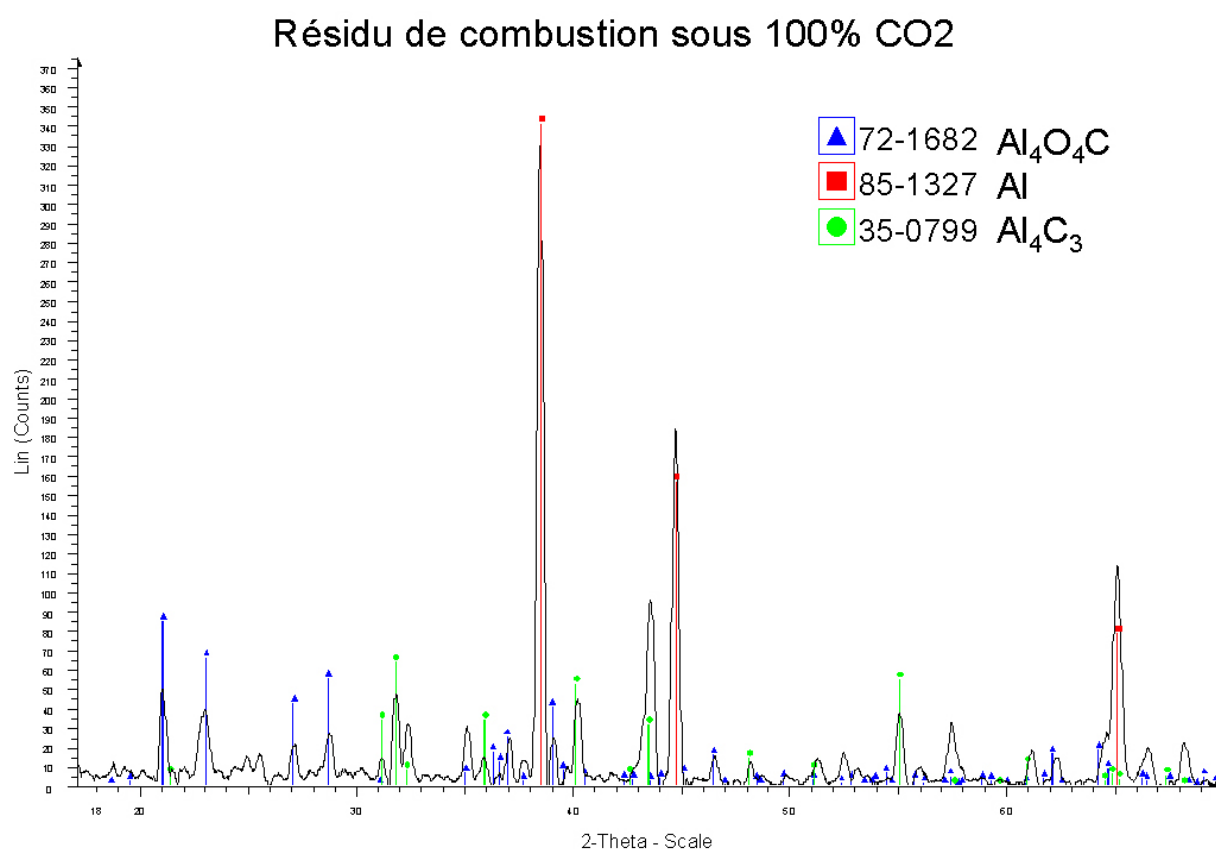
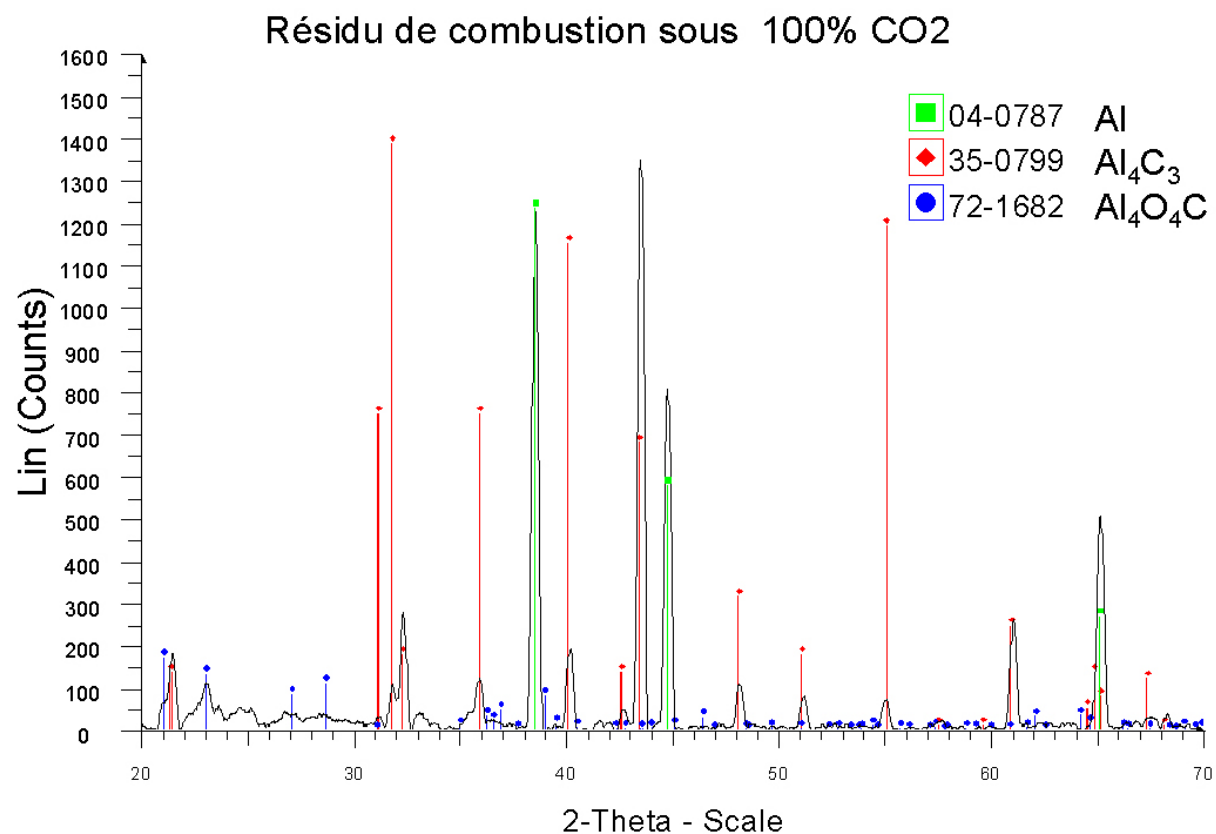




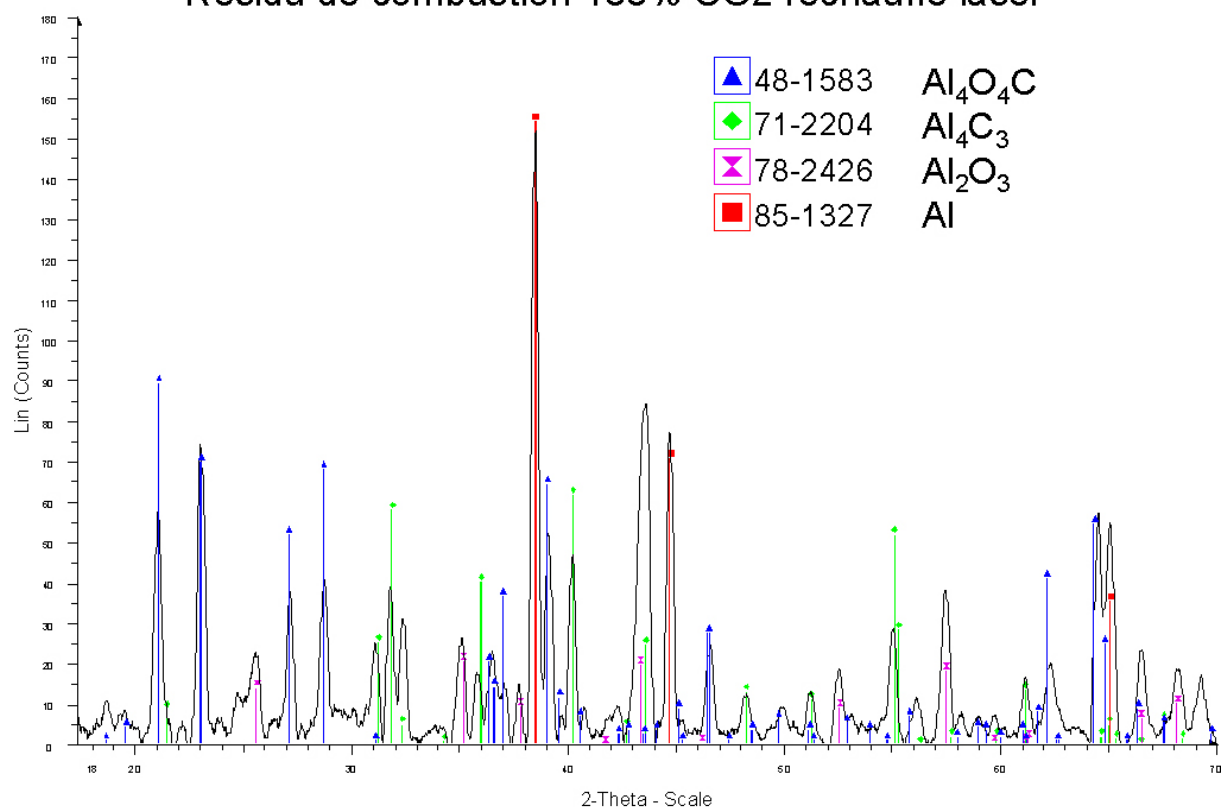
Diagrammes RX

Diagrammes RX pour l'identification des phases cristallisées dans les résidus de combustion refroidis lentement.

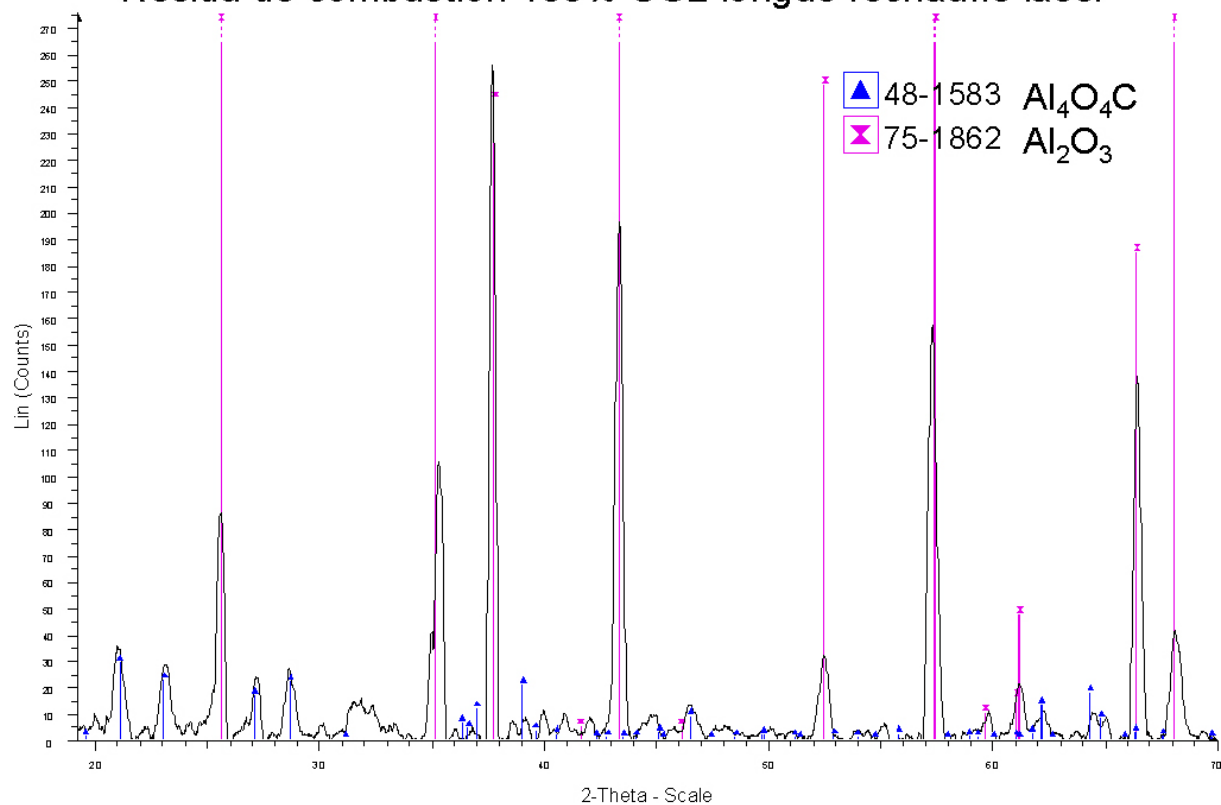


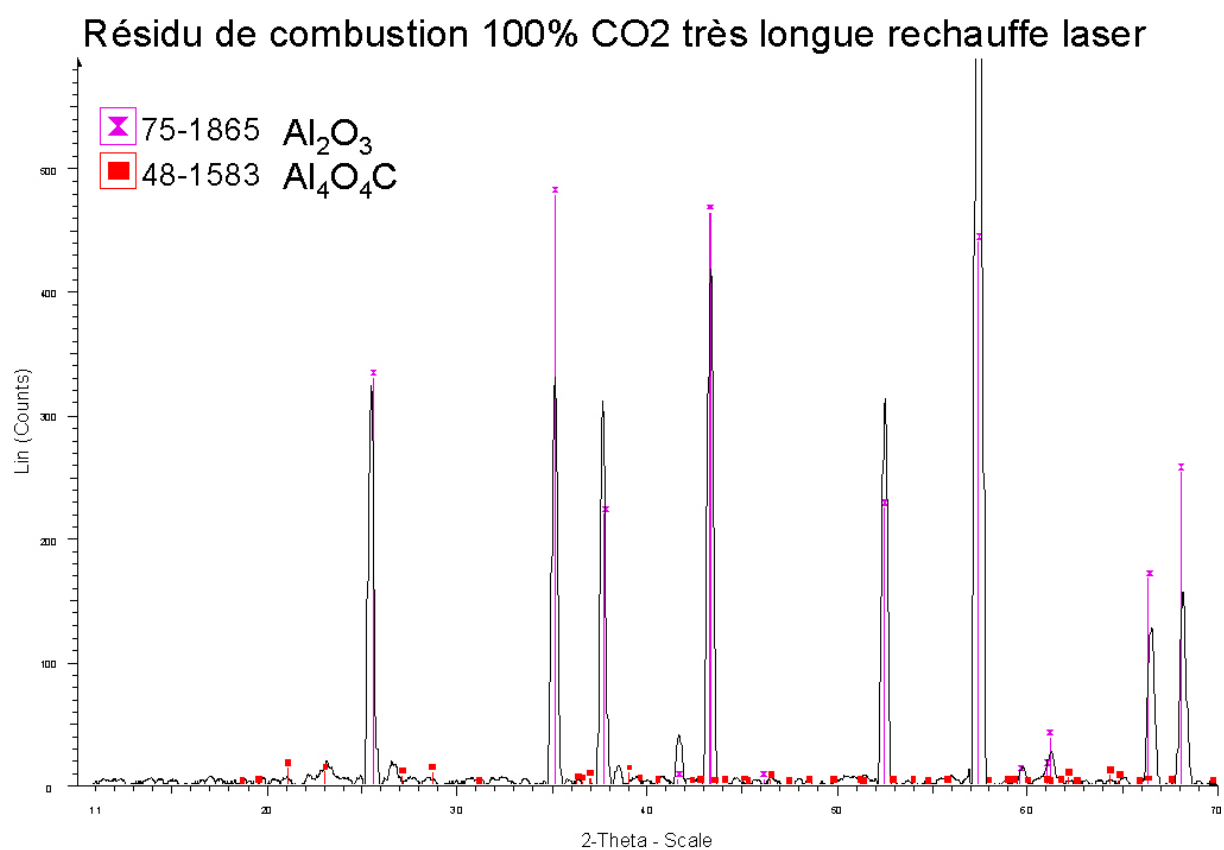


Résidu de combustion 100% CO2 rechauffé laser



Résidu de combustion 100% CO2 longue réchauffe laser





Calcul de la surface de la phase solide

Ce travail a été effectué en collaboration avec Laure Chomat, stagiaire 2^{ème} année à l'ESEM. Pour déterminer la surface recouverte par la phase solide d'AIN, il est nécessaire d'effectuer un traitement des images recueillies grâce à la caméra vidéo numérique rapide. On sélectionne tout d'abord un nombre suffisant d'images les plus nettes possibles représentant l'évolution de l'aire recouverte.

Le logiciel *UTHSCSA Image Tool* permet d'évaluer (en pixel) la surface recouverte. Il est nécessaire de définir manuellement la zone où les îlots sont concentrés pour éviter de prendre en compte les phénomènes de réflexion de la buse qui éclairent les bords de la bille. L'ensemble des étapes à respecter au cours du traitement de l'image est donné par la Figure 1.

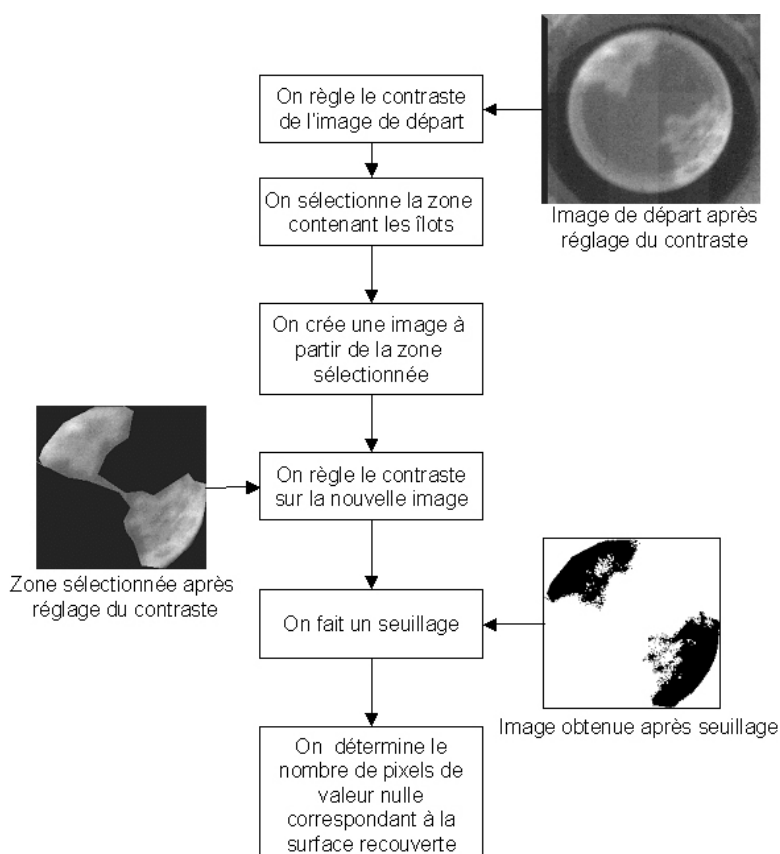


Figure 1 : Schéma du traitement d'images pour déterminer la surface recouverte par la phase solide.

Cependant, la surface estimée correspond en réalité à la projection orthogonale sur un plan de la surface réelle étalée sur une sphère. Il faut donc introduire un terme correctif permettant de passer de l'aire projetée sur une surface plane à l'aire réellement recouverte par les îlots

d'AIN. La Figure 2 schématise les différentes variables permettant d'obtenir une bonne estimation de l'aire réelle de la phase solide à partir de l'aire projetée.

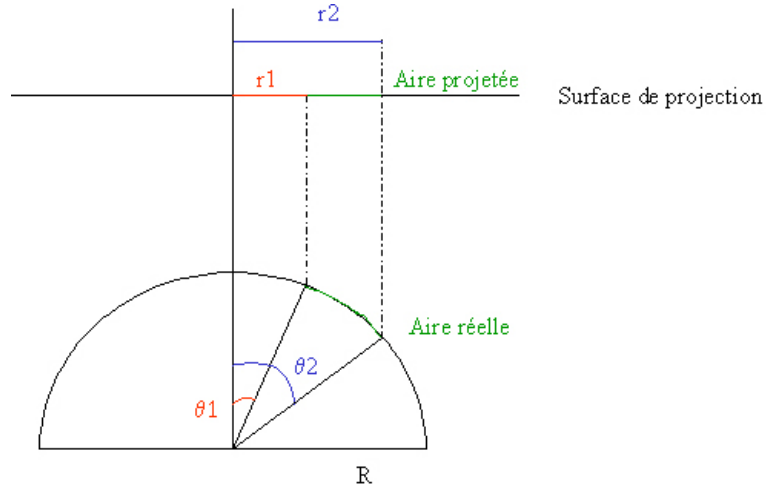


Figure 2 : Schéma de correspondance entre aire réelle et aire projetée.

L'aire réelle et l'aire projetée sont telles que :

$$A_p = \pi (r_2^2 - r_1^2) = \pi R^2 (\sin^2(\theta_2) - \sin^2(\theta_1)) \quad (1)$$

$$A_r = 2 \pi R^2 (\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2)) \quad (2)$$

Donc le rapport de ces deux aires nous donne le terme correctif.

$$\frac{A_r}{A_p} = 2 \frac{\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2)}{\sin^2(\theta_2) - \sin^2(\theta_1)} = \frac{2}{\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2)} \quad (3)$$

De plus on a :

$$\sin(\theta) = \frac{r}{R} = x \quad (4)$$

où x est la distance réduite r/R , donc:

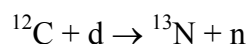
$$\cos(\theta) = \cos(\arcsin(x)) = \sqrt{1 - x^2} \quad (5)$$

Ainsi en déterminant les rayons des deux cercles concentriques délimitant la zone définissant l'ensemble des îlots, on peut obtenir directement θ_1 et θ_2 intervenant dans le terme correctif.

Dosage du carbone

Ce travail a été effectué en collaboration avec Thierry Sauvage (CERI Orléans).

Le dosage du carbone repose sur la méthode d'activation nucléaire. A partir d'un faisceau incident de particules légères (neutrons, protons, deutons, α), on irradie l'échantillon pour provoquer des réactions nucléaires et le rendre radioactif. Les radioéléments ainsi produits vont se désactiver par la suite en redonnant des éléments stables. L'émission de rayonnements γ engendrée par cette désexcitation est le signal mesuré. Pour chaque élément à quantifier, il est tout d'abord nécessaire de bien choisir la nature et l'énergie des particules du faisceau incident. En effet, outre la réaction d'activation voulue, il faut éviter la production d'autres radioéléments (autres réactions nucléaires avec d'autres éléments présents dans l'échantillon) susceptibles de nuire au bon dosage. Pour doser le carbone, nous avons choisi la réaction nucléaire des deutons :



L'azote 13 est un radioélément dont la période radioactive est de 9.97 min. Sa désexcitation s'accompagne de l'émission d'une particule β^+ , annihilée par la suite avec un électron pour donner deux photons γ d'énergie 511 keV.

Le choix de l'énergie incidente est choisie à 8 MeV, car c'est l'énergie pour laquelle la réaction d'activation est la plus probable (50 à 100 mbarns ; Figure 1).

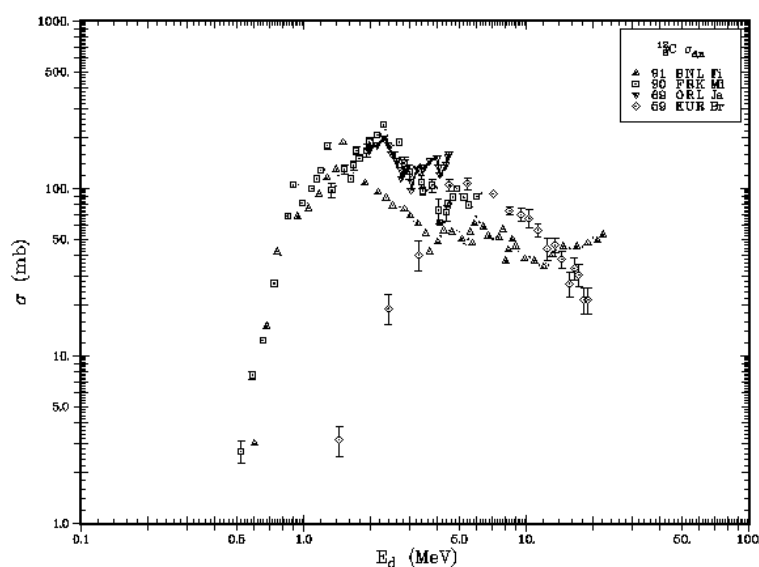


Figure 1 : Section efficace de la réaction $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$.

Le tableau 1 récapitule les réactions nucléaires avec d'autres éléments présents dans le résidu imbrûlé susceptibles de créer des interférences spectrales

Réactions	$\tau_{1/2}$	Emetteur	Section efficace (mBarn)
$^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$	1.08 min	β^+	400
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{n})^{15}\text{O}$	2.05 min	β^+	140
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{t})^{13}\text{N}$	9.97 min	β^+	4
$^{27}\text{Al}(\text{d},\alpha\text{p})^{24}\text{Na}$	15 h	Effet de paire avec 1368 keV	<1
$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$	2.25 min	Effet de paire avec 1778 keV	10

Nous constatons que les réactions les plus gênantes sont $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$, $^{14}\text{N}(\text{d},\text{n})^{15}\text{O}$, et $^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$. Néanmoins leurs périodes radioactives respectives sont assez courtes au regard de la réaction $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ (9.97 min), ce qui signifie que leur radioactivité va décroître plus rapidement que celle de l'azote 13. Il suffit donc d'attendre un temps suffisamment long pour que ces réactions ne parasitent plus la mesure la radioactivité de l'azote 13.

Formule d'activation

Pour doser le carbone dans le résidu on utilise la formule suivante :

$$N_x / N_s = A_x / (1 - e^{-\lambda_{ti}})_x \cdot (1 - e^{-\lambda_{ts}})_s / A_s \cdot Q_s / Q_x \cdot I(\sigma(E) \cdot S_s(E) \cdot dE) / I(\sigma(E) \cdot S_x(E) \cdot dE) \quad (1)$$

Avec :

N_x : nbre d'atomes par gramme dans l'échantillon

N_s : nbre d'atomes par gramme dans le standard

$\lambda = \ln(2)/T$

λ : constante de désintégration (s^{-1})

T : Période du radioélément (s)

$A = \lambda / (1 - e^{-\lambda_{tc}}) \cdot e^{\lambda_{td}} \cdot C$

A : Nombre de coups par seconde sur le pic de référence ramené à la fin de l'irradiation

C : Nombre de coups sur le pic de référence

td : temps d'attente entre la fin de l'irradiation et le début de comptage (s)

tc : temps de comptage (s)

ti : temps d'irradiation (s)

Q_x : charge reçue par l'échantillon (μC)

Q_s : charge reçue par le standard (μC)

$I(\sigma(E)/S_x(E).dE)$: intégrale de E_0 à 0 du quotient de la section efficace et du pouvoir d'arrêt

E_0 : énergie incidente du faisceau (MeV)

σ : section efficace de la réaction nucléaire (cm^2)

$S_x(E)$: pouvoir d'arrêt de l'échantillon ($\text{MeV}/(\text{g}/\text{cm}^2)$)

$S_s(E)$: pouvoir d'arrêt du standard ($\text{MeV}/(\text{g}/\text{cm}^2)$)

Nous constatons que le dosage du carbone nécessite la connaissance de plusieurs données expérimentales : nombre de coups, charges, les différents temps (t_i , t_d , t_c), les pouvoirs d'arrêt.

Dispositif expérimental

D'après des calculs de simulation, la profondeur de pénétration d'un deuton dans un composé d'oxycarbure d'aluminium n'excède pas $150\text{ }\mu\text{m}$. L'observation des coupes planes de résidu imbrûlé a montré une structure lacunaire. Ainsi, pour rendre l'échantillon plus homogène et sans vide, nous l'avons écrasé sous forme d'une pastille de $300\text{ }\mu\text{m}$.

L'échantillon aplati est ensuite enveloppé dans une feuille de fer de $30\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (pureté 99.95% ; épaisseur totale : $340\text{--}360\text{ }\mu\text{m}$), puis placé dans un porte-échantillon (Figure 2). Le porte-échantillon est directement enfilé dans le collimateur dont le diamètre intérieur est $1.9\text{--}2\text{ mm}$.

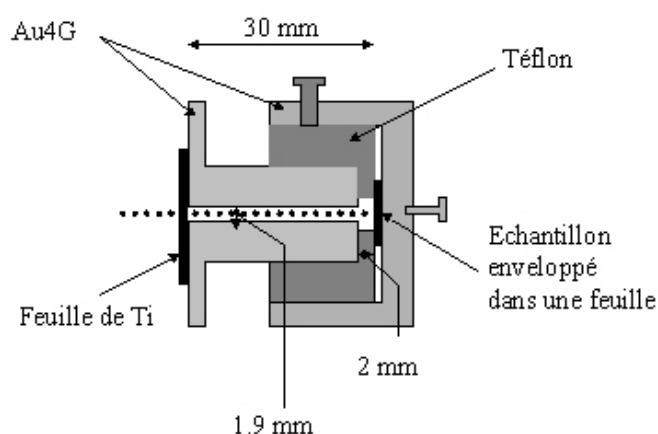


Figure 2 : Schéma du porte-échantillon et du collimateur.

Conditions d'irradiation :

- Faisceau deutons de 10 MeV
- 9.4 ± 0.1 MeV après $28\text{ }\mu\text{m}$ Ti

- 9.1 ± 0.1 MeV après 32 mm d'air
- 8.0 ± 0.2 MeV après 30 μm Fe

Etalon (standard) :

Pour doser le carbone dans les résidus, il faut nécessairement effectuer un étalonnage, en irradiant un échantillon dont on connaît parfaitement la composition en carbone. Ici, nous avons opté simplement pour du graphite (100% C). Celui-ci est conditionné dans de la même façon que les résidus à doser. Nous avons utilisé deux étalons carbone à chaque expérimentation pour réduire l'incertitude de mesure. Le Tableau 2 illustre les conditions typiques d'irradiation et de comptage de l'étalon carbone.

Irradiation	Etalon 1	Etalon 2
Epaisseur (μm)	800	1000
Courant (nA)	40	30
Charge (μC)	11.65	6.38
Temps irradiation (s)	300	
Temps comptage (s)	300	
Délai avant comptage	Carbone : 1 heure 20 min Feuille de fer : 4-6 heures	Carbone : 1 heure 30 min Feuille d'Al : 4-21 heures

Tableau 2 : Conditions d'irradiation et de comptage des étalons carbone.

Echantillons

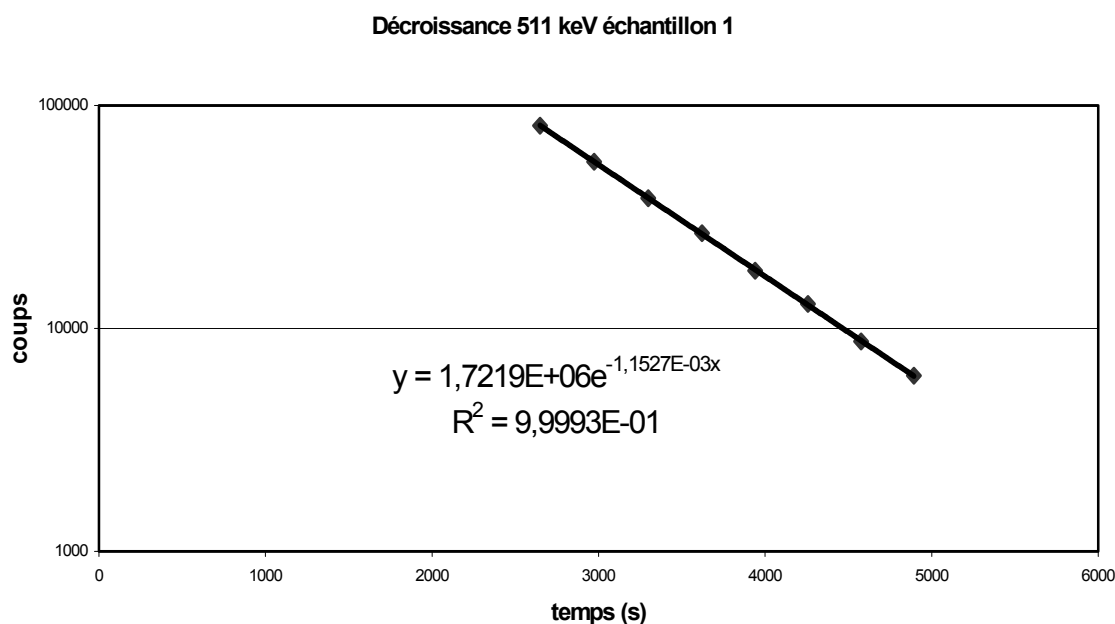
Le tableau 3 illustre les conditions d'irradiations et de comptage pour trois résidus imbrûlés.

Irradiation	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Gaz de combustion	20%CO ₂ /80%H ₂ O	50%CO ₂ /50%H ₂ O	80%CO ₂ /20%H ₂ O
Epaisseur (μm)	280	280	280
Courant (nA)	7-15	?	15-20
Charge (μC)	3.39	0.571	6.43
Temps irradiation (s)	300	300	300
Détecteurs	31%	15%	25%
Temps comptage	300*20	300*20	300*20
Délai avant comptage	Echantillon : 32 min ; Feuille de fer : 4 heures	Echantillon : 23 min ; Feuille de fer : 4 heures	Echantillon : 21 min ; Feuille de fer : 4 heures

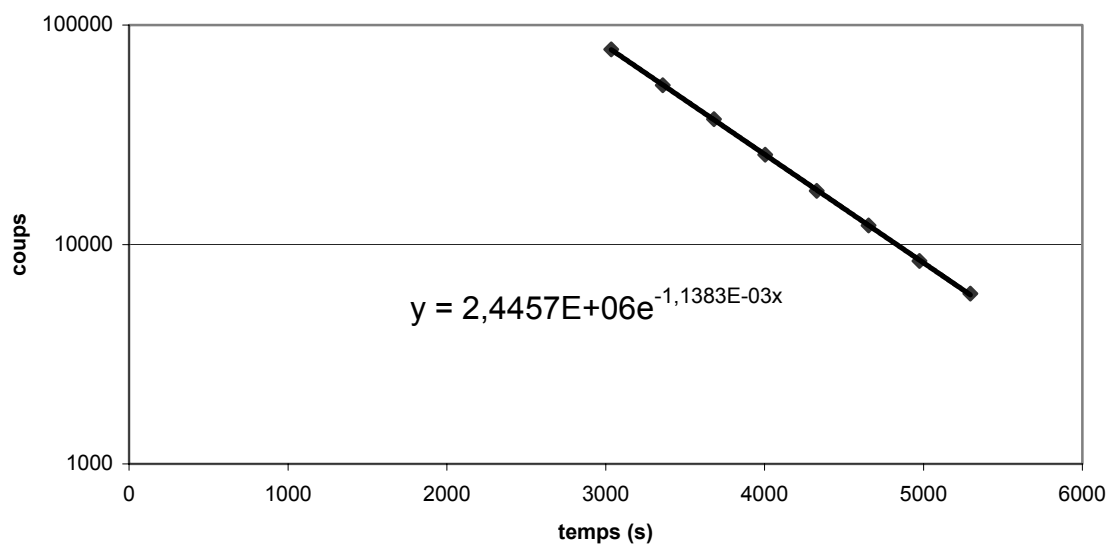
Tableau 3 : Conditions d'irradiation et de comptage pour trois résidus.

Etant donné le faible diamètre du collimateur, il a été très difficile de régler la transmission du faisceau. Le courant est difficile à stabiliser aux faibles valeurs. De plus, la valeur du courant entre le fantôme (réglage préliminaire du courant du faisceau) et l'expérimentation étant différente, laisse supposer que le dosage en carbone à partir de la charge est certainement mauvais. La deuxième solution est l'emploi d'un moniteur de flux permettant d'éliminer la charge. Ici, on se sert de la feuille de fer avec la réaction des deutons $^{56}\text{Fe}(d,n)^{57}\text{Co}$ à 122 keV.

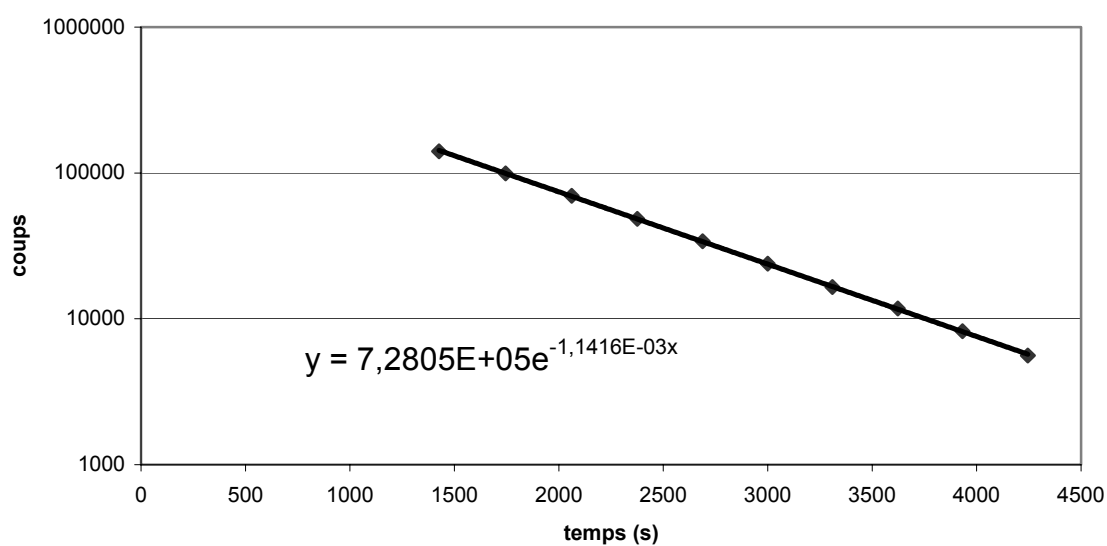
Les décroissances des trois échantillons sur le 511 keV sont les suivantes :



Décroissance 511 keV échantillon 3



Décroissance 511 keV échantillon 2



Les valeurs de λ sont $\lambda=0.001152-0.001142-0.001138 \text{ s}^{-1}$, ce qui donne $\tau_{1/2}=10.03-10.12-10.15 \text{ min}$ ce qui est proche de la période de ^{13}N (9.97 min).

Le dosage du carbone dans l'échantillon est alors calculé comme suit :

$$\frac{N_C^{\text{Echt}} / N_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEcht}}}{N_C^{\text{Etalon}} / N_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEtalon}}} = \frac{A_C^{\text{Echt}} / A_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEcht}}}{A_C^{\text{Etalon}} / A_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEtalon}}} * V \quad (2)$$

avec V le rapport des intégrales du quotient de la section efficace et du pouvoir d'arrêt est estimé selon la méthode de Ricci est estimé à $V=0.72-0.75$.

Cependant, en comptant la face arrière des feuilles de fer de certains échantillons, nous avons observé la présence d'un rayonnement à 122 keV (rapport coups face arrière/face avant : $E_{\text{cht}2}=40\%$; $E_{\text{cht}3}=6\%$). Or, les deutons sont sensés être totalement absorbés par ces échantillons et ne pas avoir atteint la feuille de fer située derrière. La raison est que ces échantillons ont légèrement bougé de leur emplacement et n'ont été que partiellement irradiés. De ce fait, il faut essayer de quantifier le flux de deutons qui a effectivement irradié les deux échantillons. Nous avons donc mesuré la radioactivité d'un empilement de 10 feuilles de fer de 30 μm d'épaisseur. Le rayonnement à 122 keV des deux premières feuilles de l'empilement ($t_c=10000$ s) est de $C_1=4400$ et $C_2=4700$ coups. Donc si les échantillons n'étaient pas du tout irradiés, le comptage des feuilles arrières aurait donné $C_{\text{Feuille arrière}}^{\text{Echt calcul}} = C_{\text{Feuille avant}}^{\text{Echt mesure}} \cdot C_2/C_1$. Le rapport $C_{\text{Feuille arrière}}^{\text{Echt mesure}} / C_{\text{Feuille arrière}}^{\text{Echt calcul}}$ est une approximation de la fraction de flux de deutons ayant réellement irradié la feuille arrière, le reste du flux ayant irradié l'échantillon (1-rapport). La correction du flux sur le dosage en carbone s'exprime alors par la formule :

$$\frac{N_C^{\text{Echt}} / N_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEcht}}}{N_C^{\text{Etalon}} / N_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEtalon}}} = \frac{A_C^{\text{Echt}} / A_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEcht}}}{A_C^{\text{Etalon}} / A_{\text{Mg}}^{\text{FeuilleEtalon}}} * V * \frac{1}{1 - C_{\text{Feuille arrière}}^{\text{Echt mesure}} / C_{\text{Feuille arrière}}^{\text{Echt calcul}}} \quad (3)$$

Les dosages de carbone pour les trois échantillons sont donnés dans les feuilles de calcul suivantes :

echt	charge (µC)	ti (s)	début irr	début compta	delta t	td (s)	tc (s)	cps (fin comptage)	A (Nb cps/s)	Rapport (Etalon/Feuille)	Nc/Nst (%masse)
carbone 1	11,65	300	11:24:00	13:02:16	01:38:16	5596	300	73439	189740	11121	
carbone 1	11,65	300	11:24:00	13:08:17	01:44:17	5957	300	49958	196111	11495	
carbone 2	6,38	300	11:34:00	13:20:06	01:46:06	6066	300	32852	146322	11301	
carbone 2	6,38	300	11:34:00	13:25:57	01:51:57	6417	300	22899	153179	11830	
feuille 1	11,65	300	11:24:00	15:02:33	03:38:33	12813	3000	51162	17,06		
feuille 2	6,38	300	11:34:00	15:57:13	04:23:13	15493	3000	38824	12,95		0,042
echt1	3,39	300	10:09:00	10:41:20	00:32:20		300	1,72E+06	6794,95	658	0,041
feuille avant e	3,39	300	10:09:00	14:08:04	03:59:04	14044	3000	30989	10,33	moyenne	0,041

période radioactive (s)

511 keV	landa 13N	1,16E-03
122 keV	landa 57Co	2,95E-08

echt	charge (µC)	ti (s)	début irr	début compta	delta t	td (s)	tc (s)	cps (fin comptage)	A (Nb cps/s)	Rapport (Etalon/Feuille)	Nc/Nst (%masse)
carbone 1	11,65	300	11:24:00	12:44:54	01:20:54	4554	300	103236	79745	7525	
carbone 1	11,65	300	11:24:00	12:50:12	01:26:12	4872	300	73051	81569	7697	
carbone 1	11,65	300	11:24:00	12:55:27	01:31:27	5187	300	52084	83776	7905	
carbone 2	6,38	300	11:34:00	13:14:22	01:40:22	5722	300	21654	64741	8048	
feuille 1	11,65	300	11:24:00	16:01:52	04:37:52	16372	3000	31777	10,60		
feuille 2	6,38	300	11:34:00	18:00:48	06:26:48	22908	3000	24117	8,04		0,087
echt2	0,571	300	10:34:00	10:57:21	00:23:21		300	7,28E+05	2872,83	623	0,083
feuille avant e	0,571	300	10:34:00	14:11:41	03:37:41	12761	3000	13827	4,61		
feuille après e	0,571	300	10:34:00	15:08:37	04:34:37	16177	3000	4543	1,52	moyenne	0,085

période radioactive

511 keV	landa 13N	1,16E-03
122 keV	landa 57Co	2,95E-08

cps fer 30 µm 4400
 cps fer 60 µm 4700
 calcul cps sans echt2 14770
 rapport calcul/cps feuille arriere 0,308

echt	charge (µC)	ti (s)	Début irr	début compta	delta t	td (s)	tc (s)	cps (fin comptage)	A (Nb cps/s)	Rapport (Etalon/Feuille)	Nc/Nst (%masse)
carbone 1	11,65	300	11:24:00	13:14:13	01:50:13	6313	300	14844	88023	7033	
carbone 1	11,65	300	11:24:00	13:20:33	01:56:33	6693	300	10140	93392	7462	
carbone 1	11,65	300	11:24:00	13:26:10	02:02:10	7030	300	7372	100333	8017	
carbone 2	6,38	300	11:34:00	13:00:20	01:26:20	4880	300	51401	57929	6253	
carbone 2	6,38	300	11:34:00	13:08:13	01:34:13	5353	300	31379	61177	6604	
feuille 1	11,65	300	11:24:00	17:59:38	06:35:38	23438	3000	37517	12,51		
feuille 2	6,38	300	12:26:00	08:52:02	21:18:02	76382	3000	27728	9,26		0,110
echt3	6,43	300	10:34:00	11:09:01	21:43:01		300	2,45E+06	9668,17	1016	0,124
feuille avant e	6,43	300	10:34:00	14:10:17	03:36:17	12677	3000	28538	9,52		
feuille après e	6,43	300	10:34:00	15:05:43	04:31:43	16603	3000	1654	0,55	moyenne	0,117

période radioactive (s)

511 keV	landa 13N	1,16E-03
122 keV	landa 57Co	2,95E-08

cps fer 30 µm 4400
 cps fer 60 µm 4700
 calcul cps sans echt3 30484
 rapport calcul/cps feuille arriere 0,054