

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

## ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire PRISME

# THÈSE

 présentée par :

## Alix VIOLET

soutenue le : 16 décembre 2024

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique - Énergétique, Génie des procédés

# Modélisation de la combustion de compositions pyrotechniques : approche par traitement d'images et simulation numérique

THÈSE co-dirigée par :

M. WILLIAM-LOUIS Mame  
M. TOURÉ Youssoufi

Professeur des Universités, Université d'Orléans  
Professeur des Universités, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. WANG Hui-Ying  
M. ROSSI Jean-Louis

Directeur de recherche, institut PPRIME  
Maître de Conférences HDR, Université de Corse

JURY :

M. CHETEHOUNA Khaled  
M. SIROUX Monica  
M. EL TABACH Eddy  
M. FAGET Luc

Professeur des Universités, INSA CVL – Président du jury  
Professeur des Universités, INSA Strasbourg  
Maître de Conférences, Université d'Orléans  
Ingénieur recherche, ASB Aérospatiale Batteries





---

# Table des matières

---

<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>1</b>
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>I-14</b>
<b>I.1 INTRODUCTION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>I-15</b>
<b>I.2 CLASSIFICATION DES MATERIAUX ENERGETIQUES .....</b>	<b>I-16</b>
<b>I.3 PARAMETRES INFLUENÇANT LA COMBUSTION DE COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES .....</b>	<b>I-18</b>
I.3.1 CHOIX DU REDUCTEUR.....	I-18
I.3.2 CHOIX DE L'OXYDANT .....	I-21
I.3.3 TAILLE DES PARTICULES.....	I-24
I.3.4 RICHESSE DU MELANGE .....	I-28
I.3.5 TAUX DE COMPACTION .....	I-29
I.3.6 METHODE DE PREPARATION DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES .....	I-29
I.3.6.1 Procédé par mélange mécanique .....	I-30
I.3.6.2 Processus sol-gel .....	I-31
I.3.6.3 Dépôt physique en phase vapeur .....	I-31
<b>I.4 MODELES DE COMBUSTION DE COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES .....</b>	<b>I-33</b>
I.4.1 MODELES DE COMBUSTION A CINETIQUE GLOBALE .....	I-33
I.4.2 MODELES POUR LA COMBUSTION DE MATERIAUX MULTICOUCHES .....	I-47
I.4.3 MODELES POUR LA COMBUSTION DE MATERIAUX GRANULAIRES .....	I-52
<b>I.5 METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES .....</b>	<b>I-64</b>
I.5.1 METHODES EXPERIMENTALES .....	I-64
I.5.1.1 Méthodes de mesure en régime transitoire .....	I-65
I.5.1.2 Méthodes en régime permanent.....	I-67
I.5.2 MODELES THEORIQUES.....	I-68
I.5.3 ABSCISSE DU POINT D'INFLEXION DU FLUX EN SORTIE.....	I-69
<b>I.6 TECHNIQUES DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE D'IMAGES .....</b>	<b>I-73</b>
I.6.1 TECHNIQUES DE SEGMENTATION .....	I-73
I.6.1.1 Par seuillage.....	I-74
I.6.1.2 Par contours.....	I-74
I.6.1.3 Par régions .....	I-75
I.6.1.4 Par clustering .....	I-75

I.6.2 TRANSFORMATIONS MORPHOLOGIQUES .....	I-75
I.6.2.1 Éléments structurants .....	I-76
I.6.2.2 Dilatation morphologique .....	I-77
I.6.2.3 Érosion morphologique.....	I-78
I.6.2.4 Ouverture et fermeture .....	I-79
I.6.2.5 Gradients et Top Hat .....	I-80
<b>I.7 CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>I-82</b>

**CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT D'UNE PREMIERE MODELISATION DE L'ALLUMAGE DE COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES ..... II-86**

<b>II.1 INTRODUCTION DU CHAPITRE .....</b>	<b>II-87</b>
<b>II.2 DESCRIPTION DU MODELE .....</b>	<b>II-88</b>
II.2.1 RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA CHALEUR AVEC TERME SOURCE.....	II-88
II.2.2 CALCUL DU TERME SOURCE .....	II-90
<b>II.3 VALIDATION CONDUCTION.....</b>	<b>II-93</b>
II.3.1 VALIDATION DE LA CONDUCTION POUR UN MILIEU HOMOGENE.....	II-93
II.3.2 CONDUCTION DANS UN MATERIAU A DEUX COUCHES .....	II-97
<b>II.4 APPLICATION AU MELANGE PYROTECHNIQUE FE/S .....</b>	<b>II-99</b>
II.4.1 PROFILS DE TEMPERATURE .....	II-99
II.4.2 COMPARAISON AVEC LA THEORIE D'AUTO-INFLAMMATION DE FRANK-KAMENETSKII.....	II-104
II.4.2.1 Présentation de la théorie de Frank-Kamenetskii.....	II-104
II.4.2.2 Détermination de la température critique par dichotomie .....	II-106
<b>II.5 INFLUENCE DE LA REPARTITION SPATIALE SUR LA DIFFUSIVITE .....</b>	<b>II-112</b>
II.5.1 PRESENTATION DES METHODES DE MESURE ET DE CALCULS DE LA DIFFUSIVITE UTILISEES ....	II-113
II.5.2 REPARTITION ALEATOIRE .....	II-115
II.5.3 PRESENTATION DES AUTRES MODES DE REPARTITION .....	II-117
II.5.3.1 Chaînes de cellules .....	II-118
II.5.3.2 Grains pseudo-sphériques.....	II-120
II.5.3.3 Illustration des trois modes de répartition.....	II-121
II.5.4 APPLICATIONS ET CALCULS DE DIFFUSIVITES .....	II-122
<b>II.6 CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>II-124</b>

**CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT D'UN MODELE POUR LA COMBUSTION DE THERMITES NANOLAMINES..... III-128**

<b>III.1 INTRODUCTION DU CHAPITRE .....</b>	<b>III-129</b>
<b>III.2 DESCRIPTION DU MODELE DE COMBUSTION AL/CUO .....</b>	<b>III-130</b>
III.2.1 ÉTUDE PHENOMENOLOGIE .....	III-130
III.2.2 DESCRIPTION DU MODELE .....	III-132
III.2.3 MODELE REACTIONNEL .....	III-133
III.2.3.1 Décomposition du CuO .....	III-133
III.2.3.2 Oxydation de l'Al.....	III-136

III.2.4 BILAN THERMIQUE.....	III-137
III.2.4.1 Propriétés du mélange .....	III-138
III.2.4.2 Terme source des réactions .....	III-142
III.2.4.3 Terme source de fusion .....	III-143
III.2.5 BILAN DE MASSE.....	III-144
III.2.6 OPTIMISATION.....	III-147
<b>III.3 CAS DE VALIDATION .....</b>	<b>III-149</b>
III.3.1 CONDUCTION DANS UNE PILE THERMIQUE.....	III-149
III.3.2 FUSION DE LA GLACE .....	III-151
<b>III.4 APPLICATION A PROPAGATION DE LA COMBUSTION DANS DES MATERIAUX NANO LAMINES AL/CUO</b> .....	<b>III-157</b>
III.4.1 AVEC DES PARAMETRES DE DIFFUSION ISSUES DE LA LITTERATURE .....	III-158
III.4.1.1 Sans température de disruption .....	III-159
III.4.1.2 Avec une température de disruption .....	III-162
III.4.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DECOMPOSITION DU CUO ET DE LA DIFFUSION SUR LA PROPAGATION DE LA COMBUSTION .....	III-163
III.4.2.1 Vitesse de propagation .....	III-163
III.4.2.2 Nombre de Damköhler.....	III-169
<b>III.5 CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>III-172</b>

## **CHAPITRE IV : ACQUISITION ET ANALYSE D'IMAGES MEB DE COMPOSITION**

<b>PYROTECHNIQUE .....</b>	<b>IV-176</b>
<b>IV.1 INTRODUCTION DU CHAPITRE .....</b>	<b>IV-177</b>
<b>IV.2 PREPARATION DES COMPRIMES ET CARACTERISATION.....</b>	<b>IV-178</b>
IV.2.1 MOYENS EXPERIMENTAUX .....	IV-178
IV.2.1.1 Hotdisk .....	IV-178
IV.2.1.2 Analyse thermogravimétrique.....	IV-179
IV.2.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB).....	IV-180
IV.2.2 CHOIX DES POUDRES ET PREPARATION DES COMPRIMES .....	IV-182
IV.2.3 RESULTATS .....	IV-184
IV.2.3.1 Mesures des propriétés thermiques.....	IV-184
IV.2.3.2 Étude de la décomposition du $KClO_4$ .....	IV-185
IV.2.3.3 Acquisition des images MEB.....	IV-190
<b>IV.3 TRAITEMENTS DES IMAGES MEB ET OBTENTION DES CARTOGRAPHIES .....</b>	<b>IV-199</b>
IV.3.1 DEVELOPPEMENT ET PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES .....	IV-200
IV.3.1.1 Seuillages.....	IV-200
IV.3.1.2 K-means .....	IV-201
IV.3.1.3 Reconstruction par transformation morphologique .....	IV-201
IV.3.2 APPLICATIONS ET COMPARAISON DES METHODES .....	IV-202
IV.3.2.1 Al/ $KClO_4$ .....	IV-202
IV.3.2.2 Fe/ $KClO_4$ .....	IV-208

IV.3.2.3 Fe/CuO .....	IV-212
IV.3.2.4 Al/CuO .....	IV-215
IV.3.3 CONSTRUCTION DES DOMAINES DE CALCULS .....	IV-218
IV.3.4 CONCLUSION PARTIELLE.....	IV-221
<b>IV.4 MODELISATION .....</b>	<b>IV-223</b>
IV.4.1 MODELISATION DE LA DECOMPOSITION DU KClO <sub>4</sub> .....	IV-224
IV.4.2 MODELISATION DE L'OXYDATION DU FE .....	IV-225
IV.4.3 MODELISATION DES POROSITES.....	IV-226
I.1.1.1 Pas de temps adaptatif .....	IV-226
I.1.1.2 Conservation de la masse.....	IV-226
IV.4.4 RESULTATS .....	IV-227
IV.4.4.1 Calcul de la diffusivité thermique par simulation numérique .....	IV-227
IV.4.4.2 Vérification du modèle de combustion.....	IV-230
<b>IV.5 CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>IV-243</b>
<b><u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</u></b>	<b><u>247</u></b>
<b><u>ANNEXE 1.....</u></b>	<b><u>251</u></b>
<b><u>ANNEXE 2.....</u></b>	<b><u>254</u></b>
<b><u>LISTE DES ILLUSTRATIONS .....</u></b>	<b><u>257</u></b>
<b><u>LISTE DES TABLEAUX .....</u></b>	<b><u>263</u></b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE.....</u></b>	<b><u>267</u></b>





---

# Nomenclature

---

## Abréviations :

ATG : Analyse ou Appareil Thermogravimétrique  
BSE : Back-Scattered Electrons  
DRX : Diffraction des Rayons X  
DSC : Differential Scanning Calorimetry  
Échantil : échantillon  
EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy  
Ép. : épaisseur  
Err : erreur relative  
ICTAC : International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry  
ME : Maxwell-Eucken  
MEB : Microscope Électronique à Balayage  
nb : nombre  
PBHT : polybutadiène hydroxytéléchélique  
PMMA : polyméthacrylate de méthyle  
RMS : Root Mean Square  
SE : Secondary Electrons  
T-jump : Temperature-jump  
TMD : Theoretical Maximum Density  
TOFMS : Time of Flight-Mass Spectrometry  
vol. % : pourcentage volumique  
wt. % : pourcentage massique

## Lettres latines :

$A$  : facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ )  
 $B_b$  : opérateur black top-hat  
 $C$  : concentration molaire ( $mol.m^{-3}$ )  
 $C_p$  : capacité thermique massique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )  
 $c$  : taux de compaction

$D$  : diamètre (m)  
 $D_{Aij}$  : facteur pré-exponentiel d'inter diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )  
 $D_{i,j}$  : coefficient de diffusion binaire ( $m^2.s^{-1}$ )  
 $D_{i,m}$  : coefficient de diffusion du mélange ( $m^2.s^{-1}$ )  
 $Dp(10)$  : diamètre moyen du premier décile du nombre de particule  
 $Dv(10)$  : diamètre moyen du premier décile du volume des particules  
 $E$  : élément structurant  
 $Ea$  : énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )  
 $Ea_{ij}$  : énergie d'activation d'inter diffusion ( $J.mol^{-1}$ )  
 $e$  : pas de discrétisation spatiale (m)  
 $F$  : opérateur de fermeture morphologique  
 $Fo$  : nombre de Fourier  
 $H$  : hauteur (m)  
 $I$  : image  
 $L$  : longueur (m)  
 $M$  : masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )  
 $M$  : matrice  
 $m$  : masse (g)  
 $m, n, p$  : ordre de réaction  
 $n$  : nombre de moles  
 $O$  : opérateur d'ouverture morphologique  
 $Q$  : chaleur de réaction ( $J.kg^{-1}$ )  
 $R$  : rayon (m)  
 $R_S$  : résistance thermique surfacique ( $m^2.K.W^{-1}$ )  
 $R_g$  : constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )  
 $r$  : vitesse de réaction ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )

$r, x, y, z$  : coordonnées spatiales (m)

$S$  : seuil

$S$  : surface ( $m^2$ ) / terme source ( $W.m^{-3}$ )

$T$  : Température (K)

$T_w$  : opérateur white top-hat

$t$  : temps (s)

$V$  : fraction volumique

$v$  : vitesse de propagation ( $m.s^{-1}$ )

$w$  : épaisseur (m)

$X$  : fraction molaire

$Y$  : fraction massique

$Z$  : numéro atomique

### Lettres grecs :

$\alpha$  : coefficient de diffusion thermique ( $m^2.s^{-1}$ )

$\beta$  : vitesse de chauffe ( $^{\circ}C.min^{-1}$ )

$\delta$  : nombre de Damköhler

$\delta$  : opérateur de dilatation morphologique

$\Delta_f H$  : enthalpie de formation ( $kJ.mol^{-1}$ )

$\Delta_r H$  : enthalpie de réaction ( $kJ.mol^{-1}$ )

$\Delta H_{fus}$  : Enthalpie de fusion ( $J.kg^{-1}$ )

$\Delta t$  : pas de temps (s)

$\epsilon$  : taux de porosité

$\epsilon$  : opérateur d'érosion morphologique

$\eta$  : avancement de réaction

$\lambda$  : conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )

$\nu$  : coefficient stœchiométrique

$\rho$  : masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )

$\tau$  : temps caractéristique

$\varphi$  : densité de flux thermique ( $W.m^{-2}$ )

$\Phi$  : richesse (-)

$\phi$  : puissance de chauffe / flux thermique (W)

### Indices

*amb* : ambiant

*AN* : analytique

*app* : apparente

*C* : centrale

*cart* : cartésienne

*combu* : combustion

*crit* : critique

*cyl* : cylindrique

*décompo* : décomposition

*dis* : disruption

*E* : east

*eff* : effectif

*exp* : expérimental

*fus* : fusion

*g* : gaz

*idx* : indice

*ig* : ignition

*ini* : état initial

*l* : liquide

*m* : moyen

*N* : north

*NUM* : numérique

*out* : sortie

*p* : paroi

*poro* : porosité

*r* : réaction

*reac* : réaction

*s* : solide

*S* : south

*sl* : solide liquide

*stœ* : stœchiométrique

*th* : théorique

*tot* : total

*transp* : transport

*W* : west

### Exposants

\* : adimensionnée



---

# Introduction générale

---

Les matériaux énergétiques sont des matériaux renfermant une grande quantité d'énergie chimique. L'énergie libérée peut-être de forme mécanique, thermique ou encore lumineuse. Elle doit être provoquée par un stimulus énergétique, qui, s'il est suffisant, initie des réactions chimiques exothermiques d'oxydoréduction au sein du matériau. Lorsque l'énergie libérée par ces réactions est suffisante pour qu'elles puissent se propager dans le matériau on parle alors de combustion. Les matériaux énergétiques sont répartis en deux catégories : les monomoléculaires organiques et les composites.

Les matériaux énergétiques monomoléculaires organiques sont composés d'une molécule, généralement organique. Ces molécules contiennent à la fois des groupes d'oxydants et de réducteurs. Ainsi, après décomposition du matériau, les réactifs sont déjà en contact. Par conséquent la libération de l'énergie est pilotée par la vitesse de la réaction. Les matériaux monomoléculaires les plus utilisées sont le trinitrotoluène (TNT), la nitrocellulose (NC), la nitroglycérine (NG) et le cyclotriméthylènetrinitramine (RDX).

Les matériaux énergétiques composites sont constitués d'un mélange granulaire d'oxydants et de réducteurs avec éventuellement la présence d'un liant. Découverte en Chine au IX<sup>e</sup> siècle, la poudre noire est le premier matériaux énergétiques composite à avoir été utilisé, elle est constituée d'un mélange de charbon, de soufre et de salpêtre. À cause de leur nature granulaire, leurs réactions sont principalement contrôlées par des phénomènes de transport. La vitesse à laquelle leur énergie est libérée est donc moindre, et cela bien que leur enthalpie de combustion ainsi que leur densité énergétique soient supérieures aux matériaux énergétiques monomoléculaires. Toutefois, leurs propriétés peuvent être facilement modifiées en faisant varier le ratio oxydant/réducteur ou encore la géométrie ou la taille des réactifs.

Les compositions pyrotechniques sont des matériaux énergétiques composites dont la combustion peut provoquer divers effets : production de fumées, de gaz, de sons, de chaleurs etc., ce qui les rend très versatiles. En plus de cela, les performances de leur combustion (température, vitesse, quantité de gaz généré etc.) peuvent être contrôlées à travers une grande variété de facteurs physiques tel que leur composition, leur distribution granulométrique, le taux de compaction ou encore la méthode de préparation.

Cependant, leur combustion fait intervenir de nombreux phénomènes complexes, rapides et concomitant se déroulant à des températures particulièrement élevées. Ainsi, bien que l'influence de certains paramètres soit relativement bien comprise, l'effet de la combustion d'une composition reste difficile à prévoir. Lors de sa thèse, Rosères [1], a étudié l'influence conjointe de plusieurs d'entre eux sur la vitesse de combustion, nécessitant la fabrication d'un total de 7,2 kg de compositions pyrotechniques.

La modélisation contribue alors à l'amélioration de la compréhension des phénomènes physiques en plus de représenter un gain de temps, de coûts et de sécurité en permettant de minimiser le nombre d'expériences. De plus elle contribue à l'amélioration de la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la combustion. La plupart des modèles disponibles à ce jour dans la littérature ouverte utilisent des propriétés spatiales homogènes. Ils ne permettent donc pas de rendre compte de la complexité de la structure, anisotrope et poreuse, des compositions pyrotechniques.

L'objectif de cette thèse est de développer un outil de modélisation pour la simulation numérique de la combustion de composition pyrotechnique en utilisant des cartographies 2D comme donnée d'entrée. Ces cartographies seront constituées grâce à des techniques d'analyses d'images permettant d'identifier oxydant et réducteur à partir d'images de compositions pyrotechniques. Ainsi, il sera possible d'obtenir la répartition réelle de ses différents constituants. Cela permettra de pouvoir rendre compte de l'effet de l'agencement des grains et de leurs géométries sur la combustion, en particulier sur le front de flamme. Le modèle devra être relativement flexible afin de pouvoir être adaptable à plusieurs compositions pyrotechniques. Ce manuscrit décrit les résultats de ces travaux en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art. Il présente plusieurs études expérimentales permettant d'établir l'influence de différents paramètres sur la combustion de compositions pyrotechniques. De nombreux modèles numériques de la littérature ouverte sont également répertoriés. Ensuite, nous présentons les principales méthodes, expérimentales et numériques, permettant de mesurer ou estimer la conductivité et la diffusivité thermique de matériaux anisotropes. Nous terminons par une description de plusieurs techniques de traitement d'images.
- Le deuxième chapitre contient les développements d'une première approche, où, oxydant et réducteur sont différenciés. Ce modèle couple la conduction avec une réaction exothermique modélisée grâce à une loi d'Arrhenius. Plusieurs cas de

validation sont présentés, en particulier une comparaison avec la théorie d'auto-inflammation de Frank-Kamenetskii. De plus, l'influence de la répartition des grains sur la diffusivité a été étudiée. Les limites de cette approche sont discutées et permettent de cerner les difficultés devant être traitées au cours des chapitres suivants.

- Le troisième chapitre est dédié à l'amélioration du modèle physique. Pour cela nous nous concentrons sur le cas de matériaux nano laminés constitué d'Al/CuO. Ces matériaux présentent les avantages d'être particulièrement bien étudiés et d'avoir une géométrie simple. Le modèle et son implémentation sont décrits. Puis plusieurs cas de validation sont présentés. Finalement le modèle est appliqué à quatre nano laminés et l'influence de divers paramètres est étudiée.
- Le dernier chapitre vise à modéliser la combustion de compositions pyrotechniques granulaires à partir de cartographie 2D. Pour cela, des compositions sous forme comprimée sont fabriquées et caractérisées. Plusieurs techniques de traitement d'images sont développées et utilisées pour construire des cartographies à partir d'images MEB (Microscope Électronique à Balayage). Leur pertinence a été évaluée selon deux critères : le respect des proportions volumiques et la correspondance visuelle. Les meilleures cartographies sont alors utilisées comme données d'entrée pour les simulations. Les diffusivités thermiques effectives des cartographies ont été calculées et comparées à des mesures par Hotdisk. Enfin, le modèle de combustion a été appliqué et ses résultats ont été analysés.

Cette thèse été effectuée dans le cadre de la chaire industrielle ACXEME (Allumage Combustion eXplosion Environnement et Matériaux Energétiques), dédiée à l'optimisation de matériaux et de systèmes énergétiques explosifs et propulsifs en anticipant les contraintes environnementales. Elle réunit un consortium d'industriels composé de ASB Aérospatiale Batteries, MBDA-France et KNDS en partenariat avec l'axe Combustion Explosion laboratoire PRISME. Ces travaux s'inscrivent dans l'axe de travail portant sur l'allumage la combustion et l'optimisation des matériaux énergétiques de type compositions pyrotechnique.



---

# **Chapitre I :**

## **Étude bibliographique**

---

## **I.1 Introduction de l'étude bibliographique**

Ce premier chapitre est un état de l'art des compositions pyrotechniques. Il débute par une présentation des matériaux énergétiques puis de leur classification. Puis nous nous concentrerons sur les compositions pyrotechniques, en commençant par présenter les principaux facteurs influant leur combustion. Nous réaliserons également un inventaire des différents modèles numériques disponibles dans la littérature ouverte. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes méthodes permettant de mesurer ou d'estimer les propriétés thermiques, en particulier la conductivité et la diffusivité thermique, de matériaux composites. Nous finirons par une présentation des principales techniques de traitement et d'analyse d'images.

## I.2 Classification des matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques (ME) sont des matériaux pouvant se décomposer sous l'effet d'un stimulus entraînant une augmentation locale de la température. Si elle est suffisante, elle initie une réaction chimique exothermique libérant une grande quantité d'énergie mécanique, thermique ou lumineuse.

Cette réaction prend généralement la forme d'une réaction d'oxydoréduction. Elle est donc la conséquence d'un transfert d'électrons entre un atome électropositif (le réducteur) et un atome électronégatif (l'oxydant). L'élément électronégatif est souvent l'oxygène. Elle se traduit par une flamme et se produit au sein du front de flamme. La vitesse de propagation de la flamme est alors la vitesse de déplacement de la réaction. La réaction est dite auto-entretenue si l'énergie thermique qu'elle libère est suffisante pour qu'elle se transmette au sein du matériau sans apport extérieur d'énergie.

On classe les réactions des matériaux énergétiques en trois catégories : combustion, déflagration et détonation [2]. Le terme de combustion est utilisé pour des vitesses des réactions inférieure au mètre par seconde et la déflagration pour les vitesses supérieures au mètre par seconde. La détonation concerne les réactions ayant une vitesse supérieure au kilomètre par seconde.

Dépendamment de leurs applications, les matériaux énergétiques sont eux classés en 4 catégories [3] : les explosifs (primaires ou secondaires), les propergols, les poudres propulsives (ou poudres pour armes) et les compositions pyrotechniques :

- **Les explosifs** : ce sont des substances contenant une molécule réactive dont la réaction provoque une forte libération d'énergie. C'est la décomposition de cette molécule qui fournit l'oxydant. Le mode de réaction débute par une déflagration pour finir par une détonation. Les explosifs sont distingués en deux catégories, les explosifs primaires et secondaires. Les primaires regroupent les explosifs les plus sensibles. Ils peuvent détoner au moindre stimulus. Les secondaires sont les explosifs moins sensibles. Généralement les explosifs primaires servent à initier les explosifs secondaires.
- **Les propergols solides** : ils sont utilisés pour la propulsion. Ils brûlent à une vitesse quasi-constante en générant un grand volume de gaz.
- **Les poudres propulsives** : elles servent à la propulsion de munition. Elles génèrent un grand volume de gaz qui permet la propulsion de projectile. Elles sont sous forme granulaire non comprimé.

- **Les compositions pyrotechniques :** elles sont des mélanges d'oxydant(s) et de réducteur(s) [2], [3], [4], [5], [6]. Elles sont mises en forme par différents procédés de mélange et généralement comprimés dont la cohésion mécanique peut être assurée grâce à un liant (paraffine, résines...). Ils peuvent contenir d'autres additifs tel que des colorants ou des modérateurs. Leur composition dépendra de l'utilisation qui en sera faite et leurs utilisations sont nombreuses [6], [7] :

- Production de fumée (fumigènes...)
- Production de chaleur (thermites, composition d'allumage)
- Production de lumière (feux d'artifices, compositions traçantes...)
- Bruit (grenades sonores...)
- Production de gaz (airbags)
- Gaz

La combustion des compositions se fait en deux étapes. L'oxydant  $RO_x$  se décompose en libérant de l'oxygène :



L'oxygène va alors migrer jusqu'à rencontrer le réducteur M et réagir exothermiquement avec lui :



On peut écrire ces deux réactions sous la forme d'une équation bilan d'oxydo-réduction :



L'oxygène étant fourni par l'oxydant, la combustion des compositions pyrotechniques peut se produire dans des atmosphères inertes.

## **I.3 Paramètres influençant la combustion de compositions pyrotechniques**

Dans cette section, les principaux paramètres influençant la combustion sont présentés. Les facteurs influençant la combustion de compositions pyrotechniques sont multiples et interdépendants. Leur bonne compréhension permet de pouvoir modifier et contrôler les caractéristiques de la combustion, principalement la sensibilité à l'allumage, la génération de gaz, l'énergie libérée par la réaction et la vitesse de propagation du front de flamme. Ainsi il est possible de prédire l'effet de la composition pyrotechnique et sa reproductibilité.

Lors de la conception de pyrotechnique, le premier choix à faire porte sur le choix du couple oxydant/réducteur. Grâce à des calculs thermodynamiques à l'équilibre, Fischer & Grubelich [4] ont répertorié la température adiabatique et chaleur de la réaction, la phase des produits et le gaz produit de 150 couples. Ce travail a ensuite été complété par Shaw [8]. Les caractéristiques de leur combustion peuvent alors être contrôlées en modifiant la taille des particules, la richesse du mélange et, éventuellement, le taux de compaction de la composition. Les influences de ces divers paramètres sont exposées ici.

### **I.3.1 Choix du réducteur**

De nombreuses espèces peuvent réagir en présence d'oxygène. Lorsque l'enthalpie de formation de leurs oxydes est négative la réaction est exothermique. Le choix du réducteur dépendra de nombreux facteurs tel que son coût, sa sensibilité sous atmosphère oxydante ou en présence d'un oxydant, la rapidité de la réaction, la quantité de gaz généré et la chaleur qu'elle dégage [5]. Les réducteurs les plus utilisés sont notamment l'aluminium (Al), le bore (B), le chrome (Cr), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le titane (Ti), le tungstène (W) et le zirconium (Zr) [5]. Les Figure I-1 et Figure I-2 montrent les enthalpies de formation et les températures adiabatiques maximales pour l'oxydation de différents réducteurs avec de l'oxygène pur. Il est à noter qu'en présence d'un oxydant autre que l'oxygène, les enthalpies et les températures seront moindres. En effet, leur enthalpie standard de formation est négative alors que celle de l'oxygène est nulle. De plus, ici les seuls produits de réaction possibles sont les oxydes et les sous-oxydes des réducteurs.

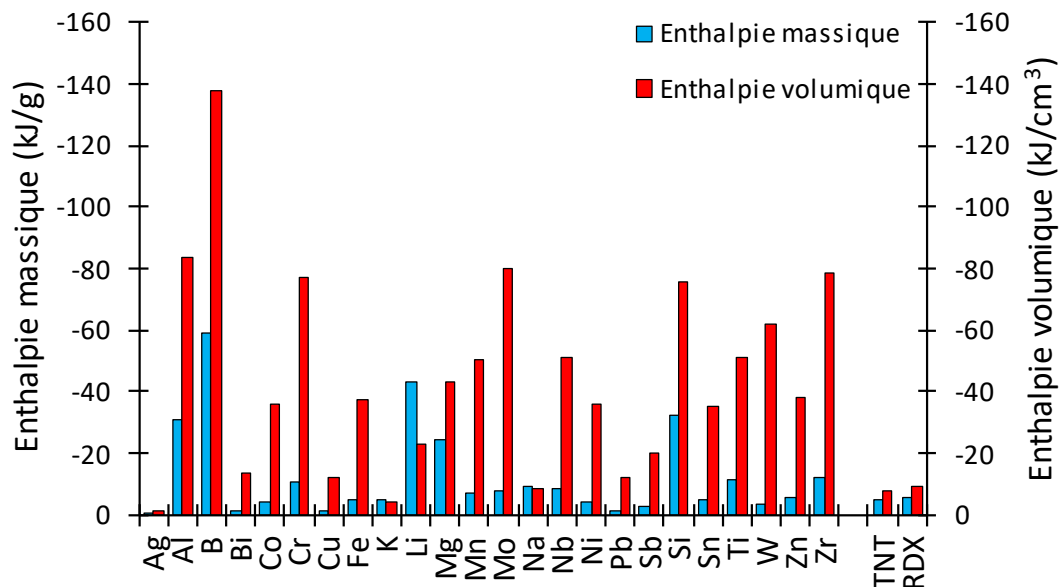


Figure I-1 : enthalpie massique et volumique de différents réducteurs [8]

Les enthalpies de l'oxydation par masse et par volume de réducteurs sont représentées sur la Figure I-1. Il est à noter que les enthalpies massiques sont proches de celles du RDX et de la TNT ( $-4,6 \text{ kJ.g}^{-1}$  et  $-5,4 \text{ kJ.g}^{-1}$  respectivement). En revanche, les enthalpies volumiques sont largement supérieures.

Les températures adiabatiques de leur réaction d'oxydation, c'est-à-dire la température atteinte par les produits dans des conditions adiabatiques, dépassent les milliers de kelvin, si bien que la température de fusion de la plupart des réducteurs est largement dépassée (Figure I-2).

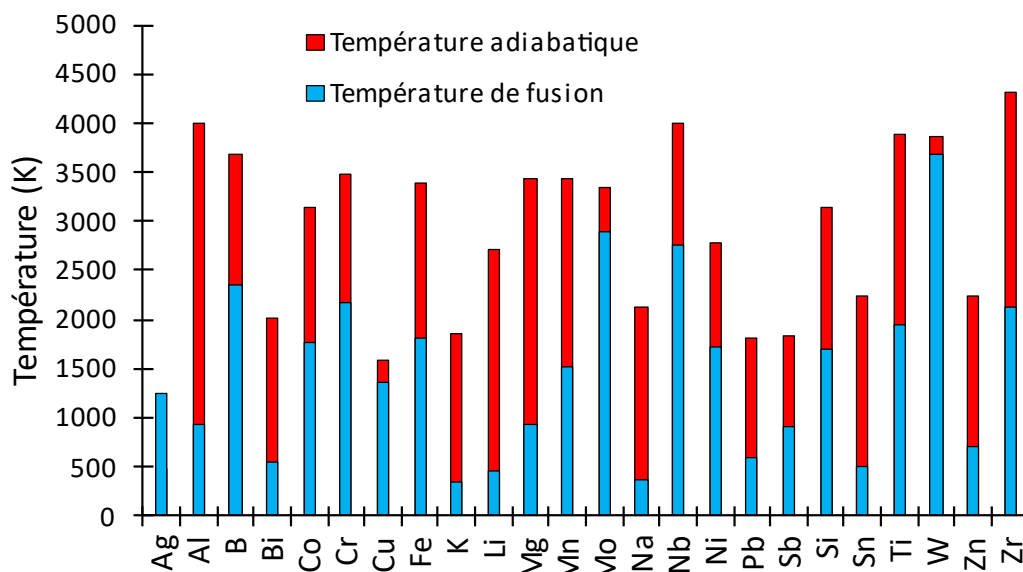


Figure I-2 : Température adiabatique de flamme maximale pour différents réducteurs en présence de O<sub>2</sub> [8]

Le réducteur le plus étudié est l'aluminium [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18]. Il présente l'avantage d'être disponible en abondance dans la croûte terrestre et à faible coût. Les particules d'aluminium sont entourées d'une coque protectrice d'alumine ce qui permet de les manipuler sans risque mais aussi de les stocker sans qu'elles puissent être oxydées par l'air. De plus les propriétés de l'aluminium sont intéressantes pour la combustion. Sa température de fusion est relativement faible, 660 °C alors que sa température d'ébullition est de 2519 °C. L'aluminium a également une conductivité thermique élevée (237 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ce qui favorise la propagation de la combustion. De plus, l'enthalpie de formation de son oxyde est parmi les plus élevées.

Deux modèles sont généralement retenus pour sa combustion :

- Melt Dispersion Mechanism (MDM) [19] : le cœur d'aluminium fusionne, ce qui exerce un stress mécanique sur la coquille jusqu'à la destruction de la particule. Ce qui engendre la dispersion de plus petites particules. Cependant elle n'a pas été confirmée par la spectroscopie [20]
- Diffusion simultanée de l'oxygène et de de l'aluminium [11]: l'oxygène et l'aluminium diffusent à travers la coquille d'alumine. Leur réaction provoque l'accroissement de la couche d'alumine. Dans ce modèle, la vitesse de réaction est supposée être infinie. Le facteur limitant de la cinétique sont les phénomènes de transport.

### I.3.2 Choix de l'oxydant

Le choix de l'oxydant joue un rôle important sur les performances d'une composition pyrotechnique. C'est sa décomposition, généralement étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) [21], [22], [23], [24], [25], qui fournit l'oxygène nécessaire à la réaction d'oxydo-réduction. Les oxydants les plus communément utilisés sont l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) [26] et le KClO<sub>4</sub> [27].

Les caractéristiques de la combustion des compositions pyrotechniques, à savoir la température d'allumage et la vitesse de combustion, sont grandement influencées par les propriétés de l'oxydant. Ses propriétés sont notamment sa température de décomposition, sa stabilité chimique et la quantité d'oxygène qu'il libère [28], [29]. Comme la décomposition d'un oxydant est endothermique, pour que la réaction globale soit exothermique il faut que l'enthalpie de formation de l'oxyde soit inférieure à celle de l'oxydant [30].

L'oxygène produit par la décomposition va migrer jusqu'au réducteur ce qui permet son oxydation [31]. L'oxyde va alors former une barrière à la diffusion entre l'oxydant et le réducteur. Il est donc important que la diffusivité de l'oxygène à travers l'oxyde soit suffisamment bonne pour permettre la réaction.

Schoenitz et al. [32] ont étudié en DSC (Differential Scanning Calorimetry) le comportement d'un mélange d'Al/MoO<sub>3</sub> pour des faibles températures de chauffe (de 1 à 5K/min). Quatre pics exothermiques ont été observés. Le premier pic, attribué à la décomposition du MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>2</sub> + O grâce à de la DRX (Diffraction des Rayons X), se produit aux alentours des 470 K. À cette température, le composé est encore en phase condensée, l'oxygène est donc retenu à l'intérieur. Il peut alors facilement entrer en contact avec l'aluminium ce qui provoque les 3 pics suivants.

Zhou et al. [20] ont étudié trois aluminothermites dont les oxydants sont : le CuO, le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le ZnO par T-jump/TOFMS. Il apparaît que la réactivité des thermites est fortement liée à la production d'oxygène. Le CuO libère une grande quantité d'oxygène en se décomposant autour des 1150 K. L'enthalpie de combustion de l'Al/CuO est la plus élevée des trois. Le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se décompose aux alentours des 1450 K en libérant moins d'oxygène. L'Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une enthalpie de combustion plus faible. Quant au ZnO, il se décompose à environ 1900 K, au-dessus de la température adiabatique de flamme du Al/ZnO (1822 K). Donc l'énergie de la réaction n'est pas suffisante pour décomposer le ZnO. Ainsi, même si la réaction est exothermique, l'étape intermédiaire de la

décomposition du ZnO empêche la combustion. Ceci traduit l'importance de l'oxygène fourni par la décomposition de l'oxydant. Une cinétique globale n'est pas suffisante pour rendre compte de la réactivité des thermites.

Jian et al. [33] ont cherché à établir le rôle de l'oxygène dans l'allumage de nanothermites en étudiant 10 oxydants. Certains changements de phase et des décompositions ont été calculés grâce au logiciel NASA-CEA. De plus, la température à partir de laquelle les différents oxydants (avec et sans présence d'aluminium) génèrent du gaz a été mesurée par T-Jump/TOFMS. Celles-ci ont été comparées avec leurs températures de changements de phases et de décomposition, estimées grâce au logiciel NASA-CEA. Le Tableau I-1 montre que la présence de l'aluminium influence peu la température de libération d'oxygène de l'oxydant, excepté pour le  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  où elle passe de 930 à 1620 K. Aucune espèce gazeuse n'a été détectée pour le  $\text{MoO}_3$  et le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Tableau I-1 : Température d'allumage, de libération d'oxygène avec et sans aluminium pour différents oxydants [33]

Oxydant	Mécanismes	T allumage [K]	T de libération de l'oxygène ±50 K	
			avec l'aluminium	oxydant seul
CuO	$CuO \xrightarrow{\sim 800 K} Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$	1040	1050	975
	$Cu_2O \xrightarrow{\sim 1100 K} 2Cu_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3Fe_2O_3 \xrightarrow{\sim 1100 K} 2Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	1410	1400	1340
	$Fe_2O_3 \xrightarrow{1500 K} 2Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$			
WO <sub>3</sub>	$(WO_3)_{2(g)}, (WO_3)_{3(g)}, etc$	1030		
SnO <sub>2</sub>	$SnO_2 \xrightarrow{1175 K} SnO_{(g)} + O_{2(g)}$	1050	-	-
AgIO <sub>3</sub>	$AgIO_3 \xrightarrow{678 K} AgI_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$	880	-	1680
	$AgI_{(s)} \xrightarrow{831 K} AgI_{(l)}$			
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Co_3O_4 \xrightarrow{1173 K} CoO_{(s)} + O_{2(g)}$	1370	880	890
	$CoO_s \xrightarrow{2103 K} Cu_{(l)}$			
KClO <sub>4</sub>	$KClO_4 \xrightarrow{\sim 865 K} KCl_{(s)} + 2O_2$	905	905	875
MoO <sub>3</sub>	$MoO_3 \xrightarrow{\sim 1075 K} MoO_3_{(l)}$	850	-	-
	$MoO_3_{(l)} \xrightarrow{\sim 1428 K} MoO_3_{(g)}$			
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Bi_2O_3 \xrightarrow{\sim 1098 K} Bi_2O_3_{(l)}$	850	930	1620
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Sb_2O_3 \xrightarrow{\sim 929 K} Sb_2O_3_{(l)}$	950	-	-
	$Sb_2O_3_{(l)} \xrightarrow{\sim 1428 K} Sb_2O_3_{(g)}$			

La Figure I-3 permet de constater qu'il existe une corrélation entre la température de libération de l'oxygène et la température d'allumage des aluminothermites dont l'oxydant est le CuO, le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'AgIO<sub>3</sub> et le KClO<sub>4</sub>. Les aluminothermites composées de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SnO<sub>2</sub> ont une température d'allumage bien plus faibles que leur température de libération d'oxygène. A contrario, pour Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, l'allumage se produit à plus haute température que la libération d'oxygène. Pour le WO<sub>3</sub>, le MoO<sub>3</sub> et le Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'oxygène n'a

pas pu être détecté ce qui peut indiquer que leur combustion en présence d'aluminium se produit en phase condensée.

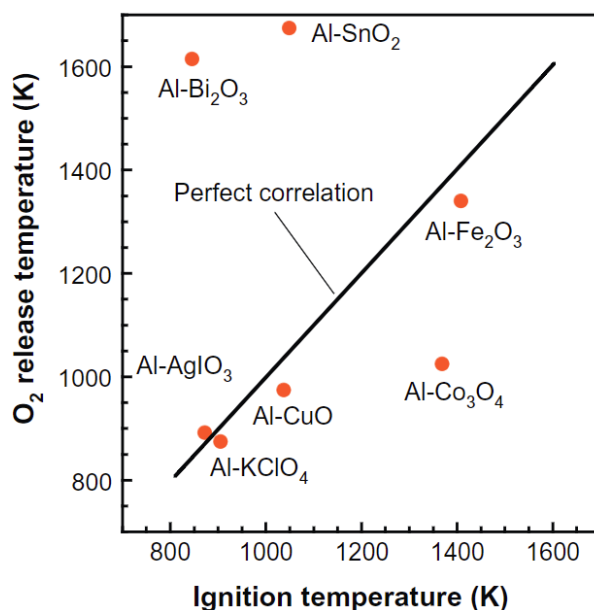


Figure I-3 : Température de libération d'oxygène en fonction de la température d'allumage [34]

Les auteurs concluent que la libération d'oxygène n'est pas toujours nécessaire à l'allumage des nanothermites et que d'autres phénomènes interviennent en phase condensée tel que la diffusion. Cependant, leurs résultats ne signifient pas que la libération d'oxygène ne joue pas un rôle lorsque la combustion est amorcée.

### I.3.3 Taille des particules

La taille des particules exerce une grande influence sur la combustion des compositions pyrotechniques [22]. Réduire la taille des particules permet d'obtenir un mélange plus homogène et de raccourcir les distances de diffusion. De plus, cela a également pour conséquence d'augmenter le rapport aire/volume des particules. La surface de contact entre réducteur et oxydant est alors plus importante ce qui permet d'augmenter la quantité de matière qui va réagir à chaque instant [35].

La Figure I-4 montre les vitesses de réaction pour différents pourcentage massique (wt. %) de réducteur pour une composition de Ti/KClO<sub>4</sub> avec des tailles de particules de Ti de 9,5 µm et 20,5 µm. Pour tous les pourcentages de réducteurs, les particules de 9,5 µm donnent une vitesse de réaction supérieure d'un facteur de 4 à 5.

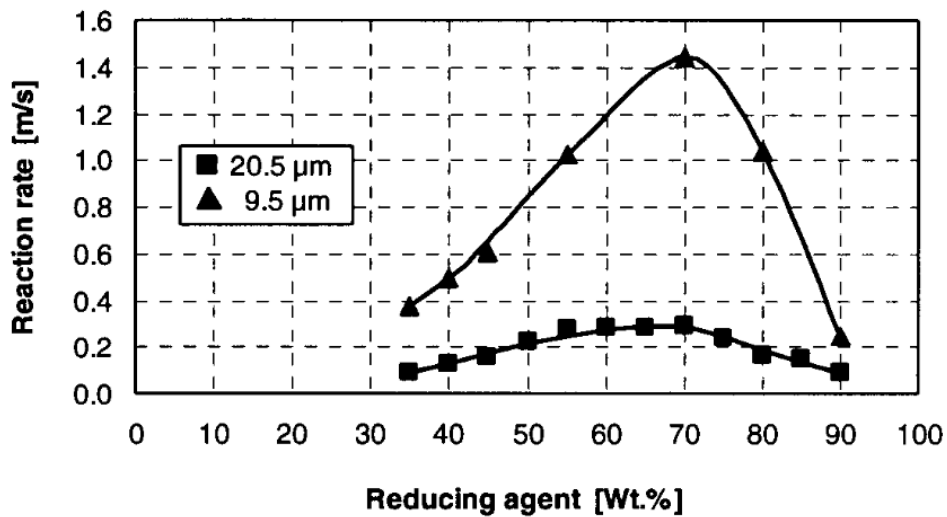


Figure I-4 : Vitesse de réaction de  $Ti/KClO_4$  en fonction de différents wt. % de réducteur pour différentes tailles de particules de  $Ti$  [36]

Ces résultats ont été confirmés par Wang et al. [37] pour des thermites  $Al/MnO_2$  avec différentes tailles de particules et une richesse de 1,2. Les tailles de particules utilisées pour les 18 échantillons ont été inscrits dans le Tableau I-2.

*Tableau I-2 : Tailles des particules pour chaque échantillons [37]*

Echantillon	Tailles Al ( $\mu\text{m}$ )	Tailles MnO <sub>2</sub> ( $\mu\text{m}$ )
1	1	
2	5	
3	10	
4	20	
5	30	40
6	40	
7	50	
8	60	
9	70	
10		1
11		5
12		10
13		20
14	40	30
15		40
16		50
17		60
18		70

Sur la Figure I-5, la courbe noire représente la variation de la taille des grains de Al avec des grains de MnO<sub>2</sub> de 40  $\mu\text{m}$  alors que la rouge est la variation de la taille des grains de MnO<sub>2</sub> pour des grains de Al de 40  $\mu\text{m}$ . Le temps de combustion diminue linéairement avec la taille des particules. Sauf, pour l'Al où, en dessous de 10  $\mu\text{m}$ , la diminution est plus importante.

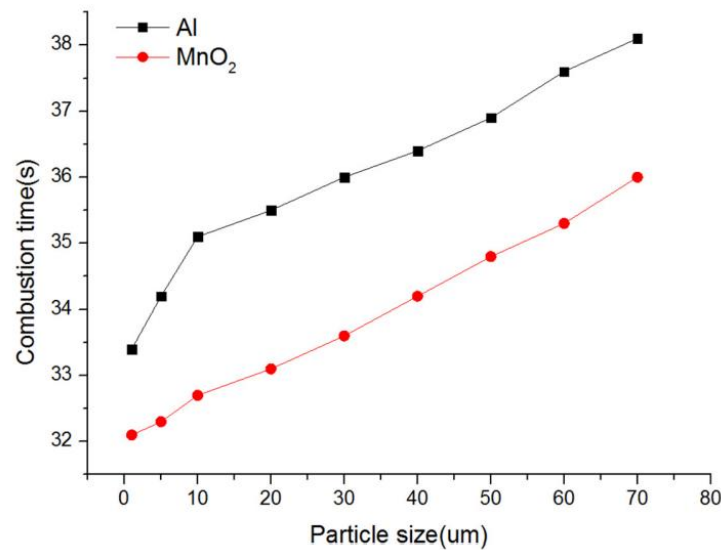


Figure I-5 : Temps de combustion en fonction de la taille des particules [37]

À l'échelle nanométrique, la réactivité augmente grandement. Ceci est généralement attribuée à la réduction des distances de diffusion entre les réactifs mais également à l'augmentation du ratio surface/volume [12], [38].

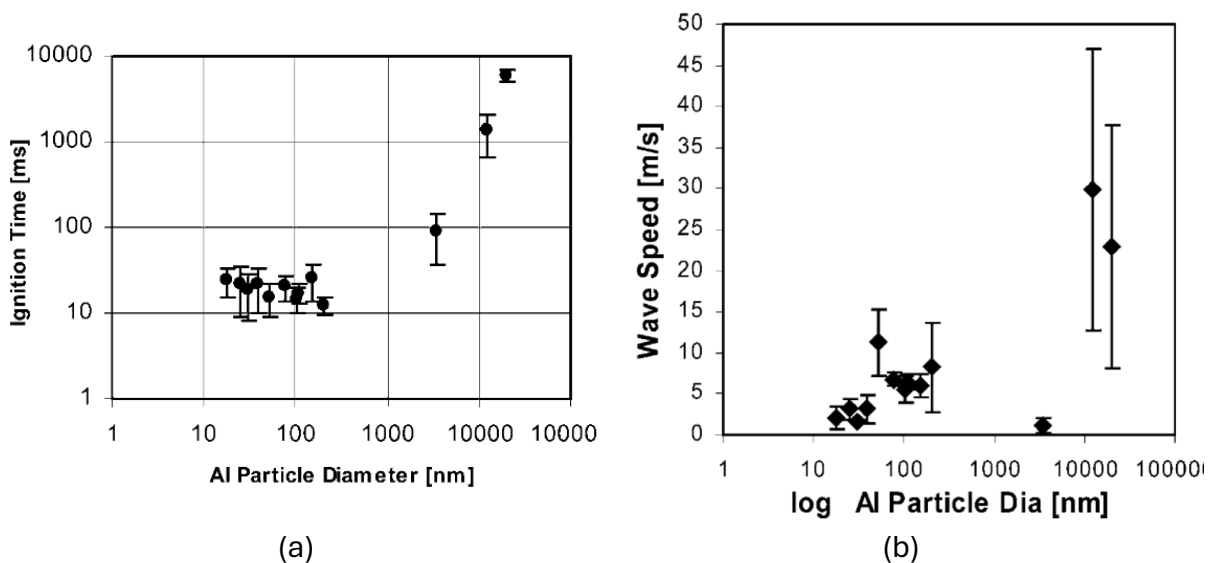


Figure I-6 : délai d'allumage (a) et vitesse de propagation (b) en fonction du diamètre des particules d'Al [38]

Pantoya et Garnier [38] ont étudié le comportement de thermites d'Al/MoO<sub>3</sub> avec des particules nanométriques comparé à des particules micrométriques. Les échantillons ont été mélangés par ultrason puis compressés pour former des comprimés. Les délais d'allumage diminuent drastiquement en passant à l'échelle

nanométrique puis sont relativement constants entre 10 nm et 100 nm (Figure I-6 (a)). Ici, diminuer la taille des particules a pour conséquence de diminuer la vitesse de propagation (Figure I-6 (b)). Les auteurs expliquent que cela est dû à leur dispositif expérimental et que la comparaison des vitesses n'est pas pertinente. Bockmon et al. [39] ont mesuré des vitesses de combustion de mélanges d'Al et de  $MnO_3$  avec différentes granulométries. Avec des particules de 44 nm de diamètre, les vitesses mesurées sont de  $950 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et passent à  $750 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un diamètre de 121 nm. Des vitesses du même ordre de grandeur ont été obtenues par Valliappan [40] pour des compositions de  $Al/WO_3$  ( $412 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $Al/CuO$  ( $280 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $Al/Fe_2O_3$  ( $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

### I.3.4 Richesse du mélange

La richesse d'une composition pyrotechnique  $\Phi$  intervient lors de leur préparation. Elle est définie par la formule :

$$\Phi = \frac{(m_{red}/m_{ox})_{\text{échantil}}}{(m_{red}/m_{ox})_{stoe}} \quad (\text{I-4})$$

Le numérateur est le rapport des masses de réducteur et d'oxydants de l'échantillon tandis que le dénominateur est le ratio stœchiométrique. Pour une réaction  $aRed + bOx$ , le ratio stœchiométrique est calculée grâce à :

$$\left(\frac{m_{red}}{m_{ox}}\right)_{stoe} = \frac{aM_{red}}{bM_{ox}} \quad (\text{I-5})$$

où  $M$  est la masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Quand  $\Phi = 1$ , le mélange est dans des proportions stœchiométriques. Avec  $\Phi > 1$ , le mélange est riche en réducteur, inversement, pour  $\Phi < 1$ , le mélange est pauvre en réducteur. À une richesse de 1, l'énergie libérée par la combustion d'une composition pyrotechnique sera maximale sans pour autant impliquer une vitesse de combustion maximale [36].

Ces résultats sont confirmés par Granier et Pantoya [35] qui ont mesuré des vitesses de combustion de thermitte  $Al/MoO_3$  avec différentes tailles de particules d'Al et différentes richesses (Figure I-7). Pour tous les diamètres le maximum de vitesse se produit à des richesses entre 1 et 2.

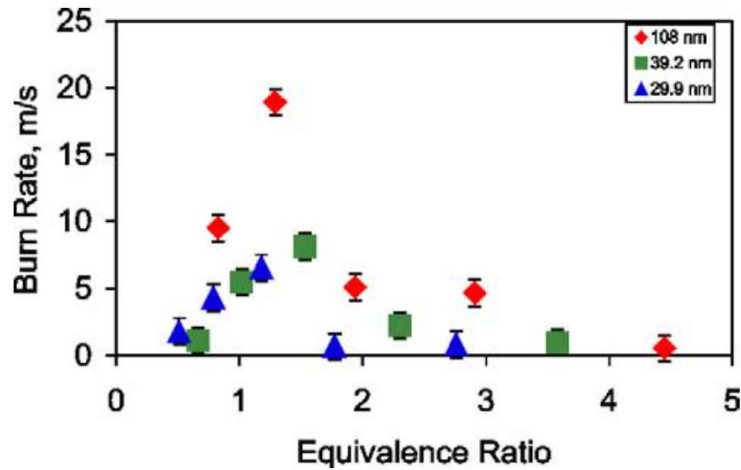


Figure I-7 : Vitesse de combustion en fonction de la richesse [35]

### I.3.5 Taux de compaction

Dans le cas de poudre compactée, la densité apparente  $\rho_{app}$  de l'échantillon est comparée à la densité théorique maximale  $\rho_{TMD}$ , c'est-à-dire la densité sans porosité, pour obtenir le taux de compaction  $c$ . Ceci nous donne la formule :

$$c = \frac{\rho_{app}}{\rho_{TMD}} \quad (I-6)$$

Un taux de compaction différent de 1 signifie que l'échantillon contient des porosités. Le taux de porosité  $\epsilon$  est déduit du taux de compaction :

$$\epsilon = 1 - c \quad (I-7)$$

Augmenter le taux de compaction augmente la réactivité de la composition. Comme pour la taille des particules, avec un taux de compaction plus élevé, oxydant et réducteur sont plus proches ce qui leur permet de réagir plus facilement.

### I.3.6 Méthode de préparation des compositions pyrotechniques

Plusieurs méthodes de préparation des compositions pyrotechniques existent. Elles conditionnent la structure du mélange et ainsi ses performances. Guo et al. [41] ont présenté une revue des différentes méthodes de préparation et leurs applications (Figure I-8). Certaines d'entre elles sont présentées succinctement ci-dessous.

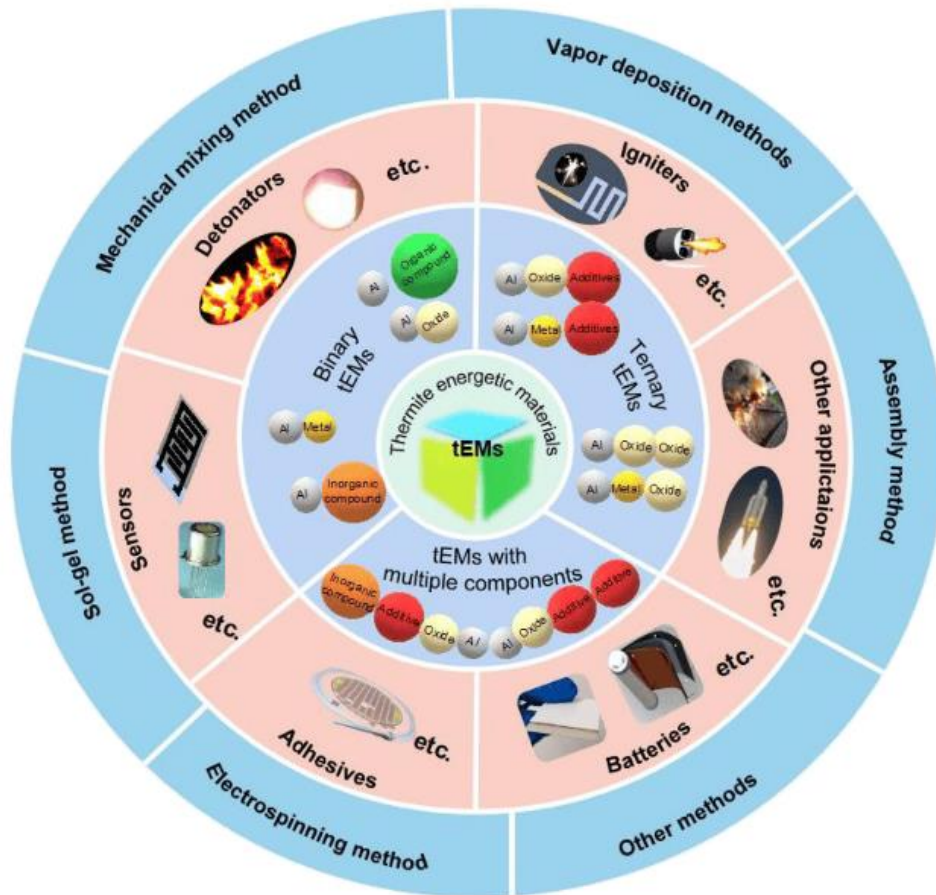


Figure I-8 : Classification des différentes méthodes et leurs applications [41]

### I.3.6.1 Procédé par mélange mécanique

Cette méthode est à la fois la plus simple et la plus utilisée. Les deux constituants sont mélangés sous forme de poudre par ultrason ce qui permet de désagréger les agglomérats et de disperser les particules. Ils peuvent éventuellement être placés dans un solvant (e.g. de l'Hexane) pour faciliter cette étape. Le mélange obtenu peut ensuite être comprimé pour obtenir des pastilles. Cette méthode présente l'avantage de nécessiter peu d'outils et d'avoir un grand champ d'applications. Cependant, il n'est pas possible de contrôler leur structure et de garantir la répartition homogène des composants. A titre d'exemple, la Figure I-9 montre une image MEB (Microscope Électronique à Balayage) d'une pastille de  $Al/Fe_2O_3$  avec 10 % d'aluminium, 63 % d'hématite et 27 % de porosité, en volume. L'aluminium est en gris foncé tandis que l'hématite est en gris clair. On peut également distinguer les porosités en noires.

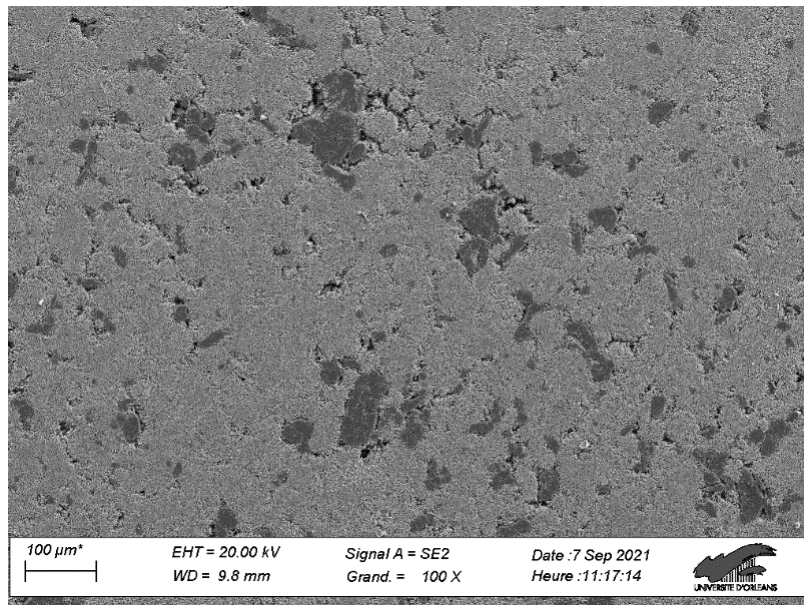


Figure I-9 : Image MEB d'une composition de Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### I.3.6.2 Processus sol-gel

Les particules sont dispersées dans un solvant pour former une solution colloïdale appelée sol. La taille des particules doit être suffisamment petite pour que les particules restent en suspension. Le gel est obtenu après polymérisation grâce à l'ajout d'autres composants. Bien que simple, cette méthode possède l'inconvénient de former beaucoup d'impuretés et il est impossible d'en contrôler la structure [41].

### I.3.6.3 Dépôt physique en phase vapeur

Dans cette technique, le matériau solide est chauffé à haute température dans une chambre à vide pour passer en phase vapeur [42], [43]. Le matériau vapeur se déplace dans la chambre et lorsque qu'il atteint le substrat il se refroidit et se condense. Il forme ainsi une fine couche solide uniforme à sa surface (Figure I-10). Cette méthode permet de former des échantillons multicouches en alternant les matériaux avec une pause entre chaque [44].

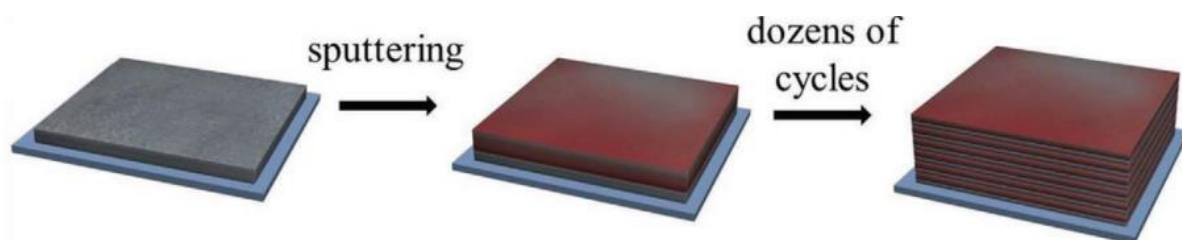
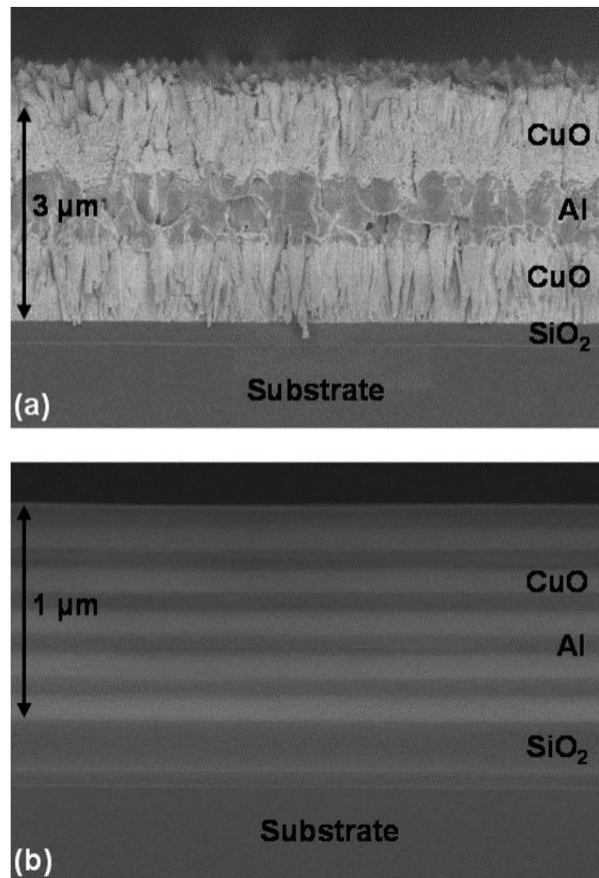


Figure I-10 : Représentation schématique de la superposition des couches déposées en phase vapeur [45]

L'épaisseur des couches permet de modifier directement la richesse et les distances de diffusion [46]. Cette méthode permet également de contrôler facilement les interfaces initiales (plan), la densité et la surface de contact (Figure I-11).



*Figure I-11 : Image MEB de (a) 1  $\mu\text{m}$  de CuO / 1  $\mu\text{m}$  d'Al et 1  $\mu\text{m}$  de CuO ; (b) 10 couches de 100 nm de CuO et 100 nm de Al [47] avec un substrat en SiO<sub>2</sub>.*

## I.4 Modèles de combustion de compositions pyrotechniques

Les paramètres influençant la combustion sont nombreux. La nature de l'oxydant et du réducteur choisis, la richesse du mélange, le taux de compaction, la taille des particules et la structure de la composition modulent directement les caractéristiques de la combustion. Déterminer une composition qui respecte un cahier des charges nécessite d'importants moyens expérimentaux. En ce sens, plusieurs modèles ont été développés afin de mieux comprendre l'influence des divers paramètres et de prédire leur combustion. Cette partie présente un inventaire des différents modèles de combustion en phase condensée disponibles dans la littérature. On propose de classer les modèles en trois catégories :

1. **Modèles avec une cinétique globale :** La première catégorie contient les modèles les plus simples. La combustion est modélisée grâce à une cinétique globale et la composition et ses propriétés sont homogénéisées. La structure du matériau n'est donc pas prise en compte.
2. **Modèles pour les matériaux multicouches :** Ces modèles ont été appliqués à des matériaux multicouches dont la structure est facilement définie. La composition est un empilement de couches successives d'oxydant et de réducteurs sans porosité. Ces modèles sont plus élaborés. Ils distinguent la cinétique de la décomposition et de l'oxydant et celle de l'oxydation du réducteur.
3. **Modèles pour les matériaux granulaires :** Ces modèles ont été développés pour des mélanges de poudres compactées ou non. Les grains de réducteur et d'oxydant sont différenciés.

Ce classement permet d'identifier les différentes façons de représenter les compositions pyrotechniques.

### I.4.1 Modèles de combustion à cinétique globale

Kim [48] a proposé un modèle de combustion sur le logiciel COMSOL Multiphysics d'une nanothermite sous forme de pastille à base d'Al et de  $MnO_3$ . Bien que la pastille soit un mélange de particules compressées, son modèle suppose que la combustion n'est pas affectée par la microstructure et que par conséquent la combustion se propage uniformément. Cette hypothèse repose sur le fait que la largeur de la zone réactive est

bien plus large que la taille des particules. C'est pourquoi il utilise l'équation de la chaleur 1D avec terme source :

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (\text{I-8})$$

Où  $Q$  est la chaleur de la réaction ( $\text{J.kg}^{-1}$ ).

La vitesse de réaction est modélisée grâce à une loi d'Arrhenius :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = A(1 - \eta) e^{-\frac{E_a}{R_g T}} \quad (\text{I-9})$$

Avec  $\eta$  l'avancement de la réaction,  $A$  le facteur pré-exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) et  $R_g$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

La vitesse de propagation de la réaction  $v$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) est déterminée grâce à l'avancement de la réaction :

$$v = \frac{d}{dt} \int_0^x \eta dx \quad (\text{I-10})$$

Afin de prendre en compte l'influence de la taille des particules et de pouvoir comparer les résultats de son modèle avec les mesures expérimentales de Aumann et al. [12], Kim [48] a utilisé les énergies d'activations de  $48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $170 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondant à des particules de  $40 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ nm}$  et  $2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivement.

Pendant la combustion, trois zones distinctes sont visibles (Figure I-12). La première est la zone réactive, la vitesse de réaction  $y$  est la plus importante, l'avancement passe rapidement de 0 à 1 et le dégagement de chaleur est important. La seconde est la zone de préchauffage, la réaction n'a pas encore débuté tandis que la température augmente progressivement par conduction. La dernière est la zone brûlée. Dans cette zone l'avancement est de 1 et la température  $y$  est maximale.

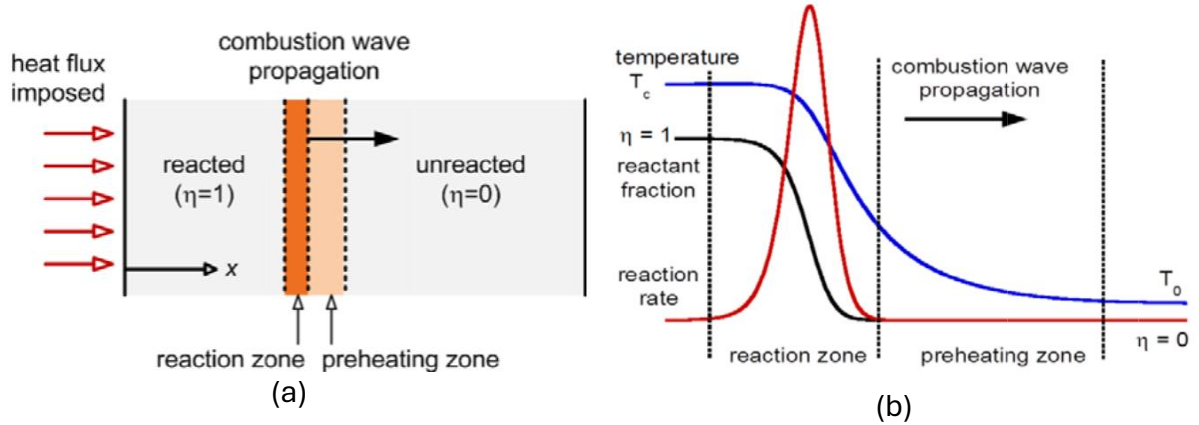


Figure I-12 : Propagation de la combustion [48]

Il a été observé qu'augmenter l'énergie d'activation diminuait la vitesse de combustion (Figure I-13 (a)). De plus, augmenter l'énergie d'activation ou diminuer le flux imposé à la paroi (Figure I-13 (b)) augmente le temps d'allumage. Les pastilles constituées de particules plus petites ont une conductivité plus élevée et des surfaces de contacts plus importantes. Ceci explique leur meilleure réactivité constatée ici.

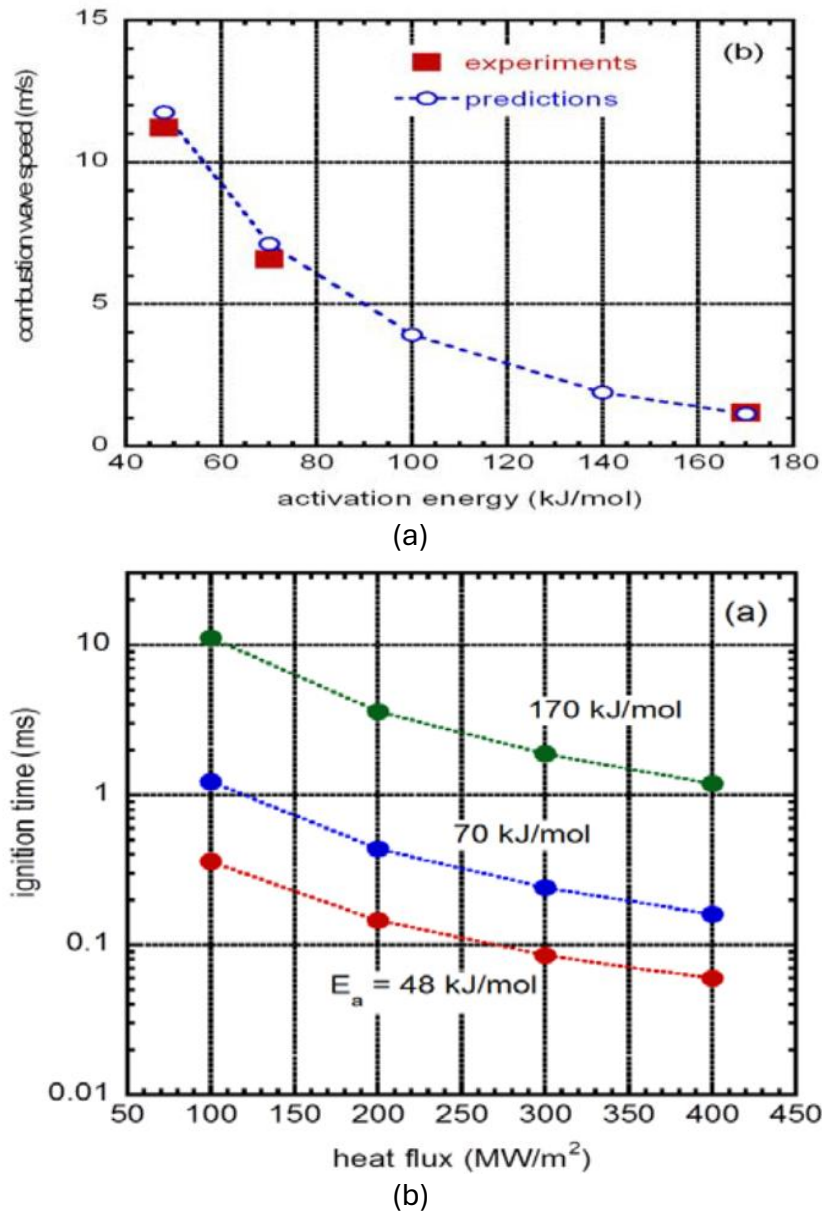


Figure I-13 : Influence de l'énergie d'activation sur (a) la vitesse de combustion et (b) le délai d'allumage [48]

Brito et al. [49] et Durães et al. [50] ont développé un modèle 1D pour la combustion de thermites  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le modèle simule une propagation radiale de la combustion au sein d'un échantillon cylindrique avec une réaction globale d'ordre 0. En plus des transferts conductifs au sein du matériau, les pertes par convection et rayonnement aux bords sont considérées. Les changements de phase sont modélisés grâce à la méthode du  $C_p$  modifié [51]. La vitesse de la réaction  $r$  est calculée grâce à :

$$r = H(T - T_{\text{react}})K \quad (\text{I-11})$$

où  $H$  est la fonction d'Heaviside et  $K$  une constante cinétique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

L'enthalpie de réaction est quant à elle calculée en faisant intervenir les variations d'enthalpie des produits et des réactifs à pression constantes entre la température initiale  $T_0$  et la température  $T$  :

$$Q = -\Delta_r H(T) = -(\Delta_r H^0 + \Delta H_{produits,s} - \Delta H_{réactifs,s}) \quad (I-12)$$

Où  $Q$  est la chaleur de réaction ( $J.kg^{-1}$ ),  $\Delta_r H^0$  est l'enthalpie standard de la réaction ( $J.kg^{-1}$ ),  $\Delta H_{produits,s}$  l'enthalpie sensible des produits ( $J.kg^{-1}$ ) et  $\Delta H_{réactifs,s}$  l'enthalpie sensible des réactifs ( $J.kg^{-1}$ ).

Pour valider leur modèle, les auteurs ont effectué des mesures de vitesse de propagation pour différentes compositions (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Compositions des thermites [50]

Mélanges	T100	T112	T127	T142	T159
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al ratio molaire	1 : 2	1 : 2,24	1 : 2,54	1 : 2,85	1 : 3,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al ratio massique	1 : 0,338	1 : 0,379	1 : 0,429	1 : 0,482	1 : 0,538
Richesse	1,00	1,12	1,27	1,42	1,59

Deux thermocouples placés à des rayons différents ont permis d'obtenir des profils de vitesse et de température. La combustion est initiée au centre de l'échantillon grâce à un fil chaud. Les Figure I-14 sont des exemples des profils de température, de concentration et de vitesse de propagation. La vitesse est constante excepté aux bords.

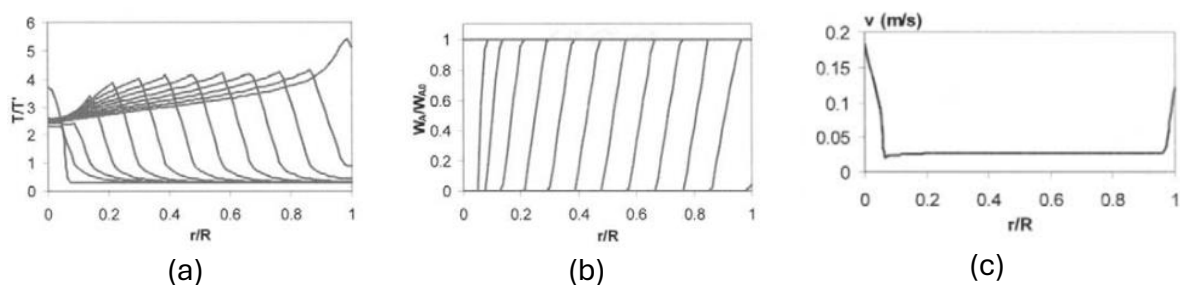


Figure I-14 : Profils spatiaux de températures (a), de concentration (b) et de vitesse (c) avec un  $K$  minimale et écart de 0,3 s entre les profils [50]

Les résultats expérimentaux et numériques (Figure I-15) sont en bonne adéquation pour les composés T100 et T112. Pour les 3 autres compositions, les vitesses numériques sont plus faibles que celles expérimentales.

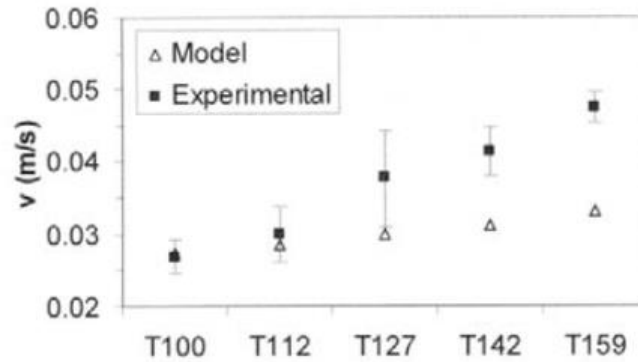


Figure I-15 : Vitesses obtenues expérimentalement et numériquement avec  $K = 90000 \text{ kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  [50]

Plusieurs explications sont données pour justifier ces écarts. La première est qu'ils ont observé expérimentalement que, lorsque l'aluminium était en excès, une réaction intermétallique formant du  $\text{Fe}_3\text{Al}$  avait lieu et augmentait la vitesse du front. Des projections de produits hors du système ont également été observées lors des expériences. Ceci pourrait justifier les différences dans les températures. Ces deux phénomènes ne sont pas pris en considération par le modèle.

Le modèle de Durães et al. [49], [50] a servi de base aux modèles présentés par de Souza et de Lemos [52], [53]. Ces modèles 1D permettent de modéliser la combustion d'une thermitte d'Al et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figure I-16).

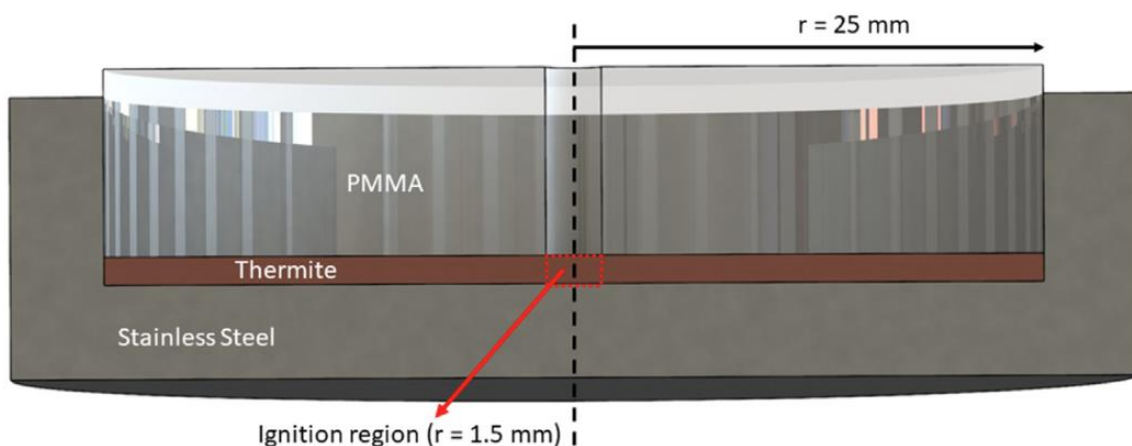


Figure I-16 : Représentation des conditions expérimentales en 3D avec les différents composants [53]

Le premier modèle de de Souza et Lemos [52] reprend les hypothèses et équations de Durães et al. [49], [50] et ajoute la modélisation des porosités. En effet, dans ce modèle, l'air au sein des porosités intervient dans les propriétés thermo-chimiques

jusqu'à la fusion de l'Al mais sans participer à la réaction. Sa fraction volumique initiale est de 0,394 (conformément aux mesures). Les rayonnements thermiques au sein des pores sont pris en compte dans la conductivité thermique via la formule :

$$\lambda_{air,série} = \lambda_{air} + 4\sigma\varepsilon_{air}T^3v_{air}\Delta r \quad (I-13)$$

Où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ ),  $\varepsilon$  est l'émissivité,  $v_{air}$  est la fraction volumique de l'air et  $\Delta r$  est le pas d'espace de la discrétisation (m).

Les paramètres cinétiques de la réaction ont été ajustés pour que la vitesse de propagation obtenue par le modèle corresponde à la vitesse expérimentale de Durães [54].

La chaleur dégagée par la combustion  $Q$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) est fonction de la température :

$$Q(T) = \Delta_r H^0 - \Delta H_{produits,s}(T_p) \quad (I-14)$$

Cette chaleur de combustion chute drastiquement à proximité de la température adiabatique de flamme (3135 K). Ensuite la réaction devient endothermique (Figure I-17).

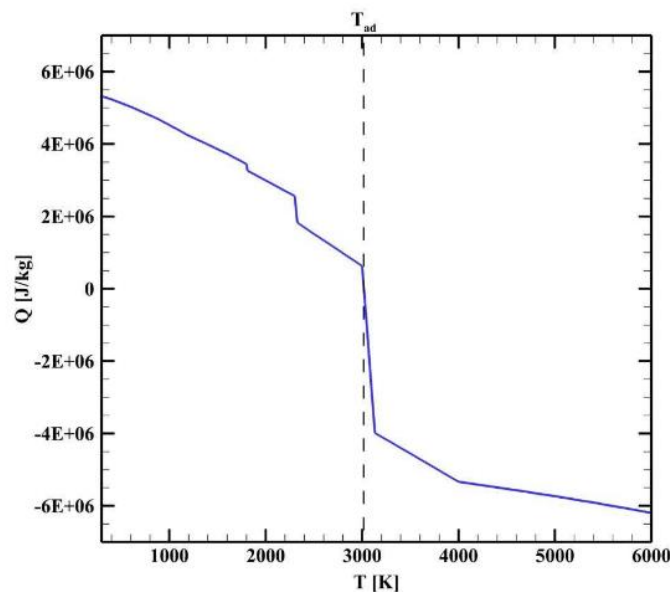


Figure I-17 : Chaleur de réaction en fonction de la température [52]

Derrière le front, la température maximale atteinte est de 2325 K alors qu'elle était supérieure à 4000 K pour Durães. Comme l'intervalle de température utilisée dans le  $C_p$  modifié pour modéliser la fusion de l'alumine est de  $2327 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ , cela signifie que l'énergie apportée par la réaction n'est pas suffisante pour fusionner entièrement l'alumine formée ce qui bloque la température.

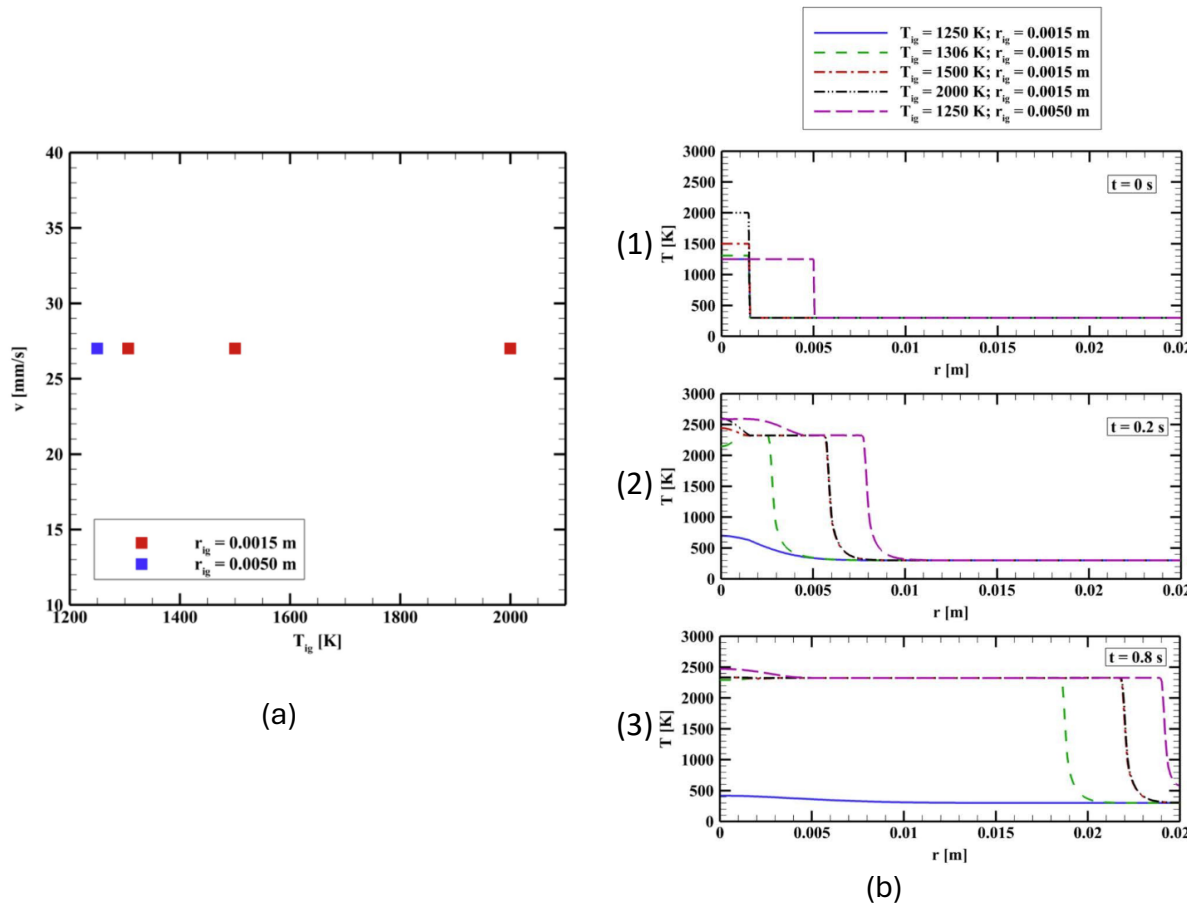
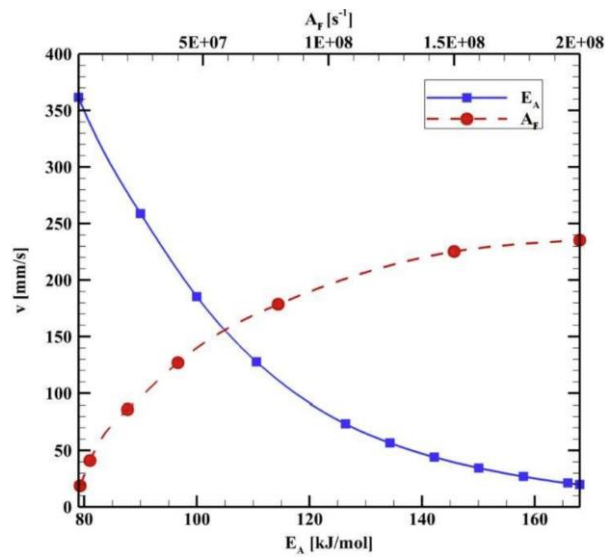
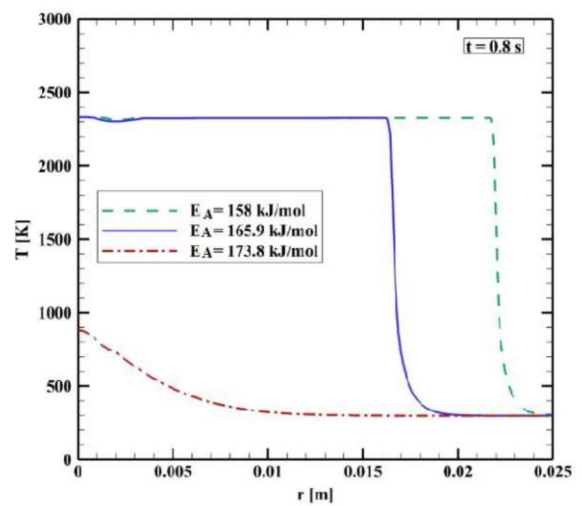
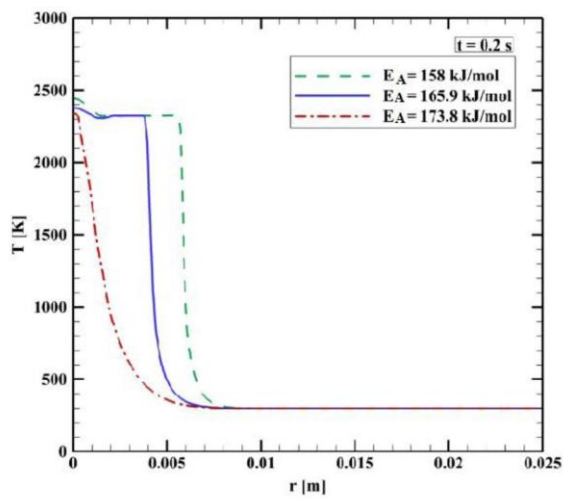


Figure I-18 : (a) Vitesse du front en fonction des températures initiales de chauffe ; (b) Représentation des profils de températures à différents instants [52]

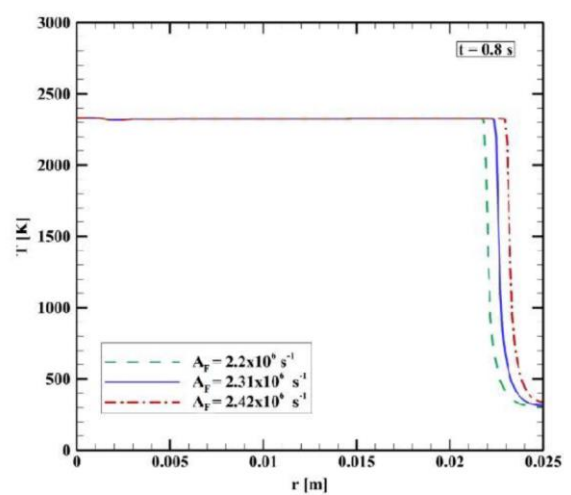
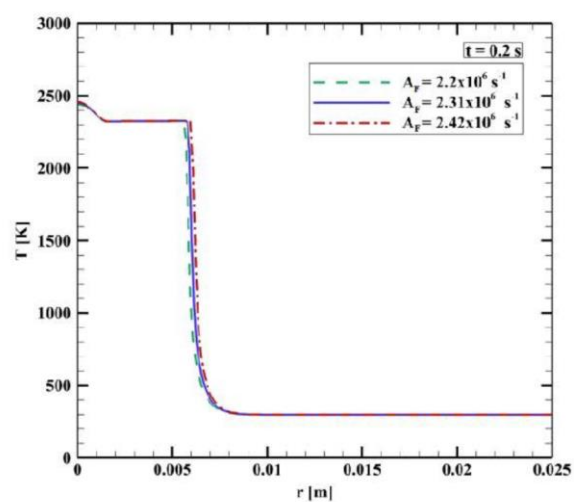
L'impact de la température d'allumage sur la vitesse de propagation a également été étudié (Figure I-18). Lorsque la température de chauffe est imposée dans la zone  $0 \leq r \leq 1,5$  mm est inférieure à 1306 K, la vitesse de la réaction n'est pas suffisante pour qu'elle puisse se propager (Figure I-18 (b),  $T_{ig} = 1250$  K). Augmenter la température de chauffe n'aura d'influence que sur la période d'allumage mais pas sur la vitesse de propagation de la combustion (Figure I-18 (a)). En étendant la zone de chauffe jusqu'à 50 mm il est possible d'allumer la composition avec une température de chauffe de 1250 K. Comme précédemment, cela n'a pas d'influence sur la vitesse de combustion (Figure I-18 (a)).



(a)



(b)



(c)

Figure I-19 : (a) Influence de A et de Ea sur la vitesse de propagation ; (b) Influence Ea sur le profil de température ( $A = 2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) ; (c) Influence de A sur le profil de température ( $Ea = 158 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [52]

Finalement, une étude paramétrique sur le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation intervenant dans la loi d'Arrhenius a été effectuée. Ses résultats sont représentés sur la Figure I-19. Lorsque que Ea varie, A est fixé à  $2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , inversement, lorsque A varie, Ea est fixée à  $158 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Augmenter Ea de 5% se traduit par une baisse importante de la vitesse de propagation (-22%). Avec 10% supplémentaire, l'énergie apportée n'est plus suffisante pour qu'il y ait propagation (Figure I-19 (b)). En revanche, la même augmentation de 5% sur A à un effet moindre sur la vitesse de propagation (+3%). L'effet des paramètres cinétiques sur la vitesse de propagation est tracé sur la Figure I-19 (a), où A varie de  $10^7$  à  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  et Ea de 80 à  $168 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Récemment De Souza et De Lemos ont amélioré leur modèle [53], principalement en incluant une température limite et une correction du terme source dans l'équation de conservation de l'énergie. Une température limite proche de la première température d'ébullition, ici 2791 K pour l'aluminium est utilisée. Elle permet de rendre compte de la dispersion des réactifs gazeux hors du système. Ainsi, ils n'interviennent plus dans la réaction et n'apporte plus de chaleur au système. Leur précédent modèle ne tenait pas compte des enthalpies sensibles des produits dans la chaleur de réaction. L'équation (I-14) est donc modifiée pour tenir compte des enthalpies sensibles des produits mais aussi des réactifs :

$$S = \sum_k (\Delta H_{f,k}^0 + \Delta H_{s,k}) \frac{\partial Y_k}{\partial t} \quad (\text{I-15})$$

Où  $\Delta H_{f,k}^0$  désigne l'enthalpie standard de formation de l'espèce k ( $\text{J.kg}^{-1}$ ) et  $\Delta H_{s,k}$  est l'enthalpie sensible de l'espèce k

La modélisation de l'allumage a également été améliorée pour mieux correspondre aux conditions expérimentales de Durães.

Les auteurs ont comparé les résultats de ce nouveau modèle avec le précédent (Figure I-20). Pour que cette comparaison soit possible ils ont ajusté les paramètres cinétiques des deux modèles pour avoir une vitesse moyenne de  $29 \text{ mm.s}^{-1}$ . Pour le précédent modèle les valeurs utilisées sont  $A = 8,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $Ea = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $A = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $Ea = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le nouveau.

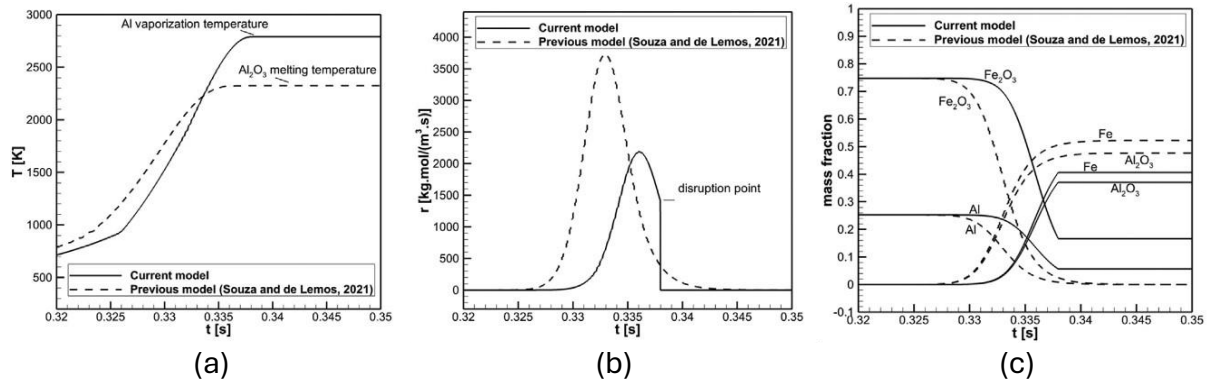


Figure I-20 : Comparaison entre l'ancien et le nouveau modèle avec l'évolution de (a) la température ; (b) la vitesse de réaction pour le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; (c) l'évolution des fractions massiques en  $r = 10$  mm [53]

La comparaison a été réalisée en  $r = 10$  mm pour que les différentes méthodes d'allumage n'aient pas d'influence. Cependant, bien que les vitesses moyennes soient comparables, les différences d'allumage provoquent un léger décalage entre les modèles. Le précédent modèle atteignait une température maximale proche de la température de fusion de l'alumine (2327 K), alors que le nouveau modèle atteint la température de disruption de 2791 K (Figure I-20 (a)). Une fois cette température atteinte, la réaction est stoppée, ce qui se traduit par une baisse abrupte de la vitesse de réaction (Figure I-20 (b)). Comme la réaction est interrompue, le nouveau modèle laisse des réactifs imbrulés visible sur la Figure I-20 (c).

Pour caractériser la propagation de la combustion, quatre propriétés ont été observées :

- La vitesse de propagation : calculé entre  $r = 10$  mm et  $r = 20$  mm
- L'épaisseur de la zone réactive : zone où l'avancement est compris entre  $10^{-3}$  et 0,999
- La température d'allumage : température à partir de laquelle un avancement de  $10^{-3}$  est dépassé
- Le délai d'allumage : le temps auquel la variation de l'avancement est supérieure à  $10^{-3}$  à  $r = 10$  mm

La Figure I-21 présente l'influence du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation sur ces 4 paramètres. Il apparaît que la vitesse augmente conjointement avec le facteur pré-exponentiel et inversement pour l'énergie d'activation (Figure I-21 (a)). Si la vitesse est trop faible (ici en dessous de  $26 \text{ mm.s}^{-1}$ ), la propagation n'est pas assez rapide pour compenser les pertes thermiques ce qui se traduit par la présence d'une zone sans

allumage (en gris). Les paramètres cinétiques ont un effet opposé sur l'épaisseur du front et le délai d'allumage (Figure I-21 (b) et (c)).

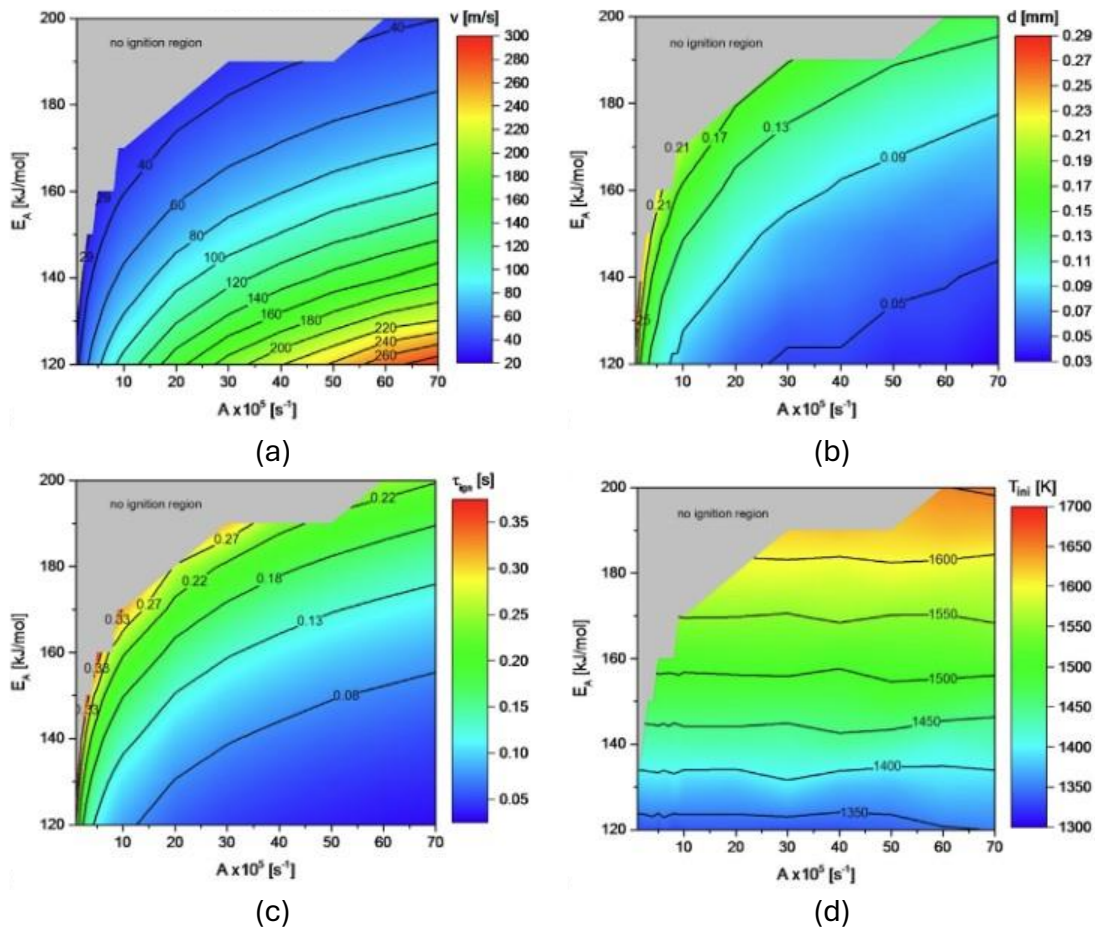


Figure I-21 : Influence de  $E_a$  et  $A$  sur les 4 paramètres étudiées : (a) vitesse de propagation ; (b) épaisseur du front de flamme ; (c) Temps d'allumage ; (d) Température d'allumage [53]

La température d'allumage semble être peu influée par la valeur de facteur pré-exponentiel (Figure I-21 (d)). Conséquemment, il est possible de fixer l'énergie d'activation pour correspondre à la température d'allumage mesurée puis de choisir le facteur pré-exponentiel qui permet d'obtenir la vitesse de propagation observée.

Récemment, Pena [55] ont étendu ce modèle à deux dimensions (Figure I-22). Les équations et les hypothèses sont sensiblement identiques au modèle précédent excepté la fusion et la solidification qui sont modélisées grâce à des méthodes enthalpiques. Le facteur pré-exponentiel intervenant dans la loi d'Arrhenius est à nouveau calibré à partir des résultats expérimentaux de Durães [50].

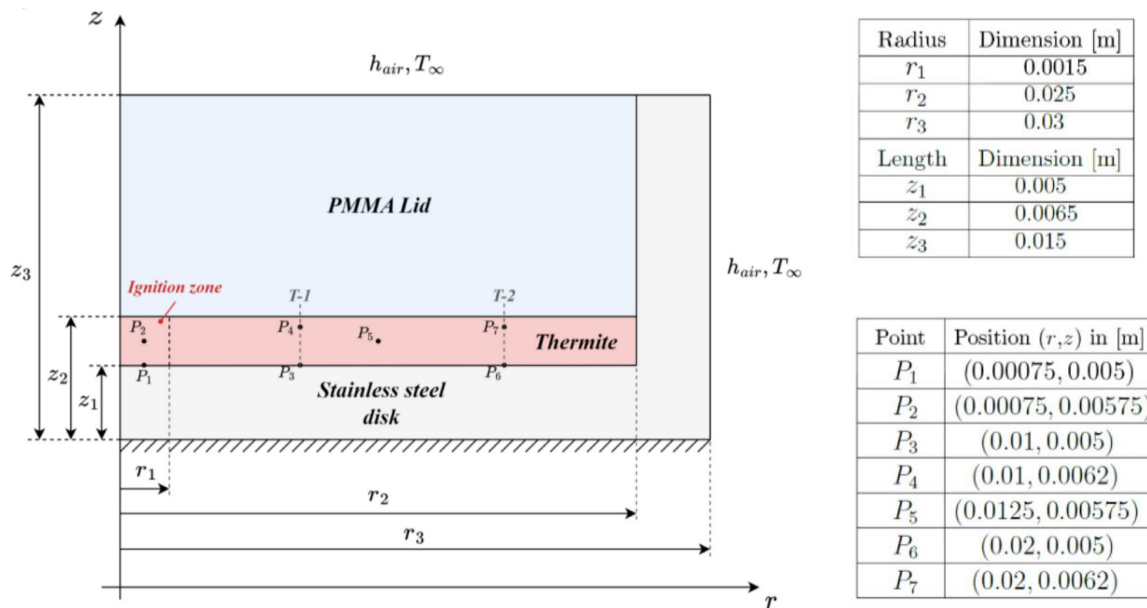


Figure I-22 : Domaine modélisé et dimensions associées [55].

Cependant, en passant à deux dimensions, l'influence des couches de PMMA et d'acier inoxydable a pu être mise en évidence. À proximité des interfaces la température maximale atteinte ne dépasse pas les 1880 K alors qu'elle est autour des 2750 K à d'autres positions. Comme la diffusivité thermique de l'acier inoxydable est bien supérieure à celle du PMMA (polyméthacrylate de méthyle), les pertes thermiques y sont bien plus importantes. Ainsi, en plus des zones de préchauffage et réaction déjà présentées dans l'article de Kim [48], les auteurs ajoutent la zone de post-refroidissement. Cette zone intervient lorsque le matériau a réagi, le terme source de la réaction est alors quasi-nul. Par conséquent, la température dans cette zone diminue progressivement.

Epps et al [56] ont développé un modèle adimensionnel pour la combustion nanothermites sous forme de pastille. La réaction chimique a été modélisée par une équation de réaction simple :



Il est supposé, à cause de la rapidité de cette réaction, que l'espace occupé par le solide sera occupé par le liquide et donc la structure des pores ne sera pas modifiée. L'originalité de leur travail repose sur la modélisation des phénomènes prenant place au sein des porosités. L'advection des gaz en leur sein a été modélisée grâce à la loi de Darcy :

$$u = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (I-17)$$

Avec  $P$  la pression ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ ),  $K$  la perméabilité du solide ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). En l'absence de résultats expérimentaux, le coefficient de perméabilité a été déterminé grâce à l'équation de Kozeny-Carmen [57] qui suppose des porosités au sein d'un empilement de sphère de même taille :

$$K = \frac{\epsilon^3 d_c^2}{K_k (1 - \epsilon)^2} \quad (\text{I-18})$$

Où  $\epsilon$  est la porosité,  $d_c$  est le ratio entre le volume de solide et la surface de l'interface solide/fluide ( $\text{m}^{-1}$ ),  $K_k$  est la constante de Kozeny.

La pression est déterminée grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{\rho_g RT}{\epsilon} \quad (\text{I.19})$$

Avec  $\rho_g$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

La vitesse de propagation est calculée grâce à la formule de Kim et al. [48] (équation (I-10)). La composition est considérée comme étant allumée lorsque la chaleur libérée par la réaction dépasse celle perdue par conduction et convection d'un ordre de grandeur. Cette condition est vérifiée sur les 10 premières mailles de leur domaine.

Une étude paramétrique couplée à une analyse des nombres adimensionnés de Peclet et de Damköhler a été effectuée dans le but de caractériser les régimes de combustion. Il a été observé qu'avant l'allumage, la conduction était le phénomène prépondérant à la propagation thermique. De plus, la durée de l'allumage est réduite lorsque la conductivité augmente. Après l'allumage, suffisamment de gaz ont été générés par la réaction, et c'est donc l'advection qui prédomine. Cependant si la densité de l'échantillon est élevée, la conduction sera toujours le régime dominant.

Comparativement aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des vitesses de propagation inférieures d'un ordre de grandeur de 2 à 3 et des délais d'allumage inférieures d'un ordre de grandeur. Cependant les tendances sont comparables. Epps et al. [56] considèrent que leur modèle est capable de modéliser les effets advectifs qualitativement mais pas quantitativement.

Ils expliquent que cela peut provenir :

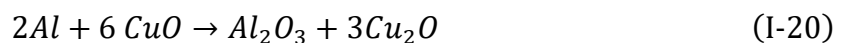
- Des variations de définitions du temps d'allumage
- Des hypothèses qu'ils ont dû faire sur la structure des pores
- De l'incertitude sur la valeur des paramètres cinétiques de la réaction
- De la non prise en compte de l'ablation du matériau causé par le laser

## 1.4.2 Modèles pour la combustion de matériaux multicouches

Lahiner et al [58], [59] ont développé un modèle de réaction-diffusion pour la modélisation de l'allumage et la combustion d'une thermitte multicouche d'Al/CuO. Ce modèle est inspiré des travaux de Salloum et Knio [60] sur les nanolaminées Al/Ni.

Un schéma de réaction/diffusion traite les réactions de décomposition du CuO et de l'oxydation de l'Al ainsi que le transport de l'oxygène à travers l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Cu<sub>2</sub>O dans le sens de l'épaisseur des couches (axe z Figure I-23 (a)). Celui-ci est couplé à l'équation de la chaleur parallèlement aux couches (axe x Figure I-23 (a)). Cette approche est justifiée par la différence d'un ordre de grandeur entre le coefficient de diffusion massique dans l'alumine (<math>10^{-8}</math> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) et le coefficient de diffusion thermique le plus faible  $\alpha_{CuO} = 2,5 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Ils supposent donc que la température de la couche est stabilisée tandis que les espèces continuent de diffuser.

Sur la Figure I-23 (a), à l'état initial, une couche est composée d'une couche d'Al et une couche de CuO. Le CuO se décompose progressivement en Cu<sub>2</sub>O en libérant de l'oxygène. L'oxygène diffuse à travers la couche de Cu<sub>2</sub>O formée et l'interface de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour venir oxyder l'aluminium. L'équation de cette étape est :



La loi de conservation de la masse comme flux aux interfaces est donnée par :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{D_{Cu_2O} \left( C_{CuO/Cu_2O} - C_{Cu_2O/Al_2O_3} \right)}{w_{Cu_2O}} \\ &= \frac{D_{Al_2O_3} \left( C_{Cu_2O/Al_2O_3} - C_{Al_2O_3/Al} \right)}{w_{Al_2O_3}} \\ &= v_{ox} \times C_{Al_2O_3/Al} \end{aligned} \quad (I-21)$$

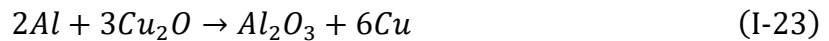
Avec  $C_{ij}$  la concentration de l'oxygène à l'interface entre les espèces  $i$  et  $j$  (mol.m<sup>-3</sup>),  $w_i$  l'épaisseur de la couche  $i$  (m) et  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'espèce  $i$  exprimé par une loi d'Arrhenius :

$$D_i = D_{0i} \cdot e^{-\frac{E_{a_i}}{R_g T}} \quad (I-22)$$

Avec  $D_{0i}$  est le facteur pré-exponentiel ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) et  $E_{a_i}$  l'énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

La constante  $v_{ox}$  représente la vitesse d'oxydation de l'aluminium ( $m \cdot s^{-1}$ ). Sa valeur dépend de la température mais ici elle est fixée à  $3000 m \cdot s^{-1}$ .

Ensuite la couche de  $Cu_2O$  se décompose pour libérer à nouveau de l'oxygène :



La loi de conservation de la masse de cette équation est décrite identiquement à la précédente en remplaçant  $CuO$  et  $Cu_2O$  par  $Cu_2O$  et  $Cu$  respectivement.

$$\begin{aligned} J &= \frac{D_{Cu} \left( C_{Cu_2O/Cu} - C_{Cu/Al_2O_3} \right)}{w_{Cu}} \\ &= \frac{D_{Al_2O_3} \left( C_{Cu/Al_2O_3} - C_{Al_2O_3/Al} \right)}{w_{Al_2O_3}} \\ &= v_{ox} \times C_{Al_2O_3/Al} \end{aligned} \quad (I-24)$$

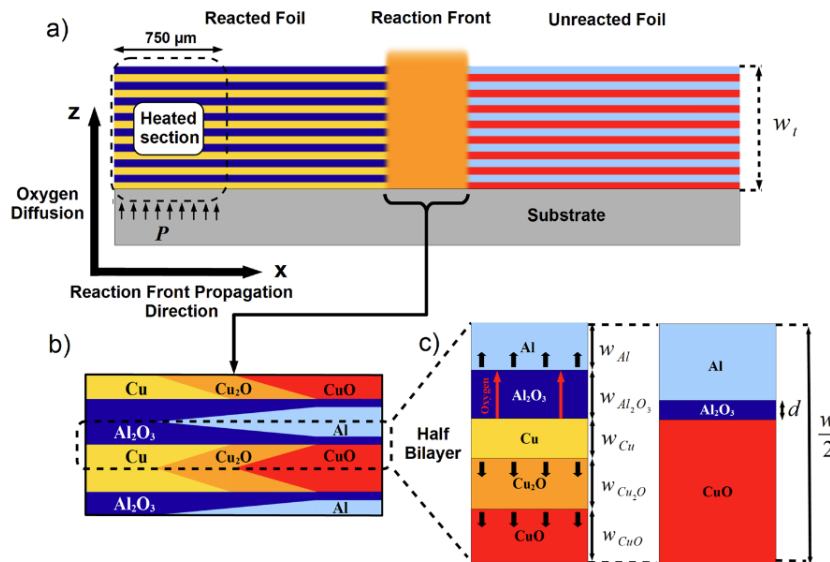


Figure I-23 : (a) Ensemble du domaine. (b) Zone réactive avec les différentes espèces présentes, (c) Vue détaillée d'une couche [58]

Cet article est le premier à introduire une température de disruption ou température de seuil. Comme la température adiabatique de la réaction est de  $2843 K$ , la température d'ébullition de nombreux réactifs est dépassée. Ces réactifs se dispersent alors dans

l'environnement ambiant et ne participent plus à la réaction. Pour tenir compte de ceci, la température de disruption impose une température qui ne peut pas être dépassée par le modèle.

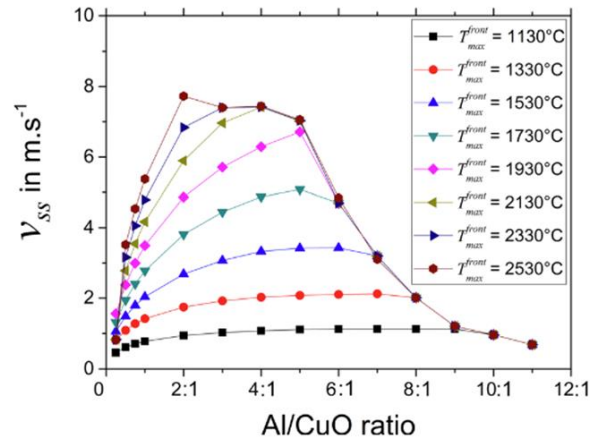


Figure I-24 : Influence de la température de disruption sur la vitesse de propagation du front en fonction du ratio Al/CuO

L'influence de cette température sur la vitesse de propagation a été étudiée en Figure I-24. Il apparaît que, plus la température de disruption est élevée, plus la vitesse de combustion est élevée.

Tableau I-4 : Comparaison entre la vitesse de flamme expérimentale et numérique pour différents échantillons

Echantillons	A	B	C	D	E
Ratio Al/CuO	1/1	1/1	2/1	2/1	2/1
Epaisseur des couches (nm)	150	300	100	200	400
Nombre de couche	5	5	10	10	10
Vitesse de flamme expérimentale (m.s <sup>-1</sup> )	3,7	2,95	11,07	4,35	2,50
Vitesse de flamme simulation ( $T_{dis} = 1797$ °C)	4,32	3,04	6,83	5,26	3,53

Les vitesses de combustion obtenues par leur modèle ont été comparées à des résultats expérimentaux (Tableau I-4). Globalement, le modèle donne des vitesses plus élevées que l'expérience excepté pour l'échantillon C. C'est également l'échantillon où l'on observe le plus grand écart entre la valeur numérique et la valeur expérimentale. Les

auteurs expliquent que ces différences entre les résultats peuvent provenir des approximations faites et de l'incertitude sur plusieurs des paramètres.

Par la suite, Tichtchenko et al. [61] ont proposé un modèle pour la combustion de thermite Al/CuO. La décomposition du CuO se déroule en une étape ( $CuO \rightarrow Cu + O$ ) et est modélisée grâce à une loi d'Arrhenius. Ses paramètres ont été ajustés pour qu'elle se produise entre 800 et 1200 K conformément aux observations expérimentales. La deuxième réaction est entre l'aluminium et l'oxygène et forme l'alumine. Cette réaction est considérée comme étant instantanée, le réactif limitant est consommé entièrement à chaque pas de temps. Ici, toutes les espèces diffusent suivant une loi de Fick dont le coefficient de diffusion est relié à la température grâce à une loi d'Arrhenius. Ce modèle utilise également une température de disruption, ici fixée à 2843 K, c'est-à-dire la température adiabatique de flamme.

L'accent est mis sur la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium. La diffusion des autres espèces n'a que peu d'influence sur les vitesses de propagation. Comme les coefficients de diffusion de Al et O ne sont pas connus, ils sont considérés étant égaux. Leur valeur a été ajustée grâce à 4 cas de validation présentés dans le Tableau I-5. Les paramètres optimaux sont  $D_{Al} = D_O = 7,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al} = Ea_O = 73,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Tableau I-5 : Dimensions des 4 échantillons ainsi que leur vitesses expérimentales [61]*

Epaisseur Al (nm)	Epaisseur CuO (nm)	Nombre de couches	Epaisseur totale ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne des vitesses mesurées ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Vitesses simulées ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	200	10	3	2,32	4
200	400		6	1,2	0,5
100	100		2	9	10
200	100		3	10	15

Par la suite, l'impact de ces coefficients de diffusions a été étudié pour des  $D_O$  allant de  $3,8 \times 10^{-7}$  à  $1,36 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et des  $Ea_O$  allant de 20 à 170  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les grandeurs d'intérêts sont la vitesse de propagation et l'épaisseur du front de flamme. Ce dernier est défini comme étant la distance entre les points où la température atteint 95% de la température max et 105% de la température initiale.

S'agissant de la vitesse de propagation du front, elle diminue avec  $D_0$ . De plus, trois zones sont observées. La première se situe là où la diffusivité est la plus forte, l'Al et l'O diffusent librement ce qui induit une vitesse de propagation très rapide ( $>1000 \text{ m.s}^{-1}$ ), la combustion est contrôlée par la décomposition du CuO. La deuxième est une zone intermédiaire se situant pour des  $Ea_0 < 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La vitesse y est comprise entre 10 et  $100 \text{ m.s}^{-1}$ . Elle est liée à l'énergie d'activation par une loi de puissance et par une loi exponentielle pour l'énergie d'activation. La dernière zone se produit pour un  $Ea_0 = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Bien que la combustion se produise, le front est moins rapide et sa vitesse est oscillante. Avec un  $Ea_0 \geq 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$  la propagation n'est pas possible. L'épaisseur du front augmente lorsque la vitesse du front diminue.

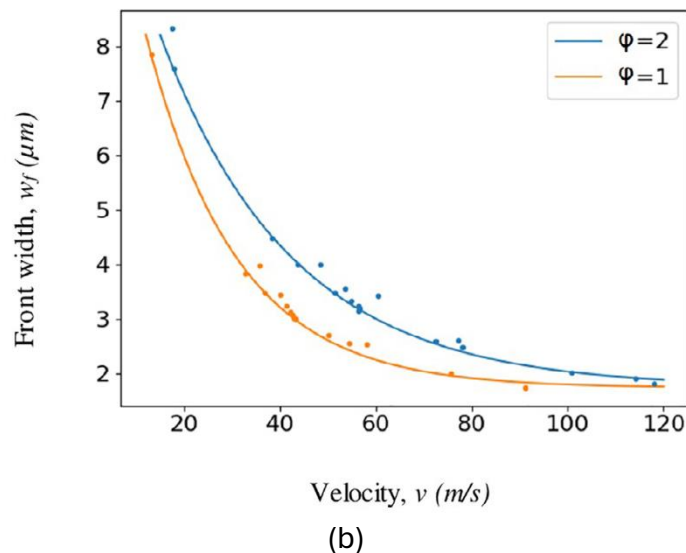
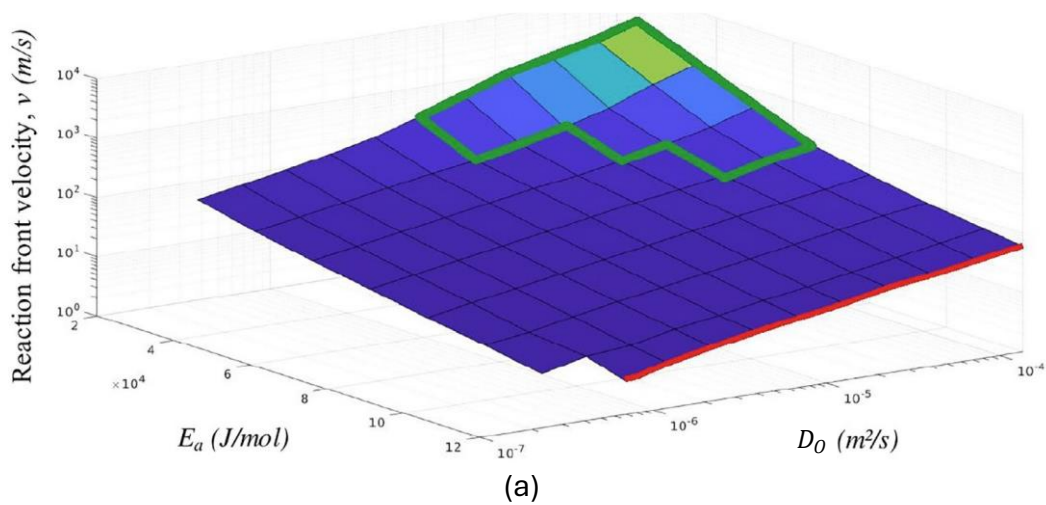


Figure I-25 : (a) influence de  $Ea_0$  et  $D_0$  sur la vitesse du front ; (b) épaisseur du front en fonction de sa vitesse.

Pour finir, une inclusion d'or au centre de la thermite est ajoutée. L'or a été choisi pour son importante diffusivité thermique et car il est inerte. Sa présence provoque l'apparition de

4 phases sur la vitesse de combustion. La première se produit avant que le front n'atteigne l'or. C'est un régime de combustion stationnaire. Arrivé à l'or, la vitesse augmente fortement car l'or est un meilleur conducteur puis elle baisse drastiquement une fois l'or dépassé. Finalement, la vitesse retrouve un régime stationnaire.

Les auteurs concluent que ce modèle est appliqué à une thermitte multicouche mais peut être adapté pour des structures différentes et permettre d'étudier l'effet d'impuretés ou d'inclusions sur la combustion.

### I.4.3 Modèles pour la combustion de matériaux granulaires

Hwan et al. [62] ont étudié l'importance de la microstructure des matériaux composites lors de synthèse par combustion. Les observations expérimentales ont montré que la surface du front de combustion n'était pas plane et qu'elle dépendait de la structure du réactif. Les auteurs ont ainsi développé un modèle de microcellules hétérogènes qui simulent le transfert thermique ainsi que des réactions locales dans un milieu poreux.

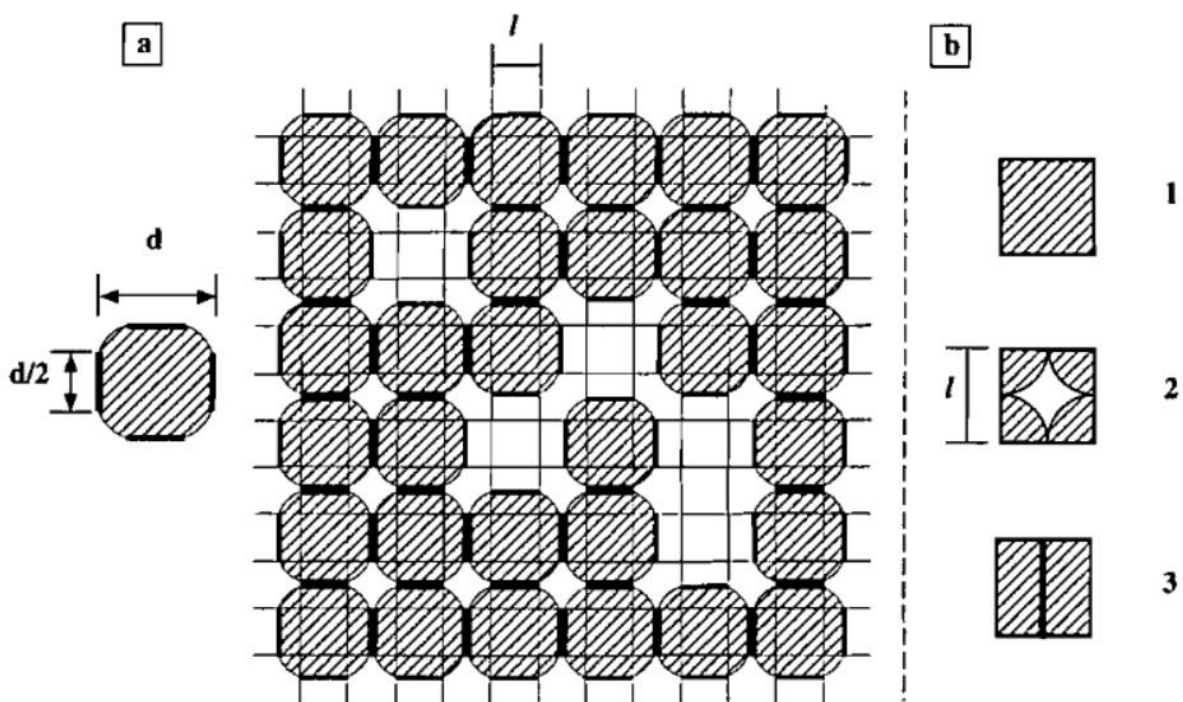


Figure I-26 : Représentation de la matrice (a) et des trois types de cellules considérées (b) [62]

Pour représenter leur matériau, Hwan et al. ont utilisé une matrice 2D de tores dont le diamètre est égale au diamètre des particules. Les surfaces de contacts entre les tores

sont planes (Figure I-26 (a)). Ensuite des cylindres sont retirés aléatoirement un à un jusqu'à ce que la proportion de vide de la matrice corresponde à la porosité de l'échantillon.

Trois types de cellules sont alors distinguées : les noyaux (Figure I-26 (b)-1), les interstices (Figure I-26 (b)-2) et les arêtes (Figure I-26 (b)-3). La température et les propriétés thermiques sont considérées comme étant uniforme au sein d'une cellule. Les noyaux ont la plus haute conductivité thermique tandis que les interstices ont la plus faible car elles contiennent une grande part de gaz. La conductivité des arêtes est intermédiaire et est calculée grâce aux résistances de contact entre les particules.

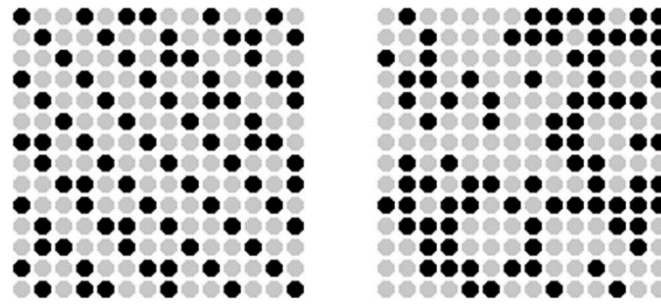
Un modèle simple de réaction est considéré. La réaction débute lorsque la température d'allumage  $T_{ign}$  est atteinte :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{t_r} H(T - T_{ign}) H(1 - \eta) \quad (I-25)$$

Où  $t_r$  est le temps caractéristique de la réaction (-).

Appliqué au système Ti-N<sub>2</sub>, leur modèle a permis de reproduire l'effet de la porosité et de la taille des particules sur le front de combustion.

Le modèle développé par Knapp et al. pour la combustion de l'Al/CuO [63] dans un premier article puis de l'Al/MnO<sub>2</sub> et de Ti/MnO<sub>2</sub> [64]. Dans ces modèles l'oxydant et le réducteur sont des particules distinctes distribuées aléatoirement selon la stœchiométrie choisie. Les particules oxydantes se décomposent en libérant de l'oxygène qui diffuse jusqu'au réducteur ce qui provoque la réaction.



(a) Al/CuO [63]

Fuel Percentage	15 ma-%	25 ma-%	50 ma-%
Al/MnO <sub>2</sub> (2D)			
Al/MnO <sub>2</sub> (3D)			

(b) [64]

Figure I-27 : Exemples de distribution des particules pour différents pourcentage massique de réducteur (ma-%)

Dans le cas de l'Al/CuO [63], les vitesses de propagation simulées sont comparées à l'expérimental sur la Figure I-28. Bien que les ordres de grandeurs ne soient pas comparables, leur modèle permet de reproduire les tendances de l'expérience. Le maximum de vitesse est atteint pour une richesse proche de la stœchiométrie (environ 30% d'Al en massique). Les deux modes de répartition donnent des résultats proches. Ils expliquent que ce modèle a d'abord était conçu dans le but de reproduire la propagation de la réaction.

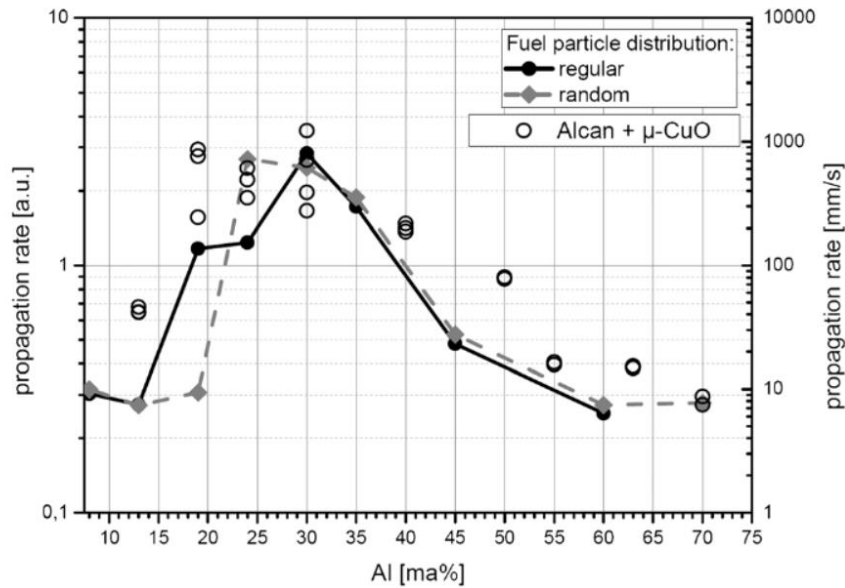


Figure I-28 : Vitesse de propagation en fonction du pourcentage massique d'Al. L'axe gauche correspond au vitesse simulé, l'axe à droite est pour les vitesses expérimentales [63].

Dans le deuxième article, le modèle repose sur les mêmes équations mais cette fois il est également développé en 3D (Figure I-27 (b)). La démarche est identique mais cette fois les matériaux sont Al/MnO<sub>2</sub> et Ti/MnO<sub>2</sub>. A nouveau, les vitesses simulées correspondent à l'expérimental.

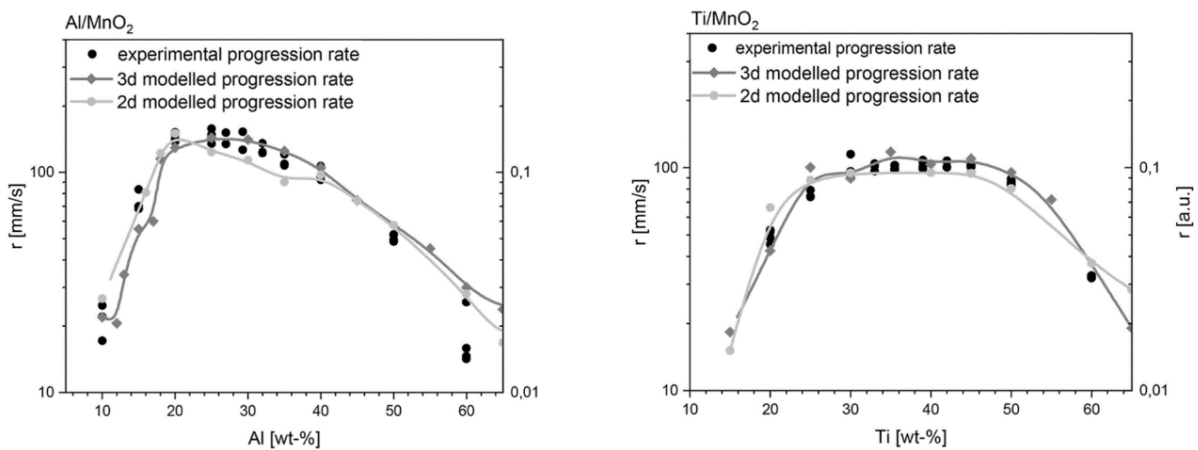


Figure I-29 : Vitesse de propagation en fonction du pourcentage massique de réducteur. Les vitesses expérimentales sont sur l'axe gauche tandis que les vitesses simulées sont sur l'axe à droite [64].

Leur conclusion est que leur modèle reproduit bien le lien entre vitesse de propagation et concentration de réducteur. Ils ajoutent que comme les tendances sont respectées, les transferts de chaleur et de masse semblent être les phénomènes prépondérants pour les réactions granulaires.

Lors de sa thèse, Baijot [65] a cherché à établir un modèle capable de déterminer la pression générée et l'évolution des caractéristiques de combustion dépendamment de la taille des particules, de la compaction, ainsi que de la proportion des différents constituants d'une thermitte Al/CuO. Nous présentons ici le modèle le plus abouti.

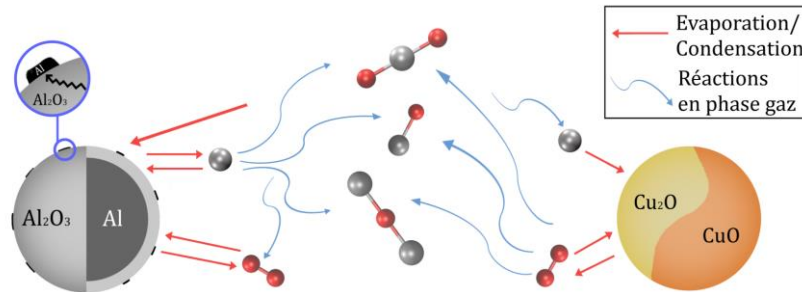
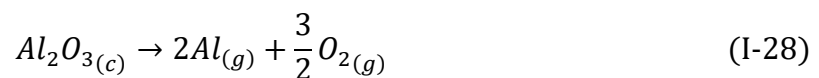
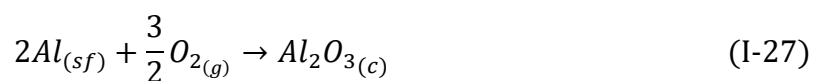


Figure I-30 : Représentation des phénomènes modélisés [65]

La combustion prend place à la surface des particules d'aluminium, à la surface des particules d'oxyde de cuivre et dans la phase gazeuse (Figure I-30). Les différents mécanismes s'y produisant sont présentés ci-dessous.

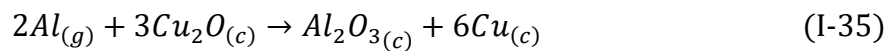
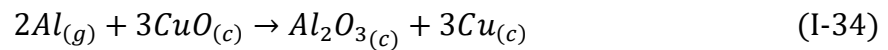
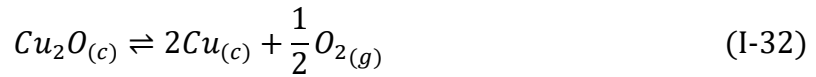
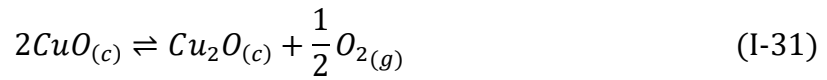
Les particules d'aluminium possèdent une structure cœur-coquille. L'aluminium diffuse à travers la coquille d'alumine pour former une couche d'aluminium à la surface de la particule. Une partie de cet aluminium surfacique pourra alors être oxydé par le dioxygène provenant de la décomposition de l'oxyde de cuivre. L'autre partie s'évaporerait dans la phase gazeuse. Les réactions se déroulant à la surface des particules d'aluminium sont :



Les indices  $c$ ,  $sf$  et  $g$  désignent la phase condensée, la surface et la phase gaz, respectivement.

Quant aux particules d'oxyde de cuivre, elles se décomposent en deux étapes pour former du  $Cu_2O_{(c)}$  et du  $Cu_{(c)}$  successivement et libérer du dioxygène. La surface de la particule peut également réagir avec l'aluminium gazeux pour former de l'alumine et du

cuivre. Le cuivre formé peut s'évaporer pour rejoindre la phase gazeuse. Les réactions se déroulant à la surface des particules de cuivre sont :



Les gaz  $Al_{(g)}$ ,  $O_{2(g)}$  et  $Cu_{(g)}$  provenant de la phase condensée peuvent réagir entre eux pour former les sous-oxydes d'aluminium  $AlO_{(g)}$ ,  $Al_2O_{(g)}$ ,  $Al_2O_{2(g)}$ ,  $AlO_{2(g)}$  et  $Al_2O_{3(g)}$ . Cette phase est considérée comme étant à l'équilibre thermodynamique. Pour éviter d'alourdir les calculs, l'équilibre est déterminé en minimisant l'enthalpie libre totale du système.

Finalement, la variation de température est calculée grâce à la capacité thermique du système et aux enthalpies des réactions et des changements de phases.

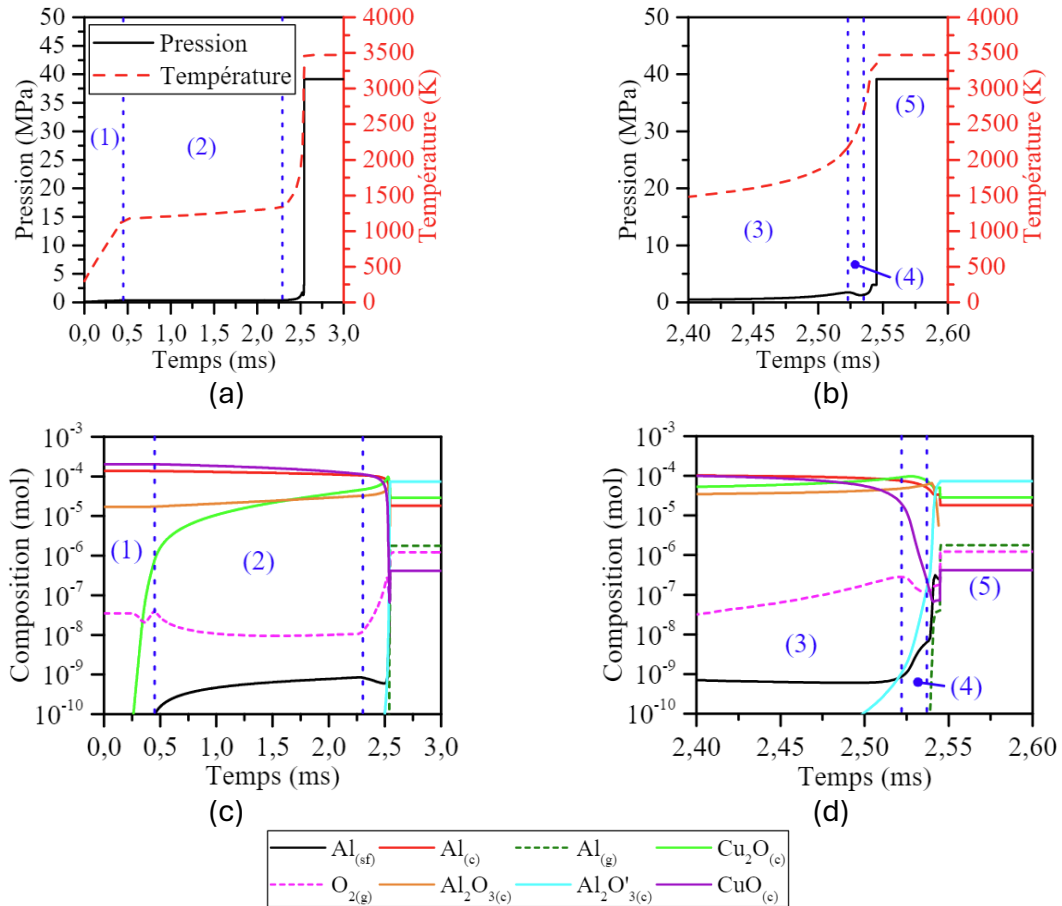


Figure I-31 : Pression totale (en noire), température au cours du temps pour la totalité de la simulation (a) et sur l'intervalle 2,4 ms – 2,6 ms (b) ; évolution des concentrations sur la totalité de la simulation (c) et sur l'intervalle de temps que précèdent (d) [65]

La Figure I-31, représente les résultats d'une simulation pour un mélange de particules d'Al de 100 nm et de CuO de 240 nm à la stœchiométrie à 50% TMD. On y distingue trois zones. La première est la chauffe du système d'une température de 300 K à environ 1200 K. La deuxième zone est un plateau de température où la pression augmente légèrement, cette zone correspond à la diffusion et l'accumulation à la surface de l'aluminium. En zone trois la température augmente nettement, la quantité d'aluminium en surface diminue, preuve que la combustion est limitée par diffusion de l'aluminium à travers la couche d'alumine. En zone quatre la quantité d'oxygène diminue tandis que la quantité d'oxygène en surface augmente. Le CuO s'est décomposé en  $Cu_2O$ . La seule source d'oxygène est la décomposition de ce dernier, plus lente que la décomposition du CuO. L'oxydation de l'aluminium en surface est ralentie il s'y accumule donc. L'aluminium s'évapore pour s'oxyder à la surface de la particule d'oxyde de cuivre. Dans la dernière zone, la température d'évaporation de l'alumine est dépassée. Le système se stabilise à une température maximale de 3472 K et une pression de 39,2 MPa.

Baijot et al. [65] concluent que les zones 1 à 3 sont pilotées par la diffusion de l'aluminium à travers la couche d'alumine alors que les deux dernières sont pilotées par la cinétique de décomposition des oxydes de cuivre.

Brotman et al [66], [67] ont développé un modèle mésoscopique 1D de la combustion de thermites sous forme de poudres comprimées. Ils supposent que la combustion se produit dans la phase condensée et que l'oxygène est la seule espèce qui diffuse. Chaque cellule est homogénéisée dépendamment du taux de compaction et du nombre de particules (Figure I-32).

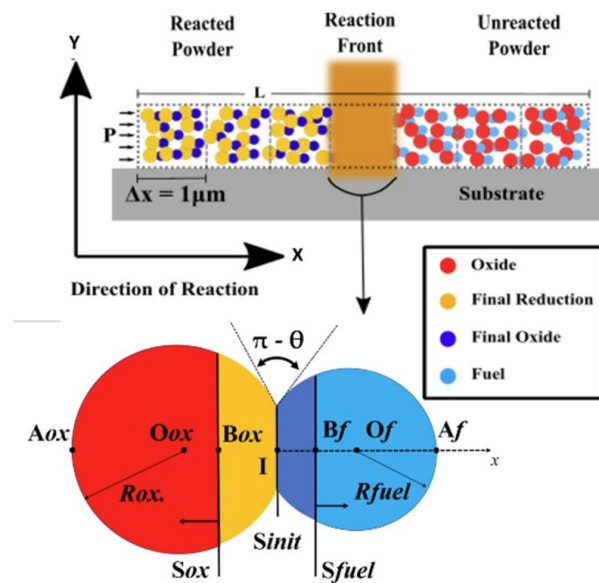


Figure I-32 : Représentation du modèle de Brotman et al. [66], [67]

De nombreux mélanges à la stœchiométrie ont été utilisés, leur température et leur délai d'allumage ainsi que leur vitesse de combustion ont été calculés (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Couples réducteur/oxydant utilisés et température d'allumage, temps d'allumage et vitesse de combustion obtenues

Réducteur	Oxydant	Conductivité (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Température Allumage (K)	Temps allumage (ms)	Vitesse combustion (cm.s <sup>-1</sup> )
Al	CuO	2,9	2,9	91	60
	Fe2O3	6,7	6,7	350	38
	WO3	1,6	1,6	63	17
	Pb3O4	1,6	1,6	127	2,1
B	CuO	2,4	1285	192	4,3
	Fe2O3	5	1577	360	17
	WO3	1,4	1228	186	14,5
	Pb3O4	1,3	1192	165	8
Zr	CuO	2,6	1643	270	6,7
	Fe2O3	6,8	1957	334	37
	WO3	1,5	1862	245	14,3
	Pb3O4	1,5	Pas d'allumage	Pas d'allumage	Pas d'allumage

Les températures et les temps d'allumage les plus faibles ainsi que les vitesses les plus élevées ont été obtenus avec l'aluminium. Les thermites avec la meilleure conductivité ont une vitesse de combustion plus élevées. La diffusion de l'oxygène a quant à elle une importance sur les temps d'allumage et la vitesse de combustion.

Lors de sa thèse effectuée au laboratoire PRISME en 2002, Opdebeck [68], [69], [70], [71], a étudié expérimentalement et numériquement l'influence de l'interface entre le hublot et le comprimé (Figure I-34) dans le cas d'un allumage laser.

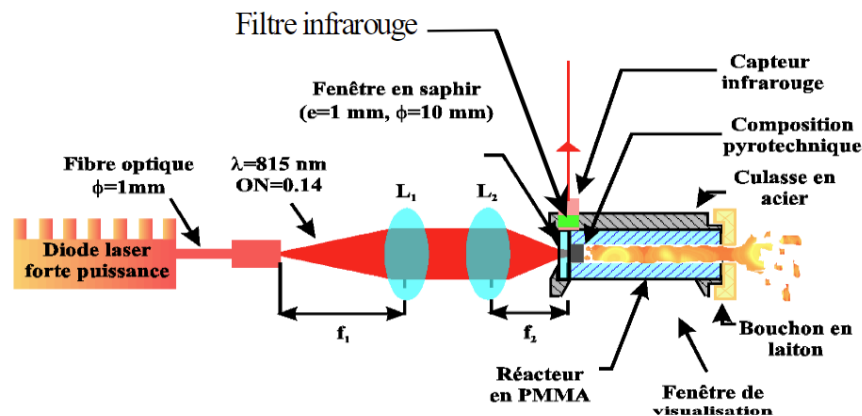


Figure I-33 : Représentation du dispositif expérimental étudié par Opdebeck [68]

Le dispositif est représenté en Figure I-33. Un faisceau laser est délivré par une diode. Celui-ci est refocalisé par deux lentilles et traverse un hublot en saphir pour atteindre la composition pyrotechnique. Si suffisamment d'énergie est apporté par le laser, la composition va s'initier. L'interface entre le hublot et la composition est une couche d'air qui absorbe une partie de l'énergie ce qui influe sur l'allumage de la composition.

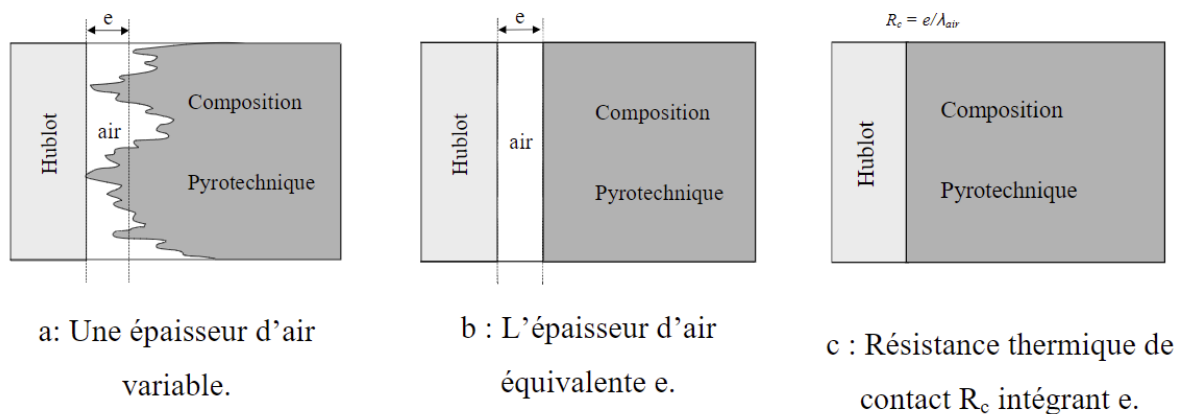


Figure I-34 : différentes approches pour modéliser la couche d'air entre compo et hublot [68]

Pour pouvoir caractériser son épaisseur et son absorption effective, Opdebeck a développé une méthode numérique. Comme la couche d'air dépend de la porosité et de la rugosité de l'échantillon, il a cherché à reproduire l'empilement des grains de  $Fe/KClO_4$ . Pour cela, il reproduit numériquement l'échantillon en construisant un domaine où les grains d'oxydant et de réducteur sont placés aléatoirement tout en respectant les proportions volumiques de l'échantillon.

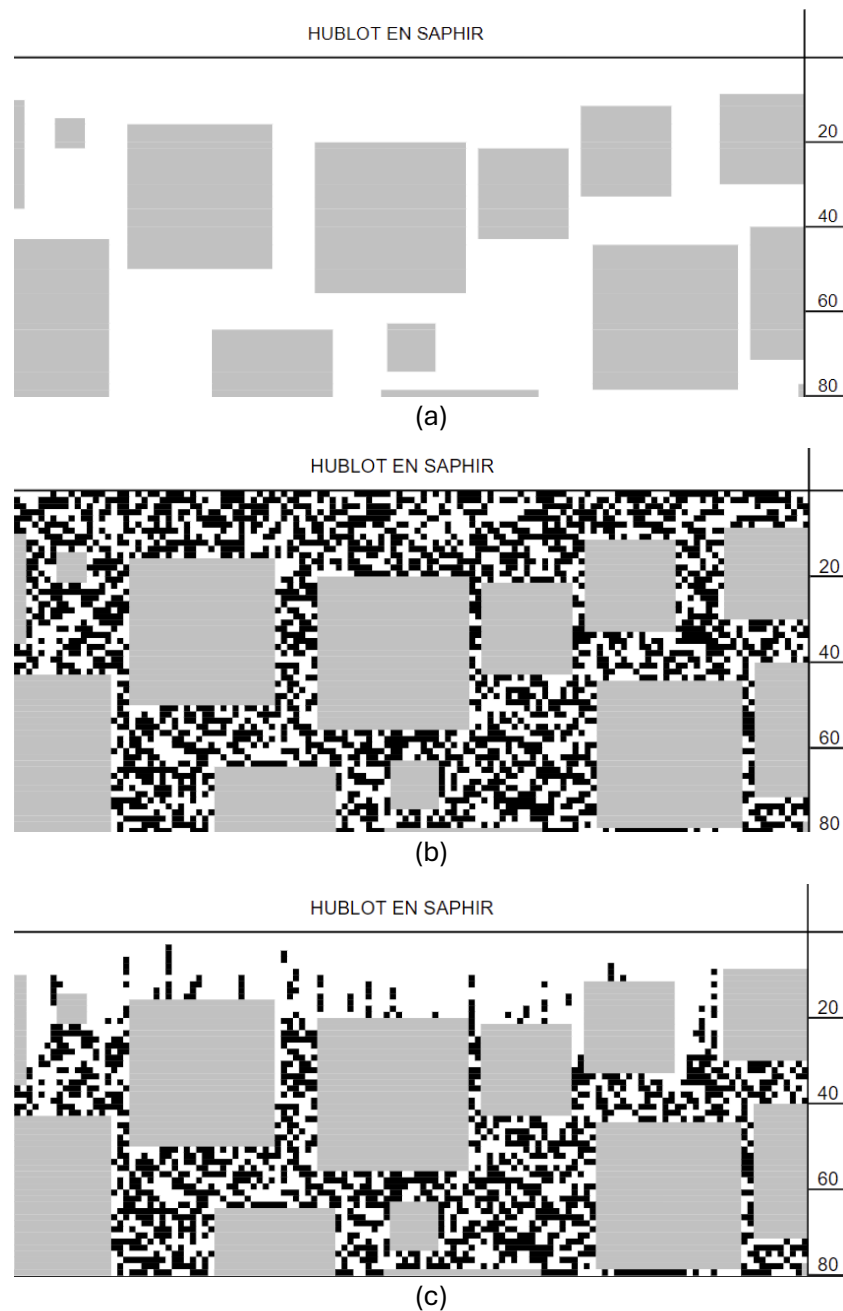


Figure I-35 : Représentés des différentes étapes de construction du domaine (a) disposition des grains de  $KClO_4$ , (b) ajout des grains de fer, (c) Suppression de grains de fer en surface.

Son domaine est en fait une matrice où 0 représente l'air, 1 le fer, 2 le  $KClO_4$  et 4 pour indiquer les cases qui ne peuvent pas contenir de  $KClO_4$  (pour éviter d'avoir une superposition des grains). Initialement la matrice est constituée d'air. Comme les grains de  $KClO_4$  sont les plus volumineux, ils sont placés en premiers (Figure I-35 (a)). Ensuite les grains de fer sont placés là où il n'y a pas de  $KClO_4$  ((Figure I-35 (b)). Finalement des grains de fer sont retirés un à un pour que la surface respecte les proportions volumiques de l'échantillon.

En appliquant son modèle, Opdebeck a déterminé des seuils d'allumage  $E_{05\%}$ ,  $E_{50\%}$  et  $E_{95\%}$  grâce aux méthodes de Langlie [72]. Les seuils sont comparables à l'expérimental.

Ainsi, ce modèle a permis de rendre compte de l'influence de la couche d'air à l'interface sur les seuils d'allumage en différenciant les grains de la composition pyrotechnique.

## I.5 Méthodes de caractérisation des propriétés thermiques

Les phénomènes se déroulant lors de la combustion de compositions pyrotechniques sont tous thermiquement dépendants. Ainsi, l'estimation de leurs propriétés thermiques est importante pour pouvoir caractériser au mieux leur combustion.

La conductivité thermique  $\lambda$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) mesure la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction. Elle est reliée à la diffusivité thermique  $\alpha$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{I-36})$$

où  $C_p$  désigne la capacité thermique ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Ainsi,  $\alpha$  caractérise la capacité d'un matériau à conduire l'énergie thermique par rapport à sa capacité à stocker l'énergie thermique. Cette section présente plusieurs méthodes expérimentales, puis, théoriques, permettant de déterminer les différentes propriétés thermiques.

### I.5.1 Méthodes expérimentales

Les méthodes expérimentales de mesures des propriétés thermiques sont classées en deux catégories, les méthodes en régime permanent et les méthodes en régime transitoire. Un grand nombre de méthodes de mesure ont été établies dans la littérature. Ici nous présenterons succinctement les méthodes les plus utilisées. Le Tableau I-7 résume ces méthodes, leurs applications et leurs avantages et inconvénients.

Tableau I-7 : Comparaison des méthodes de mesures des propriétés thermiques [73], [74]

Méthode	Plage de température	Matériaux	Avantages	Inconvénients
Flash	-100 à 3000 K	Solides Liquides	Plage de température Rapidité Précis même à haute températures Solides, liquides et poudres Petit échantillon	Prix Pas pour les isolants
Hotdisk	30 à 1200 K	Liquides Pâtes Solides Poudres	Grande rapidité Précision Différentes propriétés thermiques	de 0,0005 à 500 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Plaque chaude gardée	80 à 800 K	Isolants Plastiques Verres	Précision	Long temps de mesure Grand échantillon Faible conductivité
Fil chaud	20 à 2000 K	Liquides Gaz Solides peu conducteurs	Plage de température Rapidité Précision	Uniquement pour les faibles conductivités

### 1.5.1.1 Méthodes de mesure en régime transitoire

Les méthodes en régime transitoire permettent de mesurer la diffusivité thermique et la capacité thermique d'un échantillon. Elles ne nécessitent pas d'atteindre l'état stationnaire. De ce fait, elles sont plus rapides. Quelques méthodes de mesure en régime transitoire sont présentées par la suite.

#### Méthode flash

Présentée pour la première fois par Parker en 1961 [75], la méthode permet de mesurer la diffusivité thermique de petits échantillons. La face avant de l'échantillon est chauffée pendant une durée très courte grâce à un pulse laser. L'élévation de température de la face arrière est mesurée grâce à un pyromètre. La diffusivité est alors déterminée à

partir de son thermogramme. Il existe plusieurs méthodes de dépouillement, la méthode de Parker est celle qui est généralement utilisée. Sa formule est :

$$\alpha = 1,38 \frac{w^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (I-37)$$

Où,  $w$  est l'épaisseur de l'échantillon ( $m$ ),  $t_{1/2}$  est la moitié du temps nécessaire pour atteindre la valeur maximale de température ( $s$ ).

Cette méthode présente les avantages d'être simple à mettre en place et elle ne nécessite pas de mesurer précisément la température. Ce qui permet d'avoir une incertitude autour de 3 à 5%. Cependant il est nécessaire que le flux envoyé sur la face avant soit absorbé à la surface. Dans le cas de matériaux poreux, une partie du flux est absorbée par les pores ce qui peut fausser la mesure.

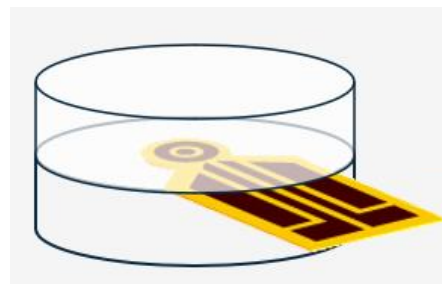
### Méthode Hotdisk

Cette méthode est basée sur la méthode de la source plane transitoire. Elle permet de mesurer rapidement et précisément la conductivité thermique et la diffusivité thermique des solides, liquides, poudres et pâtes. Cette méthode a été développée et améliorée par S. E. Gustaffson [76], [77], [78] puis commercialisée en 1995.

La sonde (voir Figure I-36 (a)) est composée d'une double spirale de résistance en nickel sur une feuille mince d'isolant. Elle est introduite entre deux couches d'un matériau ou dans un bain de poudre (voir Figure I-36 (b)). Les résistances permettent d'imposer un flux de chaleur constant entre les deux couches pendant une durée définie. Dans le même temps la sonde mesure l'élévation de température provoquée par le flux grâce aux variations de sa résistance électrique via un pont de Wheatstone. Celles-ci permettent de déterminer la conductivité et la diffusivité puis de déduire la capacité thermique volumique. Les résistances de contact sont ignorées car elles sont détectées systématiquement et supprimées par l'opérateur.



(a)



(b)

Figure I-36 : (a) schéma de la sonde ; (b) Schéma de la mise en place de la sonde.

La méthode suppose que la taille de l'échantillon soit infinie dans le plan de la sonde. Pour cela il est nécessaire d'utiliser des échantillons suffisamment grands par rapport au rayon de la sonde. La durée de chauffe est choisie de façon que la taille de la sonde et de l'échantillon n'altère pas la mesure.

### 1.5.1.2 Méthodes en régime permanent

Les méthodes en régime permanent demandent d'atteindre l'état stationnaire. Elles permettent de ne mesurer que la conductivité thermique grâce à la loi de Fourier.

#### Plaque chaude gardée

La méthode plaque chaude gardée est composée de plaques froides et d'une plaque chaude gardée (Figure I-37). Un flux de chaleur  $\phi$  est généré par effet joule au centre de la plaque chaude. Les plaques froides sont maintenues à température constante. Les gardes entourant la plaque chaude servent à garantir que le flux traversera l'échantillon de manière unidimensionnel.

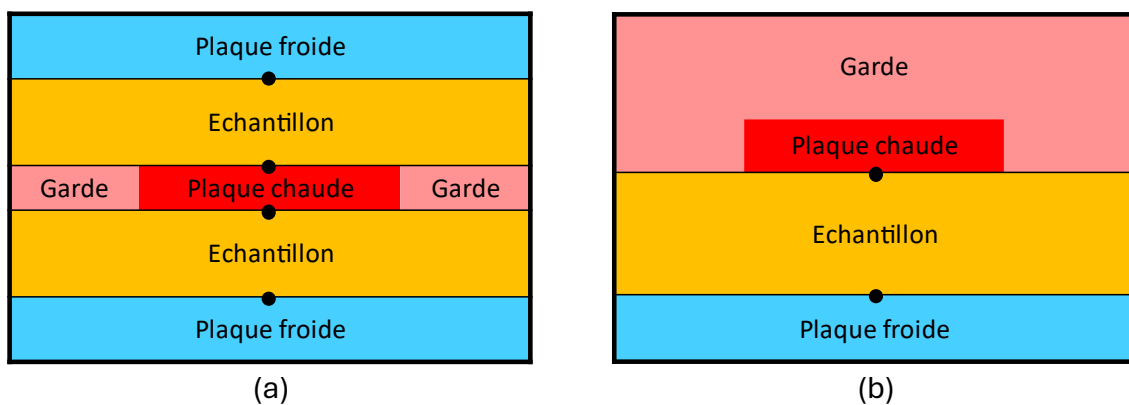


Figure I-37 : schéma de la méthode de la plaque chaude gardée avec deux échantillons (a) et un échantillon (b) avec ● la position des thermocouples

Une fois l'état stationnaire atteint, la mesure de température des deux faces des échantillons permet d'en calculer la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{w\phi}{S\Delta T} \quad (I-38)$$

Avec  $w$  l'épaisseur de l'échantillon ( $m$ ),  $\phi$  la puissance de chauffe ( $W$ ),  $S$  la surface de la plaque chaude ( $m^2$ ) et  $\Delta T$  l'écart de température entre deux faces de l'échantillon ( $K$ ).

## Fil chaud

Un fil chauffant est placé au centre d'un échantillon cylindrique. Le fil délivre un flux de chaleur qui provoque une élévation de la chaleur de quelques degrés mesurée par un thermocouple. À partir de cette mesure il est possible de retrouver la conductivité de l'échantillon [79].

### I.5.2 Modèles théoriques

Il n'existe aucun modèle permettant de prédire la diffusivité thermique d'un matériau. Cependant, la masse volumique et la capacité thermique de matériaux peuvent être calculées facilement grâce aux formules :

$$C_{p_{eff}} = \sum_i Y_i C_{p_i} \quad (I-39)$$

$$\rho_{eff} = \frac{1}{\sum_i \frac{Y_i}{\rho_i}} \quad (I-40)$$

Où  $Y_i$  désigne la fraction massique de l'espèce  $i$ .

Quant à la conductivité thermique, de nombreux modèles théoriques permettant de l'estimer sont disponibles dans la littérature [80], [81], [82], [83], [84]. Cependant aucun modèle général ne permet d'estimer précisément la conductivité de matériaux complexes. Ces modèles reposent sur des hypothèses liées à la répartition spatiale et la structure du matériau (Figure I-38). Certains des modèles les plus utilisés sont présentés Figure I-38.

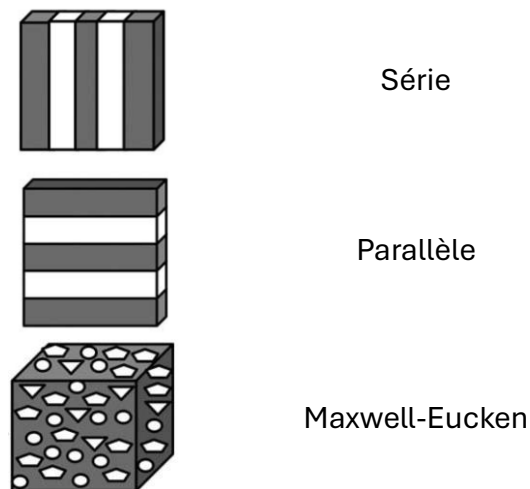


Figure I-38 : Schéma des modèles en série, en parallèle et de Maxwell-Eucken [81]

Les modèles séries et parallèles supposent que le matériau soit composé de couches successives de ses constituants. Le flux thermique traverse le matériau soit perpendiculairement soit parallèlement aux couches. Ces modèles sont parmi les plus simples mais restent encore largement utilisés, leur formule est :

$$\lambda_{parallèle} = \sum_i \lambda_i \cdot V_i \quad (I-41)$$

$$\frac{1}{\lambda_{série}} = \sum_i \frac{V_i}{\lambda_i} \quad (I-42)$$

Où  $V_i$  est la fraction volumique de l'espèce  $i$ .

Le modèle de Maxwell-Eucken (ME) [85], [86] contrairement aux précédents, suppose que les constituants soient dispersés (Figure I-38). Des petites sphères conductrices (2) sont incluses au sein d'une matrice isolante (1). Les sphères sont supposées être éloignées l'une de l'autre.

$$\lambda_{M-E} = \frac{\lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 \cdot \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}}{V_1 + V_2 \cdot \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}} \quad (I-43)$$

où les indices 1 et 2 désignent la matrice isolante et les inclusions, respectivement.

### I.5.3 Abscisse du point d'inflexion du flux en sortie

Dans sa thèse, Longuet [87] a cherché à déterminer la conductivité de propergols composites. Pour cela il a comparé les conductivités obtenues expérimentalement par Hotdisk, analytiquement grâce à la formule de ME et par simulation numérique. Cette dernière méthode est présentée ici.

Une différence de température est appliquée aux faces supérieures et inférieures du domaine. En régime transitoire, la diffusivité est reliée au point d'inflexion du flux et à l'épaisseur du matériau grâce à la formule établie par Gillard (Gillard, 1987) :

$$\alpha_{eff} = 0,0918 \frac{w^2}{t_{inflexion}} \quad (I.44)$$

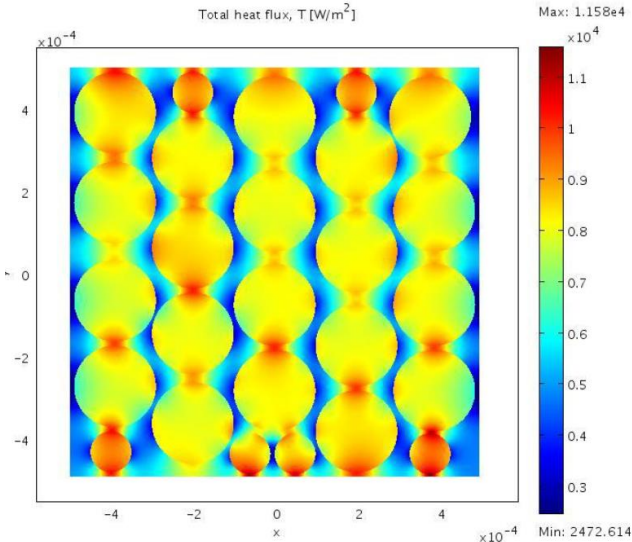
Où  $t_{inflexion}$  est le temps d'inflexion du flux (s)

En stationnaire, la conductivité est donnée par :

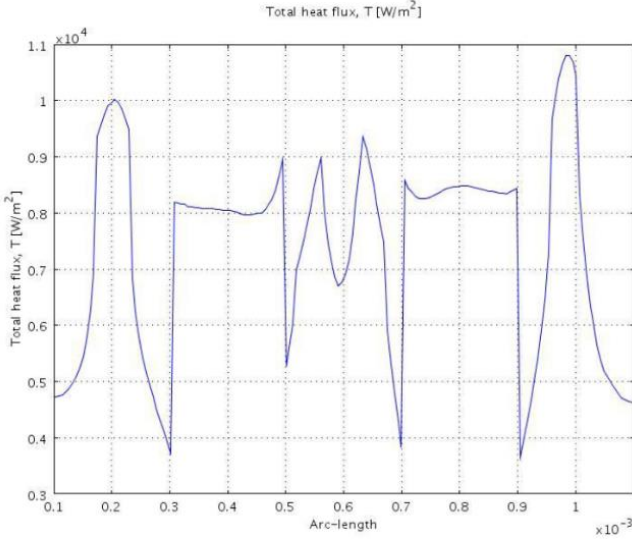
$$\lambda_{eff} = \frac{\varphi_{out} \cdot W}{\Delta T_{out}} \quad (I. 45)$$

Où  $\varphi_{out}$  est la densité du flux thermique en sortie ( $W.m^{-2}$ ) et  $\Delta T_{out}$  l'écart de température en sortie (K)

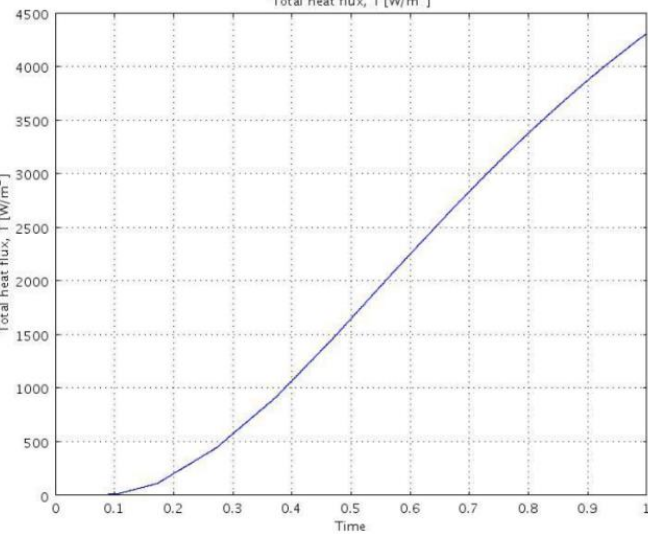
Longuet a appliqué ces méthodes à un propergol composé de perchlorate d'ammonium et de PBHT (PolyButadiène HydroxyTéléchélique). Le domaine est constitué de PBHT dans lequel 22 sphères de diamètre 200  $\mu m$  et 6 sphères de diamètres 100  $\mu m$  ont été ajoutées (Figure I-39 (a)). Les proportions volumiques de l'échantillon sont respectées.



(a)



(b)



(c)

Figure I-39 : (a) Cartographie du flux en transitoire ; (b) Flux de la face arrière ; (c) Moyenne du flux de la face arrière en fonction du temps [87]

Le flux de la face arrière (Figure I-39 (b)) est moyenné et en le traçant en fonction du temps il est possible d'en déterminer le temps d'inflexion, ici  $t_{inflexion} = 0,6$  s (Figure I-39 (c)).

Les paramètres influençant la combustion sont nombreux. La nature de l'oxydant et du réducteur choisis, la richesse du mélange, le taux de compaction, la taille des particules et la structure de la composition modulent directement les caractéristiques de la combustion. Déterminer une composition qui respecte un cahier des charges nécessite d'importants moyens expérimentaux. En ce sens, plusieurs modèles ont été développés afin de mieux comprendre l'influence des divers paramètres et de prédire leur combustion.

## **I.6 Techniques de traitement et d'analyse d'images**

Cette partie bibliographique présente différentes techniques de segmentation ainsi que les bases de la morphologie mathématique. Elle nous permettra de choisir les méthodes les plus adaptées aux matériaux et nous aidera lors de l'acquisition des images MEB.

### **I.6.1 Techniques de segmentation**

La segmentation d'image sont des techniques de traitement d'image. Elles ont pour objectif de partitionner une image en plusieurs ensembles de pixels homogènes appelés segment ou région. Le partitionnement se fait à partir d'un critère prédéfini pouvant porter sur la couleur, la forme, l'intensité, la texture ou encore la taille des objets. Les segments permettent de simplifier l'image et donc d'en faciliter l'analyse. Nous présentons ici les principales méthodes de segmentation, dont les avantages et inconvénients sont exposés dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de segmentation [89]  
[90]

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Seuillage	Ne nécessite pas d'informations au préalable sur l'image Simple et efficace pour des classes suffisamment grandes	Ne fonctionne pas bien si l'histogramme ne présente pas de pics Ne peut pas constituer un grand nombre de classe
Contour	Adapté à des images où les régions ont des contrastes distincts	Peu efficace pour des images dont les contours sont mal définis ou trop nombreux Sensible au bruit
Clustering	Facile à implémenter	Demande de connaître le nombre de cluster
Région	Efficace lorsque les critères de similarité des régions sont faciles à définir	Itératif donc couteux en calcul La croissance des régions est dépendante des pixels initiaux et de l'ordre dans lequel les pixels voisins sont examinés

### I.6.1.1 Par seuillage

La segmentation par seuillage est généralement utilisée comme première étape d'un traitement d'image [90]. Elle est particulièrement efficace pour segmenter des images où l'objet et l'arrière-plan ont des niveaux de gris ou des couleurs distincts.

On définit un seuil qui permet de classer les pixels en deux classes, ceux dont la valeur est en dessous du seuil et ceux dont la valeur est au-dessus du seuil [90], [91]. Plusieurs seuils peuvent être définis mais dans la pratique rarement plus de trois seuils sont utilisés.

Dans le cas d'image en niveau de gris, le seuillage peut être déterminé grâce aux caractéristiques de l'histogramme [91].

### I.6.1.2 Par contours

La segmentation par contours détermine des contours à partir des discontinuités dans les caractéristiques de l'image. Elle est particulièrement utilisée pour les images en

niveau de gris, où les contours sont identifiés à partir des discontinuités d'intensité [91], [92].

### 1.6.1.3 Par régions

La segmentation par régions est utilisée sur des images complexes dont le nombre de classes est important et inconnu [91]. Elle consiste à segmenter itérativement l'image en régions de mêmes caractéristiques [92]. Des régions sont définies initialement et modifiées itérativement jusqu'à satisfaire un critère pré défini [89].

La segmentation par régions regroupe deux méthodes principales [89]. La première est la méthode de croissance (*growing method*). Elle démarre avec un certain nombre de région qui vont croître par ajout de pixels voisins dont les propriétés sont identiques à celle de la région. L'algorithme est arrêté lorsqu'aucun autre pixel ne peut être inclus. La seconde est la méthode de décomposition/fusion (*splitting and merging*). On divise l'image en plusieurs régions selon un critère d'homogénéité et on fusionne les régions adjacentes semblables. On réitère jusqu'à ce que les régions satisfassent une condition.

### 1.6.1.4 Par clustering

La segmentation par clustering est une segmentation non supervisée. Le regroupement en classe se fait grâce au principe de maximisation des similarités intraclasse et de minimisation des similarités interclasse (Kuruvilla et al., 2016; Patil et al., 2013). Les algorithmes de clustering les plus courants sont les méthodes des *k-means*, de Fuzzy et de *hard clustering*.

L'algorithme des *k-means* partitionne l'image en *k* clusters [93]. On commence par définir le nombre de cluster et à initialiser les centroïdes. Puis les distances entre les pixels et les centroïdes sont calculés. Les pixels sont alors assignés au cluster dont le centroïde est le plus proche. La position des nouveaux centroïdes des clusters est actualisée. Cela est répété jusqu'à satisfaction d'un critère.

## 1.6.2 Transformations morphologiques

La morphologie mathématique permet d'altérer la forme des objets en modifiant la valeur des pixels en fonction de la valeur de ses voisins grâce à un élément structurant. Les opérations morphologiques de bases sont la dilatation et l'érosion. En les combinant, on peut définir des opérateurs plus complexes tel que l'ouverture et la fermeture. Nous présentons ici les bases des transformations morphologiques en nous restreignant au cas d'image binaire.

### I.6.2.1 Éléments structurants

Un élément structurant est objet référence défini par sa forme, sa taille et son centre. Il est translaté en tout point de l'image et la modifie selon une relation définie. Ainsi, son centre passe successivement par tous les pixels de l'image.

Plusieurs éléments structurants sont disponibles dans le sous module *morphology* de *skimage* [94] (Figure I-40) :

- *disk(R)* : crée un disque de rayon  $R$  :

$$disk(R) = \{(x, y) \mid \sqrt{x^2 + y^2} \leq R\} \quad (I.46)$$

- *square(c)* : crée un carré de côté  $c$  :

$$square(c) = \{(x, y) \mid |x| \leq \frac{c}{2}, |y| \leq \frac{c}{2}\} \quad (I.47)$$

- *diamond(R)* : crée une forme de diamant de rayon  $R$  grâce à la formule :

$$diamond(R) = \{(x, y) \mid |x| + |y| \leq R\} \quad (I.48)$$

- *star(a)* : chevauchement de deux carrés de taille  $2a + 1$  dont l'un des carrés a subi une rotation de  $45^\circ$ .

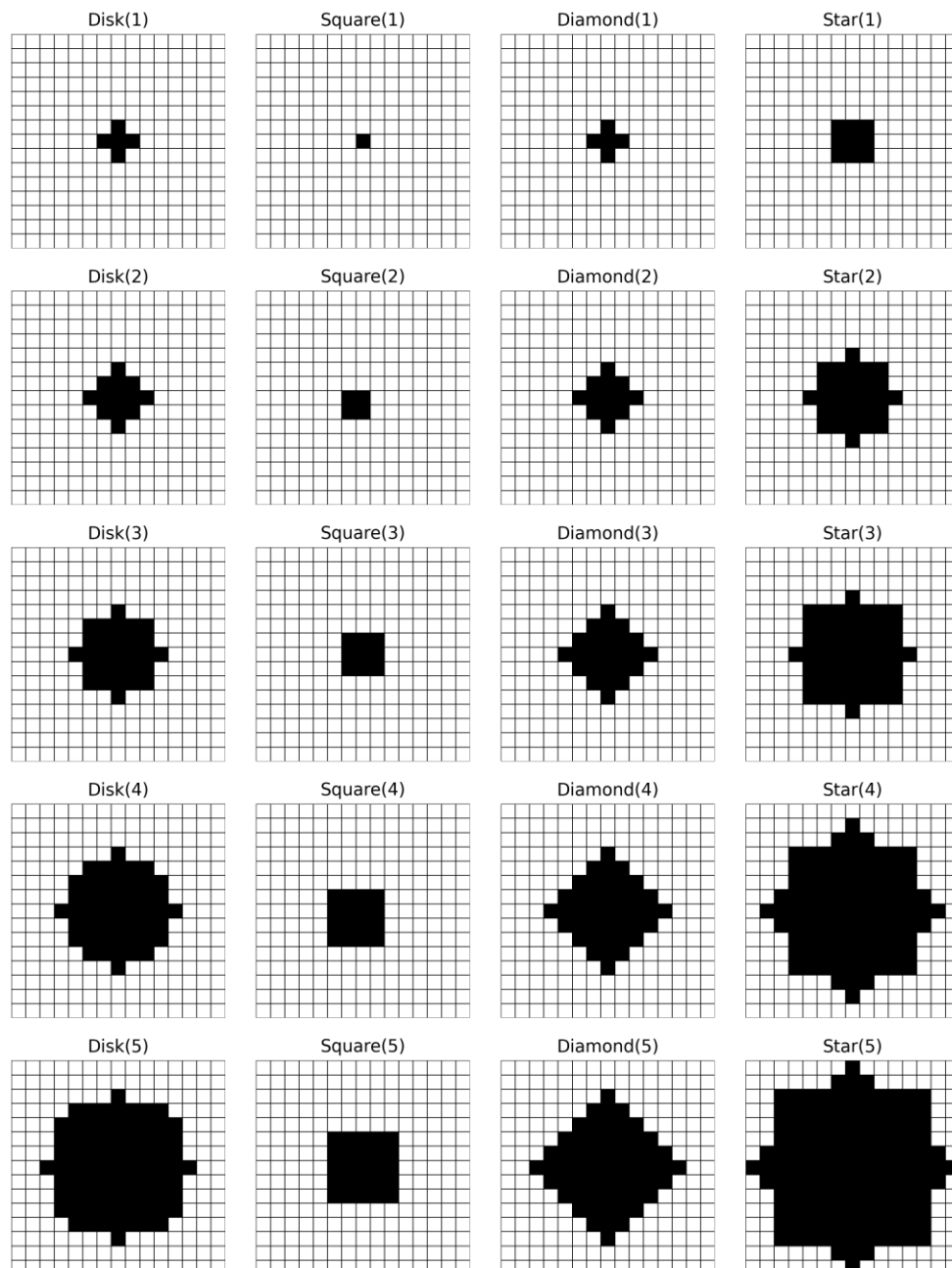


Figure I-40 : Représentation de plusieurs éléments structurants

### I.6.2.2 Dilatation morphologique

La dilatation morphologique  $\delta$  d'une image  $I$  par un élément structurant  $E$  peut être défini grâce à la somme de Minkowski :

$$\delta_E(I) = I \oplus E^t \quad (I.49)$$

Un exemple de dilatation est donné sur la Figure I-41. En pratique, la dilatation consiste à déplacer le centre de l'élément structurant sur l'ensemble des pixels de l'image. Si l'élément structurant recouvre un pixel noir alors le pixel central devient noir. L'image

dilatée comporte alors plus de 1 que l'image originale. La dilation permet donc de combler les trous et d'augmenter la taille des objets.

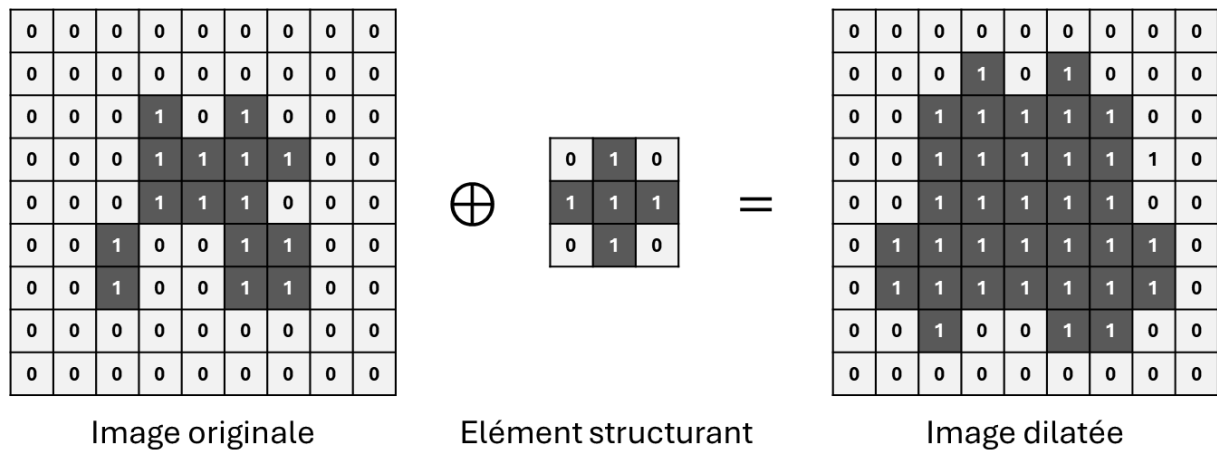


Figure I-41 : Exemple de dilatation morphologique

### I.6.2.3 Érosion morphologique

L'érosion morphologique  $\epsilon$  d'une image  $I$  par un élément structurant  $E$  peut être défini grâce à la somme de Minkowski :

$$\epsilon_E(I) = I \ominus E \tag{I.50}$$

La Figure I-42 illustre l'érosion d'une image par un élément structurant. De la même façon que pour la dilatation, le centre de l'élément structurant est translaté à l'ensemble des pixels. Lorsque l'élément structurant recouvre un pixel blanc, le pixel central devient blanc. L'image érodée contient alors moins de 1 que l'image originale. L'érosion permet donc de faire disparaître les objets les plus petits et de diminuer la taille des autres.

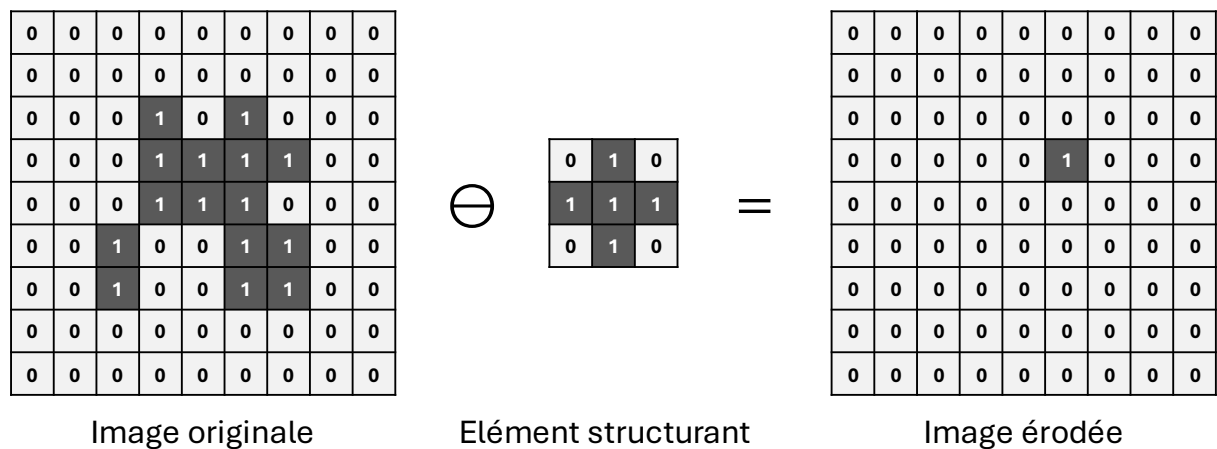


Figure I-42 : Exemple d'érosion morphologique

En général, l'érosion et la dilatation ne sont pas des opérations inverses mais duales. Ainsi, le complémentaire de la dilatation est égal à l'érosion du complémentaire :

$$\delta_E(I)^c = \epsilon_E(I^c) \quad (I.51)$$

De plus il est à noter que la composition de  $n$  dilatation (resp. érosion) par un élément structurant de taille 1,  $E(1)$ , revient à effectuer une dilatation (resp. érosion) par un élément structurant de taille  $n$ ,  $E(n)$ , soit :

$$\delta_{E(n)}(I) = \delta_{E(1)}^n(I) \quad (I.52)$$

### 1.6.2.4 Ouverture et fermeture

Les opérations d'ouverture et de fermeture sont résultantes de la combinaison des opérations de dilatation et d'érosion avec un même élément structurant.

L'ouverture est une érosion suivie d'une dilatation par un même élément structurant. Elle permet de supprimer les petits objets d'une image tout en conservant la forme et la taille des plus gros (Figure I-43). L'ouverture  $O$  d'une image  $I$  par un élément structurant  $E$  est alors défini comme :

$$O_E(I) = I \circ E = \delta_E(\epsilon_E(I)) = (I \ominus E) \oplus E \quad (I.53)$$

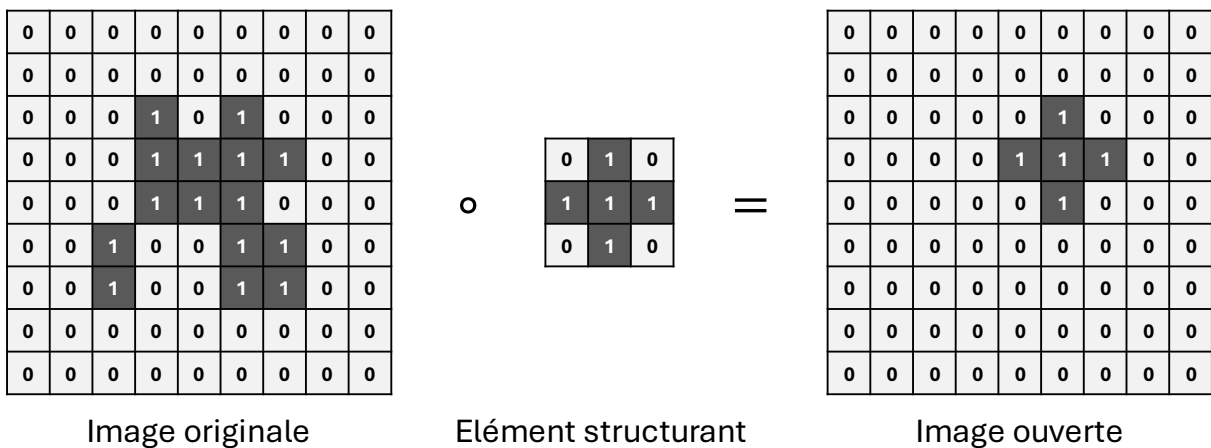


Figure I-43 : Exemple d'ouverture

La fermeture est l'opération dual de l'ouverture. Elle consiste à dilater puis éroder une image avec un même élément structurant. Elle permet de colmater les petits trous en conservant la taille et la forme des objets (Figure I-44). La fermeture  $F$  d'une image  $I$  par un élément structurant  $E$  est défini comme :

$$F_E(I) = I \bullet E = \epsilon_E(\delta_E(I)) = (I \oplus E) \ominus E \quad (I.54)$$

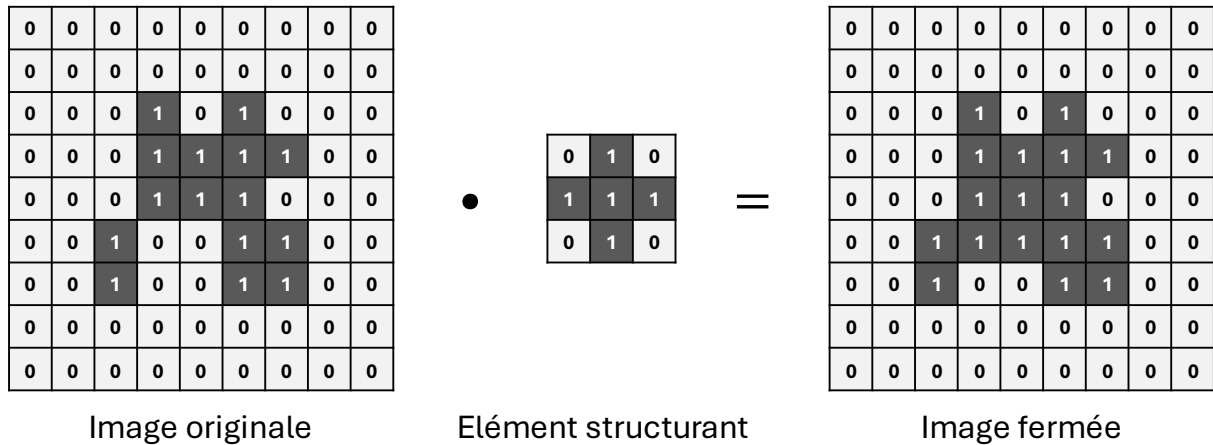


Figure I-44 : exemple de fermeture

### I.6.2.5 Gradients et Top Hat

Les quatre opérateurs précédents permettant de définir d'autres opérateurs, notamment les gradients et les *top-hat*.

Les opérateurs gradient visent à mettre en évidence les variations importantes de niveau de gris (les contours). Trois gradients sont généralement définis :

- Le gradient morphologique d'une image  $I$  est obtenue en soustrayant son érosion de sa dilatation par un même élément structurant  $E$  :

$$\nabla_E(I) = \delta_E(I) - \epsilon_E(I) \tag{I.55}$$

- Le gradient de dilatation ou gradient externe d'une image  $I$  est obtenue en la soustrayant à son dilaté par un élément structurant  $E$  :

$$\nabla_E^+(I) = \delta_E(I) - I \tag{I.56}$$

- Le gradient d'érosion ou gradient interne d'une image  $I$  est obtenue en lui soustrayant son érodé par un élément structurant  $E$  :

$$\nabla_E^-(I) = I - \epsilon(I) \tag{I.57}$$

Les opérateurs *top-hat* servent à mettre en évidence les détails d'une image. Il en existe deux :

- Le *white top-hat* d'une image  $I$  est obtenu en lui soustrayant son ouverture par un élément structurant :

$$T_w(I) = I - O_E(I) \tag{I.58}$$

- Le *black top-hat* d'une image  $I$  est obtenu en lui soustrayant sa fermeture par un élément structurant :

$$B_b(I) = F_E(I) - I \quad (I.59)$$

## **I.7 Conclusion de l'étude bibliographique**

Ce chapitre a présenté l'état de l'art des compositions pyrotechniques. Dans une première partie les compositions pyrotechniques ont été définies comme étant un mélange d'un ou plusieurs couples d'oxydants réducteurs sous forme de poudre compactée ou non. Dans cette thèse seul les mélanges binaires sont considérés. Ensuite les différents paramètres influençant leur combustion ont été exposés. Lors de la fabrication d'une composition pyrotechniques, le premier choix porte sur la nature du couple oxydant/réducteur. L'oxydant, en se décomposant, libère de l'oxygène. Celui-ci va diffuser conjointement avec le réducteur jusqu'à leur entrée en contact. L'oxygène va alors oxyder le réducteur en libérant une grande quantité de chaleur. La réactivité de la composition peut alors être modifiée physiquement via la taille des particules, la richesse du mélange et le taux de compaction. Des particules plus petites permettent d'obtenir un mélange plus homogène, plus dense énergétiquement et d'augmenter la surface de contact entre oxydant et réducteur. La richesse est reliée aux proportions des constituants. Une richesse de 1 signifie que les constituants sont à leurs proportions stœchiométrique. Dans ces conditions, l'énergie libérée par la combustion de la composition sera optimale. En revanche, le maximum de la vitesse de combustion est généralement atteint pour une richesse légèrement supérieure à 1. Le taux de compaction permet de jouer sur l'intimité entre oxydant et réducteur. Puis plusieurs méthodes de préparation des compositions pyrotechniques ont été présentés brièvement. La taille des particules, la richesse, le taux de compaction et la méthode de fabrication aboutissent à la structuration interne de la composition.

Puis les différentes modélisations de leur combustion existantes dans la littérature ont été réparties en 3 catégories, dépendamment de la façon dont il traite la structure du matériau. La première regroupe les modèles avec une cinétique globale où oxydant et réducteur ne sont pas différenciés. La composition et ses propriétés sont considérées être homogènes. La seconde catégorie se rapporte aux modèles pour la combustion de matériaux multicouches. Dans cette catégorie, la composition est un empilement de couches successives d'oxydant et de réducteur. La dernière catégorie concerne les modèles pour les matériaux granulaires.

Ensuite, différentes méthodes permettant de caractériser la diffusivité thermique de matériaux composites ont été présentées. Les méthodes expérimentales sont réparties en deux catégories, les méthodes en régime transitoire et les méthodes en régimes permanent. Ensuite plusieurs modèles théoriques sont présentés. Celles-ci reposent sur

des hypothèses fortes sur la structure des matériaux. Finalement, une méthode utilisant le flux en sortie de l'échantillon a été présentée.

En dernière partie, nous nous sommes intéressés aux techniques de traitement d'images qui permettront d'obtenir la répartition spatiale des composants de compositions pyrotechniques. Les techniques de segmentations partitionnent une image en plusieurs groupes de pixels homogènes. Le critère de segmentation peut porter sur les formes, les textures, les couleurs etc. Les transformations morphologiques consistent à modifier la forme des objets d'une image en fonction de ses voisins grâce à des objets de références appelés éléments structurants.

Ces différentes parties ont permis de déterminer les phénomènes participants à la combustion de composition pyrotechnique. Les modèles existants sont peu portés sur les poudres compactées. Cette thèse a pour but de développer un modèle pour la combustion de composition pyrotechnique applicable à toutes les structures. Il doit comporter les principaux phénomènes se déroulant dans la phase condensée identifiés ici et dont les propriétés peuvent être caractérisées au laboratoire. Il faudra également développer une technique permettant d'obtenir une représentation de leur structure interne. Finalement, il permettra de déterminer des conditions d'allumage et des vitesses de combustion.





---

## **Chapitre II :**

# **Développement d'une première modélisation de l'allumage de compositions pyrotechniques**

---

## **II.1 Introduction du chapitre**

Ce chapitre présente le développement d'un premier modèle. Celui-ci est inspiré du travail de Opdebeck [68] dans lequel une composition pyrotechnique est représentée en déposant des grains d'oxydants et de réducteurs de tailles différentes. Ici, cette méthode est reprise, la composition pyrotechnique est représentée par un maillage 2D axisymétrique constitué de cellules carrées. Chaque maille se voit attribuer un des constituants de la composition.

Le modèle comporte un module de transfert thermique couplé à un module réactionnel. Dans ce modèle, la répartition des différents constituants de la composition est considérée. Le modèle réactif tient compte du voisinage de chaque cellule : la réaction n'est possible uniquement si les réactifs sont en contacts. Les changements de phase sont négligés. Le modèle a été implémenté dans le langage Python.

Deux cas de validation sont abordés pour la partie conduction. Le premier est une comparaison avec des formules analytiques sur le flux thermique en sortie au sein d'un matériau homogène. Cette validation permettra par la suite de calculer la conductivité et la diffusivité des domaines. La deuxième validation concerne le profil de température d'un matériau à deux couches traité analytiquement par Hickson [95], [96]. Ensuite une application au mélange pyrotechnique Fe/S est présentée. Celle-ci permettra de valider le modèle de réaction par comparaison avec la théorie de Frank-Kamenetskii [97]. En dernière partie, l'influence de la répartition des grains sur la conductivité est étudiée.

Cette première approche présente l'avantage d'être simple, car elle ne représente qu'un nombre limité de phénomènes et elle nécessite un nombre limité de paramètres. Elle nous permet d'identifier les difficultés qui devront être résolues, ou au moins abordées dans les chapitres suivants.

## II.2 Description du modèle

### II.2.1 Résolution de l'équation de la chaleur avec terme source

L'équation de la chaleur avec terme source est :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div}(\varphi) + S \quad (\text{II. 1})$$

Avec  $\rho$  masse volumique en ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $C_p$  capacité thermique massique en ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température en (K),  $t$  le temps en (s),  $\varphi$  la densité de flux thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $S$  le terme source en ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

En coordonnées cylindrique l'équation (II. 1) se réécrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial r \varphi_r}{\partial r} + \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} + S \quad (\text{II. 2})$$

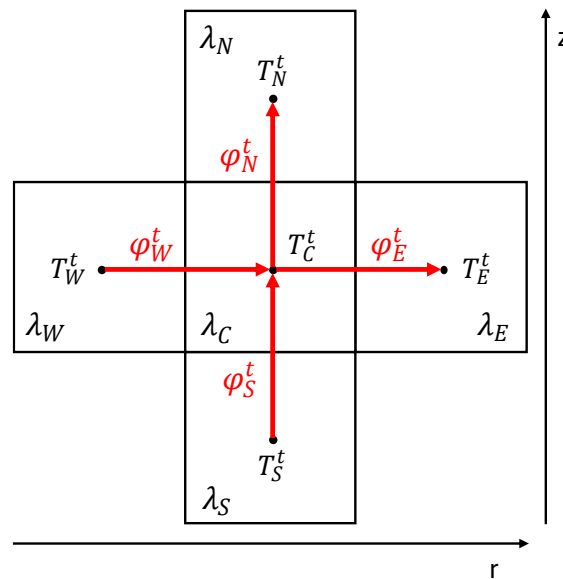


Figure II-1 : Discrétisation et notations

Avec les notations de Patankar [98] (Figure II-1), cette équation se discrétise comme suit :

$$\rho_C C_{p_c} \frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{1}{e} \left[ \frac{1}{r_C} (r_W \varphi_W - r_E \varphi_E) + \varphi_S - \varphi_N \right] + S_C \quad (\text{II. 3})$$

Où  $e$  est la taille de maille (m),  $r_C$  est la distance entre le centre du cylindre et la cellule C (m).

La discrétisation en temps se fait grâce à une méthode d'Euler d'ordre 1 :

$$\frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{T_C^{t+1} - T_C^t}{\Delta t} \quad (\text{II.4})$$

Les flux sont calculés en faisant intervenir les résistances thermiques surfacique  $R_S$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ) :

$$\varphi = \frac{\Delta T}{R_S} \quad (\text{II.5})$$

Dans la direction z, il y a deux flux à calculer :  $\varphi_N^t$  et  $\varphi_S^t$ . Ces flux nécessitent de mettre des résistances cartésiennes  $R_{S_{cart}}$  en série. Ainsi la résistance entre la cellule C et sa voisine  $i$  est :

$$R_{S_{cart\ i \rightarrow c}} = \frac{e}{2} \left( \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_C} \right) \quad (\text{II.6})$$

Ce qui donne les flux :

$$\varphi_N^t = \frac{T_N^t - T_C^t}{R_{S_{cart\ N \rightarrow c}}} = \frac{T_N^t - T_C^t}{\frac{e}{2} \left( \frac{1}{\lambda_N} + \frac{1}{\lambda_C} \right)} \quad (\text{II.7})$$

$$\varphi_S^t = \frac{T_C^t - T_S^t}{R_{S_{cart\ S \rightarrow c}}} = \frac{T_C^t - T_S^t}{\frac{e}{2} \left( \frac{1}{\lambda_C} + \frac{1}{\lambda_S} \right)} \quad (\text{II.8})$$

Dans la direction  $r$ , il y a également deux flux à calculer :  $\varphi_E^t$  et  $\varphi_W^t$ . Ces flux nécessitent de mettre des résistances cylindriques  $R_{S_{cyl}}$  en série :

$$R_{S_{cyl_{i \rightarrow c}}} = r_{i/c} \left( \frac{\log\left(\frac{r_c}{r_{i/c}}\right)}{\lambda_c} + \frac{\log\left(\frac{r_{i/c}}{r_i}\right)}{\lambda_i} \right)$$

Où  $r_i$  est la distance entre le centre et la cellule  $i$  (m) et  $r_{i/c}$  de l'interface entre la maille  $i$  et la maille  $C$ . Ce qui donne les flux :

$$\varphi_E^t = \frac{T_E^t - T_C^t}{R_{S_{cyl_{E \rightarrow c}}} = \frac{T_E^t - T_C^t}{r_{E/c} \left( \frac{\log\left(\frac{r_{E/c}}{r_E}\right)}{\lambda_E} + \frac{\log\left(\frac{r_c}{r_{E/c}}\right)}{\lambda_c} \right)} \quad (\text{II. 9})$$

$$\varphi_W^t = \frac{T_C^t - T_W^t}{R_{S_{cyl_{W \rightarrow c}}} = \frac{T_C^t - T_W^t}{r_{W/c} \left( \frac{\log\left(\frac{r_c}{r_{W/c}}\right)}{\lambda_c} + \frac{\log\left(\frac{r_{W/c}}{r_W}\right)}{\lambda_W} \right)} \quad (\text{II. 10})$$

La méthode de résolution étant explicite, le critère de stabilité suivant doit être respecté :

$$Fo = \max(\alpha_i) \frac{\Delta t}{e^2} < \frac{1}{2} \quad (\text{II. 11})$$

### II.2.2 Calcul du terme source

Dans ce modèle, une réaction en une étape est considérée. Dans le cas de la réaction entre le fer et le soufre,  $Fe + S \rightarrow FeS$ , la réaction n'est permise que si les deux réactifs sont en contacts. Par exemple, sur la Figure II-2, deux exemples de répartition locale sont donnés, avec en noir le fer, en orange le soufre et en blanc les pores. Pour la figure (a), le fer au centre va pouvoir réagir car il y a une maille de soufre dans son voisinage. Alors que dans le cas de la figure (b) aucune réaction n'est possible.

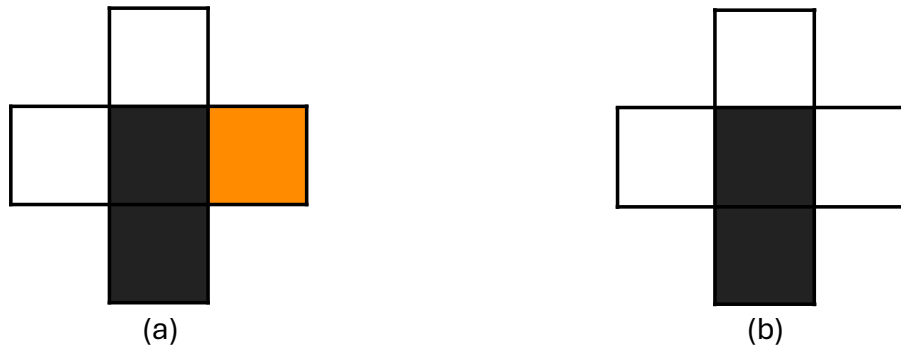


Figure II-2 : Exemples de répartition locale

Le terme source contenant l'apport de chaleur provenant de la réaction est calculé grâce à la masse volumique  $\rho$ , la vitesse de réaction  $\frac{\partial \eta}{\partial t}$  et la chaleur  $Q$  qu'elle libère :

$$S = \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (\text{II. 12})$$

En supposant une cinétique en une étape, la vitesse de réaction est donnée par :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = f(\eta)k(T) \quad (\text{II. 13})$$

Avec  $f(\eta) = (1 - \eta)^n$  la fonction de vitesse pour une réaction supposée d'ordre  $n$  et  $k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R_g T}\right)$  la constante de vitesse de la réaction décrite par une loi d'Arrhenius, l'équation (II. 13) devient :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = A \cdot (1 - \eta)^n \cdot e^{-\frac{Ea}{R_g T}} \quad (\text{II. 14})$$

Cette équation différentielle est résolue grâce à une méthode RK d'ordre 4 :

$$\begin{cases} A_1 = k(T)(1 - \eta_c^t)^n \\ A_2 = k(T)(1 - (\eta_c^t + 0.5A_1))^n \\ A_3 = k(T)(1 - (\eta_c^t + 0.5A_2))^n \\ A_4 = k(T)(1 - (\eta_c^t + 0.5A_3))^n \end{cases} \quad (\text{II. 15})$$

$$\Delta \eta_c = \frac{\Delta t}{6} (A_1 + 2A_2 + 2A_3 + A_4)$$

Ainsi, le terme source au temps  $t$  vaut :

$$S^t = \rho Q \Delta \eta \quad (\text{II. 16})$$

Et :

$$\eta^{t+1} = \eta^t + \Delta\eta_c \quad (\text{II.17})$$

## II.3 Validation conduction

Cette partie présente plusieurs cas de validation de la partie conduction du modèle, c'est-à-dire sans terme source.

### II.3.1 Validation de la conduction pour un milieu homogène

La validation présentée dans cette partie porte sur le flux thermique. Cette validation permettra, dans une prochaine partie, de caractériser la conductivité et la diffusivité d'échantillons et comparer les simulations numériques avec des mesures expérimentales.

On s'intéresse au flux de chaleur traversant un cylindre en fer d'une hauteur  $H = 0,01$  m et de rayon  $R = 0,01$  m. Les propriétés thermiques du fer sont :  $\lambda_{Fe} = 80,2$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $\rho_{Fe} = 7874$  kg.m<sup>-3</sup> et  $C_p = 444$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, soit une diffusivité  $\alpha = 2,29 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Le domaine est à une température initiale  $T_{ini} = 300$  K. Les conditions aux limites sont :

- Conditions de Dirichlet sur les parois supérieure et inférieure :  $T(r, H) = 800$  K ;  
 $T(r, 0) = 300$  K
- Condition de Neumann à la paroi :  $\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = 0$

À l'état stationnaire, le flux thermique  $\phi$  (W) en sortie équivaut au flux traversant une surface  $S$  (m<sup>2</sup>) et d'épaisseur  $H$ . Le flux analytique est donné par la formule :

$$\phi_{AN} = \frac{\lambda_{Fe} S}{H} (T_{top} - T_{bot}) \quad (\text{II. 18})$$

Et donc ici,  $\phi_{AN} = 1259,78$  W.

À l'état transitoire, le temps d'inflexion du flux en sortie  $t_{inflexion_{AN}}$  (s) est lié à la diffusivité thermique grâce à la formule de Gillard [88] :

$$t_{inflexion_{AN}} \simeq 0,0918 \frac{H^2}{\alpha_{Fe}} \quad (\text{II. 19})$$

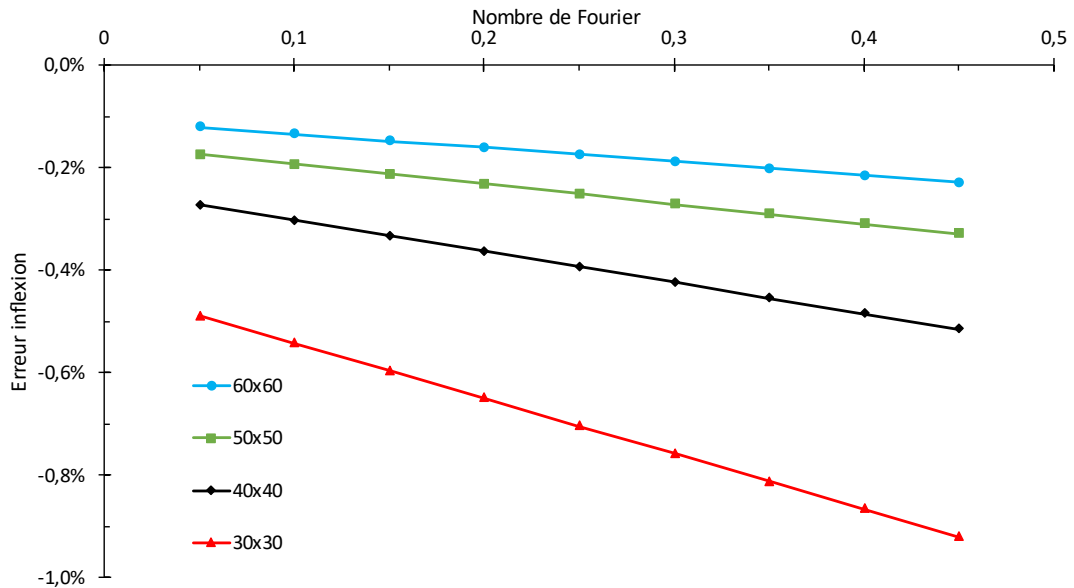
Ce qui donne :  $t_{inflexion_{AN}} = 0,4$  s.

Pour comparer le numérique avec l'analytique, 5 maillages différentes sont utilisés : 30x30 ; 40x40 ; 50x50 ; 60x60 avec des nombres de Fourier allant de 0,05 à 0,45 avec un pas de 0,05 (ce qui revient à changer le pas de temps pour un maillage donné). Le flux

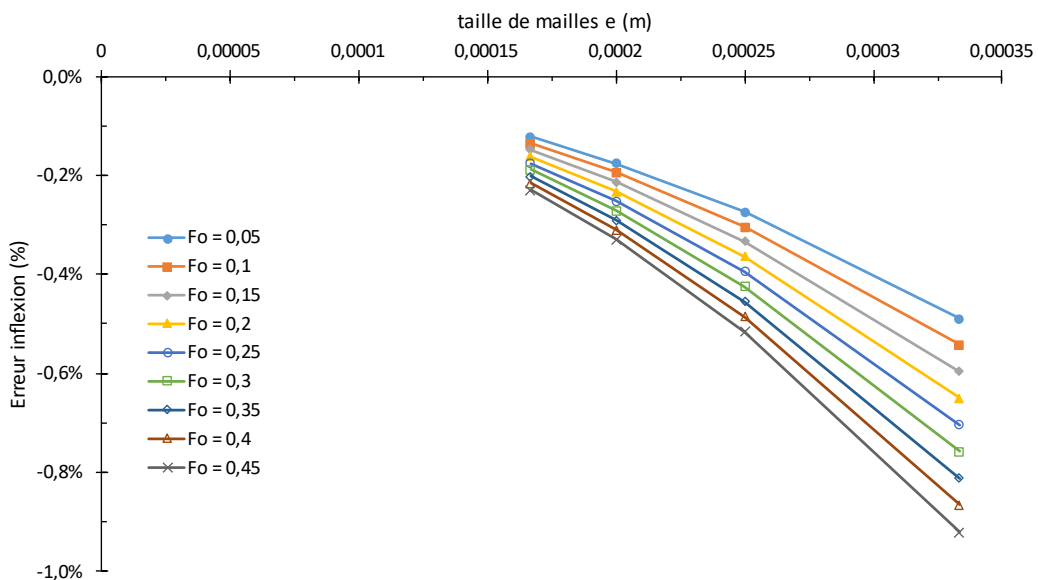
thermique est calculé à partir des températures des deux dernières rangées de mailles. L'erreur relative entre les deux résultats est calculée grâce à la formule :

$$Err = \sum_i \frac{x_{i_{num}} - x_{i_{AN}}}{x_{i_{num}}} \quad (II. 20)$$

Ces erreurs sont représentées sur la Figure II-3, pour le temps d'inflexion, et sur la Figure II-4, pour l'état stationnaire.



(a)

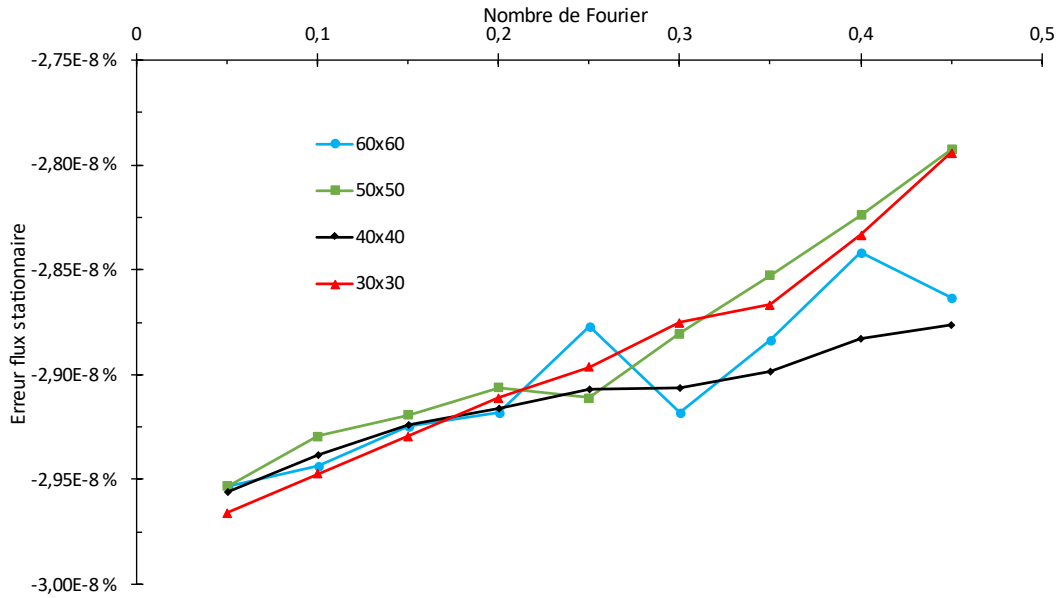


(b)

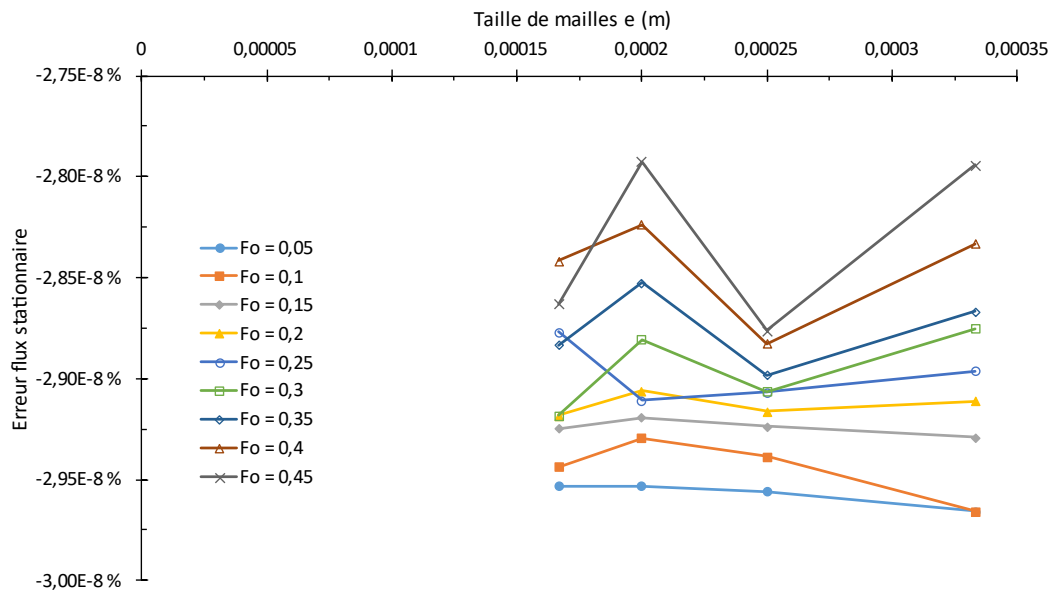
Figure II-3 : Erreur sur le temps d'inflexion ; (a) en fonction du nombre de Fourier ; (b) en fonction de la taille des mailles.

L'erreur sur le temps d'inflexion diminue linéairement avec le pas de temps (Figure II-3 (a)), ce qui s'explique par l'emploi d'une méthode d'ordre 1 pour la résolution temporelle. Cependant, elle diminue quadratiquement, ce qui provient de l'utilisation d'une méthode d'ordre pour la résolution temporelle. L'écart s'explique aussi par le décalage entre le flux en sortie supposée dans la formule analytique et le flux relevé. En réduisant la taille de maille le flux relevé se rapproche du flux en sortie et donc l'erreur diminue.

Dans tous les cas, elle est inférieure à 1 % et négative, ce qui d'après la formule de l'erreur (équation (II. 20)) signifie que la valeur numérique est inférieure à la valeur analytique.



(a)



(b)

Figure II-4 : Erreur sur le flux à l'état stationnaire ; (a) en fonction du nombre de Fourier ; (b) en fonction de la taille des mailles.

À l'état stationnaire, l'erreur est plus faible, de l'ordre de  $10^{-8}$  %. Comme le flux à l'état stationnaire a la même valeur en tout point, il n'y a pas le même décalage que précédemment. Contrairement au régime transitoire, ici l'erreur augmente lorsque le pas de temps diminue (Figure II-4 (a)). Comme elle est extrêmement faible l'accumulation des erreurs de troncatures et d'arrondis devient non négligeable. En diminuant le pas de temps, le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre le régime stationnaire est plus important et donc l'accumulation des erreurs l'est également. Changer le pas d'espace

n'a que peu d'influence sur l'erreur. À nouveau l'erreur est négative, ce qui signifie que le flux est sous-estimé.

### II.3.2 Conduction dans un matériau à deux couches

Pour cette seconde validation, un matériau composé de deux couches distinctes est considéré. Ce cas analytique a été traité par Hickson [95], [96]. Toutes les grandeurs sont sans dimension.

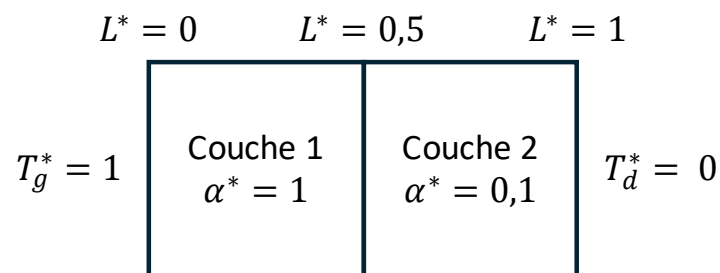


Figure II-5 : Représentation schématique des deux couches et de leurs grandeurs

Hickson [95], [96] fournit une solution exacte à ce problème pour les temps adimensionnés suivants :  $t^* = 0,001$  ;  $t^* = 0,05$  et  $t^* = 1$ . Numériquement, ce cas a été reproduit avec les maillages 3x20 et 9x60 et avec les Fourier 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 sont comparés sur la Figure II-6.

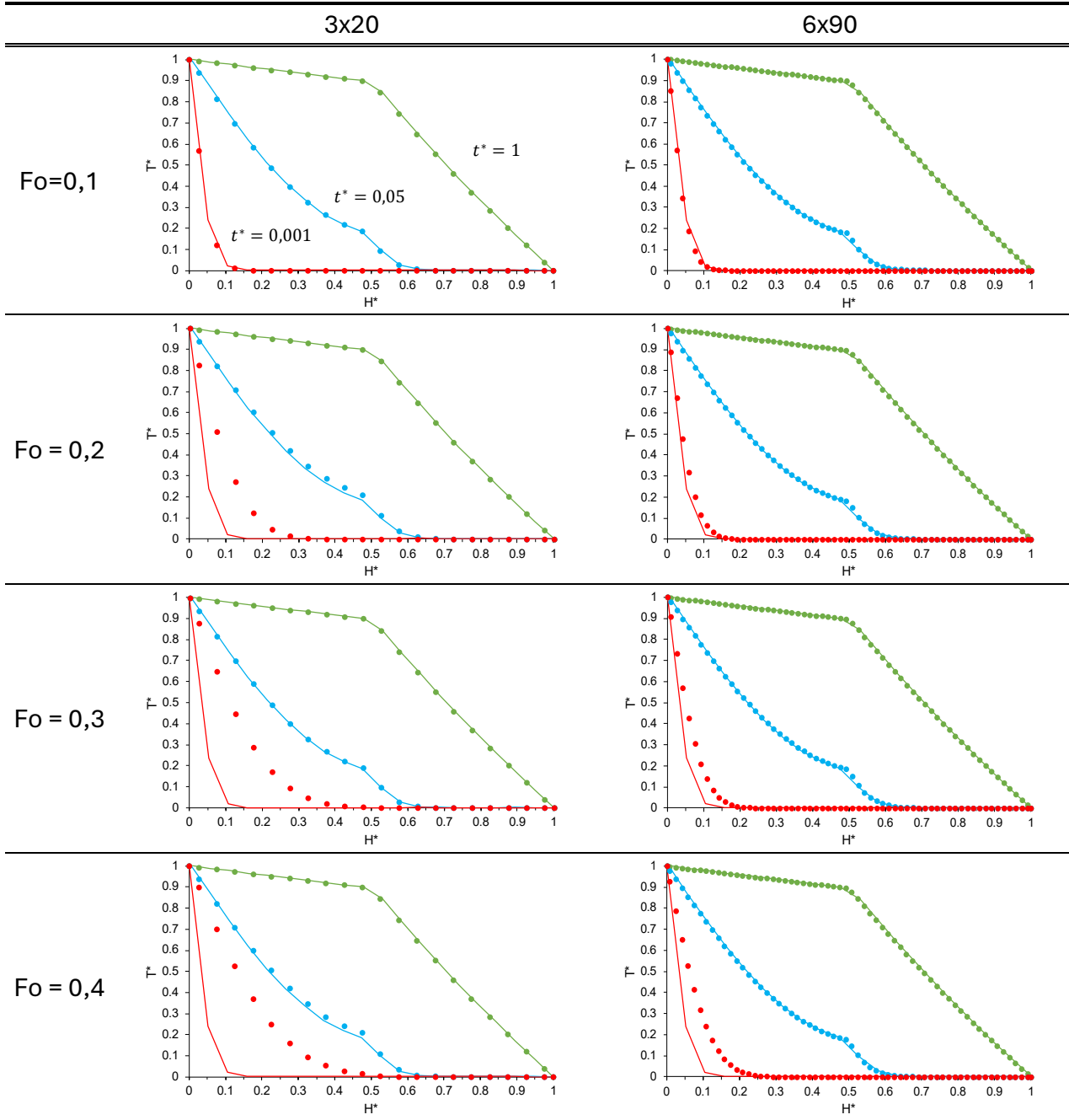


Figure II-6 : Profils de températures numériques et analytiques à  $t^* = 0,001$  ;  $t^* = 0,05$  et  $t^* = 1$  pour les différents Fourier et maillages.

Pour les temps  $t^* = 1$  et  $t^* = 0,05$ , les résultats concordent avec la solution analytique quel que soit les paramètres utilisés. Pour  $t^* = 0,001$ , les meilleures correspondances sont obtenues en augmentant le nombre de mailles ou en réduisant le pas de temps.

## II.4 Application au mélange pyrotechnique Fe/S

Le modèle de transfert thermique a pu être validé sur un matériau homogène et un matériau bicouches. Cette fois il est appliqué à une composition pyrotechnique.

### II.4.1 Profils de température

Au cours de sa thèse, Marlin [99], [100] a développé une méthode permettant de déterminer la diffusivité thermique en comparant des profils de températures expérimentaux et numériques. Cette méthode a été validée sur des échantillons homogènes en acier, téflon et plexiglass, et, a ensuite été appliquée sur des compositions constituées de fer/soufre et de zirconium/chromate de plomb conditionnées sous forme cylindrique.

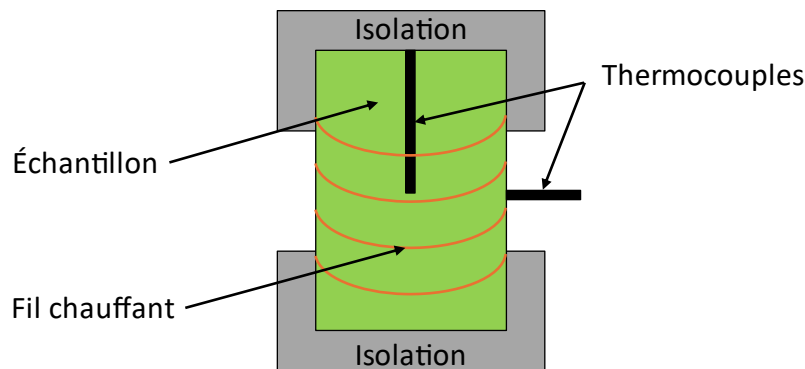


Figure II-7 : Schéma du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Figure II-7) comporte un échantillon cylindrique de hauteur  $H = 70$  mm et  $R = 7$  mm dont les parois supérieures et inférieures sont isolées thermiquement tandis que la paroi est bobinée par un fil chauffant. Ce dernier permet d'augmenter progressivement la température de la paroi de 18 à 35 °C. Deux thermocouples permettent de mesurer la température au centre ( $T_c$ ) et à la paroi ( $T_p$ ) de l'échantillon.

L'objectif de cette partie est de reproduire le profil de température au centre de l'échantillon mesuré par Marlin dans le cas de la composition fer/soufre. Le profil de température à la paroi servira de condition limite pour la simulation.

Les fractions massiques du mélange sont  $Y_S = 0,37$  et  $Y_{Fe} = 0,63$ . La porosité n'est pas renseignée. Cependant il est possible de la calculer à partir de la masse volumique moyenne des échantillons  $\rho_{app} = 2900 \text{ kg.m}^{-3}$ . La masse volumique de l'échantillon sans porosité  $\rho_{th}$  est calculé grâce à :

$$\frac{1}{\rho_{th}} = \sum_{i=1}^n Y_i \cdot \frac{1}{\rho_i} \quad (\text{II. 21})$$

$$\rho_{th} \simeq 3864,7 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{II. 22})$$

La fraction volumique des porosités  $V_{poro}$  est alors déterminée en faisant le rapport des masses volumiques apparentes et théoriques :

$$V_{poro} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} \quad (\text{II. 23})$$

$$V_{poro} \simeq 0,25 \quad (\text{II. 24})$$

Pour reproduire la répartition des grains et des pores, chaque cellule du domaine se voit attribuer un matériau (parmi fer, soufre, pore) aléatoirement avec pour probabilités la fraction volumique de chaque matériau. Ceci suppose que les grains et les pores sont de tailles identiques et parfaitement répartis, c'est-à-dire sans formation d'agglomérat. Les fractions volumiques  $V_S$  et  $V_{Fe}$  sont déduites des fractions massiques :

$$V_i = \frac{Y_i \rho_{app}}{\rho_i} \quad (\text{II. 25})$$

Les propriétés du mélange sont rassemblées dans le Tableau II-1 et un exemple d'un domaine obtenu est donnée Figure II-8.

Tableau II-1 : Propriétés des matériaux et du mélange

Propriétés	Fer	Soufre	Porosité
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	80,2	0,269	0,0262
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	7874	2070	1,225
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	444	710	1004
$Y_i$	0,63	0,37	
$V_i$	0,23	0,52	0,25



Figure II-8 : Exemple de domaine obtenu avec en blanc les pores, en orange le soufre et noir le fer.

Les profils de températures sont calculés pour 5 répartitions différentes avec des maillages 25x250. Leurs nombres de grains et les proportions des matériaux sont inscrites dans le Tableau II-2. Globalement les proportions obtenues sont proches des proportions de l'expérience.

Tableau II-2 : Fraction volumique pour chacune des répartitions.

Répartitions	Nb Fer	Nb soufre	Nb porosité	$V_{Fe}$	$V_S$	$V_{poro}$
1	1433	3255	1562	0,229	0,521	0,250
2	1436	3239	1575	0,230	0,518	0,252
3	1447	3240	1563	0,232	0,518	0,250
4	1424	3264	1562	0,228	0,522	0,250
5	1490	3239	1521	0,239	0,518	0,243

Les profils obtenus sont représentés sur la Figure II-9. En première observation, les répartitions, bien que différentes, ont peu d'influence sur les profils. La répartition 5 donne un profil légèrement plus élevé ce qui peut s'expliquer par la plus grande proportion de fer. Aucun des profils ne s'approchent de l'expérimental. A la fin de la simulation l'écart avec  $T_c$  est d'environ 3 °C.

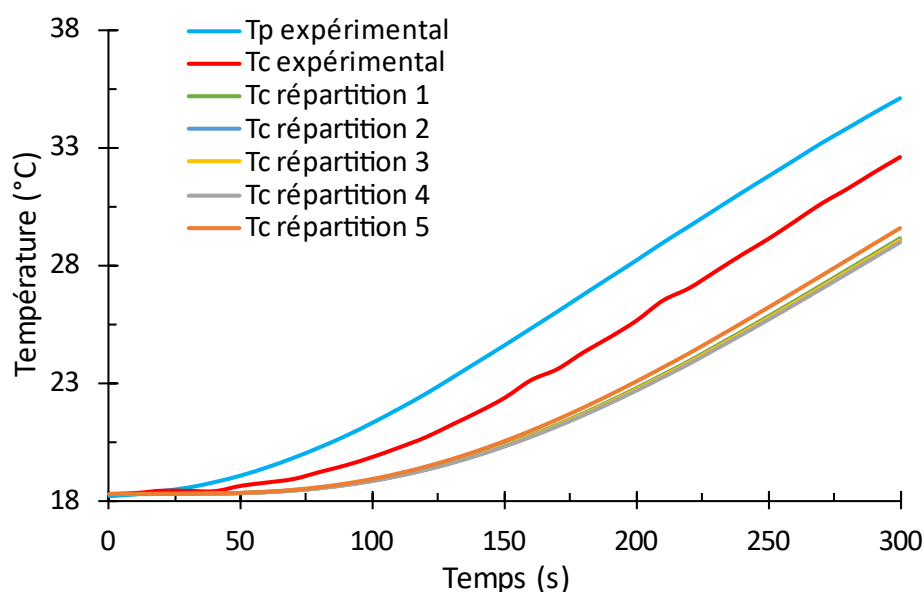


Figure II-9 : Profils expérimentaux et numériques avec une porosité de 25 %

Pour essayer de corriger cet écart, les mêmes simulations sont réalisées en faisant varier la porosité de 17 % à 33 %. Pour valeurs de porosité, les profils de 5 répartitions différentes avec les mêmes proportions sont effectués. Ensuite, la moyenne des profils est calculée et comparée avec le profil expérimental. Les moyennes des proportions des répartitions sont données dans le Tableau II-3 et les moyennes des profils pour chaque porosité sont tracés Figure II-10.

Tableau II-3 : Fraction volumique pour chacune des répartitions.

Porosité	$V_{Fe}$	$V_S$	$V_{poro}$
17 %	0,258	0,573	0,169
21 %	0,246	0,545	0,209
25 %	0,231	0,52	0,249
28 %	0,220	0,498	0,282
33 %	0,208	0,461	0,331

Diminuer la porosité permet d'augmenter la température et donc se rapprocher du profil expérimental, cependant même avec la porosité la plus faible (17 %) l'écart avec l'expérimental reste important.

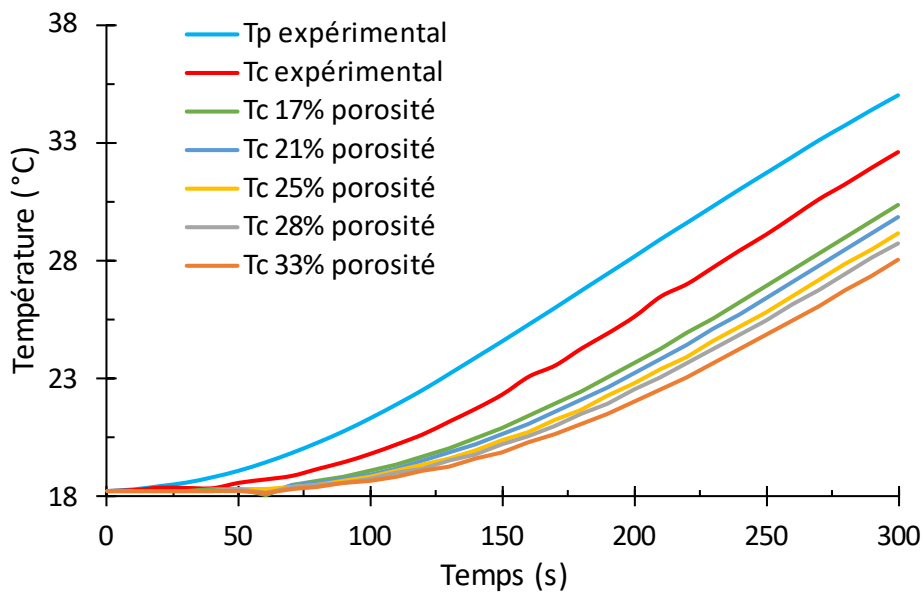


Figure II-10 : Profils expérimentaux et numériques pour différentes porosités

Le modèle de transfert thermique a pu être validé pour un matériau homogène (II.3.1) et pour un matériau bicouches (II.3.2). Ici, le matériau est plus complexe à représenter. Il semblerait qu'il ne suffit pas d'avoir une répartition qui respecte les proportions volumiques de l'échantillon. De plus, la répartition utilisée suppose que les grains et les pores soient de mêmes tailles. Dans une prochaine partie, d'autres modes de répartition sont présentés et leur influence sur la diffusivité est étudiée.

## II.4.2 Comparaison avec la théorie d'auto-inflammation de Frank-Kamenetskii

### II.4.2.1 Présentation de la théorie de Frank-Kamenetskii

La théorie de Frank-Kamenetskii [97] est une amélioration de la théorie de Semenov [101], [102]. Elle permet de prévoir la température critique à partir de laquelle une substance vient à s'auto-enflammer. Elle est applicable à toutes les configurations géométriques mais ici elle sera appliquée à un cylindre. Une réaction globale en une étape est supposée.

Dans le cas d'une géométrie cylindrique et pour une substance explosive considérée comme étant homogène seul l'axe  $r$  peut être considéré. De plus, pour appliquer la théorie quasi-stationnaire de l'explosion thermique de Frank-Kamenetskii, les propriétés thermiques, i.e. la conductivité thermique, la masse volumique et la capacité thermique sont considérées indépendantes de la température. Dans ces conditions, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot Cp} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + S(T(r, t)) \quad (\text{II. 26})$$

Où  $S = Q \cdot \frac{A}{\rho \cdot Cp} e^{-\frac{Ea}{R_g T(r,t)}}$  pour une cinétique d'ordre zéro.

De plus, la condition initiale est :

$$T(0, r) = T_0, \quad \text{pour } 0 \leq r \leq R \quad (\text{II. 27})$$

Et les conditions aux limites :

$$\begin{cases} T(t, R^+) = T_p \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial z} |_{r=0} = 0 \end{cases} \quad \text{pour } t > 0 \quad (\text{II. 28})$$

En posant :

$$\begin{aligned} - \xi &= \frac{r}{R_p} \\ - \theta &= \frac{Ea}{R_g \cdot T_p^2} \cdot (T - T_p) \end{aligned}$$

Le nombre de Damköhler est :

$$\delta = \frac{\rho \cdot QZ}{\lambda} \cdot \frac{Ea \cdot r_p^2}{R_g \cdot T_p^2} \cdot e^{-\frac{Ea}{R_g \cdot T_p}} \quad (\text{II. 29})$$

Pour un faible gradient de température entre le centre et la paroi de l'échantillon, l'approximation suivante est vérifiée :

$$\frac{1}{1 + \frac{T - T_p}{T_p}} \simeq 1 - \frac{T - T_p}{T_p} \quad (\text{II. 30})$$

Ce qui permet de réécrire l'équation (II. 26) sous la forme :

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} = -\delta \cdot e^\theta \quad (\text{II. 31})$$

La fonction  $\delta(T_p)$  est une fonction croissante. Si  $\delta$  est petit, la conduction est plus rapide que la réaction exothermique, la chaleur est rapidement conduite vers la paroi, il n'y a donc pas explosion. A l'inverse, lorsque  $\delta$  est grand, la conduction se fait plus lentement, la chaleur libérée par la réaction permet son auto-entretien, on dit qu'il y a emballement thermique.

Dans le cas cylindrique la valeur particulière  $\delta_{crit} = 2$  permet de déterminer une température critique ( $T_{crit}$ ) qui correspond à la température à partir de laquelle l'emballement se produit. Plus précisément :

- Si  $T_p < T_{crit}$  il n'y a pas auto-inflammation
- Si  $T_p > T_{crit}$  il y a auto-inflammation
- Le cas  $T_p = T_{crit}$  est un cas limite où l'inflammation se produit après une durée infinie

Ainsi, en connaissant les paramètres cinétiques  $A$  et  $Ea$  et le rayon de l'échantillon il est possible d'en déterminer la température critique.

### II.4.2.2 Détermination de la température critique par dichotomie

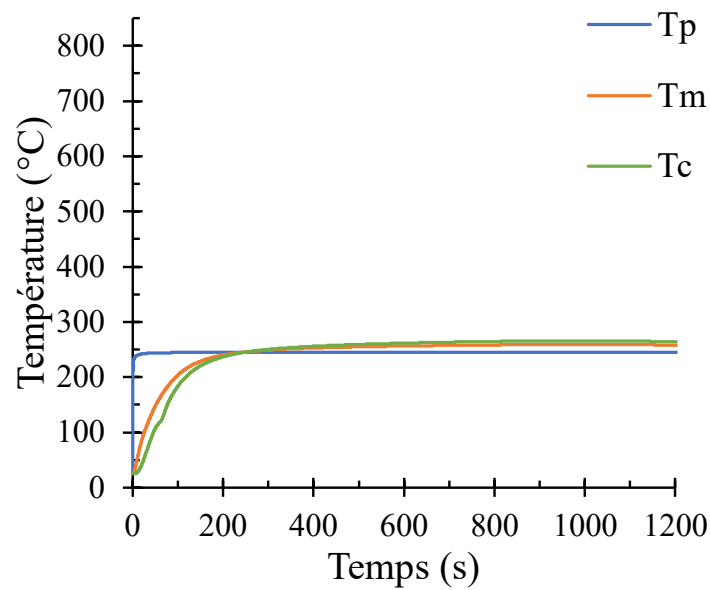
Marlin et Roux [99], [100] ont déterminé les paramètres cinétiques pour des compositions identiques à celle de la partie précédente :  $Ea = 168 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $A = 10^{-13} \text{ s}^{-1}$  et  $Q = 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour une réaction supposée d'ordre 1. L'équation de la réaction est :



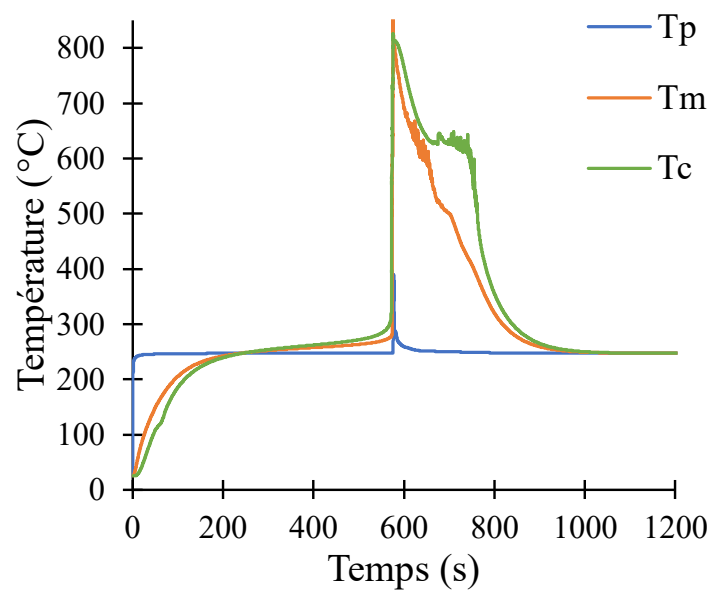
Pour un cylindre de hauteur  $H = 7 \text{ mm}$  et de rayon  $R = 7 \text{ mm}$ , la température critique analytique du mélange a été calculé par Gillard [103] et vaut  $T_{crit_{AN}} = 244,43 \text{ °C}$ .

L'échantillon a été reproduit de la même façon que dans la partie précédente. La composition et les paramètres sont également identiques (Tableau II-1). La température initiale du cylindre est de  $25 \text{ °C}$ . Un temps maximal de simulation de  $1200 \text{ s}$  a été choisi, afin d'obtenir un bon compromis entre temps de calculs et précision.

Le délai d'allumage est réduit lorsque la température de chauffe est à nouveau augmentée (Figure II-11 (c)). Ce comportement a déjà été observé par Gillard [103].



(a)  $T_p = 245\text{ °C}$



(b)  $T_p = 246\text{ °C}$

Figure II-11 : Profils de température au centre, à mi-rayon et à la paroi pour différentes températures de chauffe

Les profils temporels de température au centre, à mi-rayon et à la paroi pour les températures de chauffe 245 °C et 246 °C sont représentés sur la Figure II-11. Pour une température de chauffe de 245 °C (Figure II-11 (a)), il n'y a pas auto-inflammation. Augmenter la température de la paroi d'1 °C (Figure II-11 (b)) suffit à provoquer l'auto-inflammation, se traduisant par un pic soudain de température autour de 700 s. Ainsi, pour cet empilement aléatoire, la température critique est comprise entre 245 °C et 246 °C.

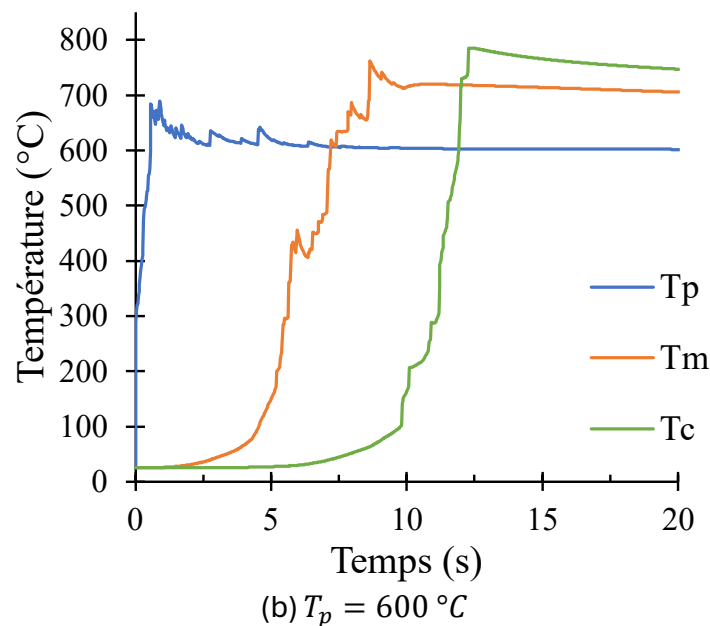
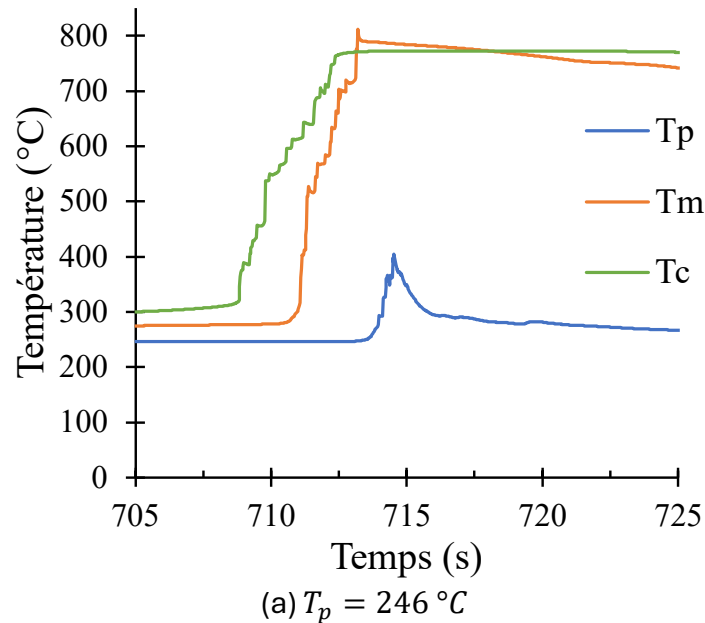


Figure II-12 : Zoom sur l'emballage thermique pour des températures de chauffes de  $246 \text{ } ^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ } ^\circ\text{C}$

La Figure II-12 permet de mieux comprendre le déroulement de l'auto-inflammation. Pour une température de chauffe proche de la température critique (Figure II-12 (a)), l'augmentation de température débute au centre autour des 708 s et atteint la mi-rayon à environ 710 s. Elle survient finalement à la paroi à environ 731 s. Le pic de température à la paroi est moins élevé car refroidi par la condition limite. Pour une température de chauffe bien plus élevée que la température critique (Figure II-12 (b)), la réaction débute à la paroi quasiment instantanément. Elle atteint la moitié du rayon aux environs des 5 s et atteint le centre de la composition à 10 s.

En résumé, lorsque la température de chauffe est proche de la température critique, la réaction débute au centre de la composition et se propage vers la paroi. Avec une température de chauffe bien plus élevée que la température critique, l'inflammation se produit beaucoup plus rapidement et débute à la paroi pour se propager vers le centre. Ces comportements ont également été observés par Gillard [103].

Pour déterminer plus précisément la température critique et étudier l'influence du mode de répartition, 9 empilements aléatoires sont réalisés (Figure II-13). Les températures critiques de ces empilements sont déterminées par dichotomie avec pour intervalle initial [235 °C ; 265 °C] et une précision de  $5 \times 10^{-3}$ .

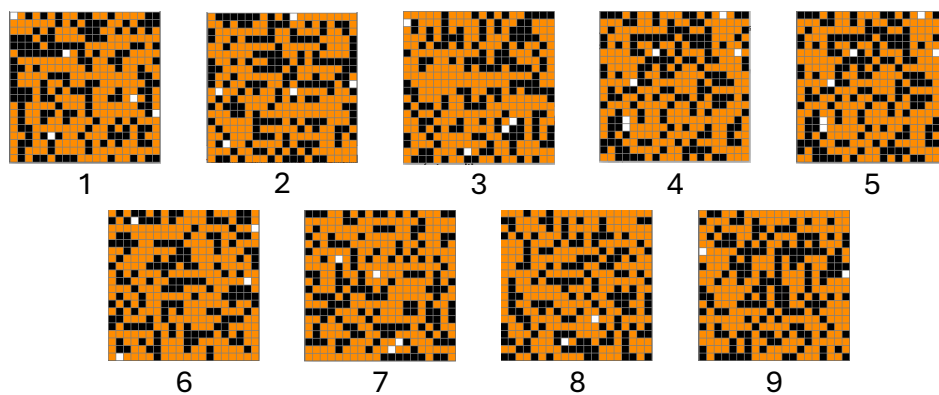


Figure II-13 : Représentations des 9 grilles remplies aléatoirement

Les températures critiques obtenues pour chacune des grilles sont rassemblées sur la Figure II-14. Leur moyenne est de 245,42 °C ce qui donne un écart d'1 K avec la valeur analytique. La grille qui donne le plus d'écart avec l'analytique est la 9 avec une température critique de 249,7 °C.

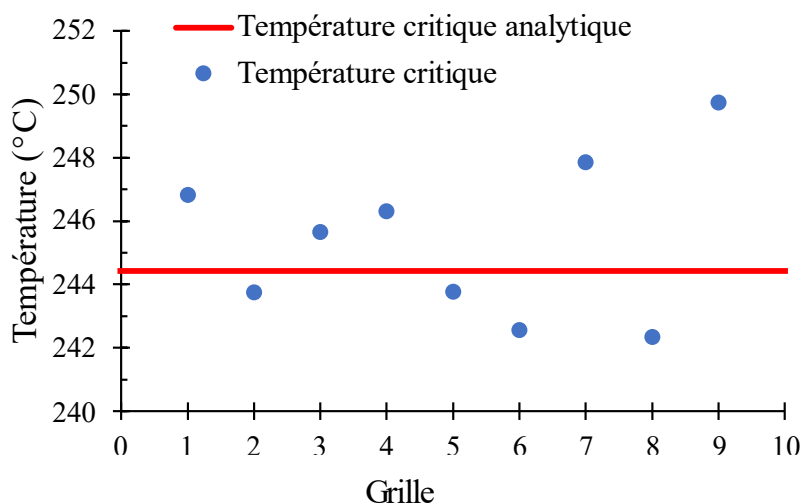


Figure II-14 : Température critique pour chaque grille

Ainsi, ce premier modèle a permis de simuler le phénomène d'auto-inflammation. Plusieurs comportements déjà observés dans la littérature ont pu être reproduits. Le modèle donne également des températures critiques proches de celles prédites par la théorie de Frank-Kamenetskii.

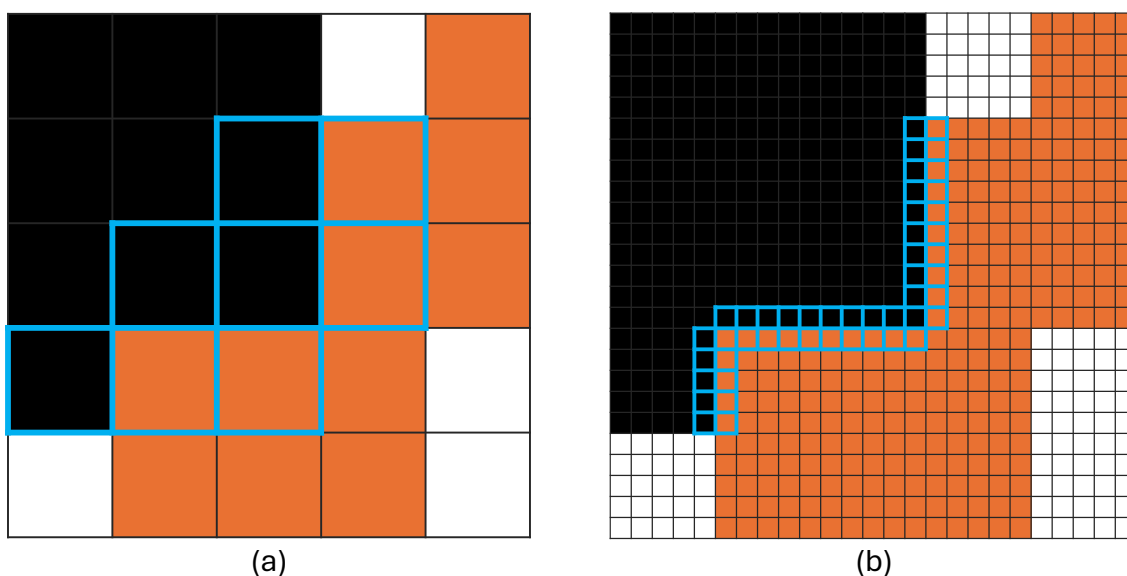


Figure II-15 : Exemples de répartition avec un maillage 5x5 (a) et 25x25 (b) avec en bleu les cellules pouvant réagir

Toutefois, une limitation importante est à noter. Sur la Figure II-15, le même domaine est représenté avec deux maillages différents. Les cellules encadrées en bleu sont celles pouvant réagir. On constate qu'en affinant le maillage la zone réactive diminue. Cela signifie que la quantité de réactif pouvant être transformé est directement relié à la taille

des mailles. Il faudrait éventuellement pouvoir déterminer un critère permettant de définir la taille de la zone pouvant réagir.

## II.5 Influence de la répartition spatiale sur la diffusivité

Précédemment, la partie conduction a pu être validée sur un matériau homogène puis un matériau bicouches. Par la suite, une composition pyrotechnique a été représentée par une répartition aléatoire de grains avec pour seul critère le respect des proportions volumiques. La comparaison avec un profil de température expérimental n'a pas permis de valider le modèle. Le respect des proportions peut ne pas être suffisant à modéliser correctement la composition. Ainsi, l'objectif de cette partie est d'étudier l'impact de la répartition spatiale sur la diffusivité thermique.

Tableau II-4 : Propriétés thermiques de l'aluminium et des porosités (de l'air ici)

Propriétés	Aluminium	Porosité
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	237	0,0262
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	2700	1,225
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	896,9	1004
$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	9,78x10 <sup>-5</sup>	2,13x10 <sup>-5</sup>
vol. %	35	65

Le matériau employé sera la poudre d'aluminium Al-F3915. Sa granulométrie a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Spraytech de la marque Malvern Instruments (Figure II-16). C'est une poudre micrométrique dont le diamètre des particules varie entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Le  $D_p(10)$  correspond au diamètre moyen des particules situés dans le premier décile du nombre de particules. Quant au  $D_v(10)$ , c'est le diamètre moyen des particules dans le premier décile du volume.

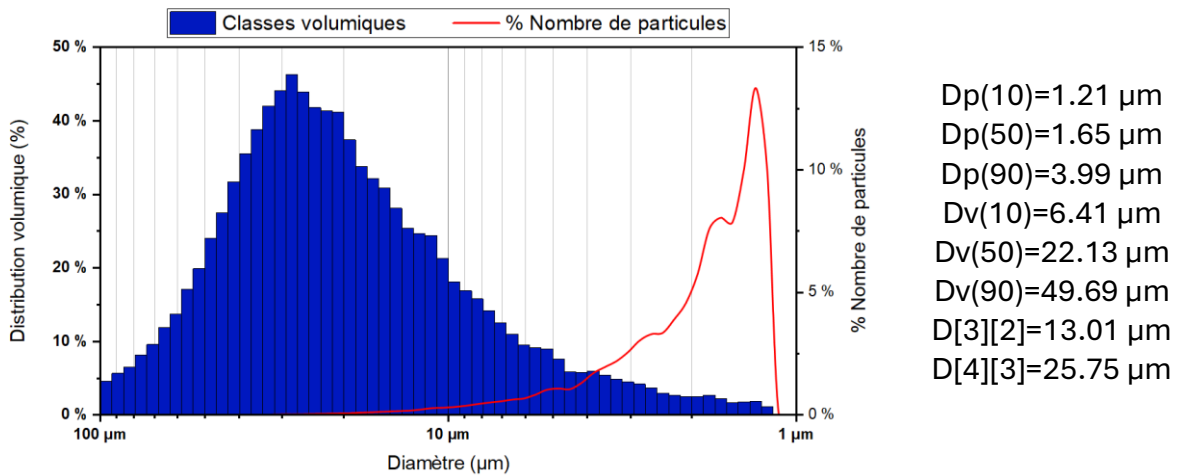


Figure II-16 : granulométrie Al-F3915 obtenue par granulométrie laser Spraytech de la marque Malvern Instruments

Pour pouvoir être comparée, la diffusivité thermique de la poudre est mesurée par HotDisk, calculée grâce à la loi de mélange de Maxwell-Eucken et déterminé numériquement. Ces différentes méthodes sont détaillées dans la prochaine section.

### II.5.1 Présentation des méthodes de mesure et de calculs de la diffusivité utilisées

Les mesures de conductivités par HotDisk ont été effectuées par la société Thermoconcept. La masse volumique de l'échantillon a été déterminé à partir des mesures de masses et de tailles réalisés par Thermoconcept avant la mesure, ce qui permet d'en déduire la masse volumique :  $\rho_m = 956 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . La fraction massique des pores étant négligeables, il est possible de calculer la porosité de l'échantillon en faisant le rapport des masses volumiques de l'échantillon et de l'aluminium (équation (II. 23)), ce qui donne une porosité de 64 %.

La capacité thermique du mélange des deux matériaux est calculée grâce à la formule :

$$C_{p_m} = \frac{V_{Al}\rho_{Al}C_{p_{Al}} + V_{air}\rho_{air}C_{p_{air}}}{\rho_{app}} \quad (\text{II. 33})$$

Le modèle de Maxwell-Eucken (ME) est un modèle d'homogénéisation développé en 1932 [104], [105] permettant d'estimer la conductivité thermique d'un mélange. Ce modèle suppose des particules conductrices (2) de même taille dispersées au sein d'une matrice isolante (1) (voir Figure II-17). Les particules sont considérées être suffisamment éloignées pour que la distribution de température autour d'une particule n'interfère pas

avec celle d'une autre particule. La conductivité du mélange est alors calculée grâce à la formule :

$$\lambda_{ME} = \frac{\lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}}{V_1 + V_2 \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}} \quad (\text{II. 34})$$

Soit, avec (1) l'aluminium et (2) l'air,  $\lambda_{ME} = 0,061 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

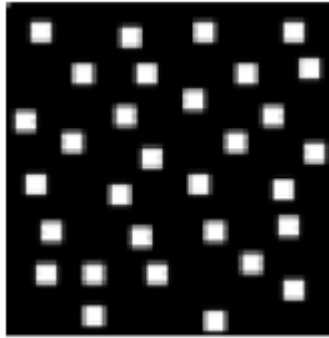


Figure II-17 : Schéma du modèle de ME avec en blanc les particules conductrices et en noir la matrice isolante [83]

Avec le  $\rho_{app}$  fournit par Thermoconcept et le  $C_{p_m}$  calculé précédemment il est possible d'estimer la diffusivité grâce à la formule de ME :

$$\alpha_{ME} = \frac{\lambda_{ME}}{\rho_m \cdot C_{p_m}} \quad (\text{II. 35})$$

Numériquement, la diffusivité a été calculé grâce à la formule de Gillard [88] déjà employé dans la partie II.3.1 :

$$\alpha_{num} = 0,0918 \frac{H^2}{t_{inflexion}} \quad (\text{II. 36})$$

Les capacités thermiques et masse volumique numériques,  $C_{p_{num}}$  et  $\rho_{num}$  sont déterminés à partir du nombre de mailles de chaque matériau et des équations (II. 21) et :

$$\frac{1}{\rho_{num}} = \frac{Y_{Al}}{\rho_{Al}} + \frac{Y_{air}}{\rho_{air}} \quad (\text{II. 37})$$

Finalement, la conductivité  $\lambda_{num}$  est calculée grâce aux  $C_{p_m}$  et  $\rho_m$  :

$$\lambda_{num} = \alpha_{num} \rho_m C_{p_m} \quad (\text{II. 38})$$

La conductivité pourrait être calculée directement à partir de la formule du flux à l'état stationnaire (équation (II. 18)). Cependant cela demanderait de simuler jusqu'à atteindre l'état stationnaire, ce qui induit un temps de calcul plus important.

## II.5.2 Répartition aléatoire

Ce mode de répartition est celui qui a été employé dans la partie II.4. Pour rappel, les matériaux sont identifiés par un chiffre, 0 pour l'air, 1 pour l'oxydant et 2 pour le réducteur. Ces identifiants sont attribués aléatoirement à chaque cellule avec pour probabilité les proportions volumiques de l'échantillon. C'est une méthode qui a l'avantage d'être simple car elle ne nécessite que les proportions de chaque matériau. Cependant elle repose sur l'hypothèse de grains et de pores de tailles identiques et uniformément répartis.

Les pourcentages volumiques de chaque matériau sont bien respectés par le mode de répartition (Tableau II-5). Le tir 1 est celui dont les proportions sont les plus éloignées, avec 4 % d'aluminium en plus et donc 4 % d'air en moins. Cela se retrouve dans la valeur de  $\rho$  qui est également plus élevée pour ce tir. Comme le calcul du  $C_p$  fait intervenir les fractions massiques et non volumique, sa valeur est identique au  $C_p$  de l'aluminium pur. Les valeurs de  $\rho C_p$  sont proches de celle mesurée.

Tableau II-5 : Comparaison des valeurs de diffusivité obtenues par mesures Hotdisk, le modèle de ME et par simulation

	HotDisk	ME	Tir 1 5x200	Tir 2 5x200	Tir 3 5x200
vol. % Al	36	36	39,7	35,4	34,1
vol. % air	64	64	60,3	64,6	65,9
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		891,19	896,9	896,9	896,9
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	956	956	1072,6	956,6	921,5
$\rho_m C_{p_m}$ (MJ.K <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,876	0,857	0,962	0,858	0,826
$t_{inflexion}$ (s)			2275	2242	2272
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,113	0,061	0,066	0,067	0,058
$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,29 × 10 <sup>-7</sup>	7,11 × 10 <sup>-8</sup>	6,46 × 10 <sup>-8</sup>	6,55 × 10 <sup>-8</sup>	7,02 × 10 <sup>-8</sup>
Ecart		-44,9 %	-49,9 %	-49,2 %	-45,6 %

En revanche, la conductivité est divisée par deux pour la mesure. Ce qui entraîne une diffusivité très inférieure à celle mesurée avec des écarts supérieurs à 40 %. Ceci confirme les résultats de la Figure II-10, où les profils de température simulés étaient en dessous du profil expérimental. Le modèle de ME donne une valeur de  $\lambda$  et donc de  $\alpha$  comparable au numérique, ce qui peut s'expliquer par la proximité avec les hypothèses du mode de répartition. En effet, dans les deux cas, les grains d'aluminium sont supposés être de même taille.

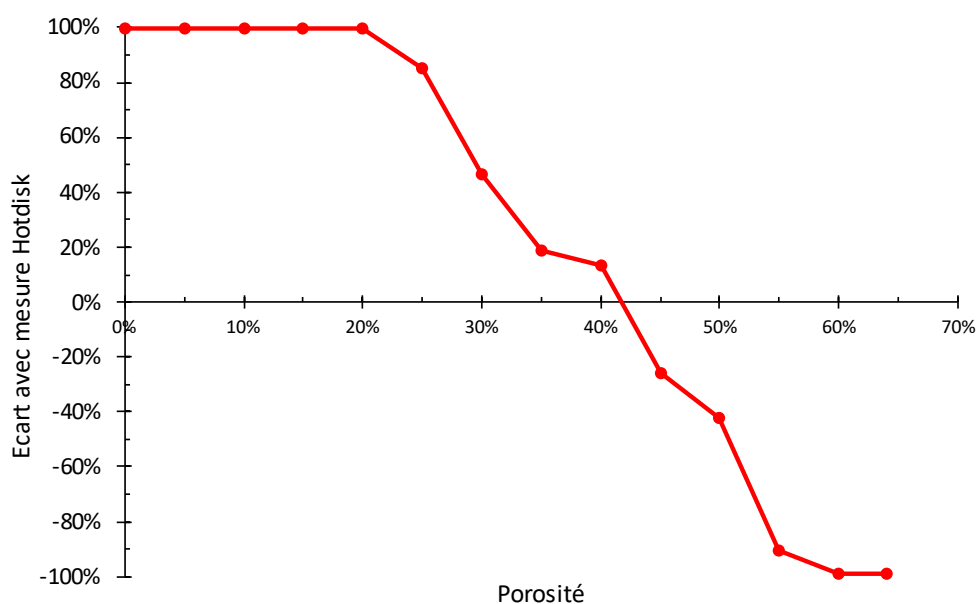


Figure II-18 : Écart entre la diffusivité mesurée et celles calculées numériquement pour différentes valeurs de porosité

Une étude de sensibilité à la porosité a été effectuée (Figure II-18). La porosité varie de 0 à 60 % avec un pas de 5 %. La porosité pour laquelle la diffusivité est la plus proche de l'expérimentale est entre 40 et 45 %, soit une masse volumique comprise entre 1080 et 1215 kg.m<sup>-3</sup>. Une approximation de mesure ne peut pas expliquer tel écart avec la valeur de Thermoconcept (956 kg.m<sup>-3</sup>).

Il apparaît que le respect des proportions des volumiques n'est pas suffisant pour obtenir une répartition donnant des diffusivités proches des mesures. Pour confirmer cela, deux autres modes de répartition ont été appliqués.

### II.5.3 Présentation des autres modes de répartition

La répartition précédente avait pour seul critère le respect des proportions volumiques. Les prochains modes de répartition visent à donner une meilleure représentation des matériaux étudiés. Pour cela, la granulométrie de la poudre Al-F3915 (Figure II-16) est considérée.

Seize classes granulométriques sont définies en arrondissant le diamètre des grains à l'entier le plus proche. Par exemple, la première classe contient les grains dont le diamètre est compris entre 1 et 1,5 µm, la deuxième entre 1,5 et 2 µm. La probabilité d'apparition de chaque classe est égale au pourcentage en nombre des grains de la classe. Pour la première classe elle est de 33 %, la seconde 41 % etc. (Tableau II-6). Au-

delà de 16, la probabilité d'apparition est inférieure à 1 % donc les classes suivantes sont ignorées. De plus les domaines utilisés seront trop petits pour pouvoir considérer les plus gros grains.

Tableau II-6 : Classement granulométrique et leurs probabilités d'apparition

Classes	Diamètres	Probabilités (%)
1	[1 ; 1,5[	33
2	[1,5 ; 2[	41
3	[2 ; 2,5[	11
4	[2,5 ; 3[	6
5	[3 ; 3,5[	2
6	[3,5 ; 4[	1,5
7	[4 ; 4,5[	1,2
8	[4,5 ; 5[	0,1
9	[5 ; 5,5[	0,04
10	[5,5 ; 6[	0,03
11	[6 ; 6,5[	0,02
12	[6,5 ; 7[	0,02
13	[7 ; 7,5[	0,02
14	[7,5 ; 8[	0,02
15	[8 ; 8,5[	0,01
16	[8,5 ; 9[	0,01

Les deux modes de répartition qui vont être présentés utilisent ces classes granulométriques pour construire le domaine. La taille de maille est fixée à 1  $\mu\text{m}$ , correspondant au plus petit diamètre mesuré par le granulomètre.

### II.5.3.1 Chaînes de cellules

La première méthode constitue des chaînes de cellules dont la longueur est égale à la classe granulométrique. Le choix de la classe granulométrique est fait aléatoirement.

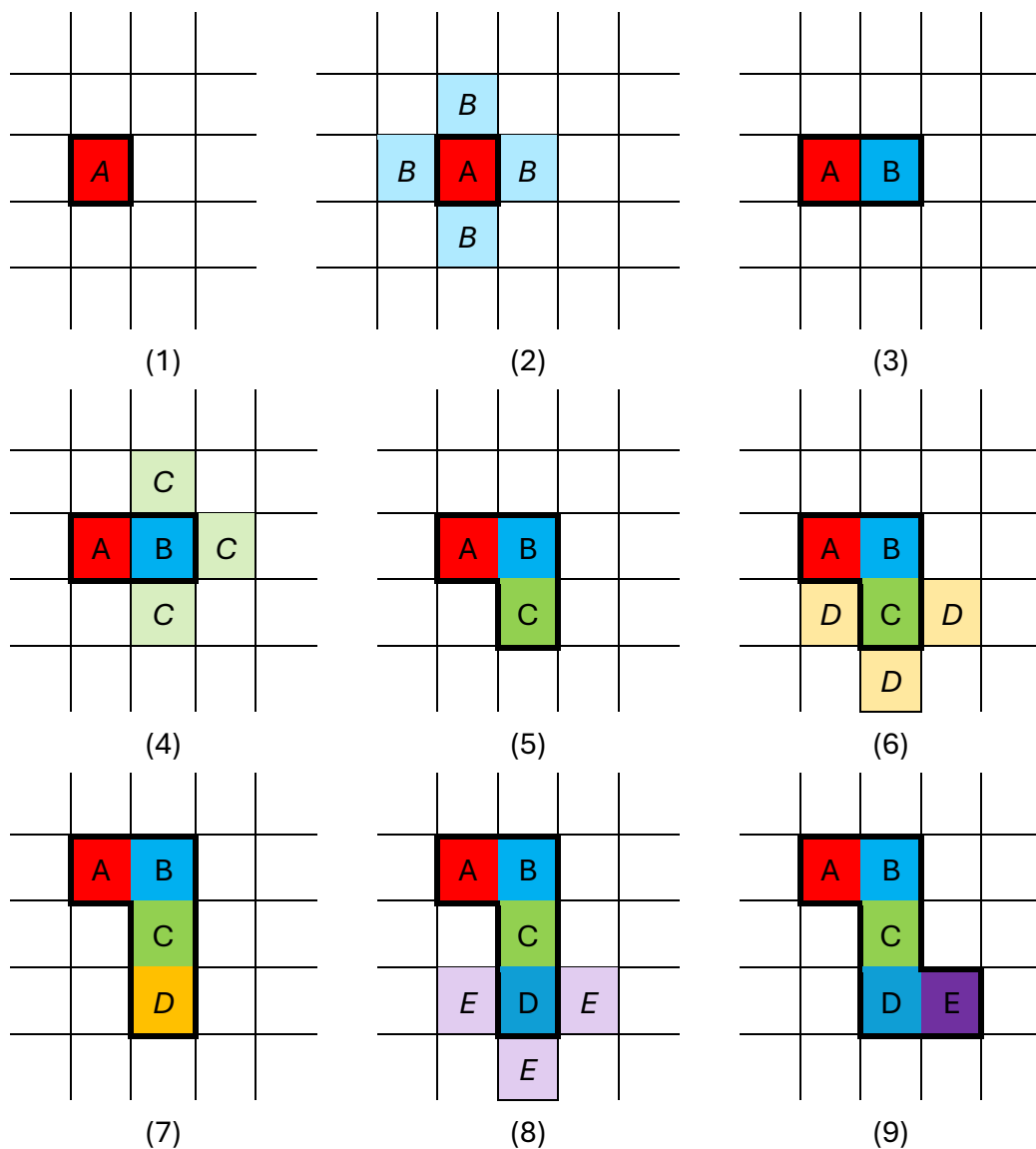


Figure II-19 : Exemple du placement d'une chaîne de 5 cellules.

L'algorithme de répartition est le suivant (voir Figure II-19 (1)) :

1. Le domaine est initialement rempli d'air
2. Une classe granulométrique est choisie dépendamment de sa probabilité
3. Une cellule A est choisie aléatoirement parmi les cellules d'air et est remplie par le matériau
4. Si la longueur du grain est supérieure à 1 maille, une cellule parmi les 4 voisines de A (Figure II-19 (2)), une cellule d'air B est remplie par le matériau (Figure II-19 (3)).
5. Si la longueur du grain est supérieure à 2 mailles, parmi les 3 voisines de B (voir Figure II-19 (4)), une cellule d'air C est remplie par le matériau (voir Figure II-19 (5))

6. Etc.

Ceci est répété jusqu'à atteindre les proportions volumiques de l'échantillon.

### II.5.3.2 Grains pseudo-sphériques

La mesure de granulométrie suppose des grains de forme sphérique dont le diamètre est mesuré. Le mode de répartition de cette partie consiste à répartir des pseudos sphères dont les diamètres seront égaux aux classes granulométriques. L'algorithme permettant de répartir les sphères est identiques au précédent et les premiers rayons sont représentés sur Figure II-20.

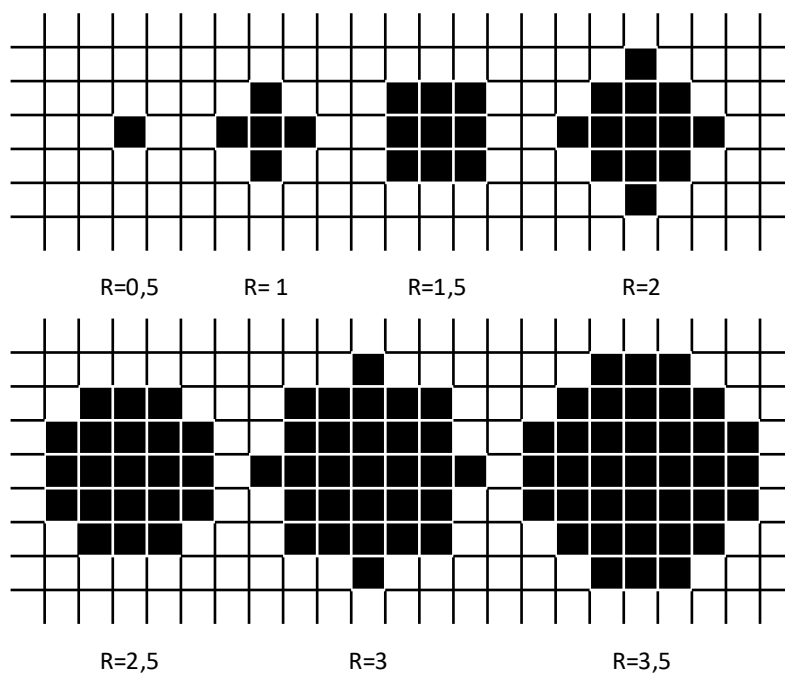


Figure II-20 : Grains pseudo sphériques pour différents rayons

A nouveau la matrice est initialement emplie d'air. Un matériau est choisi aléatoirement dépendamment de sa fraction volumique. Une classe granulométrique est également choisie aléatoirement, ici elle représentera le diamètre du grain. Une cellule est choisie aléatoirement. On construit le grain grâce à l'équation du cercle dont le centre est la cellule choisie. Deux cas de figure se présentent. Soit la superposition des grains n'est pas autorisée et dans ce cas si des cellules sont déjà occupées par un matériau dans l'emplacement prévu au grain alors il n'est pas placé. Inversement si elle est autorisée le grain sera placé peu importe l'état des cellules présentes. Cette opération est répétée jusqu'à obtenir la fraction volumique du matériau.

### II.5.3.3 Illustration des trois modes de répartition

Les trois modes de répartition des grains ont été utilisés pour générer des maillages 1000x1000 (Figure II-21). Les proportions volumiques de l'air (en blanc) et de l'aluminium (en noir) sont de 50 % chacune.

La Figure II-21 (b) a été obtenue grâce à des chaînes de classe 5 et 10 avec une probabilité de 50 % chacune. La Figure II-21 (c) est composée de pseudosphères de rayon 5 et 10 avec une probabilité d'apparition 50 %.

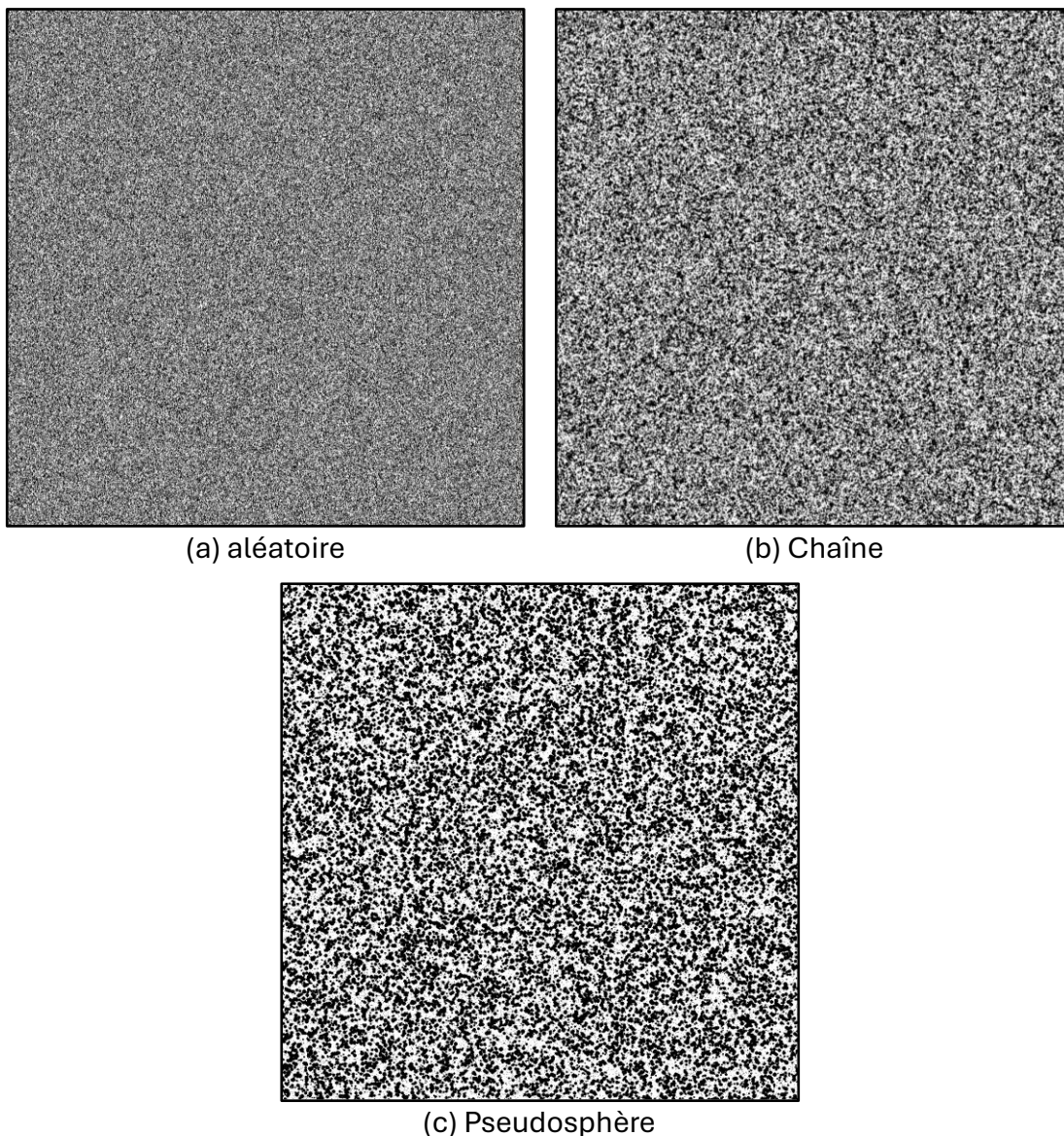


Figure II-21 : illustration des trois modes de répartition pour un maillage 1000x1000 avec deux matériaux : blanc (vol. % = 50) et noir (vol. % = 50)

Bien que les proportions volumiques soient identiques, l'agencement obtenu est radicalement différent. Pour l'aléatoire les grains sont uniformément répartis alors que dans les deux autres les grains d'aluminium sont plus regroupés et forment des agglomérats.

#### **II.5.4 Applications et calculs de diffusivités**

Cette section comporte les diffusivités thermiques obtenues avec les trois modes de répartitions. Le Tableau II-7 compare les diffusivités mesurées par Hotdisk et calculés grâce à la formule de ME et les trois modes de répartition. Pour ces modes, les maillages utilisés sont donnés. Le nombre entre parenthèse est le nombre de tir. La diffusivité est alors la moyenne de la diffusivité des tirs.

Les chaînes de cellules semblent donner des résultats proches de la mesure. Les sphères donnent également un bon résultat pour le maillage 50x50 mais en augmentant la taille du domaine la diffusivité s'éloigne de la diffusivité expérimentale. Le mode aléatoire donne la diffusivité la plus basse, suivit du modèle de ME puis les sphères et les chaînes.

Il est à noter que les classes granulométriques ont été choisies arbitrairement. De plus, les plus gros grains ont été ignorés à cause de leur faible présence alors qu'ils sont ceux qui occupent le plus d'espace. Pour pouvoir les considérer et améliorer la représentation il faudrait utiliser des domaines plus grands.

Tableau II-7 : Comparaison des diffusivités

	Diffusivité ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Moyenne de l'écart avec les mesures Hotdisk
Hotdisk	$1,29 \times 10^{-7}$	
ME	$7,11 \times 10^{-8}$	-44,9 %
Aléatoire 5x200 (3)	$6,68 \times 10^{-8}$	-48,2 %
Chaînes 10x100 (9)	$1,02 \times 10^{-7}$	-20,9 %
Chaînes 20x200 (5)	$1,11 \times 10^{-7}$	-13,9 %
Sphères 50x50 (5)	$1,22 \times 10^{-7}$	-5,4 %
Sphères 100x100 (5)	$9,87 \times 10^{-8}$	-23,5 %
Sphères 150x150 (5)	$9,05 \times 10^{-7}$	-29,8 %
Sphères 200x200 (5)	$9,17 \times 10^{-8}$	-28,9 %

Bien que ces modes de répartitions soient théoriques et peu réalistes, l'influence de la répartition est clairement mise en évidence même si la proportion volumique des matériaux est conservée.

## **II.6 Conclusion du chapitre**

Un premier modèle pour simuler les transferts thermiques et une réaction globale a été développé. Les différents constituants de la composition sont différenciés. La réaction n'est pas possible qu'à condition que les réactifs soient en contact.

Deux cas de validation ont été présentés. Le premier est une comparaison avec l'analytique portant sur le flux thermique en transitoire et en stationnaire dans un matériau homogène. Le deuxième est une comparaison avec un profil de température analytique pour un matériau bicouche. Ces deux cas ont permis de valider le modèle de transfert thermique.

Ensuite, le modèle a été appliqué à une composition pyrotechnique fer/soufre. Pour la représenter, le domaine a été initialisé en attribuant aléatoirement les matériaux (fer, soufre et air) à chaque maille du domaine en respectant les proportions volumiques de l'échantillon. Les températures critiques obtenues grâce au modèle sont proches de celles prédites par la théorie d'auto-inflammation de Frank-Kamenetskii. De plus, plusieurs comportements observés dans la littérature ont pu être retrouvés. Cependant, en ce qui concerne la conduction seule, les profils de température de la simulation étaient inférieurs à la mesure. Cela peut provenir de la méthode de construction du maillage. Celui-ci suppose que les grains de fer et de soufre ainsi que les pores soient de mêmes tailles et uniformément répartis.

Pour confirmer cette hypothèse, on s'est intéressé à la diffusivité de la poudre Al-F3915. Elle a été mesurée par Hotdisk, estimée grâce à la formule de Maxwell-Eucken et déterminée numériquement grâce au flux thermique. En établissant des classes granulométriques, deux autres modes de répartition ont été développés. Le premier répartit des chaînes de cellules dont la longueur est liée aux classes granulométriques. Le second utilise les classes granulométriques comme rayon et place aléatoirement des pseudosphères. Les diffusivités de ces trois modes sont différentes bien que la proportion volumique de chacun des constituants soit respectée.

Ainsi, bien que validé dans le cas de matériaux simples, ce modèle n'a pas pu être appliqué correctement à une composition pyrotechnique. Les bons résultats de la comparaison avec la théorie de Frank-Kamenetskii sont à relativiser étant donné que la conduction au sein de la même composition n'a pas pu être validé. De plus, raffiner le maillage a pour conséquence de diminuer la zone réactive.

Pour pallier ces problèmes, il faut développer un modèle comportant plus de phénomènes physiques. Il faudra également développer une méthode permettant d'initialiser le domaine pour représenter au mieux une composition pyrotechnique.





---

## **Chapitre III :**

# **Développement d'un modèle pour la combustion de thermites nanolaminés**

---

## **III.1 Introduction du chapitre**

Dans le précédent chapitre nous avons présenté une première approche pour la modélisation de la combustion de composition pyrotechnique en phase condensée. Les réactifs y sont différenciés et pour que leur réaction soit possible il est nécessaire qu'ils aient une interface commune. Les limites de ce modèle réactionnel ont été exposées. De plus, plusieurs modes de répartition visant à reproduire la structure des compositions pyrotechniques ont été présentés. Leur influence sur la diffusivité thermique a été mise en évidence.

Ce chapitre vise à développer un second modèle dont les réactifs initiaux sont toujours différenciés mais avec plus de phénomènes physico-chimiques. Pour occulter le problème de la représentation de la structure, nous nous concentrons ici sur les matériaux réactifs multicouches. Leur structure et les interfaces entre réactifs sont plus simples à représenter que dans le cas de matériaux granulaires compactés. Dans la littérature, le couple Al/CuO est certainement le plus étudié et dont la phénoménologie est la mieux comprise. De plus, plusieurs modèles existants et présentés dans l'état de l'art [58], [61], [66] ont déjà été développés. Ceux-ci serviront de base pour notre modèle. En outre, l'état de l'art a permis de mettre en évidence l'importance de la diffusion de l'oxygène pour la combustion de composition pyrotechnique. L'oxygène provient de la décomposition de l'oxydant et va réagir avec le réducteur. Il nous faut donc modéliser à minima deux réactions ainsi que la diffusion d'espèce. Le modèle est ici à la phase condensée et a pour objectif de fournir des résultats tel que des temps d'allumage ou des vitesses de propagations. Tenir compte de la phase gazeuse permettrait d'obtenir une modélisation plus réaliste mais cela nécessiterait également plus de paramètres et serait plus coûteux en temps de calculs.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps le développement de notre modèle. Ensuite deux cas de validation sont abordés : la conduction au sein d'un matériau multicouche et la fusion de la glace. La dernière partie applique l'ensemble du modèle pour simuler la propagation de la combustion dans le cas de quatre thermites nano laminées. Les vitesses obtenues sont comparées à des résultats expérimentaux provenant de la littérature [61] et l'influence de plusieurs paramètres est discutée.

## III.2 Description du modèle de combustion Al/CuO

### III.2.1 Étude phénoménologie

Les thermites sont des compositions pyrotechniques dont oxydant et réducteur sont des métaux ou des métalloïdes. Sous forme nanolaminés, elles sont formées par l'assemblage d'une alternance de fines bicouches (de l'ordre du nanomètre) de réducteur/oxydant [43], [106] déposées sur un substrat. L'épaisseur totale d'une bicouche dépend de l'épaisseur de la couche de réducteur et de l'oxydant (Figure III-1). Modifier l'épaisseur des couches permet de contrôler la composition du matériau et donc sa richesse. La géométrie simple des matériaux nano laminés facilite leur étude. De plus comme le matériau est dense, les réactions se produisent dans la phase condensée grâce à la diffusion [107].

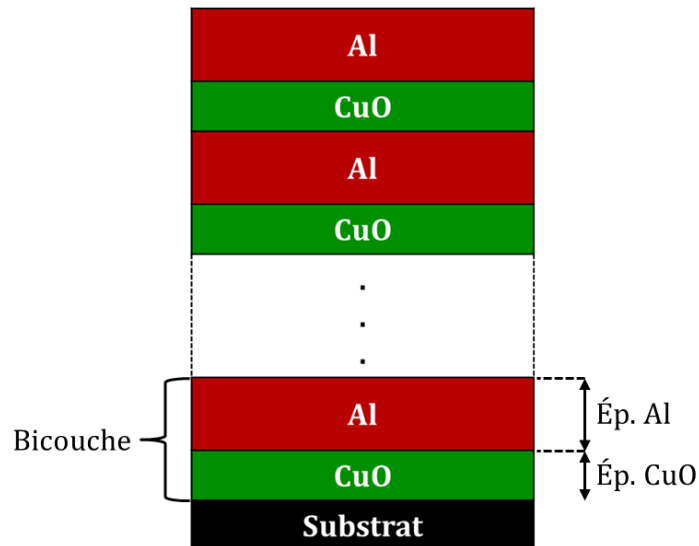
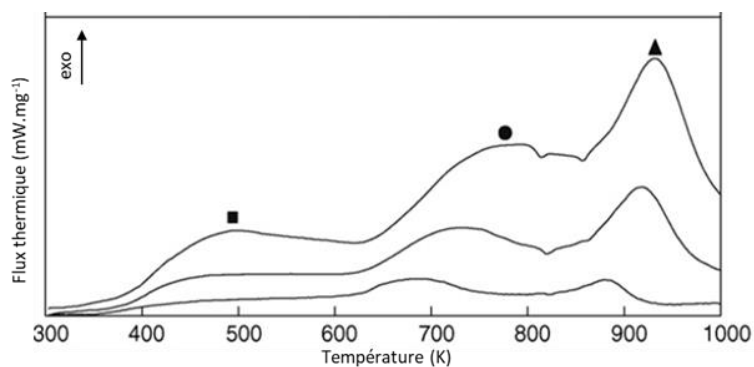
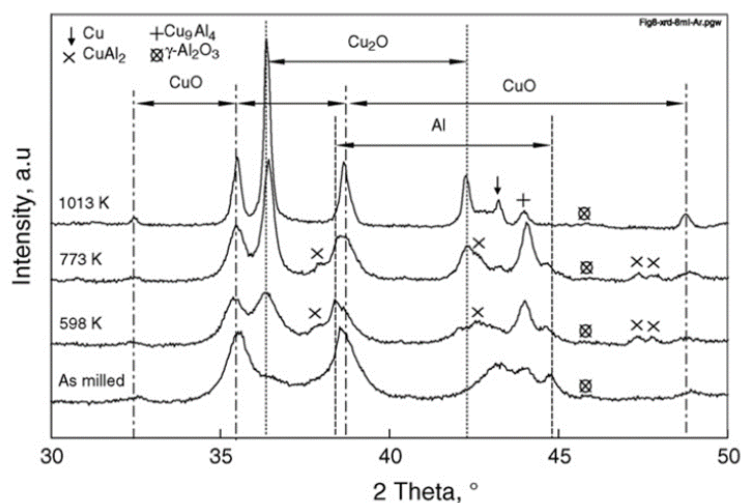


Figure III-1 : Schéma d'un nanolaminé d'Al/CuO

Umbrajkar et al. [108] ont étudié la réaction de combustion entre l'aluminium et l'oxyde de cuivre sous forme de poudre dans des proportions stœchiométriques. Les échantillons ont été étudiés en DSC avec des vitesses de chauffe de 5, 20 et 40 K/min sous argon (Figure III-2 (a)). Les auteurs ont identifié trois événements. Le premier (■), se produit entre 350 et 600 K. Il est suivi par un pic (●) entre 600 et 800 K. Le dernier (▲) est le plus fort, entre 825 et 930K.



(a) DSC



(b) DRX

Figure III-2 : (a) Tracés DSC sous argon avec des vitesses de chauffes de 5, 20 et 40 K/min et (b) Diffractogramme sous argon [108]

Les phénomènes se produisant au cours de ces pics ont été identifiés par DRX. Globalement, l'intensité des pics se rapportant à l'Al et au CuO diminuent tandis que celles des produits (ex :  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) augmentent. A 598 K, on observe l'augmentation de l'intensité du pic correspondant au  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A 598 et 773 K, des espèces intermétalliques sont présentes puis disparaissent à plus haute température. Les pics du  $\text{Cu}_2\text{O}$  et du CuO augmentent à 1013 K. Les auteurs concluent que la réaction débute par la décomposition du CuO en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et établissent un mécanisme cinétique en 4 étapes. Toutefois ils n'ont pas pu identifier les espèces y prenant part.

Dans le cas de nano laminés, le transport de l'oxygène de la couche d'oxyde vers la couche d'Al est connu comme étant le phénomène limitant la réaction. Deux réactions sont généralement retenues. La première est la décomposition du CuO. Les deux

principaux mécanismes observés expérimentalement et retenus dans la littérature sont : la décomposition directe en Cu ou la décomposition en deux étapes avec pour intermédiaire le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En microcalorimétrie et à des températures inférieures à  $375\text{ °C}$ , Ermoline et al.[109] n'ont pu observer que le CuO et le Cu. À contrario Blobaum et al. [110] ont constaté la présence de Cu et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les produits de réaction. Il peut provenir de zone n'ayant pas réagi ou alors par oxydation des produits de cuivre.

La deuxième réaction est l'oxydation de la couche d'Al par l'oxygène libéré par la réduction du CuO. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène depuis les couches de CuO vers la couche d'Al [110], [111], [112] en traversant l'alumine. Mily et al. [113] ont montré que la réactivité du matériau est corrélée à la capacité de l'oxygène à diffuser dans l'oxyde. Par conséquent la formation de l'alumine débute à l'interface et se propage à l'intérieur de la couche d'Al.

Comme la combustion est pilotée par la diffusion, il est possible de contrôler la réactivité des nano laminés en jouant sur l'épaisseur des couches. Plus elles sont importantes moins le nano laminé est réactif [113], [114], [115], [116] car cela revient à augmenter les distances de diffusion nécessaires à la rencontre des réactifs. De plus, les thermites plus riches en aluminium donnent des vitesses de propagation plus élevées [114], [115].

#### III.2.2 Description du modèle

L'étude phénoménologique a permis de mettre en évidence les différents évènements intervenants lors de la combustion de nano laminés d'Al/CuO. Ce chapitre présente le développement d'un modèle 2D multi physiques de leur combustion codé dans le langage Python. Les phénomènes que nous avons retenus sont : la conduction, la fusion, la décomposition du CuO, la diffusion d'espèces et l'oxydation de l'Al.

Les espèces considérées sont les deux réactifs initiaux : l'Al et le CuO, les produits de la décomposition du CuO : le Cu et l' $\text{O}_2$ , et le produit de l'oxydation de l'Al : l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le domaine est discrétisé en cellules carrés de dimension  $e$  (m). Les deux phases considérées, solides et liquides, sont représentés par deux matrices contenant les concentrations de Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CuO et Cu. La concentration d' $\text{O}_2$  est quant à elle contenue dans une matrice à part.

### III.2.3 Modèle réactionnel

Le modèle suppose un mécanisme réactionnel en deux étapes. Tout d'abord, la décomposition du CuO qui va libérer de l'oxygène. Ce dernier va diffuser et réagir avec l'Al pour former de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### III.2.3.1 Décomposition du CuO

La décomposition du CuO est connue pour être fortement dépendante de l'environnement [117], [118] et de la vitesse de chauffe [119]. Il est donc difficile d'en déterminer le mécanisme et les paramètres cinétiques associés. Toutefois, deux mécanismes sont retenus dans la littérature.

Le premier est une décomposition en deux étapes [120]. Le CuO commence par se décomposer en Cu<sub>2</sub>O. Ensuite, à plus haute température, le Cu<sub>2</sub>O se décompose en Cu. À chaque étape, du dioxygène est libérée :



Avec des vitesses de chauffe entre  $1,5 \times 10^5$  K.s<sup>-1</sup> et  $6,5 \times 10^5$  K.s<sup>-1</sup>, Yi et al. [119] ont observé deux pics endothermiques à 975 °C et 1112 °C grâce à un nanocalorimètre ce qui confirmerait les deux étapes. Cependant, comme la deuxième étape intervient à plus haute température, elle est rarement observée expérimentalement [121], [122], [123].

Wang [118] et al. ont calculé que l'énergie d'activation de la décomposition du CuO est de 14,5 kcal/mol alors qu'elle est de 27,4 kcal/mol pour le Cu<sub>2</sub>O. Ce qui indiquerait que le CuO a plutôt tendance à se décomposer directement en Cu.

Pour obtenir un mécanisme, nous avons étudié la décomposition d'un échantillon de CuO grâce à une thermobalance SETARAM Setsys 16/18. Un échantillon de 8,20 mg de CuO a subi une montée en température de 5 °C/min jusque 1600 °C sous argon. Deux étapes distinctes, séparées par un court pallier, sont visibles sur la dérivée de la masse (Figure III-3). La première étape, en vert, se situe entre 600 et 900 °C et correspond à une perte de masse de 11 %. La seconde étape, en bleue, se produit entre 1000 et 1600 °C et représente une perte de masse de 14 %.

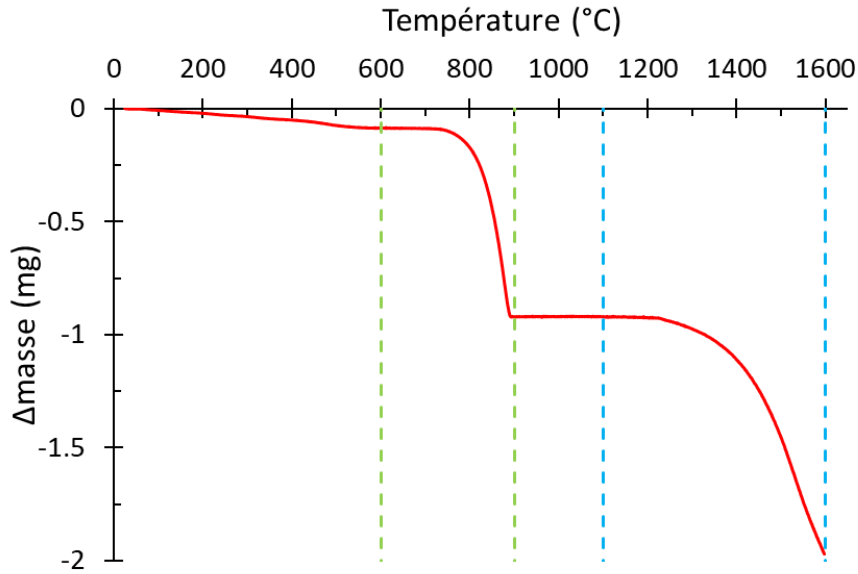
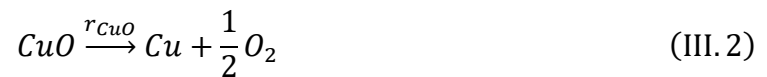


Figure III-3 : Tracé des analyses ATG du CuO sous argon à 5 K/min

Cette mesure confirme un mécanisme en deux étapes. Cependant, à 1600 °C, la seconde étape n'est pas encore achevée. Notre ATG ne permettant pas d'atteindre des températures supérieures, il n'est pas possible d'en déterminer les paramètres cinétiques.

Comme il est difficile de déterminer le mécanisme de décomposition et ses paramètres associés, nous choisissons de modéliser la décomposition du CuO comme se produisant en une étape :



La vitesse de la réaction  $r_{\text{CuO}}$  est modélisée grâce à une loi d'Arrhenius :

$$r_{\text{CuO}} = \frac{\partial C_{\text{CuO}}}{\partial t} = C_{\text{CuO}}^n \cdot A_{\text{CuO}} \cdot e^{-E_{a\text{CuO}}/R_g T} \quad (\text{III.3})$$

Où,  $n$  est l'ordre de la réaction (ici supposé égal à 1),  $A$  est le facteur pré-exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $R_g$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Cette équation est résolue grâce à une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

La décomposition du CuO se produisant avant sa fusion, sa phase liquide n'est pas considérée. En revanche, le Cu fusionne à une température de 1085 °C. Le Cu peut donc se former en phase solide ou liquide :



L'enthalpie de la réaction,  $\Delta_{r_i}H$  (kJ.mol<sup>-1</sup>), est égale à la somme des enthalpies de formation de chaque espèce  $\Delta_f H_i$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) multiplié par leur coefficient stœchiométrique  $\nu_i$  :

$$\Delta_{r_i}H(T) = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k(T) \quad (\text{III. 6})$$

Ainsi, l'enthalpie de réaction de décomposition  $\Delta_{r_{\text{CuO}}}H$  en fonction de la température est donné par :

$$\Delta_{r_{\text{CuO}}}H(T) = \Delta_f H_{\text{Cu}}(T) + \frac{1}{2} \Delta_f H_{\text{O}_2}(T) - \Delta_f H_{\text{CuO}}(T) \quad (\text{III. 7})$$

Cette réaction est endothermique (Figure III-4).

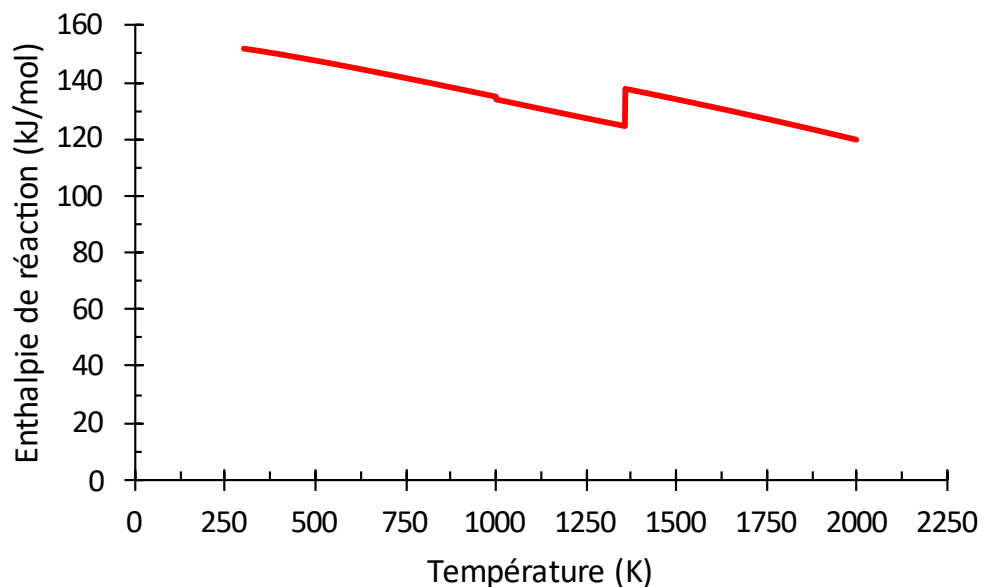


Figure III-4 : Enthalpie de la réaction de décomposition du CuO en fonction de la température

### III.2.3.2 Oxydation de l'Al

L'oxygène provenant de la décomposition va diffuser conjointement avec l'aluminium ce qui va permettre leur réaction :



Cette réaction est bien plus rapide que la précédente. De plus, comme vu dans le chapitre 1, la diffusion est supposée être le facteur limitant. Ainsi, on peut alors considérer que la réaction est instantanée [11], [61].

Plus précisément, au cours d'un pas de temps, le réactif limitant sera entièrement consommé. Par conséquent  $r_{Al_2O_3}$  est exprimée comme suit [61] :

$$r_{Al_2O_3} = \begin{cases} \frac{2}{3} \frac{C_{O_2}}{\Delta t} & \text{Si } \frac{1}{2} C_{Al_l} > \frac{2}{3} C_{O_2} \\ \frac{1}{2} \frac{C_{Al_l}}{\Delta t} & \text{Sinon} \end{cases} \quad (III. 9)$$

Comme pour la décomposition, l' $Al_2O_3$  se formera sous forme solide ou liquide :



L'enthalpie de la réaction d'oxydation  $\Delta_{r_{Al_2O_3}} H$  est calculé de la même façon que pour la décomposition :

$$\Delta_{r_{Al_2O_3}} H(T) = \Delta_f H_{Al_2O_3}(T) + 2\Delta_f H_{Al}(T) - \frac{3}{2}\Delta_f H_{O_2}(T) \quad (III. 12)$$

Cette réaction est exothermique (Figure III-5).

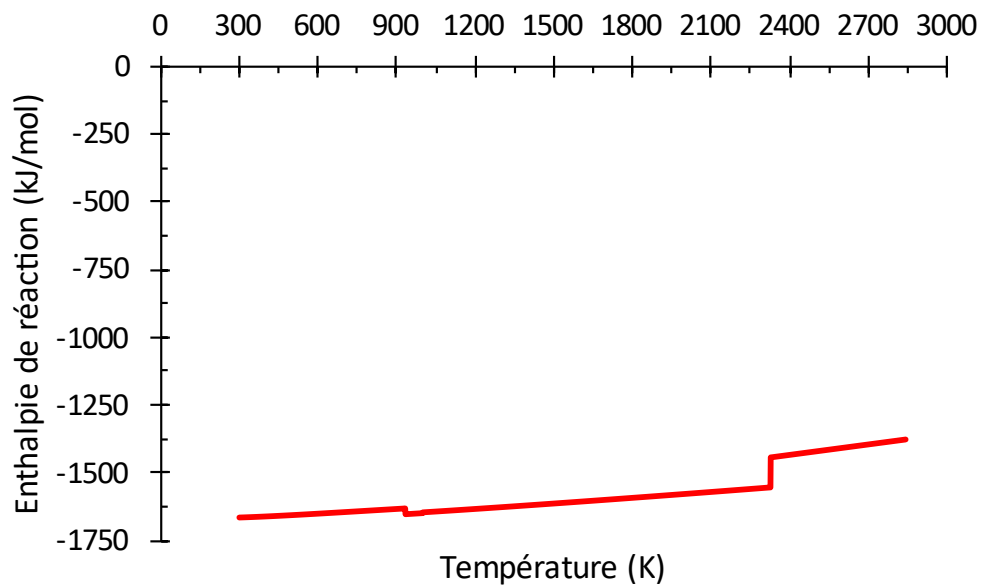


Figure III-5 : Enthalpie de la réaction de l'oxydation de l'Al en fonction de la température

### III.2.4 Bilan thermique

L'évolution de la température au sein du domaine est modélisée à l'aide de l'équation de la chaleur avec termes sources :

$$\rho_m C_{p_m} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_m \nabla T) + S_r + S_{fus} \quad (\text{III. 13})$$

Où  $\rho_m$  la masse volumique locale ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $C_{p_m}$  la capacité thermique massique locale ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\lambda_m$  la conductivité thermique locale ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $S_r$  et  $S_{fus}$  les termes sources ( $\text{W.m}^{-3}$ ) pour les réactions et la fusion.

Cette équation est discrétisée grâce à la méthode des volumes finis. Les développements sont présentés en 1D afin de pas alourdir les calculs. En intégrant dans la maille  $[x_{i-1/2} ; x_{i+1/2}]$  (Figure III-6) :

$$\int_{x-\frac{1}{2}}^{x+\frac{1}{2}} \rho_m C_{p_m} \frac{\partial T}{\partial t} dx = \int_{x-\frac{1}{2}}^{x+\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial(\lambda_m \partial T)}{\partial^2 x} + S_r + S_{fus} \right) dx \quad (\text{III. 14})$$

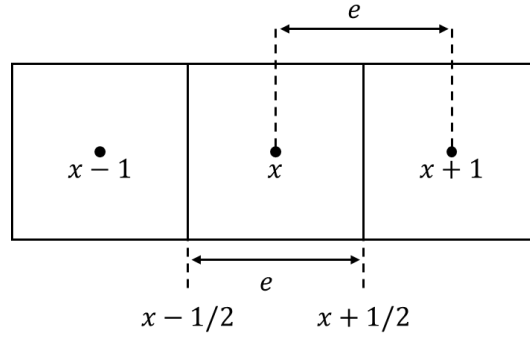


Figure III-6 : Notations

Ce qui donne :

$$\rho_{m,x} C_{p_{m,x}} \frac{\partial T(x)}{\partial t} e = \left( \lambda_m \frac{\partial T}{\partial x} \right) \left( x + \frac{1}{2} \right) - \left( \lambda_m \frac{\partial T}{\partial x} \right) \left( x - \frac{1}{2} \right) + (S_{r_x} + S_{fus_x}) e \quad (\text{III. 15})$$

En approximant les flux aux interfaces par un schéma centré :

$$\rho_{m,x} C_{p_{m,x}} \frac{\partial T(x)}{\partial t} e = \lambda_{m,x+1/2} \frac{(T_{x+1} - T_x)}{\Delta x} + \lambda_{m,x-1/2} \frac{(T_{x-1} - T_x)}{\Delta x} + (S_{r_x} + S_{fus_x}) e \quad (\text{III. 16})$$

Les conductivités aux interfaces sont estimées grâce à une moyenne harmonique :

$$\rho_{m,x} C_{p_{m,x}} \frac{\partial T(x)}{\partial t} e = T_x^t + \frac{2}{e} \left( \frac{\lambda_{m,x+1} \cdot \lambda_{m,x}}{\lambda_{m,x+1} + \lambda_{m,x}} (T_{x+1} - T_x) + \frac{\lambda_{m,x-1} \cdot \lambda_{m,x}}{\lambda_{m,x-1} + \lambda_{m,x}} (T_{x-1} - T_x) \right) + (S_{r_x} + S_{fus_x}) e \quad (\text{III. 17})$$

La dérivée temporelle est approximée grâce à une méthode d'Euler explicite d'ordre 1 :

$$T_x^{t+1} = T_x^t + \frac{2\Delta t}{\rho_{m,x} C_{p_{m,x}} e^2} \left( \frac{\lambda_{m,x+1} \cdot \lambda_{m,x}}{\lambda_{m,x+1} + \lambda_{m,x}} (T_{x+1} - T_x) + \frac{\lambda_{m,x-1} \cdot \lambda_{m,x}}{\lambda_{m,x-1} + \lambda_{m,x}} (T_{x-1} - T_x) \right) + S_{r_x} + S_{fus_x} \quad (\text{III. 18})$$

#### III.2.4.1 Propriétés du mélange

Les propriétés des espèces, présentées dans le Tableau IV-16 en annexe 1, proviennent de la littérature.

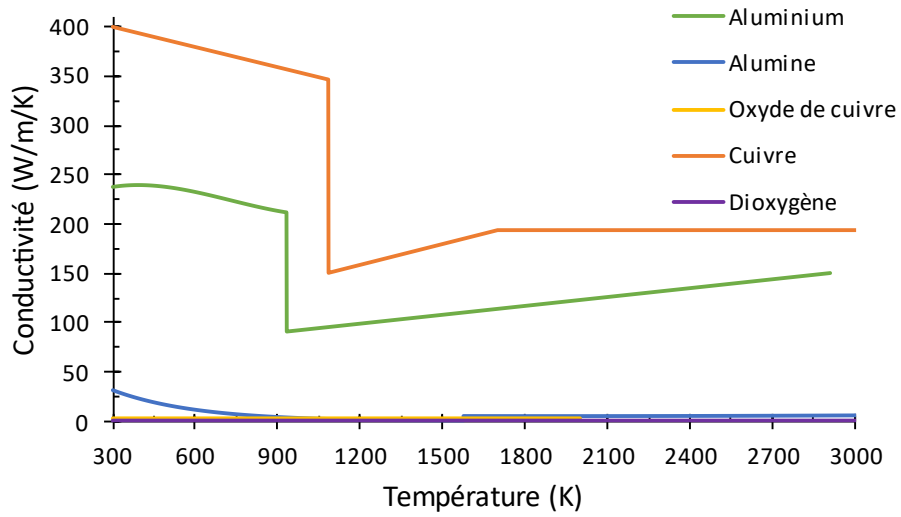
La capacité thermique et les enthalpies des espèces utilisées dans les équations (I. 7) et (I. 12) sont calculées en fonction de la température grâce aux coefficients thermodynamiques A, B, C, D, E et F de la manière suivante :

$$Cp_i(t) = \left( A_i + B_i t + C_i t^2 + D_i t^3 + \frac{E_i}{t^2} \right) \times M_i \quad (\text{III. 19})$$

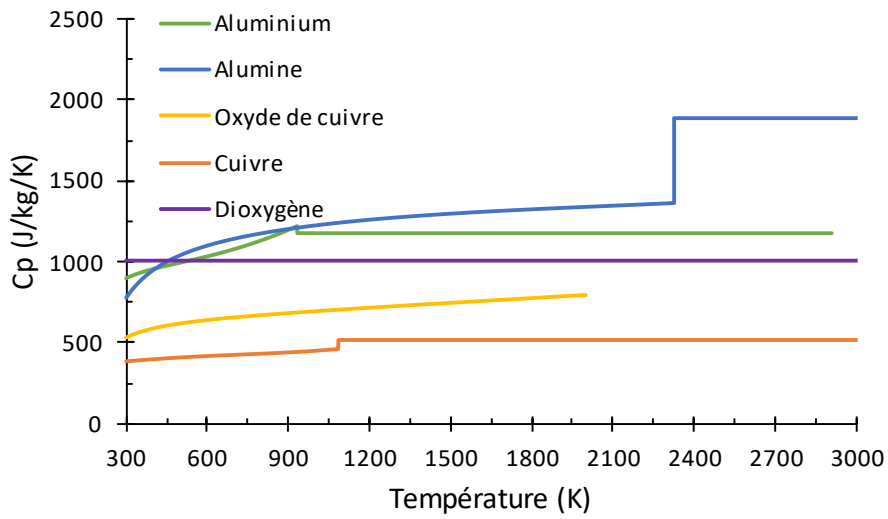
$$\Delta_f H_i(t) = A_i t + \frac{B_i t^2}{2} + \frac{C_i t^3}{3} + \frac{D_i t^4}{4} - E_i + F_i \quad (\text{III. 20})$$

Où  $t = \frac{T}{1000}$ .

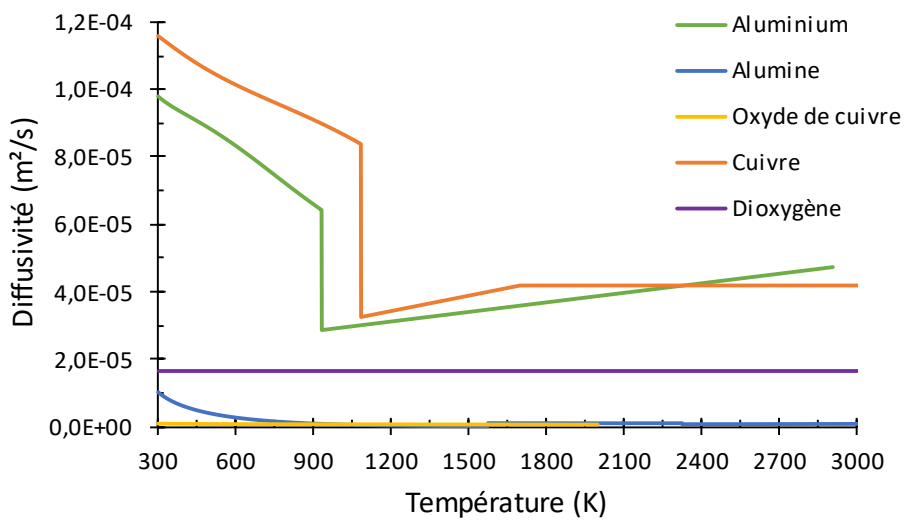
Les conductivités thermiques, les capacités thermiques et les diffusivités thermiques de chaque espèce ont été tracées en fonction de la température (Figure III-7).



(a)



(b)



(c)

Figure III-7 : Propriétés thermiques en fonction de la température (annexe 1)

Le modèle étant multi espèce, les propriétés locales sont dépendantes des proportions du mélange. Pour le caractériser, les fractions massiques et molaires sont calculées pour chacune des espèces  $i$  et dans la phase  $p$ . La fraction massique de l'espèce  $i$  est le rapport de la masse de  $i$  dans la phase  $p$  et de la masse totale :

$$Y_{i,p} = \frac{m_{i,p}}{m_{tot}} \quad (\text{III. 21})$$

Exprimée en concentration cela nous donne :

$$Y_{i,p} = \frac{(C_{i,p} \cdot M_i)}{C_{O_2} M_{O_2} + \sum_k (C_{k,s} + C_{k,l}) \cdot M_k} \quad (\text{III. 22})$$

La fraction massique de l'oxygène est le complément des fractions massiques

$$Y_{O_2} = 1 - \sum_k \sum_p Y_{k,p} \quad (\text{III. 23})$$

Quant aux fractions molaires, elles sont définies par le rapport du nombre de mole de  $i$  sur le nombre total de moles :

$$X = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (\text{III. 24})$$

Soit en concentration :

$$X_{i,p} = \frac{C_{i,p}}{C_{O_2} + \sum_k (C_{k,s} + C_{k,l})} \quad (\text{III. 25})$$

De la même façon que précédemment, la fraction molaire de l'oxygène est :

$$X_{O_2} = 1 - \sum_k \sum_p X_{k,p} \quad (\text{III. 26})$$

Les fractions molaires permettent de calculer la conductivité thermique du mélange comme la moyenne entre les conductivités en série et en parallèle :

$$\lambda_m = 0,5 \times \left( \lambda_{O_2} X_{O_2} + \sum_k \sum_p (\lambda_{k,p} \cdot X_{k,p}) + \frac{1}{\frac{X_{O_2}}{\lambda_{O_2}} + \sum_k \sum_p \left( \frac{X_{k,p}}{\lambda_{k,p}} + \frac{X_{k,p}}{\lambda_{k,p}} \right)} \right) \quad (\text{III. 27})$$

La masse volumique du mélange est la somme des concentrations multipliées par la masse molaire :

$$\rho_m = C_{O_2} \cdot M_{O_2} + \sum_k M_k \cdot \sum_p C_{k,p} \quad (\text{III. 28})$$

Et sa capacité thermique est :

$$C_{p_m} = C_{p_{O_2}} \cdot Y_{O_2} + \sum_k \sum_p C_{p_{k,p}} \cdot Y_{k,p} \quad (\text{III. 29})$$

### III.2.4.2 Terme source des réactions

Le terme  $S_r$  correspond à l'énergie résultant des réactions :

$$S_r = \sum_j S_{r_j} \quad (\text{III. 30})$$

L'énergie libérée par une réaction  $k$  est décrite par le produit de la vitesse de la réaction  $r_k$  avec son enthalpie  $\Delta_{r_k} H$  :

$$S_{r_k} = r_k \Delta_{r_k} H(T) \quad (\text{III. 31})$$

Ici nous avons deux réactions, grâce à leur vitesse et leur enthalpie il est possible de calculer

$$S_{r_{CuO}} = r_{CuO} \cdot \Delta_{r_{CuO}} H(T) \quad (\text{III. 32})$$

$$S_{r_{Al_2O_3}} = r_{Al_2O_3} \cdot \Delta_{r_{Al_2O_3}} H(T) \quad (\text{III. 33})$$

### III.2.4.3 Terme source de fusion

Le dernier terme,  $S_{fus}$  représente la chaleur absorbée par la fusion. La température adiabatique de la flamme du mélange Al/CuO étant de 2843 K, la majorité des températures de fusion sont dépassées (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Température  $T_{fusion}$  et enthalpie  $\Delta H_{fus}$  de fusion des différentes espèces [124]

	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Cu
$T_{fus}$ (K)	660	2054	1227	1084,62
$\Delta H_{fus}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	396,9	1089,6	616	210,5

Pour modéliser la fusion, nous utilisons une méthode enthalpique. Lorsqu'une maille contient une espèce  $i$  sous forme solide et que sa température dépasse la température de fusion, la quantité du solide qui sera fusionnée est calculée en comparant la chaleur sensible  $Q_{sensible}$  (J), à la chaleur latente  $Q_{latente}$  (J). Cette méthode est décrite ci-dessous.

La chaleur sensible représente l'énergie pouvant être utilisée pour fusionner tout ou une partie du solide présent. Entre la température de la cellule  $T$  et la température de fusion de l'espèce  $i$   $T_{i,fus}$  elle est calculée comme suit :

$$Q_{sensible} = m_{tot} \int_{T_{i,fus}}^{T^t} C_{pm}(T) dT \quad (III. 34)$$

En considérant que  $C_{pm}$  est constant sur l'intervalle  $[T_{i,fus}; T^t]$  et en exprimant la masse en termes de concentration la chaleur sensible vaut :

$$Q_{sensible} = \left( C_{O_2} \cdot M_{O_2} + \sum_k (C_{k,s} + C_{k,l}) M_k \right) \times e^3 \times (T^t - T_{i,fus}) \times C_{p,m}(T_{i,fus}) \quad (III. 35)$$

Quant à la chaleur latente, elle représente l'énergie à apporter pour fusionner la totalité du solide présent. Elle est égale au produit de la masse de solide avec l'enthalpie de fusion de l'espèce  $i$  :

$$Q_{latente} = m_{s,i} \times \Delta H_{i,fus} \quad (III. 36)$$

Soit, exprimée en concentration :

$$Q_{latente} = C_{s,i} \times M_i \times e^3 \times \Delta H_{i,fus} \quad (III. 37)$$

Deux cas de figures se présentent :

- Si  $Q_{sensible} > Q_{latente}$  alors la chaleur disponible est suffisamment importante pour fusionner l'entièreté du solide présent
- Sinon, seule une partie du solide est fusionner.

La quantité de chaleur qui sera utilisée  $Q_{i,fus}$  est déterminée grâce au minimum entre chaleur latente et chaleur sensible :

$$Q_{i,fus} = \min(Q_{latente} ; Q_{sensible}) \quad (III. 38)$$

Finalement, la concentration de solide qui sera fusionnée est calculée comme suit :

$$\Delta C_{i,fus} = \frac{Q_{i,fus}}{\Delta H_{i,fus} \times M_i \times e^3} \quad (III. 39)$$

Et le terme source pour la fusion est :

$$S_{fus} = \sum_i \begin{cases} -Q_{i,fus} & \text{si } T > T_{i,fus} \text{ et } C_{i,s} > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (III. 40)$$

### III.2.5 Bilan de masse

Les trois principaux modèles pour la diffusion multi espèces sont :

- Les lois de Fick : Elles sont utilisées lorsque la diffusion est supposée ne pas dépendre du milieu.
- *Mixture averaged* : Cette approche est utilisée pour la diffusion dans des mélanges de plusieurs espèces. Pour chaque espèce, un coefficient de diffusion effectif est déterminé, dépendamment de la composition du mélange et des coefficients de diffusion binaires.
- Maxwell-Stefan : Ce modèle de diffusion est le plus détaillé des trois mais également le plus lourd en calcul. Contrairement au modèle *mixture averaged*, il tient compte des interactions entre chaque espèce. Il nécessite donc plus de paramètres. Il est particulièrement utilisé lorsque la diffusion et les interactions entre espèces sont importantes.

Pour pouvoir modéliser la diffusion en tenant compte des effets des concentrations et des différentes phases avec un nombre de paramètres raisonnables, nous utilisons le modèle *mixture averaged*. L'équation de diffusion de l'espèce  $i$  est donné par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla D_{i,m} \nabla C_i + r_i \quad (\text{III. 41})$$

Où  $C_i$  est la concentration molaire de l'espèce  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $D_{i,m}$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans le mélange ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $r_i$  la vitesse de formation de l'espèce  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). Cette équation est discrétisée de la même manière que l'équation III.13.

Le coefficient de diffusion  $D_{i,m}$  est exprimé en fonction de la composition du mélange (via les fractions massiques et molaires) et des coefficients de diffusion binaires  $D_{ij}$  grâce à la formule de Bird et al. [125] :

$$D_{i,m} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ji}}} \quad (\text{III. 42})$$

### Phase solide

L'importance de la diffusion en phase solide est minime, les coefficients  $D_{ij}$  entre deux espèces solides est fixé à  $10^{-20} \text{ m.s}^{-2}$ . De plus, certaines espèces en phase solide participent aux réactions.

Ainsi, en phase solide l'évolution des différentes espèces est donnée par les équations :

- Le CuO se décompose avant sa fusion pour former du Cu solide ou liquide :

$$\frac{\partial C_{CuO}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m} \nabla C_{CuO}) - (r_{CuO,s} + r_{CuO,l}) \quad (\text{III. 43})$$

- Le Cu solide se forme grâce à la décomposition du CuO et peut fusionner :

$$\frac{\partial C_{Cu_s}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m} \nabla C_{Cu_s}) + r_{CuO,s} - \Delta C_{Cu,fus} \quad (\text{III. 44})$$

- L'Al solide n'intervient pas dans les réactions mais peut fusionner :

$$\frac{\partial C_{Al_s}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m} \nabla C_{Al_s}) - \Delta C_{Al,fus} \quad (\text{III. 45})$$

- L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide se forme par oxydation de l'Al et peut fusionner :

$$\frac{\partial C_{Al_2O_3s}}{\partial t} = -\nabla \left( D_{s,m} \nabla C_{Al_2O_3s} \right) + r_{Al_2O_3s} - \Delta C_{Al_2O_3, fus} \quad (III. 46)$$

### Phase liquide

En phase liquide, les  $D_{ij}$  sont dépendant de la température. Ils sont exprimés grâce à des lois d'Arrhenius :

$$D_{ij}(T) = D_{A_{ij}} \times e^{-\frac{Ea_{ij}}{R_g T}} \quad (III. 47)$$

Où  $D_{A_{ij}}$  est le facteur pré-exponentiel d'inter diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),  $Ea_{ij}$  est l'énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ) et  $R_g$  la constante des gaz parfaits ( $mol \cdot K^{-1} \cdot J^{-1}$ ).

Tableau III-2 : Coefficients de diffusion binaire des différentes espèces en phase liquide

	Al <sub>l</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3l</sub>	Cu <sub>l</sub>
O <sub>2</sub>	$D_{AO_2,Al_l} = 7,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{O_2,Al_l} = 76,3 \text{ kJ/mol}$ [61]	$D_{AO_2,Al_2O_{3l}} = 9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{O_2,Al_2O_{3l}} = 140 \text{ kJ/mol}$ [58]	$D_{AO_2,Cu_l} = 1,16 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{O_2,Cu_l} = 67,3 \text{ kJ/mol}$ [126]
Al <sub>l</sub>		$D_{A_{Al_l},Al_2O_{3l}} = 9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{Al_l,Al_2O_{3l}} = 140 \text{ kJ/mol}$	$D_{A_{Al_l},Cu_l} = 1,16 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{D_{Al_l},Cu_l} = 67,3 \text{ kJ/mol}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3l</sub>			$D_{A_{Al_2O_{3l}},Cu_l} = 1,46 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ $Ea_{Al_2O_{3l},Cu_l} = 40,6 \text{ kJ/mol}$ [127]

La mesure des paramètres d'inter diffusion est complexe, il est donc difficile d'obtenir leur valeur dans la littérature. Pour réduire leur nombre, on considère que les coefficients sont symétriques, c'est-à-dire que  $D_{ij} = D_{ji}$ . De plus, comme la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium sont les phénomènes limitant la combustion et qu'il est difficile de les distinguer on suppose que  $D_{Al_l,i} = D_{O_2,i}$ .

Concernant l'O<sub>2</sub> (Tableau III-2), les paramètres de sa diffusion dans l'Al ont été obtenus par ajustement entre modèle numérique et résultats expérimentaux par Tichtchenko et al. [61]. Les paramètres concernant l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Cu proviennent de Lahiner et al. [58] (par ajustement avec les données de [107] et tirés de [128], respectivement). Ainsi, nos paramètres sont issus de nombreuses sources différentes et sont souvent obtenus par calibration.

L'évolution des concentrations en phase liquide est donnée par :

- Le Cu liquide se forme par décomposition du CuO ou par fusion :

$$\frac{\partial C_{Cu_l}}{\partial t} = -\nabla(D_{Cu_l,m} \nabla C_{Cu_l}) + r_{CuO,l} + \Delta C_{Cu,fus} \quad (III. 48)$$

- L'Al liquide est consommé lors de la formation de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et se forme par fusion

$$\frac{\partial C_{Al_l}}{\partial t} = -\nabla(D_{Al_l,m} \nabla C_{Al_l}) - 2(r_{Al_2O_3,s} + r_{Al_2O_3,l}) + \Delta C_{Al,f} \quad (III. 49)$$

- L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide se forme par oxydation de l'Al liquide et par fusion :

$$\frac{\partial C_{Al_2O_3,l}}{\partial t} = -\nabla(D_{Al_2O_3,l,m} \nabla C_{Al_2O_3}) + r_{Al_2O_3,l} + \Delta C_{Al_2O_3,f} \quad (III. 50)$$

## Dioxygène

La seule espèce de la phase gazeuse est le dioxygène. Ces coefficients d'inter diffusion sont également calculés grâce à des lois d'Arrhenius. Il se forme grâce à la décomposition du CuO et est consommé lors de l'oxydation de l'Al :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = -\nabla(D_{O_2,m} \nabla C_{O_2}) + \frac{1}{2}(r_{CuO,s} + r_{CuO,l}) - \frac{3}{2}(r_{Al_2O_3,s} - r_{Al_2O_3,l}) \quad (III. 51)$$

### III.2.6 Optimisation

Pour réduire les temps de calcul, les différents modules exposés précédemment sont appliqués à un nombre restreint de cellules identifiées par leurs indices.

Le premier groupe d'indice,  $idx_T$ , comportent toutes les cellules dont la température est supérieure à la moitié de la température de fusion minimale, dans notre cas celle de l'aluminium (933 K). Les indices suivants sont inclus dans  $idx_T$  et sont :

- Indice de fusion  $idx_{fus}$  : cellules contenant au moins une espèce solide  $i$ , et dont la température de fusion  $T_{i,fus}$  est supérieure à la température de la cellule.
- Indice de décomposition  $idx_{décomp}$  : cellules dont la concentration de CuO est supérieure à 0.
- Indice d'oxydation  $idx_{oxy}$  : cellules qui contiennent à la fois de l'O<sub>2</sub> et de l'Al.
- Indice disruption  $idx_{dis}$  : cellules qui ont dépassé la température de disruption. Leur température est fixée à la température de disruption.

La conduction et la diffusion sont calculées sur l'ensemble du domaine.

### III.3 Cas de validation

Peu de cas de validation pour le couplage de transferts de masses et de chaleur avec réactions chimiques sont disponibles dans la littérature ouverte. Cette partie présente un premier cas de validation pour le module de conduction, appliqué à un matériau multicouche, la pile thermique. Un second permet de valider le module de changement de phase en l'appliquant à la fusion de la glace en eau.

#### III.3.1 Conduction dans une pile thermique

Le module de conduction a été appliqué à un matériau multicouche : la pile thermique. Ce cas d'étude est tiré des travaux de Alloul et al. [129], [130].

Les piles thermiques sont un empilement de plusieurs cellules. Chaque cellule est constituée d'une composition chauffante, d'une anode, d'un électrolyte, d'une cathode et d'un séparateur métallique. Ici, seul le transfert thermique 1D au sein d'une seule cellule est considéré. De plus la composition chauffante est divisée en deux et est placée aux bords du domaine (Figure III-8).

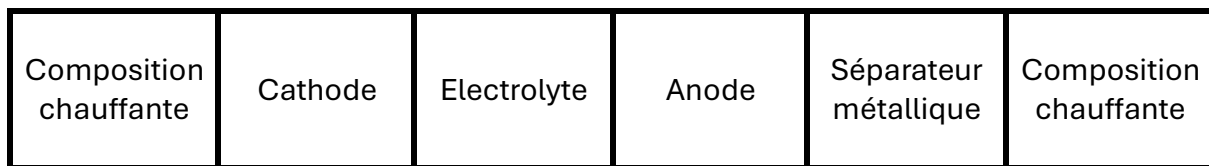


Figure III-8 : Représentation schématique du domaine

Les propriétés de chaque matériau sont indépendantes de la température et sont rassemblées dans le Tableau III-3. Des conditions aux limites cycliques sont utilisées, par conséquent les températures à droite ( $T_0$ ) et à gauche ( $T_{N+1}$ ) du domaine sont égales :

$$T_0^{t+1} = T_{N+1}^{t+1} = \frac{1}{2}(T_1^t + T_N^t) \quad (\text{III. 52})$$

Tableau III-3 : Propriétés des matériaux

	Composition chauffante	Cathode	Electrolyte	Anode	Séparation Métallique
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,9	1,2	0,5	80	15
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	3300	3200	2000	2500	7900
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	800	600	1000	915	500
$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	7,2 $\times 10^{-7}$	6,25 $\times 10^{-7}$	2,50 $\times 10^{-7}$	3,50 $\times 10^{-7}$	3,80 $\times 10^{-7}$
Epaisseur (mm)	0,365	0,550	0,600	0,290	0,100

La simulation est effectuée avec un Fourier de 0,25. Le domaine est représenté par 454 mailles de 5  $\mu\text{m}$ , le pas de temps est donc de  $3,2 \times 10^{-7}$  s. Les conditions initiales sont :

- T = 2000 K, au sein de la composition chauffante
- T = 300 K, au sein des autres matériaux

Lorsque la température des mailles de l'électrolyte dépasse les 700 K (sa température de fonte) la simulation est arrêtée. Le profil de température résultant (Figure III-9) est comparé avec les modèles CE/SE et COMSOL de Alloul [129], [130]. Notre modèle coïncident parfaitement avec COMSOL. Il y a un léger écart avec le CE/SE, en particulier à proximité des bords du domaine.

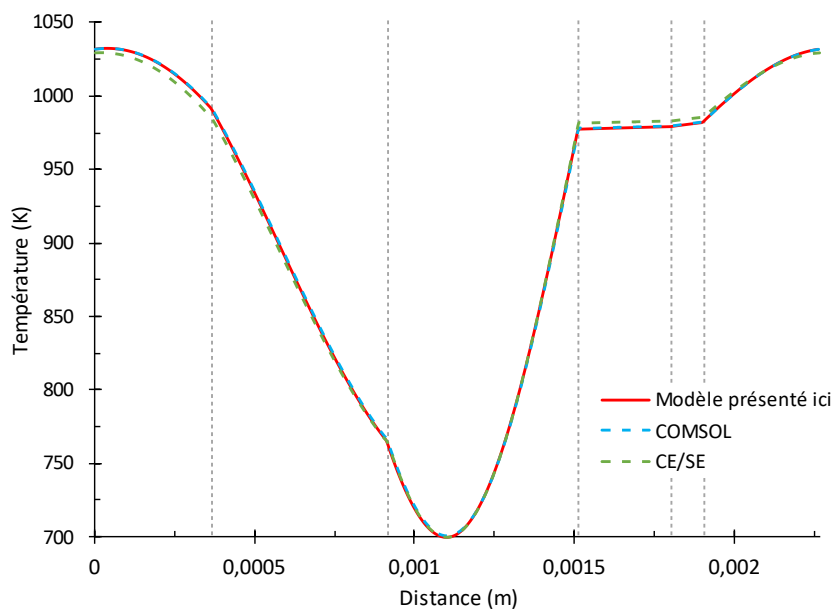


Figure III-9 : Comparaison des profils.

Alloul a également comparé les temps de fonte de l'électrolyte, c'est-à-dire le temps auquel toutes les mailles de l'électrolytes ont dépassé leur température de fonte. De plus, le bilan d'énergie entre l'état initial et l'état final du système est :

$$\sum_{i=1}^6 \rho_i C_{p_i} e_i \Delta T_i = 0 \quad (\text{III. 53})$$

Où  $e_i$  est l'épaisseur de la couche  $i$  et  $\Delta T_i = T_{\text{éq}} - T_{\text{ini}}$ . Il est donc possible de déterminer la température du domaine à l'équilibre :

$$T_{\text{éq}} = \sum_{i=1}^6 \frac{\rho_i C_{p_i} e_i \Delta T_{\text{ini}}}{\rho_i C_{p_i} e_i} = 925,05 \text{ K} \quad (\text{III. 54})$$

Tableau III-4 : Résultats des différents modèles

	Temps de fonte (ms)	Température à l'équilibre (K)
CE/SE	341	925,56 K
COMSOL	343	925,23 K
Modèle présenté ici	342,6	925,05 K
Analytique		925,05 K

Le temps de fonte obtenu ici est de 342,6 ms, entre les 341 ms du CE/SE et les 343 ms de COMSOL (Tableau III-4). En ôtant la condition d'arrêt sur la température de l'électrolyte, la température à l'équilibre est de 925,05 K, identique à la valeur analytique. Ceci valide le module de conduction.

### III.3.2 Fusion de la glace

Pour valider le module de fusion, le cas de la fonte de la glace en eau est considéré. Ce cas a été traité par Muhieddine et al. [131] avec la conduction pour seul mode de transfert de chaleur et avec des propriétés constantes pour une phase donnée.

Carslaw et Jaeger [132] ont donné une solution analytique pour le changement de phase uni-dimensionnelle au sein d'un pavé semi-infini

$$\begin{cases} T_l = T_c + (T_{fus} - T_c) \frac{\text{erf}(x^*)}{\text{erf}(x_{sl}^*)} & \text{pour } 0 < x^* < x_{sl}^* \\ T_s = T_{ini} + (T_{fus} - T_{ini}) \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha_l/\alpha_s} x^*)}{\text{erf}(\sqrt{\alpha_l/\alpha_s} x_{sl}^*)} & \text{pour } x_{sl}^* < x^* < \infty \end{cases} \quad (\text{III. 55})$$

Avec  $x^* = \frac{x}{2} \sqrt{\alpha_l t}$  la position adimensionnée au temps t.

La position adimensionnée de l'interface au temps t,  $x_{sl}^*$ , est obtenue en résolvant l'équation :

$$\frac{T_{fus} - T_{ini}}{T_{fus} - T_c} \frac{k_s}{k_l} \sqrt{\frac{\alpha_l}{\alpha_s}} \frac{\exp(-\alpha_l/\alpha_s x_{sl}^{*2})}{\text{erfc}(\sqrt{\alpha_l/\alpha_s} x_{sl}^*)} + \frac{\exp(-x_{sl}^{*2})}{\text{erf}(x_{sl}^*)} + \frac{\sqrt{\pi} x_{sl}^* L}{C_{pl}(T_{fus} - T_c)} = 0 \quad (\text{III. 56})$$

Muhieddine et al. [131] ont simulé ce cas pour un domaine de longueur  $L = 2 \text{ m}$  dont la température initiale est  $T_{ini} = -10 \text{ °C}$ . Il est chauffé à une température  $T_c = 20 \text{ °C}$  à son extrémité gauche. Les propriétés thermiques de la glace et de l'eau sont renseignées dans le Tableau III-5 ci-dessous.

Tableau III-5 : Propriétés thermiques de la glace et de l'eau

Propriétés	Glace	Eau
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,22	0,556
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1000	1000
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1762	4226
$T_{fus}$ (K)	0	X
$\Delta H_{fus}$ (J.kg <sup>-1</sup> )	338000	X

Le domaine est chauffé pendant un temps  $t_{max} = 50 \text{ h}$ . Quatre pas de temps sont utilisés : 0,1 ; 1 ; 5 ; 10 s ainsi que 5 maillages : 20 ; 60 ; 100 ; 180 ; 300. Les profils de

température spatial à  $t_{max} = 50 h$  et temporel en  $x = 5 cm$  sont comparés avec la solution analytique.

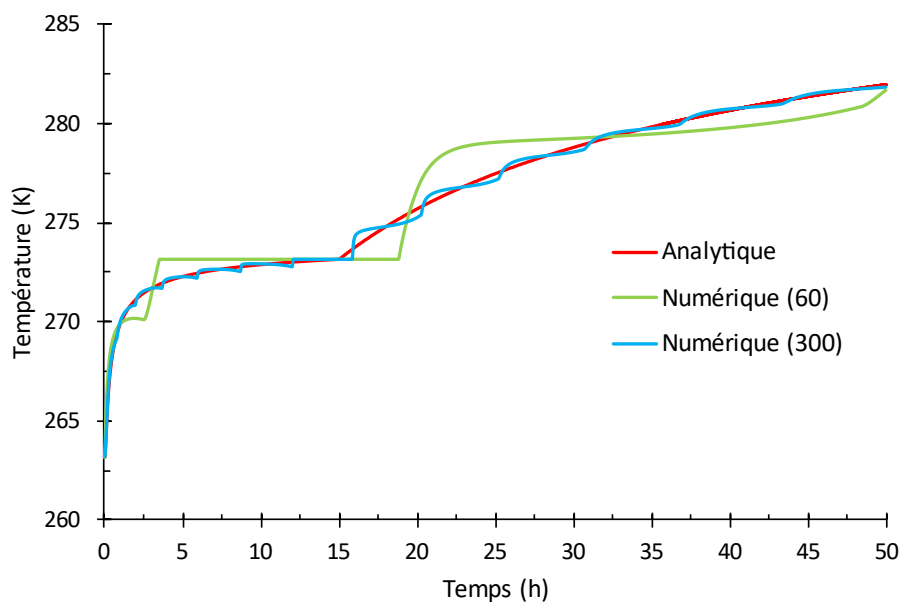
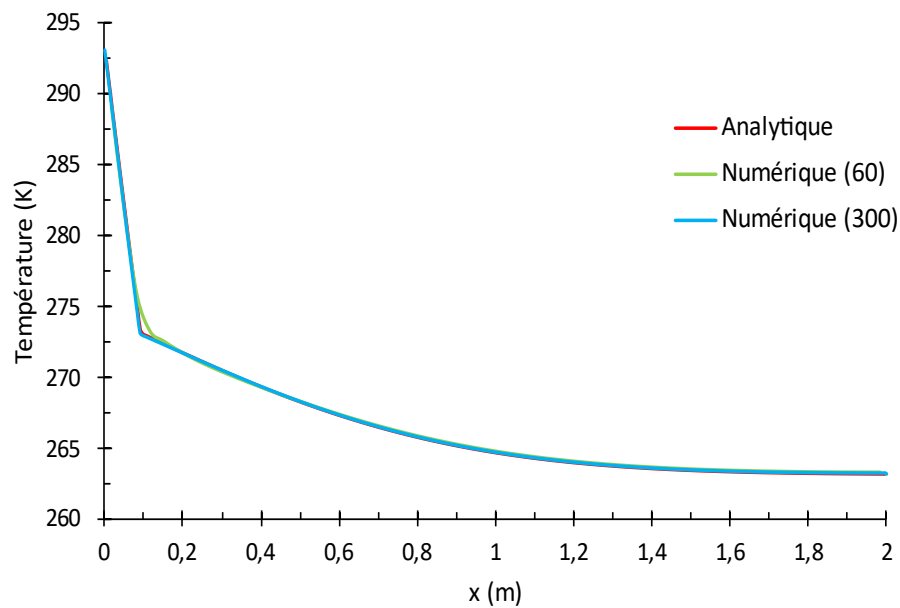
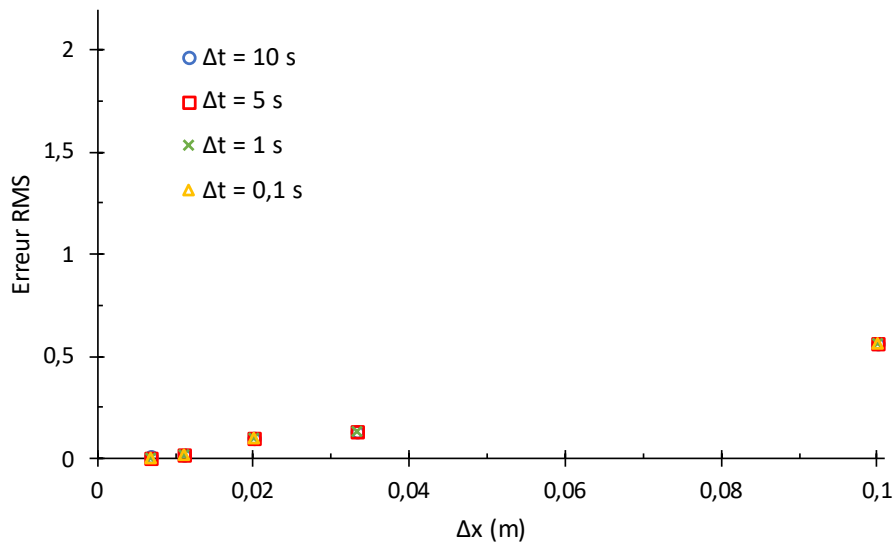


Figure III-10 : Profils de températures : (a) à  $t = 50 h$  ; (b) en  $x = 5 cm$ , le nombre de maille est indiquée dans la légende entre parenthèses et  $\Delta t = 1 s$ .

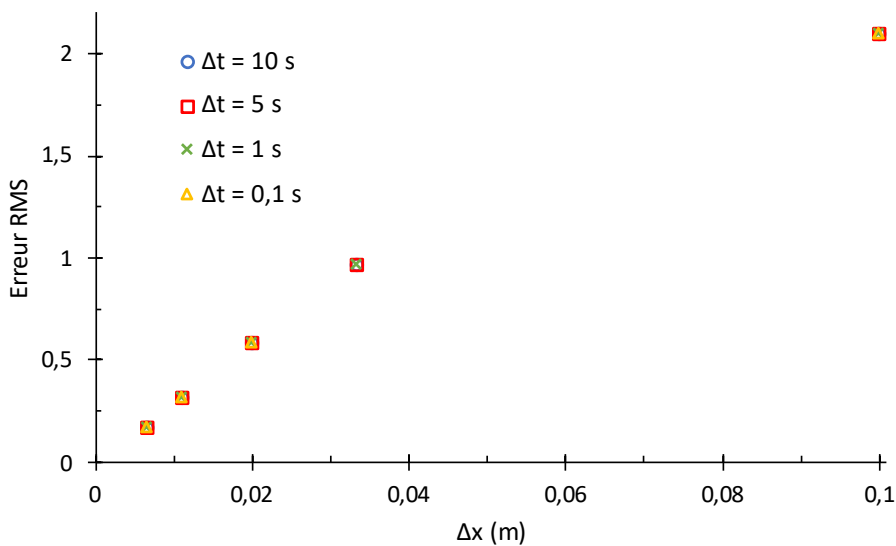
Sur la Figure III-10, seuls les profils obtenus avec les maillages 60 et 300 et un pas de temps de 1 s sont représentés. Pour le profil spatial (Figure III-10 (a)), les courbes coïncident bien. Toutefois, avec 60 cellules, un léger écart est observé au niveau de l'interface.

Pour le profil temporel (Figure III-10 (b)), la tendance globale de la courbe analytique est respectée. Pour la courbe verte, un palier de température à  $T = T_{fus}$  est observé entre 3,5 h et 18 h. Ce palier correspond donc au moment où la cellule fusionne. Le palier de la courbe bleue est plus court (entre 12, h et 15,8 h). Analytiquement, le temps auquel la fusion survient à cette position est d'environ 15 h.

Les fluctuations présentes ici ont également été observées par Muhieddine et al. [131]. Elles s'expliquent par la taille finie des cellules. En effet, comme la température de la cellule est égale  $T_{fus}$  lors de la fusion, le flux de chaleur est bloqué tant qu'il y reste du solide. Une fois l'entièreté de la cellule fusionnée, le flux est libéré. Ces paliers se répercutent ensuite sur les mailles suivantes. Avec un maillage plus fin, le volume de glace à fusionner dans chaque maille est moindre, le palier de fusion dans une maille dure donc moins longtemps ce qui permet diminuer l'importance des fluctuations et de se rapprocher de la courbe analytique.



(a) Erreur profil spatial à  $t = 50$  h



(b) Erreur profil temporel en  $x = 5$  cm

Figure III-11 : Erreur en fonction du pas d'espace pour les différents pas de temps

Finalement, l'erreur RMS entre les températures numériques  $T_{NUM}$  et analytiques  $T_{AN}$  est calculé pour chaque pas de temps et chaque maillage :

$$Erreur_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (T_{NUM} - T_{AN})^2} \quad (III. 57)$$

Ces erreurs sont représentées Figure III-11. Tout d'abord, le pas de temps n'a que peu d'influence sur l'erreur. Elle est plus importante dans le cas du profil temporel, ce qui s'explique par la présence des fluctuations. Pour les deux profils, réduire le nombre de maille réduit l'erreur.

### III.4 Application à propagation de la combustion dans des matériaux nano laminés Al/CuO

Pour calibrer leur modèle, Tichtchenko et al. [61] ont utilisé des mesures de vitesses de propagation dans des thermites Al/CuO nano laminées sur différentes configurations que nous répartissons en quatre cas, décrits dans le Tableau III-6. Cette partie a pour objectif de retrouver les vitesses expérimentales grâce à notre modèle.

Tableau III-6 : Présentation des 4 cas expérimentaux ainsi que les vitesses de propagation mesurées [61]

Cas	Epaisseur couches Al (nm)	Epaisseur couches CuO (nm)	Nombre de bicouches	Epaisseur totale ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne des vitesses mesurées ( $\text{m.s}^{-1}$ )
1	100	200	10	3	2,32
2	200	400		6	1,2
3	100	100		2	9
4	200	100		3	10

Numériquement, nous reproduisons ces cas avec une taille de maille de 50 nm. Ainsi, les domaines sont constitués comme suit :

- Cas 1 : 2 mailles d'Al/4 mailles de CuO, soit 60 mailles d'épaisseur totale
- Cas 2 : 4 mailles d'Al/8 mailles de CuO, soit 120 mailles d'épaisseur totale
- Cas 3 : 2 mailles d'Al/2 mailles de CuO, soit 40 mailles d'épaisseur totale
- Cas 4 : 4 mailles d'Al/2 mailles de CuO, soit 60 mailles d'épaisseur totale

La formation de l'alumine est suivie grâce au taux d'avancement  $\eta_{Al_2O_3}$ . Il est calculé entre chaque pas de temps en faisant le rapport des concentrations d'alumine au temps  $t$  et de la concentration d'alumine à la fin de la simulation :

$$\eta_{Al_2O_3}(t) = \frac{C_{Al_2O_3}(t)}{C_{Al_2O_3\text{ finale}}} \quad (\text{III. 58})$$

Cet avancement permet de calculer la vitesse du front en utilisant la formule de Kim et al. [48] :

$$v_{\text{front}}(t) = \frac{d}{dt} \int_0^L \eta_{Al_2O_3}(t) dx \quad (\text{III. 59})$$

Où  $L$  est la longueur du domaine (m).

De la même façon, l'avancement de la décomposition  $\eta_{CuO}$  est calculé comme suit :

$$\eta_{CuO}(t) = \frac{C_{CuO}(t)}{C_{CuO\text{ finale}}} \quad (\text{III. 60})$$

### III.4.1 Avec des paramètres de diffusion issues de la littérature

La valeur du facteur pré-exponentiel intervenant dans le calcul de la cinétique de la décomposition du CuO n'étant pas connue (III.2.3.1), une étude paramétrique a été réalisée. Les simulations ont été effectuées pour  $A = \{10^{10}; 10^{11}; 10^{12}; 10^{13}; 10^{14}; 10^{15}; 10^{16}\} \text{ s}^{-1}$ . La valeur de l'énergie d'activation est fixée à  $E_a = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [118]. Pour rappel, les coefficients de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène sont considérés comme étant égaux. Pour leur coefficient d'inter diffusion, leurs paramètres sont tirés de [61] :  $D_{Al,Al_2O_3} = D_{Al_2O_3,Al} = 7,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_{a_{D_{Al,Al_2O_3}}} = E_{a_{D_{Al_2O_3,Al}}} = 73,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les valeurs des coefficients sont rassemblées dans le Tableau III-2.

Pour les 4 cas, la longueur des domaines est fixée à 400 mailles, soit 20  $\mu\text{m}$ . Le nombre de Fourier utilisé est 0,25 ce qui donne un pas de temps de  $4,29 \times 10^{-12} \text{ s}$ . Les matrices de température et de concentrations sont enregistrées tous les 100 pas de temps. Les enregistrements sont utilisés pour déterminer la température maximale atteinte et la vitesse de propagation du front.

La température maximale est relevée au temps où l'avancement de la réaction d'oxydation atteint 0,5, notée  $t_{\eta_{Al_2O_3}=0,5}$ , soit :

$$T_{max} = \max\left(T\left(t_{\eta_{Al_2O_3}=0,5}\right)\right) \quad (\text{III. 61})$$

Les vitesses de propagation présentées sont des moyennes des vitesses instantanées entre  $t_{\eta_{Al_2O_3}=0,4}$  et  $t_{\eta_{Al_2O_3}=0,6}$ .

Plusieurs conditions permettent l'arrêt de la simulation. Elles sont vérifiées toutes les 100 itérations, c'est-à-dire aux mêmes itérations que l'enregistrement des matrices. Ces conditions concernent le nombre d'itération la température et la concentration d'alumine :

- Le nombre d'itération dépasse les 5 000 000
- L'écart maximal entre la température actuelle et la température du précédent enregistrement est inférieur à  $10^{-4}$  K
- L'écart maximal entre la concentration d'alumine actuelle et celle du précédent enregistrement est inférieur à  $10^{-4}$  mol.m<sup>-3</sup>

Les simulations ont été effectués en parallèles grâce au module *multiprocessing* disponible dans la librairie standard de Python.

#### III.4.1.1 Sans température de disruption

La Figure III-12 représente la vitesse de propagation sur l'axe de gauche et les avancements  $\eta_{CuO}$  et  $\eta_{Al_2O_3}$  sur l'axe de droite en fonction du temps. Seul le cas 1 est représenté (100  $\mu$ m d'Al/200  $\mu$ m de CuO) mais les mêmes observations peuvent être faites pour les autres cas.

Sur la Figure III-12 (a), avec  $A = 10^{10}$  s<sup>-1</sup>, la réaction s'est arrêtée autour des 3,5  $\mu$ s. Jusqu'à 0,05  $\mu$ s, le CuO se décompose progressivement sans qu'il y ait formation d'alumine. Ensuite de 0,5 à 2  $\mu$ s, de l'alumine se forme lentement. Le CuO encore présent bloque la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium. Par conséquent, la quantité de chaleur ici libérée est modérée, ainsi l'alumine se forme à l'état solide et la température n'est pas suffisante à sa fusion ce qui bloque encore la diffusion. À partir de 2  $\mu$ s, la diffusion n'est plus entravée, la combustion peut alors atteindre un état stationnaire se traduisant par une vitesse constante. Le pic de vitesse se produit lorsque le front de combustion atteint la limite du domaine.

Pour  $A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (Figure III-12 (b)), la réaction est plus rapide, s'achevant avant la  $1 \mu\text{s}$ . De plus l'état stationnaire est atteint plus rapidement. Des effets de bords sont toujours présents avant  $0,2 \mu\text{s}$  et autour des  $0,5 \mu\text{s}$ .

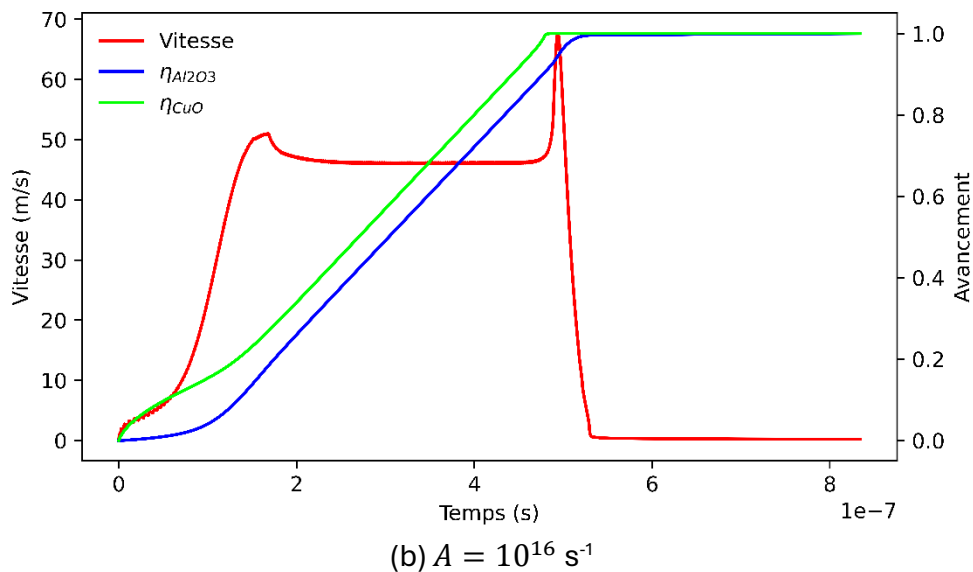
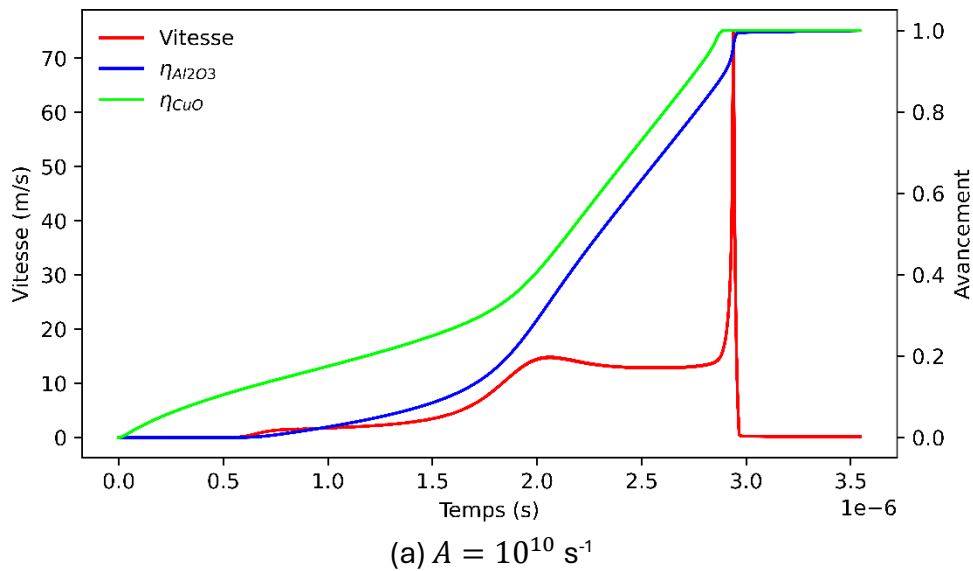
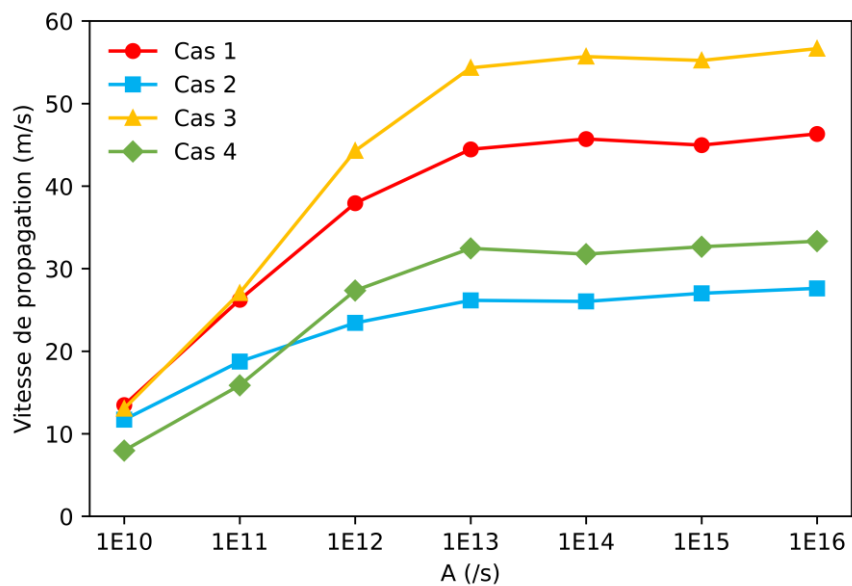


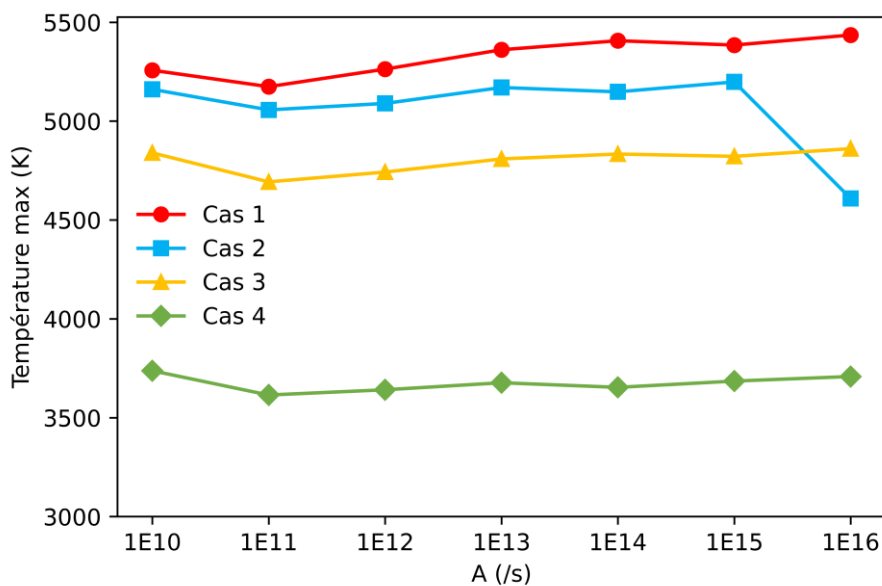
Figure III-12 : Vitesse et avancements des réactions en fonction du temps pour (a)  $A = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  et (b)  $A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$

Les vitesses de propagation ainsi que la température maximale atteinte sont représentés sur la Figure III-13. On observe que la vitesse diminue avec  $A$  (Figure III-13 (a)). En effet, en diminuant la vitesse de décomposition du CuO on diminue la vitesse de libération de l'oxygène ce qui ralentie la propagation du front. À partir de  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , les vitesses sont quasi-constantes. Ainsi, augmenter la vitesse de la décomposition n'a plus

d'influence ce qui indique qu'elle n'est plus limitante. Les vitesses sont toutes supérieures à l'expérimentale de plus les tendances ne sont pas respectées.



(a)



(b)

Figure III-13 : (a) vitesse de propagation du front et (b) Température maximale atteinte, en fonction du facteur pré-exponentiel de la décomposition du CuO

Quant aux températures maximales (Figure III-13 (b)), elle surpasse largement la température adiabatique de flamme (2843 K). À ces températures les espèces présentes ont atteint leur température de vaporisation et se dispersent.

Comme notre modèle ne tient pas compte de la phase gazeuse, une température de disruption telle que définie par Lahiner [58] est ajoutée. Cette température critique marque un seuil au-delà duquel la vaporisation et la pression induisent la désintégration de l'échantillon ainsi que d'une partie des réactifs tel qu'observé expérimentalement par Zapata et al. [116]. Dans notre modèle, la température de disruption est une limite maximale ne pouvant être dépassée. Là où elle est atteinte les réactions ne sont plus possibles.

#### III.4.1.2 Avec une température de disruption

Les mêmes simulations sont effectuées avec une température de disruption de 2792 K, correspondant à la température d'évaporation la plus basse (celle de l'Al), et pour des énergies d'activation de la décomposition de 100, 125 et 175 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les vitesses sont tracées sur la Figure III-14. L'énergie d'activation n'a pas d'influence notable sur la vitesse. Les tendances sont mieux respectées de plus les vitesses ont été divisées par 2, les rapprochant des mesures. À partir de 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>, le facteur pré-exponentiel, et donc la vitesse de décomposition, n'a plus d'influence sur la vitesse. Ceci indique, que pour les valeurs inférieures, la décomposition est le principal facteur limitant la combustion. Pour les valeurs supérieures, c'est la diffusion qui devient limitante.

Avec une température de disruption les vitesses de propagation sont plus cohérentes, bien que l'écart avec l'expérimental reste important. Comme évoqué dans la partie III.2.5, les paramètres permettant le calcul des coefficients de diffusion proviennent de multiples sources. En particulier, les coefficients d'inter diffusion Al/O<sub>2</sub> ont été obtenus par ajustement du modèle de Tichtchenko et al. [61] sur les 4 cas expérimentaux. Dans le but d'améliorer les résultats, une étude paramétrique sur les coefficients d'inter diffusion Al/O<sub>2</sub> et le facteur pré-exponentiel de la décomposition a été effectuée.

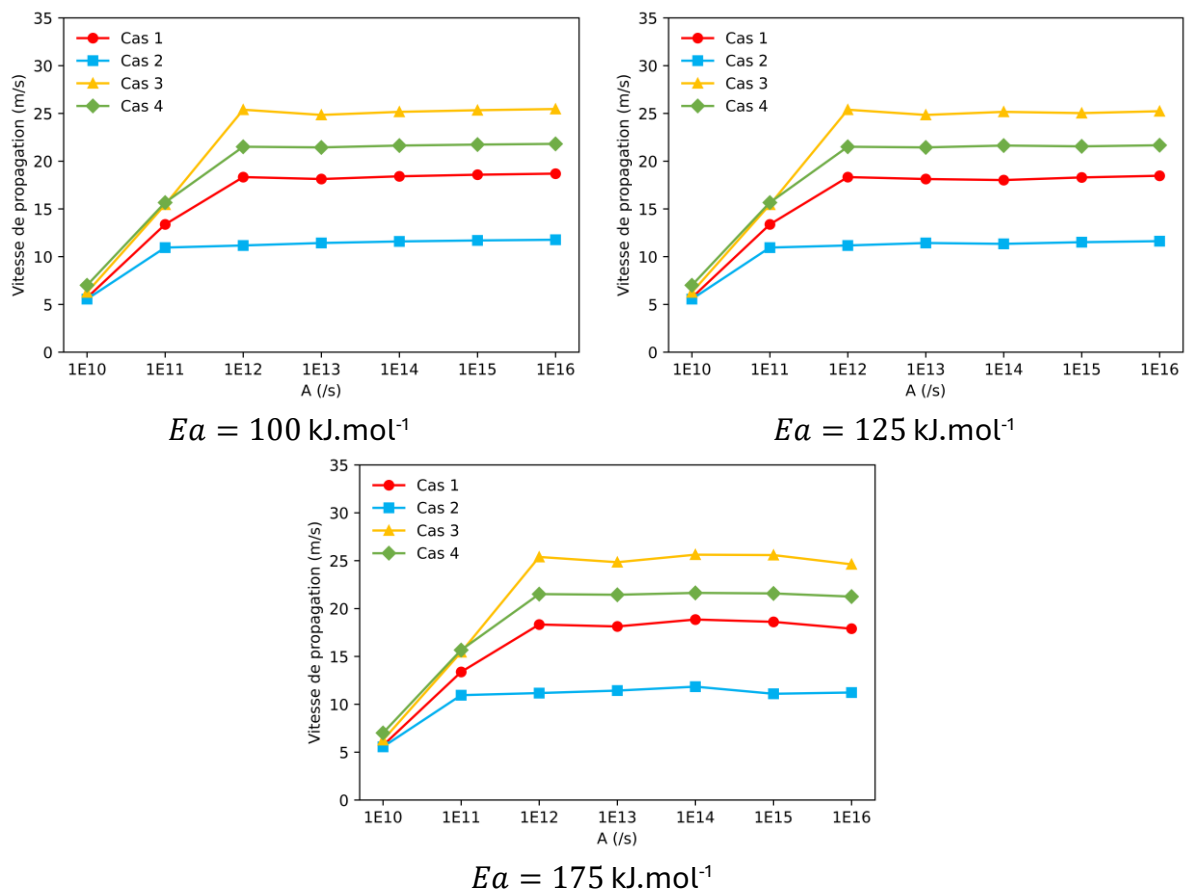


Figure III-14 : Vitesse de propagation du front en fonction de  $A$ , avec une température de disruption de 2792 K

### III.4.2 Etude de l'influence de la décomposition du CuO et de la diffusion sur la propagation de la combustion

Pour obtenir des vitesses plus proches des mesures, on réalise une étude paramétrique sur le coefficient d'inter diffusion  $Al/O_2$  et le facteur pré-exponentiel intervenant dans la décomposition du CuO. Pour la diffusion, les paramètres prennent les valeurs  $D_{Al,O_2} = \{10^{-7}; 5 \times 10^{-7}; 10^{-6}; 5 \times 10^{-6}; 10^{-5}\} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = \{50; 75; 100; 125; 150\} \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour le facteur pré-exponentiel, ces valeurs sont :  $A = \{10^{11}; 10^{12}; 10^{13}; 10^{14}; 10^{15}; 10^{16}\} \text{ s}^{-1}$ . Pour les 4 cas, cela donne 600 simulations. Elles sont effectuées avec des domaines de longueur 300 mailles, soit 15  $\mu\text{m}$ , avec un Fourier de 0,25.

#### III.4.2.1 Vitesse de propagation

Les vitesses de propagation du front de combustion obtenues pour les différents paramètres sont représentées sur les Figure III-15, Figure III-16 et Figure III-17.

Globalement, les tendances de vitesses sont respectées. Le cas 2 a les vitesses les plus lentes, suivi du cas 1. Les 3 et 4 ont des vitesses bien plus rapides. Toutefois, contrairement aux mesures, le cas 3 a des vitesses plus élevées que le cas 4.

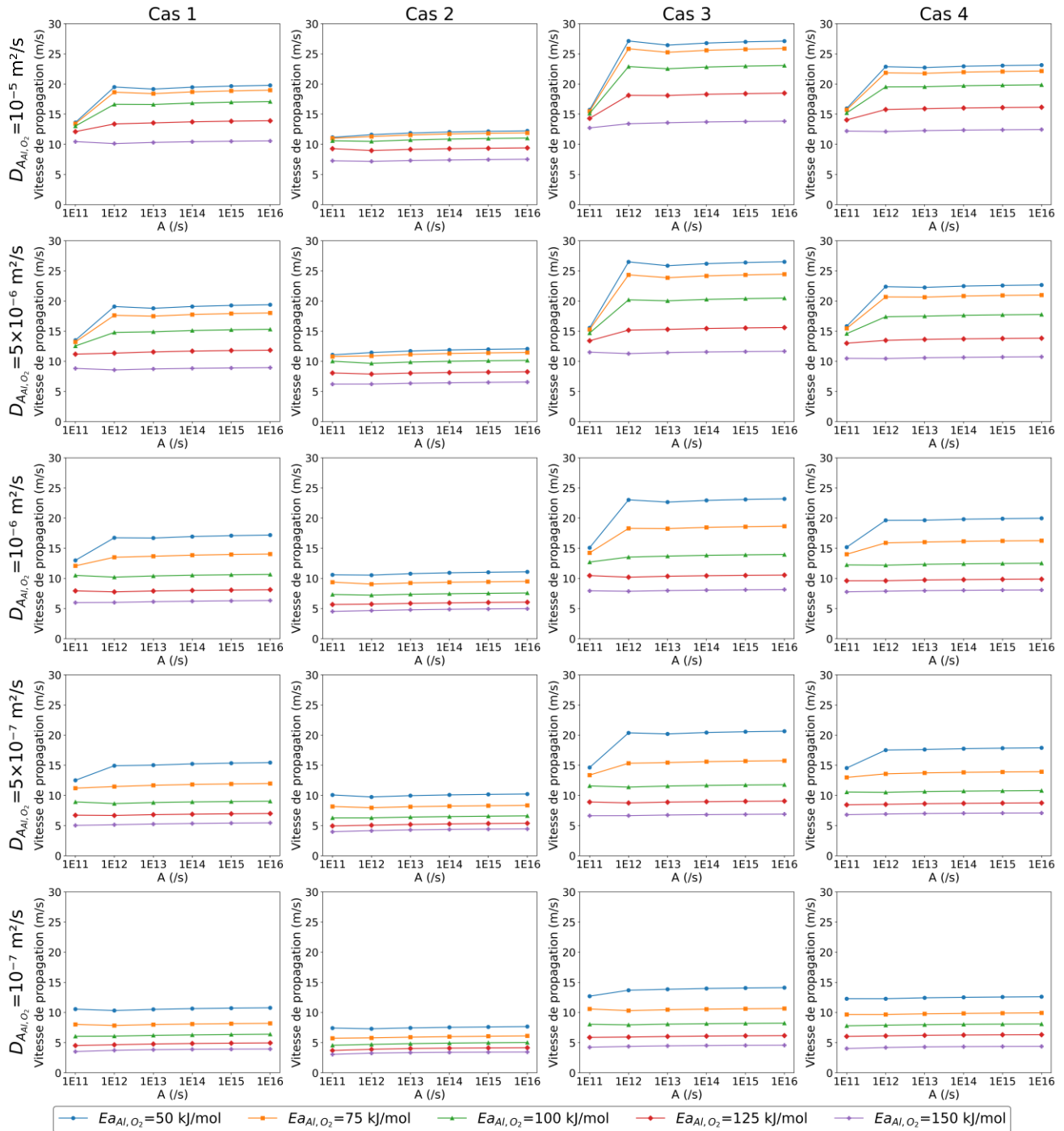


Figure III-15 : Vitesse en fonction de A pour les différentes valeurs de  $Ea_{Al,O_2}$  pour les quatre cas (en colonne) et valeurs de  $D_{Al,O_2}$  (en ligne)

La Figure III-15 représente la vitesse de propagation en fonction de la vitesse de la décomposition. Les colonnes correspondent aux quatre cas tandis que les lignes correspondent aux valeurs du coefficients d'inter diffusion  $D_{Al,O_2}$ . Les sous-figures représentent la vitesse de propagation en fonction de l'énergie d'activation de la décomposition (A). On retrouve des courbes semblables à celles de la Figure III-14. La vitesse de décomposition du CuO n'a que peu d'influence sur la vitesse, excepté lorsque  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , où elle chute drastiquement. Lorsque  $D_{Al,O_2} = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , la vitesse est indépendante de A. On peut donc distinguer deux régimes. Lorsque la décomposition est suffisamment rapide, seule la diffusion a de l'influence sur la vitesse de propagation. Inversement, lorsque la diffusion est lente, la décomposition devient limitante.

### III.4 Application à propagation de la combustion dans des matériaux nano laminés Al/CuO

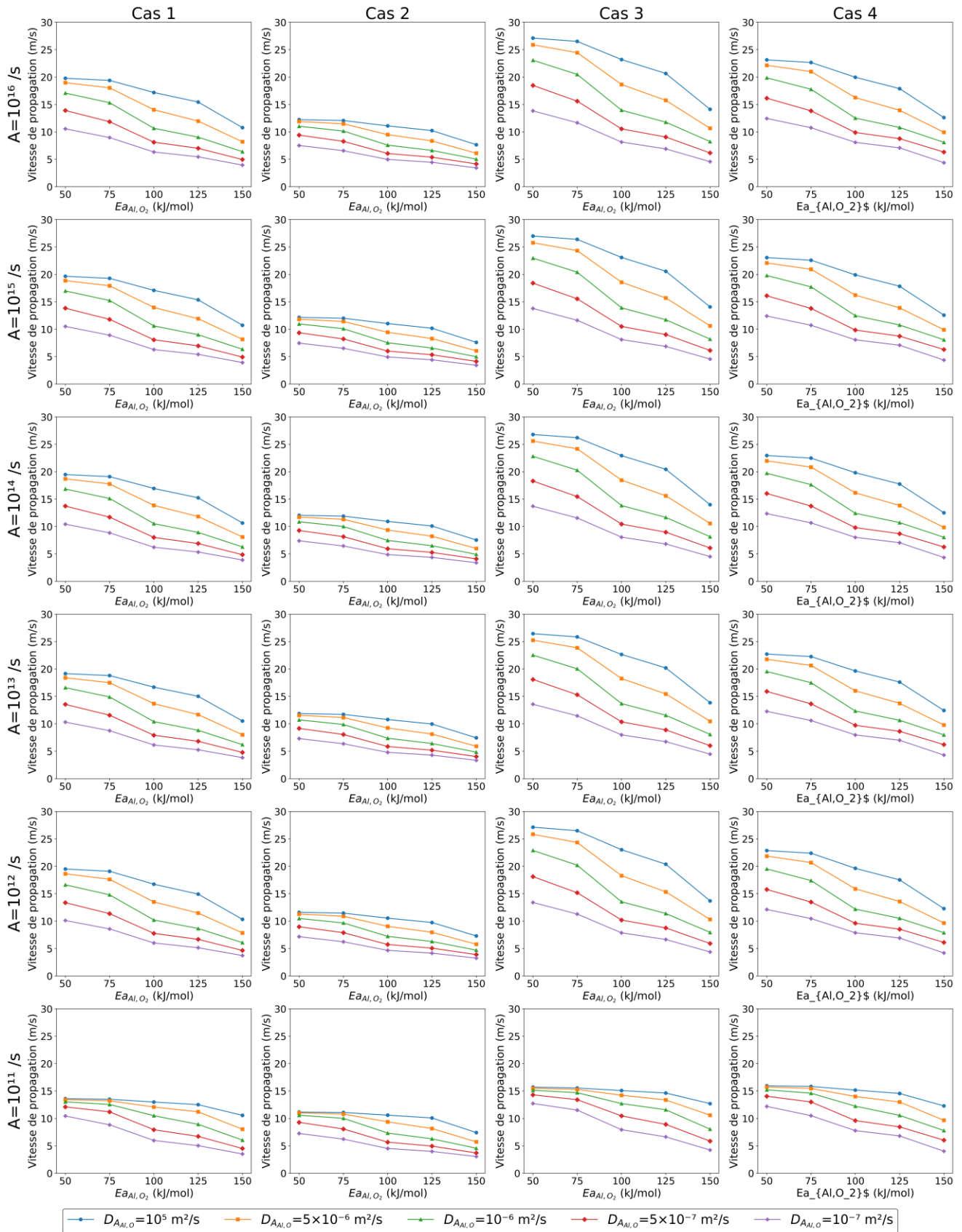


Figure III-16 : Vitesse en fonction de  $Ea_{Al,O_2}$  pour les valeurs de  $D_{Al,O_2}$  pour les quatre cas (en colonne) et les valeurs de A (en ligne)

Les Figure III-16 et Figure III-17 représentent cette fois les vitesses de propagation en fonction de la diffusion. Les colonnes correspondent toujours aux quatre cas tandis que les lignes correspondent aux valeurs de A. Dans la Figure III-16, les sous-figures représentent la vitesse de propagation en fonction de l'énergie d'activation  $Ea_{Al,O_2}$  pour les différentes valeurs de  $D_{Al,O_2}$  alors que les sous-figures de la Figure III-17 donnent la vitesse de propagation en fonction de  $D_{Al,O_2}$  pour les différentes  $Ea_{Al,O_2}$ . Les tendances sont similaires à celles rapportées dans [61]. Les paramètres de diffusion ont des effets opposés : la vitesse de propagation augmente avec  $D_{Al,O_2}$  et diminue avec  $Ea_{Al,O_2}$ .

### III.4 Application à propagation de la combustion dans des matériaux nano laminés Al/CuO

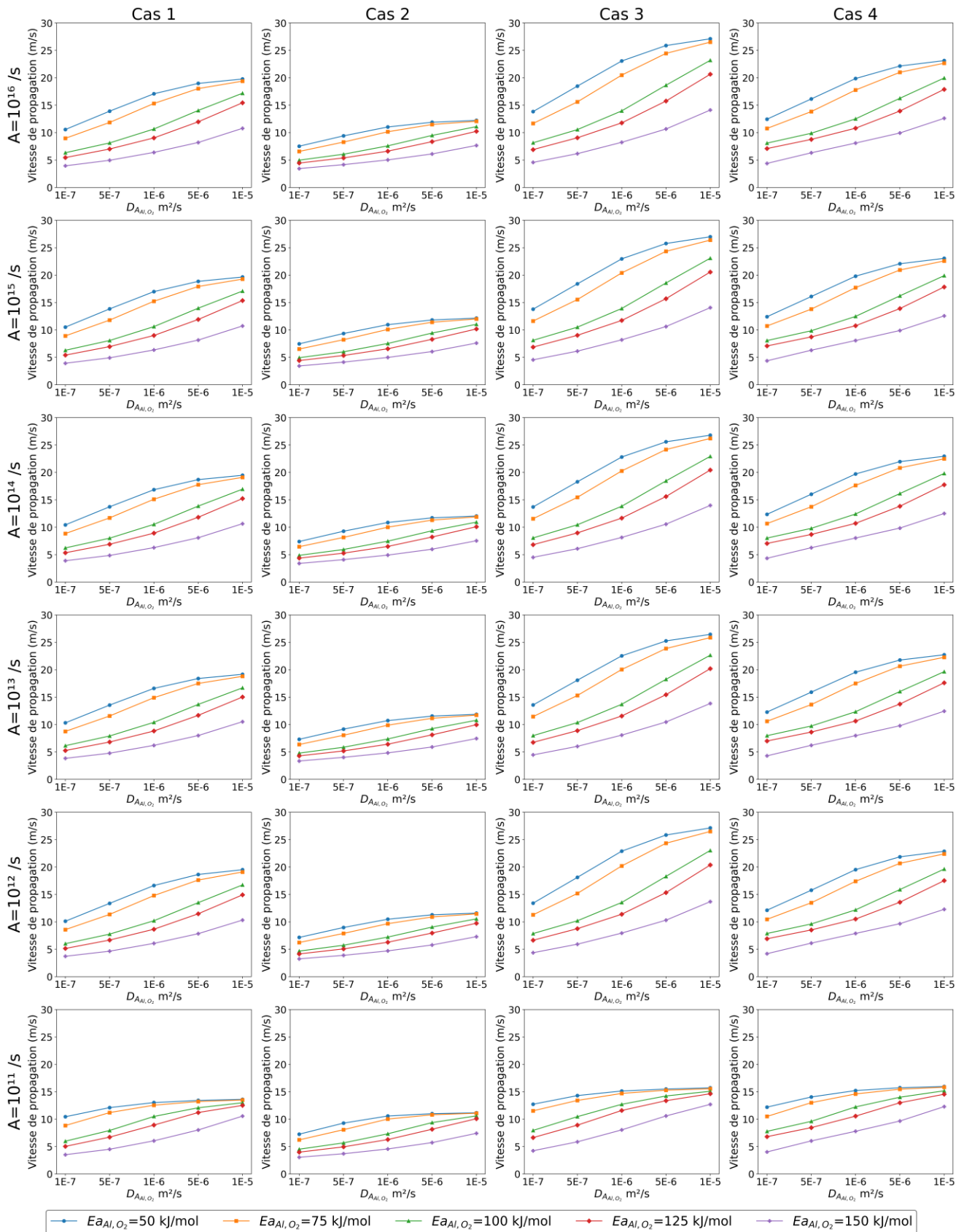


Figure III-17 : Vitesse en fonction de  $E_{a_{Al,O_2}}$  pour les valeurs de  $D_{Al,O_2}$  pour les quatre cas (en colonne) et les valeurs de  $A$  (en ligne)

Aucun triplet de paramètres ne permet de retrouver les vitesses expérimentales pour les quatre cas. Pour le cas 1 et le cas 2, les vitesses les plus proches des mesures sont  $3,52 \text{ m.s}^{-1}$  ( $v_{\text{exp}} = 2,32 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $3,05 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ( $v_{\text{exp}} = 1,2 \text{ m.s}^{-1}$ ), respectivement, avec  $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{Al,O_2} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Par ailleurs ce sont les vitesses les plus faibles obtenues pour ces cas. Pour le cas 3, elle est de  $9,02 \text{ m.s}^{-1}$  ( $v_{\text{exp}} = 9$ ), obtenue avec  $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{Al,O_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Et de  $9,93 \text{ m.s}^{-1}$  ( $v_{\text{exp}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ ), avec  $A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{Al,O_2} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le dernier cas.

### III.4.2.2 Nombre de Damköhler

En faisant varier les paramètres de la diffusion et de la décomposition nous avons pu observer deux régimes distincts. Lorsque la décomposition est rapide, la vitesse de propagation est contrôlée principalement par la vitesse de diffusion. Inversement, lorsque la diffusion est lente, la décomposition devient prépondérante. Pour caractériser ces deux régimes nous utilisons le nombre de Damköhler II.

Le nombre de Damköhler  $\delta$  est un nombre adimensionnel défini comme le rapport entre les temps caractéristiques de transport  $\tau_{\text{transp}}$  et de la réaction  $\tau_{\text{reac}}$  :

$$\delta = \frac{\tau_{\text{transp}}}{\tau_{\text{reac}}} \quad (\text{III. 62})$$

Dans notre modélisation, l'oxydation de l'Al est supposée instantanée. Ainsi, dans notre cas, seule la décomposition du CuO est potentiellement limitante. De plus, le seul phénomène de transport d'espèce modélisé est la diffusion.

Pour déterminer leur temps caractéristique, on détermine deux durées grâce aux enregistrements. Elles sont définies comme suit :

- La durée de combustion  $t_{\text{combu}}$  : temps où l'avancement de la réaction d'oxydation dépasse les 99 %
- La durée décomposition  $t_{\text{décompo}}$  : temps où l'avancement de la décomposition dépasse les 99 %

Le temps caractéristique de réaction peut alors être assimilé à  $t_{\text{décompo}}$  et le temps caractéristique de transport est obtenu en soustrayant  $t_{\text{combu}}$  et  $t_{\text{décompo}}$ . Notre nombre de Damköhler est alors :

$$\delta = \frac{\tau_{\text{transp}}}{\tau_{\text{reac}}} = \frac{t_{\text{combu}} - t_{\text{décompo}}}{t_{\text{décompo}}} \quad (\text{III. 63})$$

La Figure III-18 représente les valeurs du nombre de Damköhler pour les différents paramètres. Les colonnes correspondent aux quatre cas, les lignes correspondent aux valeurs de A. Les sous figures sont des map 2D du nombre de Damköhler avec les  $Ea_{Al,O_2}$  en abscisse et les  $D_{Al,O_2}$  en ordonnée. Les nombres en blancs sont les valeurs du Damköhler.

Comme attendu, le Damköhler augmente avec A et  $Ea_{Al,O_2}$  et diminue avec  $D_{Al,O_2}$ . Donc les plus hautes valeurs du Damköhler sont atteintes lorsque la décomposition est rapide et la diffusion est lente. Les maximums sont atteints pour  $A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{Al,O_2} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour  $A = 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ , le Damköhler est proche de 0, donc la décomposition y est limitante, sauf lorsque  $D_{Al,O_2} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Ea_{Al,O_2} = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le cas 2 présente les Damköhler les plus élevés. Étant donné que ce cas possède les couches les plus épaisses (200 nm pour l'Al et 400 nm pour le CuO), les distances de diffusion entre les réactifs sont les plus grandes, ce qui augmente le temps de diffusion. Par conséquent la diffusion y est plus facilement limitante. À contrario, le cas 3 possède les couches les plus fines (100 nm pour l'Al et 100 nm pour le CuO).

Les cas 1 (100 nm pour l'Al et 200 nm pour le CuO) et 4 (200 nm pour l'Al et 100 nm pour le CuO) ont des Damköhler intermédiaires. La couche de CuO du cas 4 est plus fine, il faut donc moins de temps pour la décomposer, ce qui explique pourquoi son Damköhler est plus élevé.

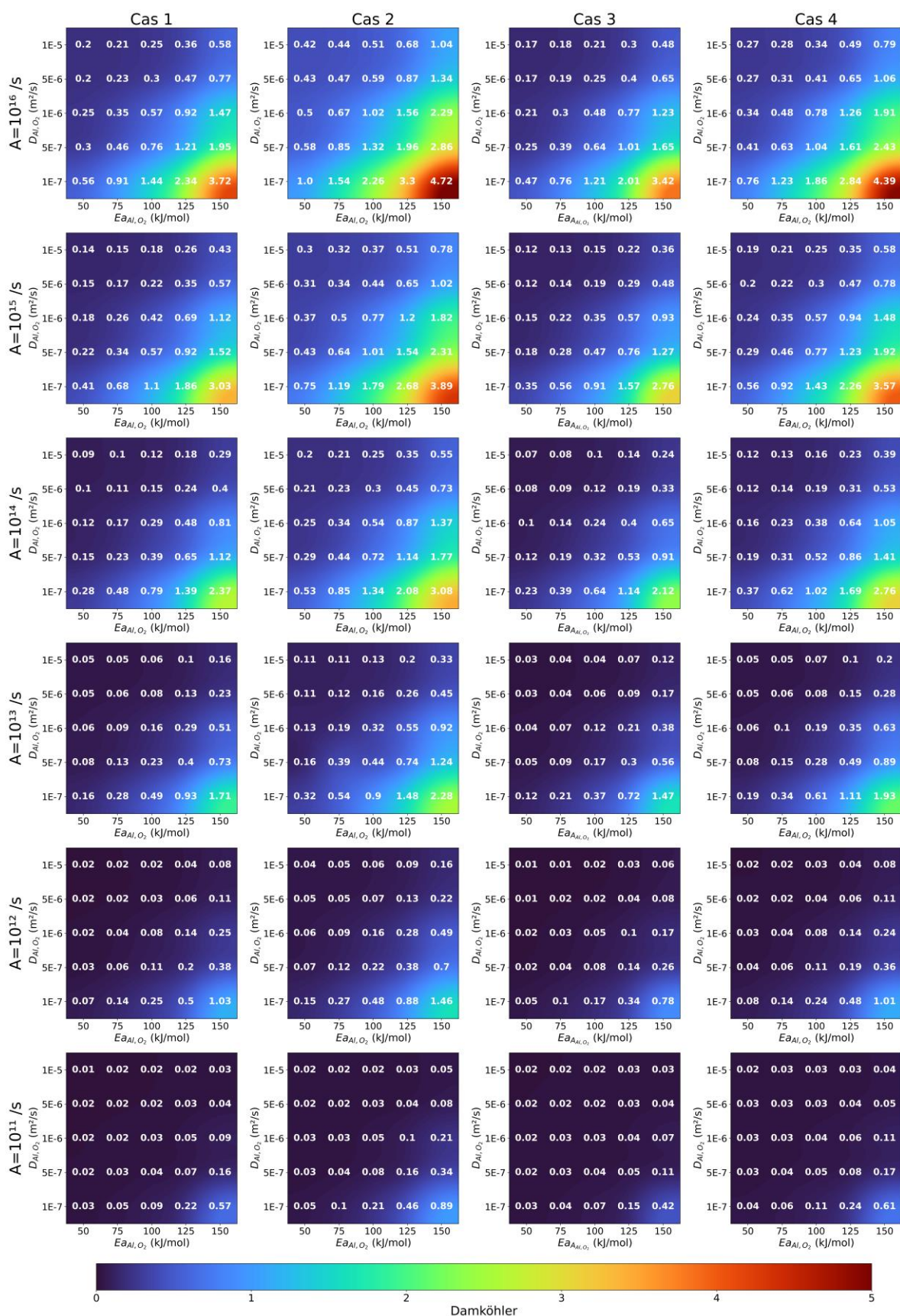


Figure III-18 : Nombre de Damköhler en fonction de  $A$  (en ligne) et des cas (en colonne), dépendamment de  $Ea_{Al,CuO}$  (en ordonnée) et de  $D_{Al,CuO}$  (en abscisse)

## III.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement d'un modèle 2D pour la propagation de la combustion de thermites nano laminés d'Al/CuO. Ce modèle tient compte des deux réactions principales, à savoir la décomposition du CuO et la formation de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La décomposition du CuO en Cu et O<sub>2</sub> est modélisé grâce à une loi d'Arrhenius. Elle fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation exothermique de l'Al en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour modéliser la diffusion d'espèces en tenant compte des proportions du mélange, nous avons utilisé le modèle *mixture averaged*. Il permet de déterminer un coefficient de diffusion binaire d'une espèce dépendamment du mélange. Les coefficients de diffusion binaire sont modélisés grâce à une loi d'Arrhenius dont les paramètres proviennent de la littérature. Ces valeurs étant difficile à déterminer, plusieurs d'entre elles ne sont pas disponibles. Plusieurs hypothèses ont donc dû être faites, en particulier nous avons considéré que les coefficients concernant l'Al et l'O<sub>2</sub> sont égaux. Un modèle de fusion permettant de distinguer les concentrations de solide et de liquide a également été implémenté.

Deux cas de validation sont présentés. Le premier est issu de la thèse de Alloul [129], [130] et portent sur la conduction dans une pile thermique. Les résultats de nos modèles sont proches de ceux obtenus grâce à la méthode CE/SE de Alloul et le logiciel commercial COMSOL. Le second cas est une application à la fusion de la glace permettant de valider le couplage entre les modèles de fusion et de conduction. Les profils de température spatiaux et temporels sont identiques à ceux de Muhieddine [131].

Finalement, l'entièreté de notre modèle a été appliqué à 4 nano thermites multicouches. Les premiers résultats, utilisant les paramètres de diffusion de la littérature, présentent des températures maximales deux fois supérieures à la température adiabatique. Les vitesses sont également supérieures aux expériences. Ajouter une température de disruption de 2792 K (la température d'évaporation de l'Al), a permis d'améliorer les résultats. Une étude paramétrique nous a permis de déterminer l'influence de la décomposition du CuO et de la diffusion des Al et O<sub>2</sub>. Deux régimes ont été observés : lorsque la diffusion est limitante et lorsque que la décomposition est limitante. Pour les caractériser nous avons utilisé le nombre de Damköhler.

Les tendances sont respectées et le rôle des paramètres est cohérent, bien qu'aucun des paramètres testés ne permettent de retrouver les vitesses expérimentales dans les 4 cas. Les différences avec l'expérimental peuvent s'expliquer de plusieurs manières. Dans notre modèle, nous avons considéré que les interfaces entre l'Al et le CuO étaient planes. Dans la réalité, les interfaces sont un mélange mal défini d'Al, de Cu et d'O d'épaisseur

irrégulière [133]. Ces interfaces peuvent constituer une barrière ralentissant la diffusion et diminuant donc les vitesses de propagation. Additionnellement, la décomposition du CuO est relativement mal comprise et est fortement dépendante du milieu. Dans la littérature deux étapes ont été observées. Mais dû à l'absence de paramètres, nous avons fait le choix de la modéliser en une étape. La présence d'une espèce intermédiaire, le Cu<sub>2</sub>O peut modifier la diffusion de l'Al et de l'O<sub>2</sub> ainsi que les propriétés thermiques locales. En outre, le largage de l'oxygène en deux étapes peut permettre d'atténuer la combustion. De plus, comme évoqué précédemment, les paramètres intervenant dans les calculs des coefficients d'inter diffusion sont issus de sources différentes et ont généralement été obtenus par ajustement de modèles numériques. Nous n'avons essayé d'ajouter notre modèle en variant uniquement  $D_{Al,O_2}$  et en considérant que les coefficients de diffusion de l'O<sub>2</sub> étaient identiques à ceux de l'Al. Leur diffusion dans les autres espèces peut également influencer la combustion. De plus les couches d'Al et de CuO étant d'une épaisseur inférieure au micromètre, elles ont été représentées par un faible nombre de mailles.





---

## **Chapitre IV :**

# **Acquisition et analyse d'images MEB de composition pyrotechnique**

---

## **IV.1 Introduction du chapitre**

Dans le précédent chapitre, nous avons présenté le modèle que nous avons développée afin de simuler la combustion de nanolaminés d'Al/CuO. Il n'a été appliqué qu'à des matériaux multicouches dont la structure est bien plus simple à modéliser qu'une composition pyrotechnique sous forme de poudre comprimée. Dans le chapitre 2 nous avons testé plusieurs modes de répartition consistant à répartir aléatoirement des grains de différentes formes et tailles. Cependant, aucune d'entre elles n'a permis de retrouver une diffusivité thermique proche de celle mesurée par Hotdisk.

Dans ce chapitre, plutôt que d'utiliser d'autres modes de répartition, nous chercherons à développer une méthode de traitement d'images nous permettant de cartographier la structure granulaire complexe de poudres comprimées.

Pour cela nous allons préparer plusieurs compositions pyrotechniques sous forme de pastille. Nous réaliserons une image de leur surface grâce à un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Puis nous développerons plusieurs méthodes de traitement d'images permettant l'identification des différents constituants des échantillons : oxydant, réducteur et porosité. Afin de déterminer les méthodes les plus adaptées à chaque composition, nous comparerons les proportions volumiques de la cartographie à celles de l'échantillon. Nous pourrons alors construire des domaines de calculs exploitable par notre modèle à partir des images MEB des échantillons.

Finalement, nous adapterons notre modèle de combustion aux nouveaux matériaux. Nous calculerons alors, par simulation numérique, la diffusivité thermique des domaines et les comparerons à des mesures. Nous appliquerons également notre modèle et nous en analyserons ses résultats.

## IV.2 Préparation des comprimés et caractérisation

### IV.2.1 Moyens expérimentaux

#### IV.2.1.1 Hotdisk

La méthode Hotdisk a été décrite dans le premier chapitre (partie I.5.1.1). Elle permet de mesurer la conductivité et la diffusivité thermique et d'en déduire la capacité thermique volumique.

Le laboratoire PRISME a fait l'acquisition d'un appareil Hotdisk TPS 2200 dont la méthode de mesure a été décrite dans le premier chapitre. Le dispositif comporte l'appareil de mesure, un porte échantillon avec une vis de serrage et un emplacement pour la sonde et une sonde PT100. De plus deux sondes en Kapton sont disponibles : la F2 7577 de rayon 2 mm et F2 5465 de rayon 3,2 mm. Ici, nous utiliserons la sonde F2 7577.

Une mesure par Hotdisk nécessite deux échantillons identiques. Leur diamètre doit être au moins deux fois supérieur à celui de la sonde et leur épaisseur doit être au moins égale au rayon de la sonde, soit :

$$2 \text{ mm} \leq H_{\text{échantil}} \text{ et } 8 \text{ mm} \leq D_{\text{échantil}} \quad (\text{IV. 1})$$

Le premier échantillon est placé sur le plateau du porte échantillon et sous la vis de serrage. On installe ensuite la sonde dans son emplacement de manière que la double spirale soit placée au centre de l'échantillon. Le second échantillon est superposé au premier en laissant la sonde entre les deux. On ajoute le disque métallique pour protéger l'échantillon et on utilise la vis de serrage pour maintenir l'empilement. Enfin, une cloche de protection vient recouvrir le tout, afin de supprimer les échanges thermiques avec le milieu extérieur. La sonde PT100 est placée à l'intérieur de la cloche afin de mesurer la température de l'échantillon au moment de la mesure.

En fonction des propriétés thermiques du matériau, deux paramètres expérimentaux sont à choisir, la puissance et la durée de la chauffe :

- La durée de chauffe  $t$  est limitée par les dimensions de l'échantillon
- La puissance de chauffe doit être choisie de façon à obtenir une élévation de température comprise entre 2 et 5 K. Il est à noter que l'élévation de la température atteinte est proportionnelle à la puissance.

Une fois la mesure réalisée, plusieurs résultats permettent de la valider. La courbe du transitoire de température doit être continue, sans élévation ou baisse brutale et la

température finale ne doit pas être supérieure à 5K. Vient ensuite le choix de l'intervalle de points à l'intérieur duquel le calcul des propriétés est effectué. Celui-ci doit être fait de façon que la profondeur sondée ne dépasse pas les dimensions de l'échantillon. De plus, le rapport entre temps de mesure et temps caractéristique doit être compris entre 0,33 et 1. L'écart-type entre l'élévation de température mesurée et celle calculée doit être inférieure à  $10^{-4}$  K.

#### IV.2.1.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. La température peut être fixée par palier ou grâce à une rampe en fonction du temps. Elle permet d'étudier le comportement et les caractéristiques de matériaux.

Le laboratoire PRISME dispose d'une thermobalance SETARAM Setsys 16/18 schématisé sur la Figure IV-1. L'échantillon est placé dans un creuset ouvert en alumine de 100  $\mu$ L, suspendu dans un four tubulaire. Ce four peut atteindre plus de 1700 K, avec des vitesses de chauffe variant de 0,01 K.min<sup>-1</sup> à 30 K.min<sup>-1</sup>. Le four est balayé en permanence par un gaz (généralement air, argon ou azote) pour permettre l'évacuation des éventuels gaz de décomposition.

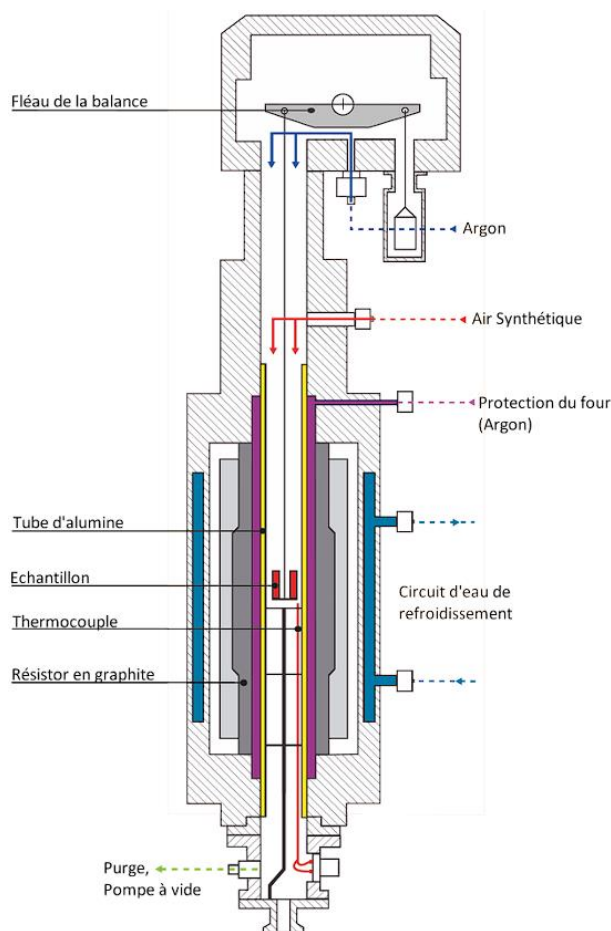


Figure IV-1 : Schéma de la thermobalance SETARAM Setsys 16/18 [134]

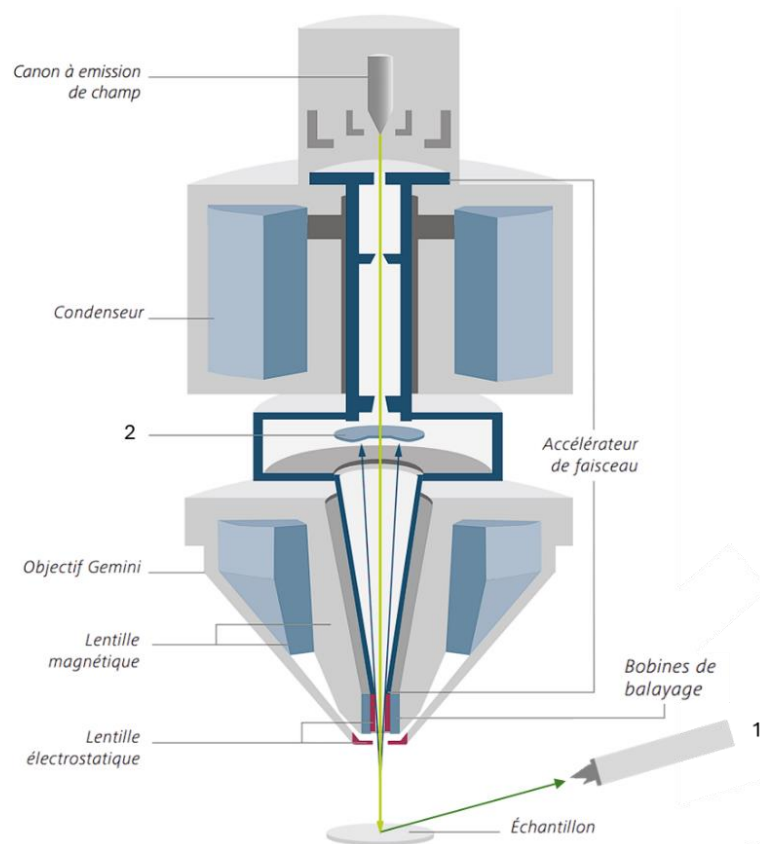
### IV.2.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images des composés ont été acquises grâce à un microscope Electronique à Balayage (MEB) Zeiss Sigma 300 Gemini combiné à un spectroscope de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) disponible au département Mesures Physiques de l'IUT de Bourges.

Un canon à électron émet un faisceau focalisé en direction de la surface de l'échantillon. La surface est balayée ligne par ligne de manière systématique. L'interaction entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon provoque la réémission d'électrons, notamment secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE), et de rayons X. Les SE sont des électrons de faible énergie, arrachés à la surface par le rayonnement primaire (le faisceau) de l'échantillon via un processus d'ionisation. Leur détecteur étant situé sur le côté (1 de la Figure IV-2), leur détection est dépendante de la topologie de la surface. Les BSE ont une énergie proche de celle du rayonnement primaire. Ce sont les électrons du faisceau primaire réémis dans une direction proche du faisceau. Leur nombre est corrélé positivement au numéro atomique. Leur détecteur est placé dans

l'axe du faisceau (2 de la Figure IV-2), les images paraissent alors plates. L'analyse des électrons réémis permet de reconstruire une image en niveaux de gris de la surface de l'échantillon. L'intensité de chaque pixel est alors proportionnelle au nombre d'électrons détectés au cours du balayage. Le matériau doit être conducteur électrique afin d'évacuer les charges et éviter la saturation de l'image. Si le matériau est isolant, il peut être recouvert d'une fine couche d'or pour rendre sa surface conductrice et rendre l'observation possible.

Les rayons X sont analysés par EDS et permettent l'étude quantitative de la composition de l'échantillon.



*Figure IV-2 : Représentation schématique de la colonne optique Gemini avec 1 le détecteur d'électrons secondaires et 2 le détecteur d'électrons rétrodiffusés [135].*

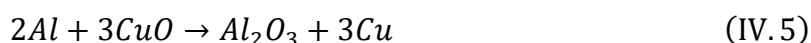
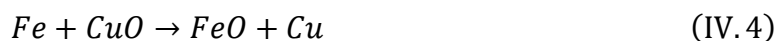
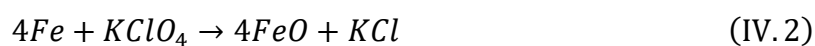
Nous présentons ici le choix des poudres et le processus de fabrication des comprimés. Des images de leur surface seront réalisées par MEB. Les paramètres et conditions d'acquisition, en particulier le choix du détecteur, seront discutés.

## IV.2.2 Choix des poudres et préparation des comprimés

Nous choisissons d'utiliser 4 poudres, deux réducteurs, le fer (Fe) et l'aluminium (Al) et deux oxydants, l'oxyde de cuivre (CuO) et le perchlorate de potassium (KClO<sub>4</sub>).

Les poudres sont préalablement séchées en étuve pendant au moins 24 h à 50 °C. Avant mélange, les deux réducteurs sont passés au travers d'un tamis dont les mailles mesurent 80 µm. Les oxydants ont une granulométrie plus importante, de plus le KClO<sub>4</sub> montre une tendance à s'agglomérer. Ils ont été tous deux concassés dans un mortier en porcelaine afin de casser les agglomérats.

Au total, 6 mélanges sont constitués. Les ratios stœchiométriques des mélanges ont été calculées en considérant les réactions suivantes :



Les proportions des mélanges ont ensuite été déterminées en fonction de la richesse  $\Phi$  (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Propriétés des 6 mélanges

	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 2	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 0,5	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Fe/CuO Φ = 1	Al/CuO Φ = 1
Ratio stœchiométrique	0,78		1,61		0,7	0,23
wt. % Fe			0,45	0,62	0,41	
wt. % Al	0,44	0,61				0,18
wt. % KClO <sub>4</sub>	0,56	0,39	0,55	0,38		
wt. % CuO					0,59	0,82
$\rho_{th}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	2596	2627	3618	4342	6873	5062

La matrice permettant de former les comprimés est constituée d'un moule et de deux pistons. Le moule est un cylindre creux de diamètre intérieur de 32 mm. La masse de poudre par échantillon a été estimée en supposant des comprimés sans porosité d'une hauteur de 5 mm.

Une fois préparés, les mélanges de poudres sont déposés dans un pilulier et mélangés dans un mélangeur Turbula pendant plusieurs heures. Le mélange est ensuite versé à l'intérieur du moule, dont l'une des extrémités a été préalablement obturée par l'un des pistons. Ensuite le second piston est placé sur le mélange. Le tout est comprimé à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. La pression est maintenue pendant au moins 1 min. Puis, toujours à l'aide de la presse, l'ensemble pistons/pastilles sont extrudés. Les pastilles sont finalement pesées et mesurées afin d'en déterminer leur masse volumique et d'en déduire leur porosité. Pour chacun des mélanges, les caractéristiques des deux comprimés ont été moyennées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Propriétés des 6 comprimés

	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 2	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 0,5	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Fe/CuO Φ = 1	Al/CuO Φ = 1
Pression de compaction (bar)	179	179	376	376	430	269
Masse comprimés (g)	9,96	10,15	15,31	14,87	27,27	20,3
Hauteur comprimés (mm)	7,84	7,22	7,5	6,73	10,1	10,82
$\rho_{ech}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1579,1	1747,9	2537,2	2745,6	3358	2332,4
Porosité	39,2%	33,5%	29,8%	36,8%	51,1%	53,9%

## IV.2.3 Résultats

### IV.2.3.1 Mesures des propriétés thermiques

À la suite de leur fabrication, les conductivités et les diffusivités thermiques des 6 compositions ont été mesurées par Hotdisk. Pour chaque composition, on réalise une première série de mesure afin de déterminer la durée et la puissance de la chauffe respectant les critères de validité des mesures. Ensuite on réalise une série de trois mesures espacées de 30 min. Les résultats présentés dans le Tableau IV-3 sont les moyennes des résultats sur trois mesures.

Les compositions d'Al/KClO<sub>4</sub> ont les conductivités les plus élevées. Cela s'explique par leur faible porosité (36,8 % et 29,9 %) et la conductivité élevée de l'Al. Tandis que les compositions contenant du CuO ont les conductivités les plus faibles.

Tableau IV-3 : Mesures des propriétés thermiques des échantillons et paramètres des mesures Hotdisk

	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 2	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 0,5	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Fe/CuO Φ = 1	Al/CuO Φ = 1
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,706	1,147	0,484	0,380	0,360	0,307
$\rho C_p$ (MJ.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,17	1,36	1,52	1,12	1,47	1,04
$\alpha$ (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,6	1,01	0,32	0,34	0,24	0,30
$T_{amb}$ (°C)	23,2	26,3	24,2	25,7	23,3	22,1
Puissance (mW)	45	45	40	22	27	40
Durée (s)	10	10	10	10	10	10
$T_{max}$ (°C)	4,9	4,5	4,9	4,7	4,8	5,3

#### IV.2.3.2 Étude de la décomposition du KClO<sub>4</sub>

La décomposition thermique du KClO<sub>4</sub> a été largement étudiée dans la littérature par ATG, DSC et DRX [17], [21], [23], [136], [137], [138], [139], [140], [141], [142], [143], [144]. Elle débute par une transition de phase, de rhombique à cubique, aux alentours des 300 °C. A partir de 500 °C il se décompose lentement dans sa phase solide, puis la décomposition s'accélère après sa fusion (590 °C).

Deux mécanismes sont retenus dans la littérature :

- En deux étapes [143], [145], [146], avec formation de KClO<sub>3</sub> :



- En une étape [136], [140], [147], avec formation direct de KCl :



Cependant aucun paramètre cinétique n'est disponible dans la littérature. Afin de les déterminer, nous avons étudié la décomposition thermique du  $\text{KClO}_4$  par ATG. Ce travail a été réalisé avec l'aide de S. Delbarre, ancien doctorant au laboratoire PRISME.

Les expériences ont été réalisées sous argon de la température ambiante jusqu'à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Conformément aux recommandations de l'ICTAC [148], 5 rampes de températures ont été utilisées :  $\beta = 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 ; 40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons ont une masse initiale de 11 mg. Aucun résidu n'est observé dans le creuset à la fin des mesures : son contenu s'est entièrement gazéifié. L'avancement  $\alpha$  de la décomposition, représenté Figure IV-3, peut alors être suivi grâce au relevé temporel de la masse :

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \quad (\text{IV.9})$$

Où  $m_0$  est la masse initiale.

Les courbes de pertes de masse obtenues sont semblables. L'augmentation de la vitesse de chauffe provoque un décalage vers la droite des courbes. Une première perte de 50 % se produit entre  $500$  et  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Elle est suivie d'un cours pallier puis d'une nouvelle perte de 50 %, entre  $700$  et  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

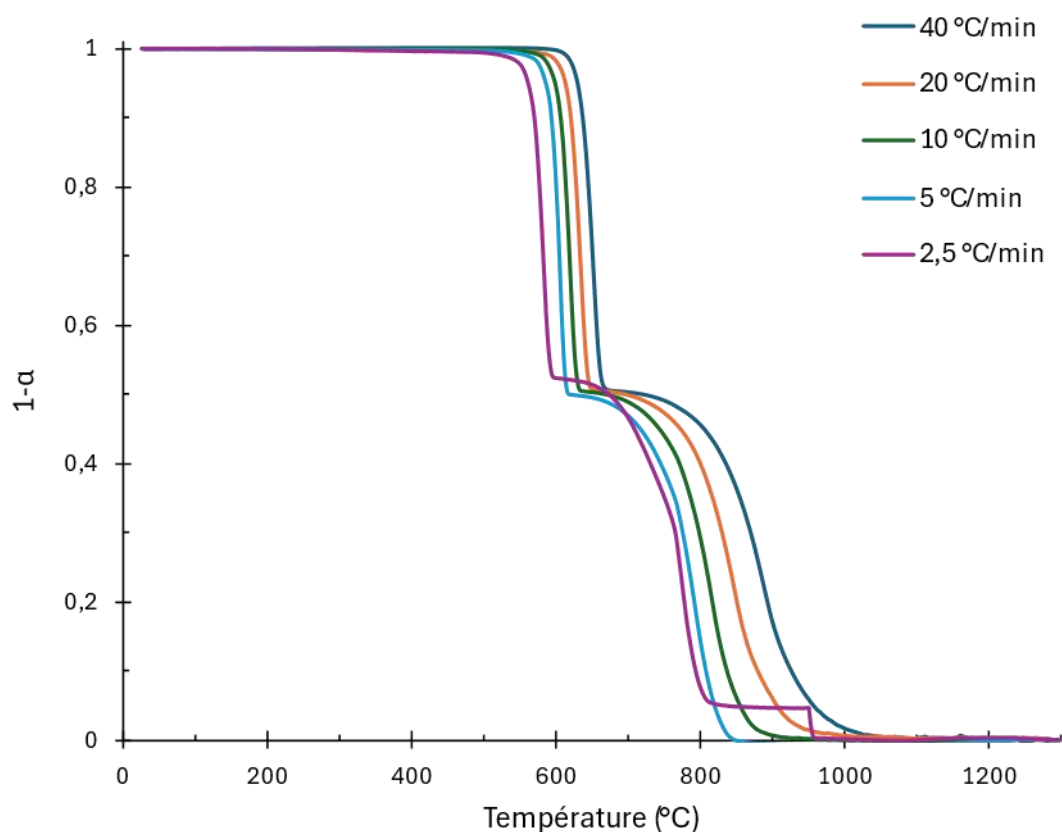


Figure IV-3 : Variation de l'avancement pour les différentes vitesses de chauffe.

La première perte est cohérente avec une décomposition complète du  $\text{KClO}_4$  en  $\text{KCl}$ . Mais la seconde n'a, à notre connaissance, été observé que par Jia et al. [137] lors d'analyses ATG et DSC. Les auteurs ont constaté la présence d'un court mais important pic endothermique à 767 °C, qu'ils ont attribué à un changement de phase. La température de fusion du  $\text{KCl}$  étant de 770 °C, la seconde perte de masse est due à son évaporation. Ici, nous nous concentrons sur la première perte de masse car c'est elle qui apporte l'oxygène nécessaire à la combustion.

Ainsi, notre étude de la décomposition du  $\text{KClO}_4$  se restreint à la première perte de masse (Figure IV-4 (a)). Les méthodes d'analyse et de détermination des paramètres cinétiques sont détaillés dans [149] et sont résumés ici. Pour modéliser la cinétique de la décomposition, on suppose une forme tronquée de l'équation de Sestak-Bergren [150] :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R_g T}} \cdot f(\alpha) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R_g T}} \cdot m \cdot \alpha^n \cdot (1 - \alpha)^p \quad (\text{IV. 10})$$

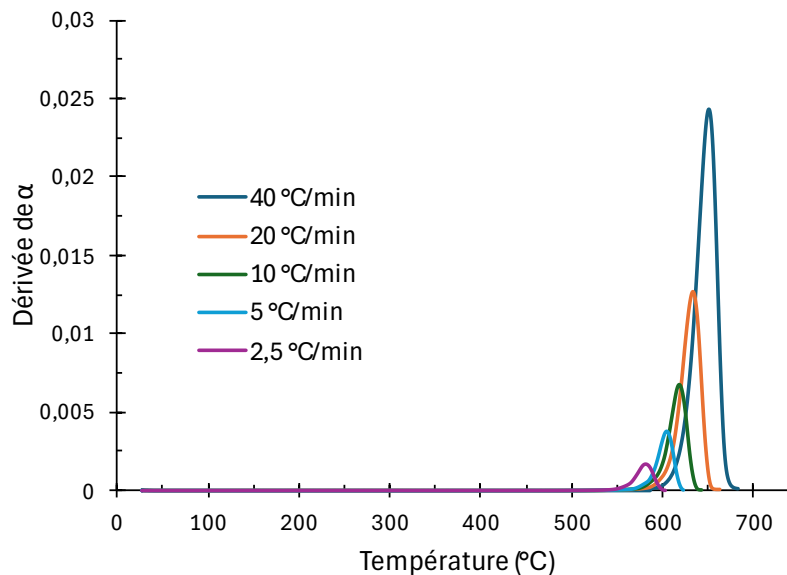
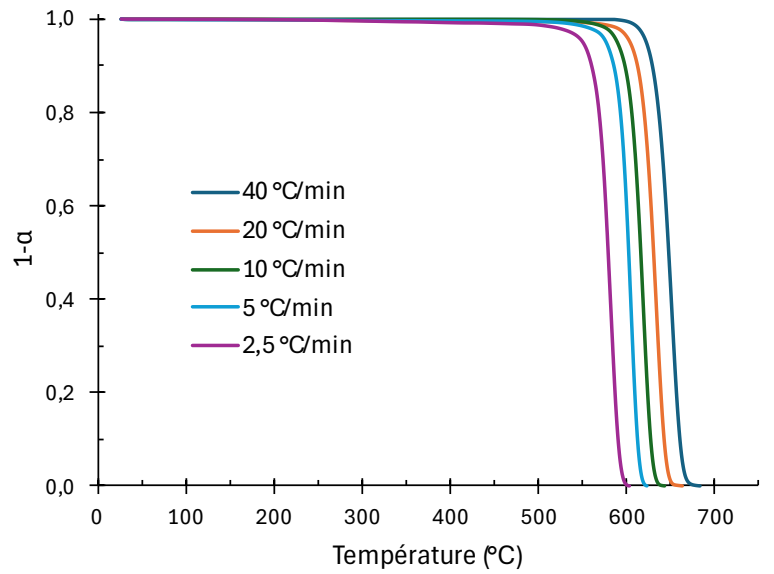


Figure IV-4 : Avancement et sa dérivée jusqu'à 700 °C.

Le tracé de la dérivée de l'avancement, Figure IV-4 (b), montre un unique pic entre 550 °C et 700 °C. La méthode de Friedman [151] permet de calculer l'énergie d'activation en fonction de l'avancement (Figure IV-5).

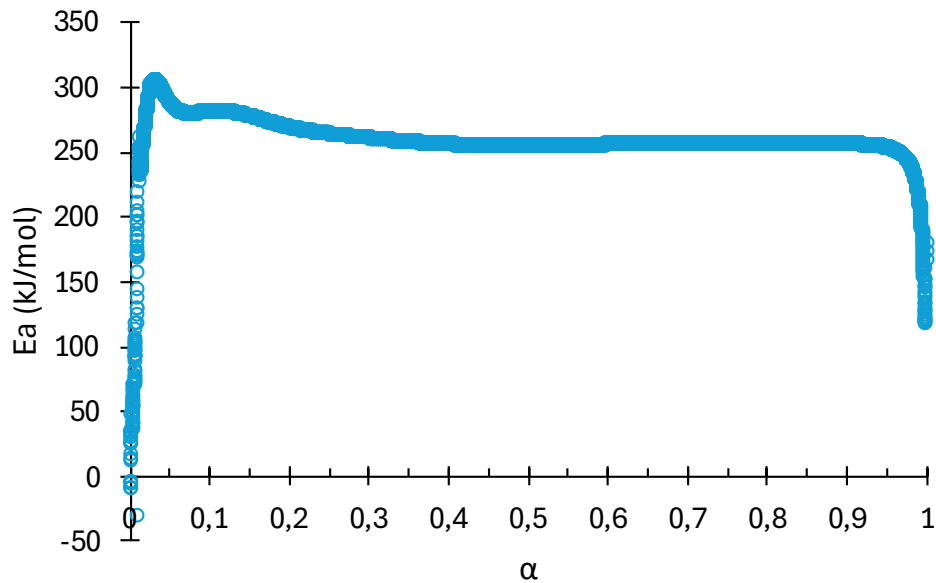


Figure IV-5 : Energie d'activation calculé grâce à la méthode de Friedman

Pour  $\alpha \in [10\% ; 90\%]$ , l'énergie d'activation ne dépasse pas sa valeur moyenne  $Ea_{mean} = 284,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  de plus de 10%. Par conséquent nous choisissons de modéliser la perte de masse par une réaction en une étape [148]. L'énergie d'activation étant quasi constante, on considère qu'elle est égale à sa valeur en  $\alpha = 0,5$ . Le facteur pré-exponentiel est déterminé grâce à l'effet de compensation [148]. Comme pour l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel est quasi-constant. Donc, de la même façon, on considère sa valeur en  $\alpha = 0,5$ .

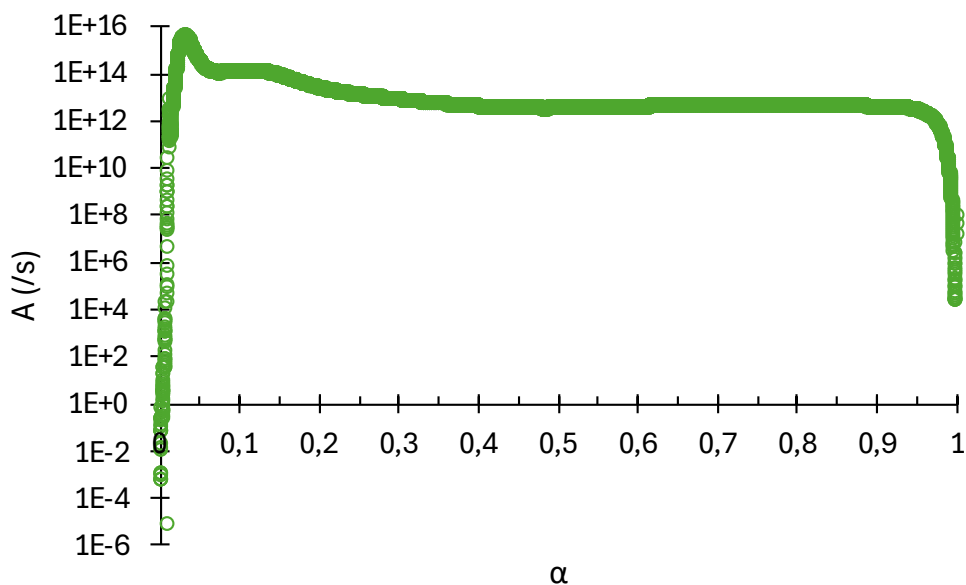


Figure IV-6 : Facteur pré-exponentiel en fonction de l'avancement

Les paramètres  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont déterminés grâce à une procédure d'optimisation [149]. Les valeurs des paramètres cinétiques sont rassemblées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Paramètres cinétiques de la décomposition

$A$	$Ea$	$m$	$n$	$p$
$3,73 \times 10^{12}$	255,5	3,83	0,56	0,67

La reproduction des pertes de masse avec ces paramètres est donnée Figure IV-7. Visuellement, nous constatons un écart significatif pour une vitesse de chauffe de 2,5 °C/min. Comme expliqué précédemment, le  $KClO_4$  subit une décomposition lente dans sa phase solide et rapide dans sa phase liquide. Notre modèle ne prend en compte qu'une réaction, et comme la perte de masse est plus importante en phase solide c'est elle qui est favorisée dans l'optimisation. Cependant la différence n'est visible que pour la vitesse de chauffe la plus lente, qui ne correspond pas aux vitesses atteintes lors de la combustion des compositions pyrotechniques. Notre modélisation de la décomposition du  $KClO_4$  est donc suffisamment précise dans notre cas.

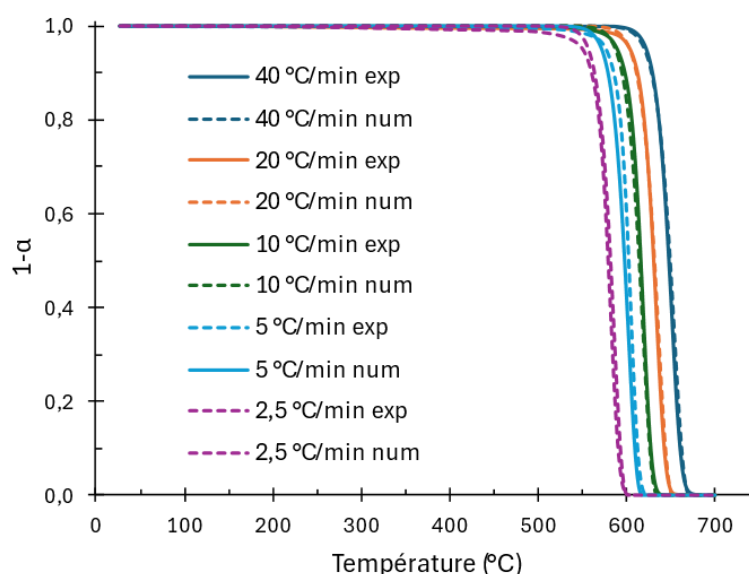


Figure IV-7 : Comparaison entre pertes de masse mesurées et simulées

### IV.2.3.3 Acquisition des images MEB

L'objectif de cette partie est d'acquérir des images de la surface des comprimés. Pour chaque composition, nous avons commencé par comparer les images données par les deux détecteurs. Le détecteur retenu est celui avec lequel il est possible de distinguer

visuellement oxydant et réducteur. Ensuite nous réalisons une série d'au moins 10 captures avec au moins deux grossissements différents sur 5 sites choisis arbitrairement. Les 10 captures sont effectuées avec des réglages de nettetés et de contrastes identiques.

#### **Al/KClO<sub>4</sub>**

La Figure IV-8 montre 3 images de l'Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 2$ ) grossis 60X. L'image (a) est obtenue grâce au détecteur secondaire. Les pixels blancs sont dus à des effets de charges, signalant la présence d'un isolant électrique. On peut donc identifier deux matériaux, les gros grains en blanc et les plus petits en gris. Certaines zones plus sombres correspondent aux porosités. En passant au détecteur rétrodiffusé (image (b)), l'image apparaît plus aplatie. Les contours des grains sont plus visibles. Cependant tous les grains ont la même intensité de gris, ce qui s'explique par la proximité des numéros atomiques des éléments présents ( $Z_{Al} = 13$ ,  $Z_K = 19$  et  $Z_{Cl} = 17$ ). En passant le faisceau en High Current (image (c)), ce qui revient à doubler le faisceau, les grosses particules chargent à nouveau. Le reste des images ont donc été capturées avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés en mode High Current.

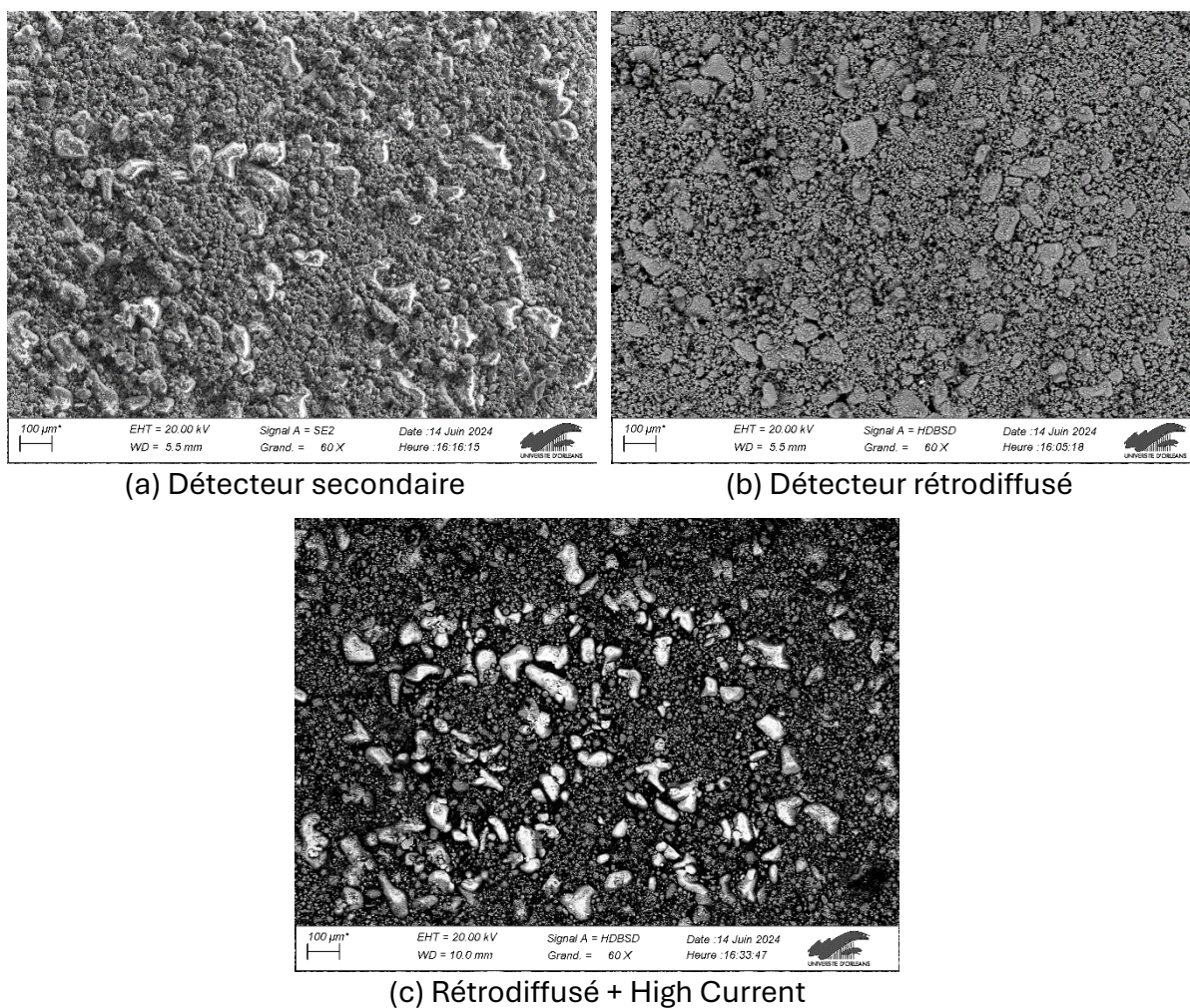
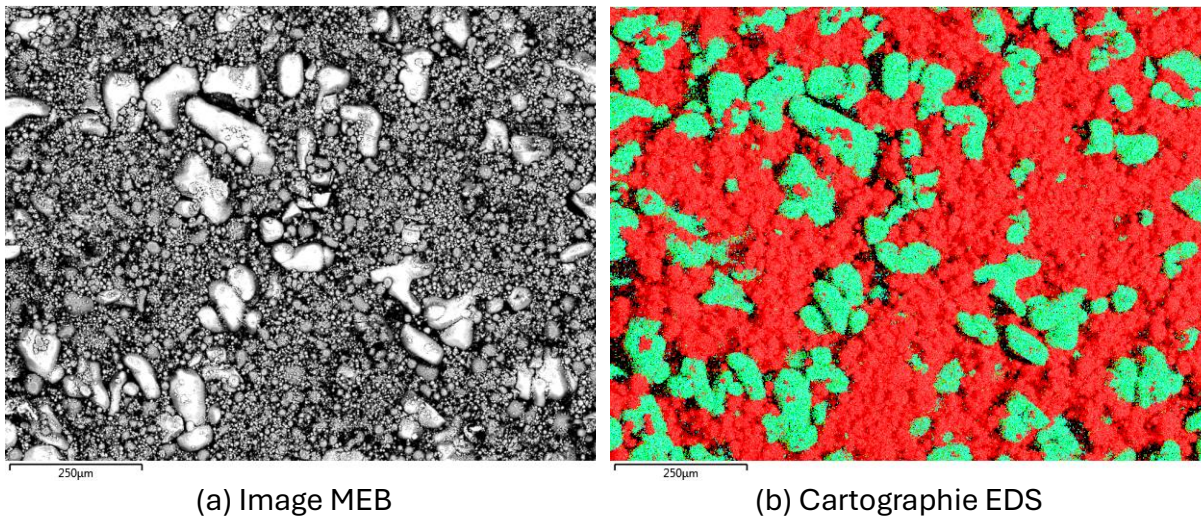


Figure IV-8 : Images MEB de l'échantillon d' $Al/KClO_4$  ( $\Phi = 2$ ) avec différents modes de détection

L'analyse EDS (Figure IV-9), nous permet d'identifier chacun des matériaux. Les pixels rouges de (b) correspondent à l'Al, tandis que le vert est une combinaison de K + Cl + O. Donc les petits grains sont de l'Al et les gros grains blancs sont du  $KClO_4$ .



(a) Image MEB

(b) Cartographie EDS

Figure IV-9 : Cartographie EDS de l'échantillon d'Al/KClO<sub>4</sub>

Les images de l'échantillon de Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) sont obtenues dans les mêmes conditions (Figure IV-10).

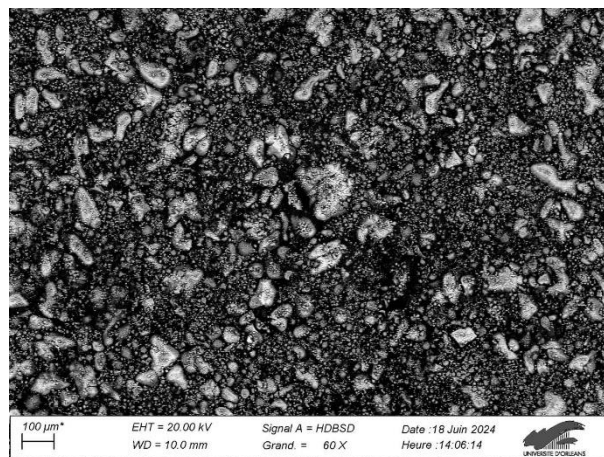


Figure IV-10 : Image MEB de l'échantillon Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ )

### Fe/KClO<sub>4</sub>

Pour les comprimés de Fe/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ), on observe les mêmes effets de charges que précédemment. En passant en rétrodiffusé, l'image est à nouveau aplanie. On distingue facilement deux types de grains : des petits en blanc et des plus gros en gris. Le numéro atomique du Fe étant le plus élevée ( $Z_{Fe} = 26$ ), il apparaît plus brillant que le KClO<sub>4</sub>. Ici on a donc des gros grains foncés de KClO<sub>4</sub> et des petits clairs de Fe.

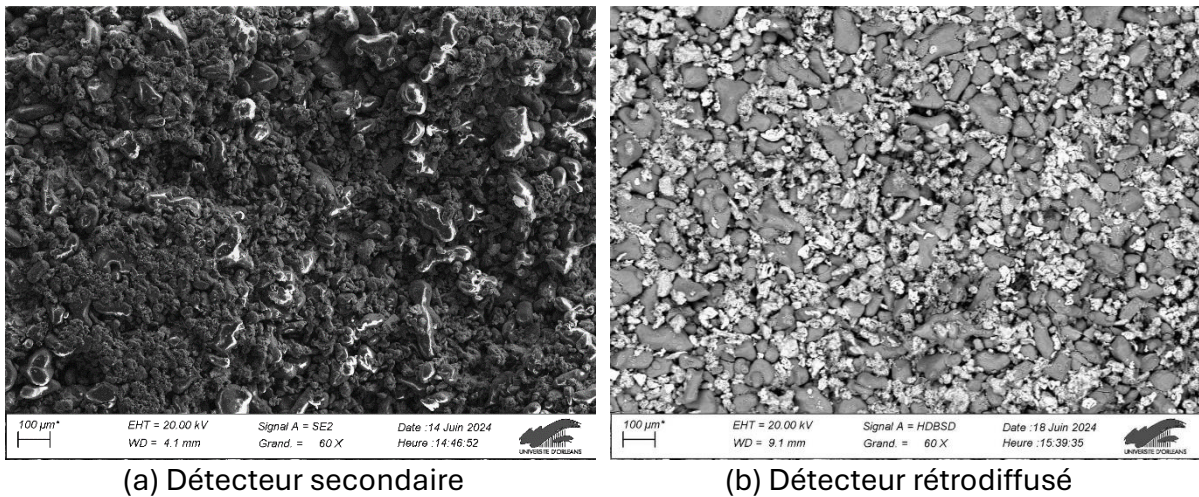


Figure IV-11 : Images MEB de l'échantillon de  $Fe/KClO_4$  ( $\Phi = 1$ ) avec différents modes de détection

Les images de l'échantillon  $Fe/KClO_4$  ( $\Phi = 0,5$ ) sont obtenues dans les mêmes conditions (Figure IV-12).

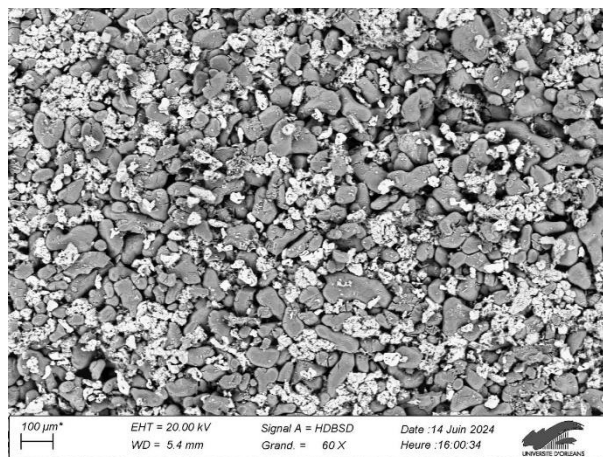


Figure IV-12 : Image MEB de l'échantillon  $Fe/KClO_4$

Par la suite nous présentons que les images obtenues avec le détecteur rétrodiffusé.

### Fe/CuO

La granulométrie des constituants (Figure IV-13) est plus faible que pour les compositions de  $KClO_4$ . Avec un grossissement de 60X on observe quelques grains clairs, des zones gris foncé et des zones noires. Les zones noires correspondent à une différence de niveau à la surface de l'échantillon. Les comprimés de  $Fe/CuO$  sont plus fragiles, ils ont été abimés à la suite de leur extrusion et des manipulations ce qui a altéré leur surface. En augmentant le grossissement on distingue plus facilement les grains des zones gris clair mais les zones noires sont toujours présentes.

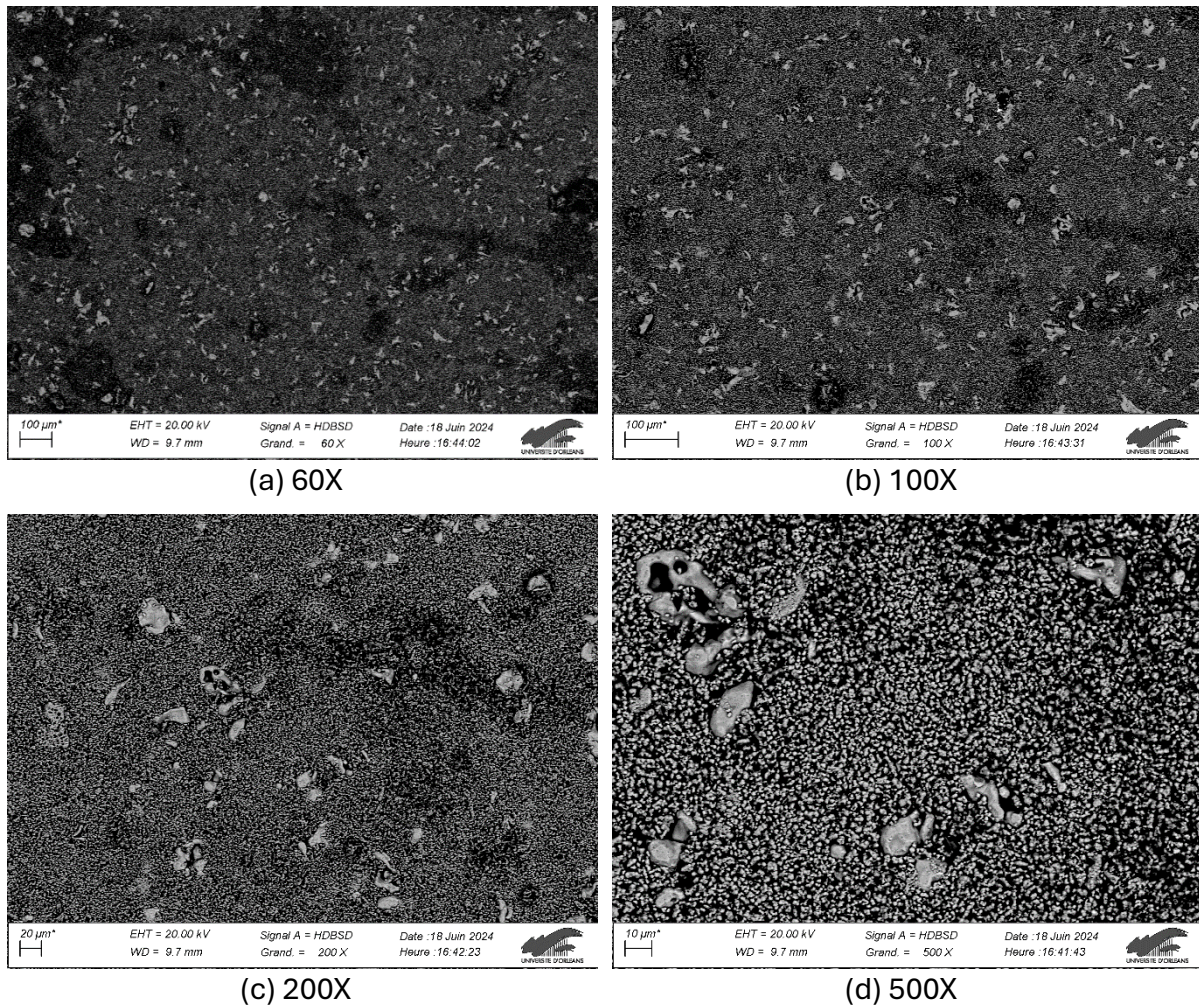


Figure IV-13 : Images MEB d'un même site de l'échantillon de Fe/CuO en rétrodiffusé avec plusieurs facteurs de grossissement

Les numéros atomiques du Fe et du Cu sont proches ( $Z_{Fe} = 26$  et  $Z_{Cu} = 29$ ), ce qui explique qu'ils aient la même intensité de gris (image (d)). L'analyse EDS (Figure IV-14) permet d'identifier les gros grains comme étant du Fe et les petits du CuO.

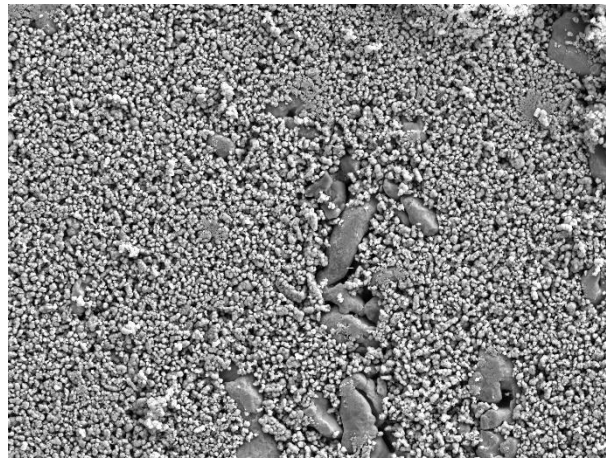
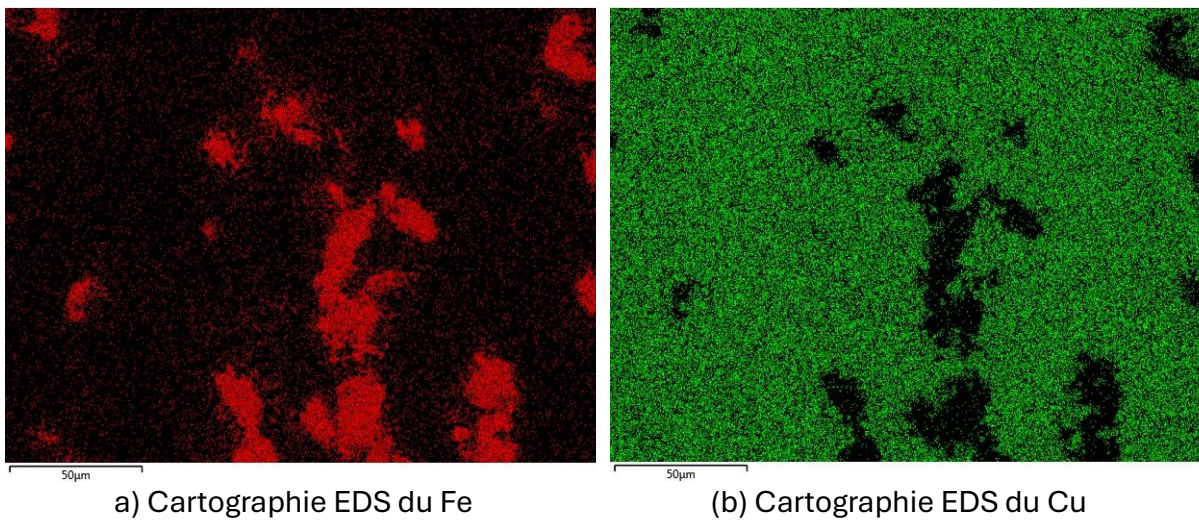


Image MEB analysée



a) Cartographie EDS du Fe

(b) Cartographie EDS du Cu

Figure IV-14 : Cartographies EDS de l'échantillon Fe/CuO

### Al/CuO

Les granulométries de l'Al et du CuO sont de tailles proches (Figure IV-15). Comme les numéros atomiques de l'Al et du Cu ( $Z_{Al} = 13$  et  $Z_{Cu} = 29$ ) sont éloignés, leur niveau de gris l'est également ce qui permet de bien les distinguer.

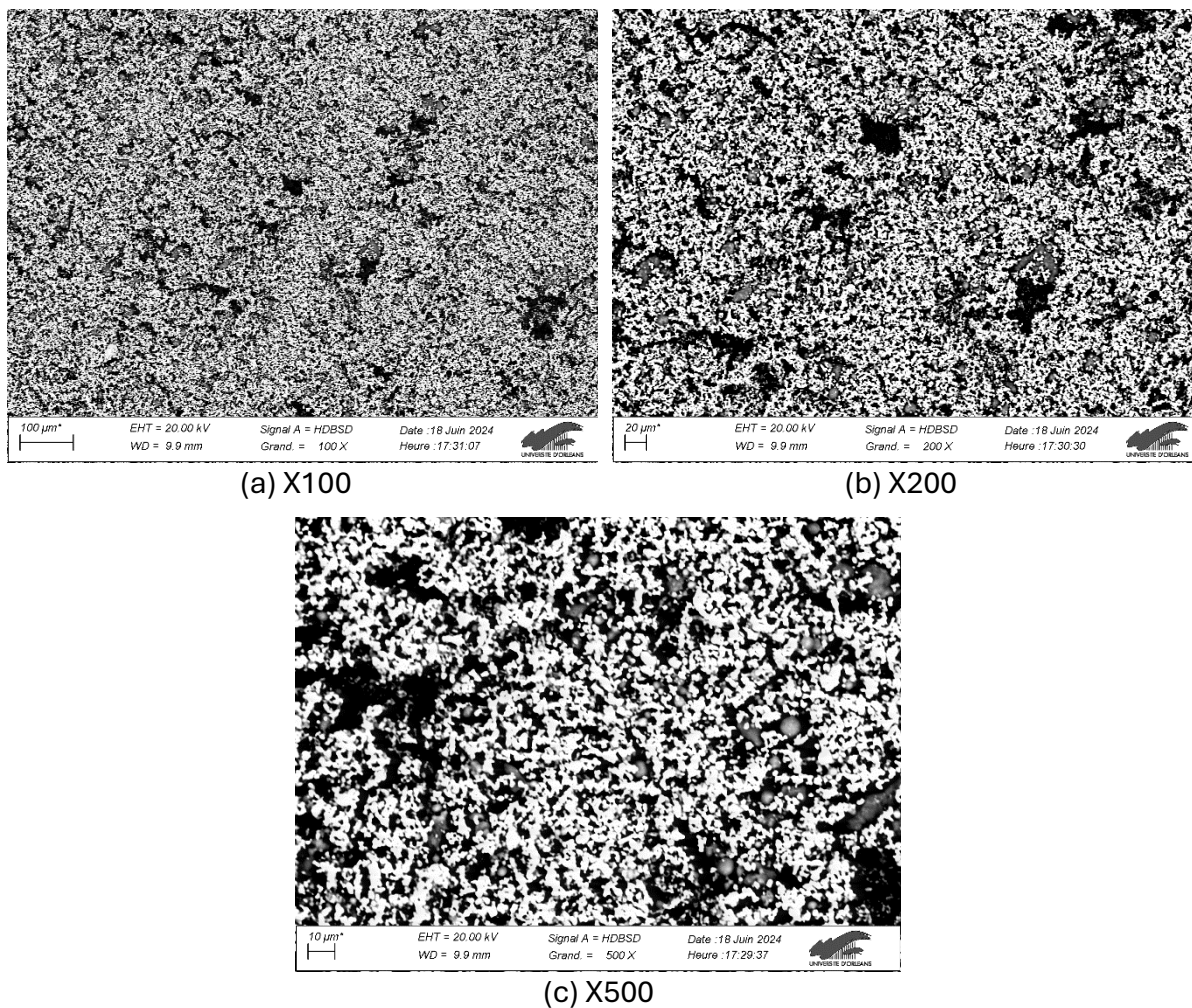
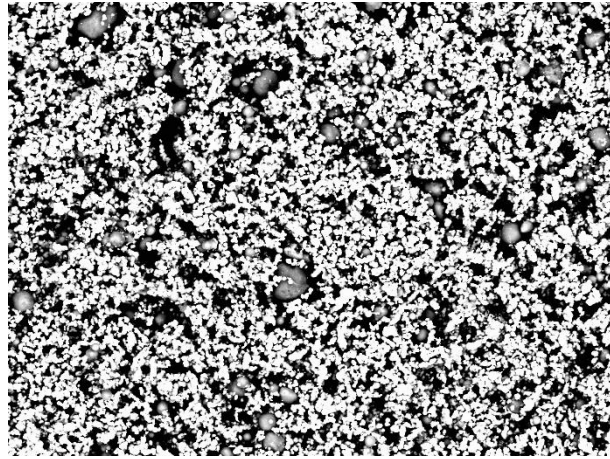
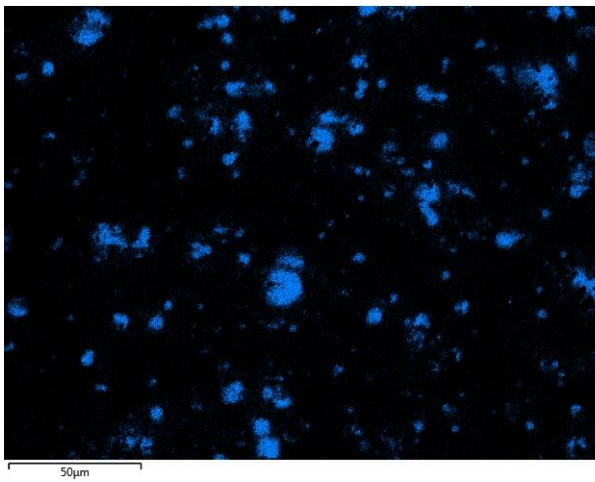


Figure IV-15 : Images MEB d'un même site de l'échantillon d'Al/CuO en rétrodiffusé avec plusieurs facteurs de grossissement

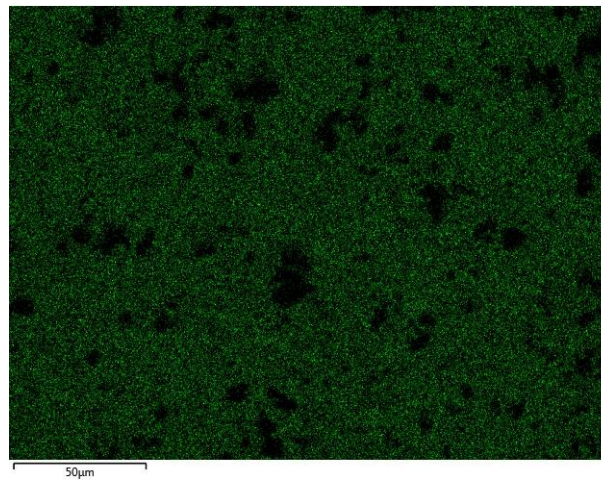
L'analyse EDS Figure IV-16 montre que les grains en gris foncés sont de l'Al tandis que les blancs sont le CuO, ce qui est cohérent avec leur numéro atomique.



(a) Image MEB analysée



(a) Cartographie EDS de l'Al



(b) Cartographie EDS du Cu

Figure IV-16 : Cartographies EDS de l'échantillon d'Al/CuO

## IV.3 Traitements des images MEB et obtention des cartographies

Les images MEB de la surface des échantillons sont en niveau de gris, on peut donc les représenter par des matrices en deux dimensions dont les valeurs, comprises entre 0 et 255, correspondent à l'intensité de gris des pixels. Les manipulations et les traitements d'images sont développés en Python.

Avant traitement, le filtre médian est appliqué aux images grâce à la fonction *median* de *skimage* [94]. Ce filtre remplace chaque valeur de niveau de gris par la valeur médiane de son voisinage. Nous utilisons le voisinage par défaut de la fonction, c'est-à-dire un carré de 3x3 pixels. Ensuite la résolution des images est doublée ce qui permet d'affiner les traitements.

Chaque composition contient 3 matériaux : les porosités, l'oxydant et le réducteur. L'objectif est de construire trois matrices binaires,  $M_{poro}$ ,  $M_{ox}$ , et  $M_{red}$ , pour chacun des matériaux. Comme un pixel ne peut contenir deux matériaux à la fois, on a, pour tous les pixels  $(i, j)$  de l'image :

$$M_{poro}(i, j) + M_{ox}(i, j) + M_{red}(i, j) = 1 \quad (IV.11)$$

On peut donc construire une matrice ternaire où 0 correspond aux porosités, 1 à l'oxydant et 2 au réducteur à partir des matrices binaires.

Dans ce but, nous avons développé 4 méthodes qui sont présentées ci-dessous. Comme l'identification se fait à partir des niveau de gris et que l'oxydant et le réducteur peuvent être en gris clair ou en gris foncé selon les échantillons, nous parlerons de matrice claire  $M_{claire}$  et de matrice foncée  $M_{foncée}$  pendant la présentation des méthodes. Il en est de même pour les proportions volumiques avec vol. % claire et vol. % foncée. Les porosités sont toujours en noir sur les images.

## IV.3.1 Développement et présentation des différentes méthodes

### IV.3.1.1 Seuillages

L'acquisition des images (partie IV.2.3.3) a été faite dans des conditions permettant de les identifier grâce au niveau de gris. Le seuillage manuel consiste à définir deux seuils,  $S_{foncé}$  et  $S_{clair}$  pour construire les matrices binaires :

$$M_{poro}(i, j) = \begin{cases} 0 & \text{si } I(i, j) < S_{foncé} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (IV.12)$$

$$M_{foncée}(i, j) = \begin{cases} 0 & \text{si } S_{foncé} < I(i, j) < S_{clair} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (IV.13)$$

$$M_{claire}(i, j) = \begin{cases} 0 & \text{si } S_{clair} < I(i, j) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (IV.14)$$

#### Manuel

Pour le seuillage manuel, la valeur des seuils est déterminée à l'aide de l'histogramme de niveau de gris de l'image. Cependant cela rend la méthode dépendante de la qualité de l'histogramme.

#### Automatique

Comme les proportions des matériaux sont connues, nous pouvons ajuster itérativement les seuils jusqu'à ce que les proportions détectées correspondent aux proportions réelles. L'algorithme se déroule comme suit :

1. Les seuils sont initialisés :  $S_{foncé} = 0$  et  $S_{clair} = 256$
2. Une première boucle, pour la porosité, incrémente la valeur de  $S_{foncé}$  tant que la proportion de 1 dans  $M_{poro}$  est inférieure à vol. % poro.
3. Un Si permet de connaître le seuil  $S_{foncé}$  ou  $S_{foncé} - 1$ , qui donne la proportion la plus proche de vol. % poro.
4. La deuxième boucle concerne  $M_{claire}$ ,  $S_{clair}$  est décrémentée tant que la proportion de 1 dans  $M_{claire}$  est inférieure à vol. % claire
5. Un Si permet de connaître le seuil  $S_{clair}$  ou  $S_{clair} - 1$ , qui donne la proportion la plus proche de vol. % claire.
6. Finalement  $M_{foncée}$  est le complémentaire des deux autres matrices.

### IV.3.1.2 K-means

Nous utilisons également la méthode des *k-means* grâce à la fonction *KMeans* de la librairie *sklearn* [152] avec 3 clusters. Les trois clusters sont donnés sous la forme de trois matrices binaires. Leur identification est réalisée manuellement.

### IV.3.1.3 Reconstruction par transformation morphologique

Cette méthode consiste à réaliser, de manière itérative, des érosions et des dilations jusqu'à ce que les proportions de l'image traitée correspondent aux proportions de l'échantillon.

L'algorithme de reconstruction travaille sur les matrices binaires des matériaux. Comme les érosions et les dilations n'altèrent que les objets déjà présents, la qualité de la reconstruction est fortement dépendante des matrices initiales. Leur initialisation ne peut donc pas être faite aléatoirement. Dans notre cas, nous choisissons de les initialiser grâce à la méthode des *k-means*.

L'algorithme est composé de deux reconstruction successives :

1. **Choix de la matrice à reconstruire** :  $M_{foncée}$  ou  $M_{claire}$
2. **Prétraitement** : Lors de cette phase on peut retirer les plus petits grains avec la fonction *remove\_small\_objects* et également appliquer une fermeture pour combler les petits trous au sein des gros grains. Le prétraitement permet de « nettoyer » pour s'assurer que les grains initiaux ne sont pas des erreurs d'identification par la méthode des *k-means*.
3. **Reconstruction de la matrice** :
  - a. **Boucle** : elle est arrêtée lorsque l'on a une succession de dilation et d'érosion (cela veut dire que l'algorithme a atteint une proportion proche du vol. % de l'échantillon).
    - i. Si la proportion de 1 dans la matrice est inférieure au vol. % de l'échantillon, cela veut dire qu'il faut augmenter la taille des grains, on applique une dilatation. Sinon on applique une érosion.
    - ii. On applique une fermeture
  - b. Une succession de Si permet de choisir la matrice dont la proportion est la plus proche du vol. % entre la matrice actuelle, son érodée ou son dilatée.
4. **Reconstruction de la porosité** :
  - a. **Boucle** : elle est arrêtée lorsque l'on a une succession de dilation et d'érosion (cela veut dire que l'algorithme a atteint une proportion proche du vol. % poro).

- i. Si la proportion de 1 dans la matrice est inférieure au vol. % poro de l'échantillon, on applique une dilatation. Sinon on applique une érosion.
  - ii. Les porosités juxtaposées au matériau préalablement reconstruit sont supprimées.
  - b. Une succession de Si permet de choisir la matrice dont la proportion est la plus proche du vol. % poro entre la matrice actuelle, son érodée ou son dilatée.
5. La matrice non reconstruite est à nouveau le complémentaire des deux autres.

Le choix des éléments structurants et de leur taille est laissé à l'utilisateur. Ici, nous avons utilisés des *disk* de taille 1 pour toutes les opérations.

### IV.3.2 Applications et comparaison des méthodes

Nous avons appliqué les 4 méthodes de traitement d'image sur les images MEB présentées dans la partie IV.2.3.3. Les résultats obtenus sont présentés par composition. Les images traitées sont reproduites avec des couleurs proches de celles de l'image afin de faciliter la comparaison visuelle. Les proportions des composants des cartographies sont également calculées et comparés aux proportions volumiques des échantillons (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Proportions volumique des constituants des échantillons

	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 2	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 0,5	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Fe/CuO	Al/CuO
vol. % Al	25,6	39,4				15,9
vol. % Fe			14,4	21,5	17,6	
vol.% KClO <sub>4</sub>	35,2	27,1	55,8	41,7		
vol. % CuO					31,3	30
vol. % Porosité	39,2	33,5	29,8	36,8	51,1	53,9

#### IV.3.2.1 Al/KClO<sub>4</sub>

Pour les échantillons de Al/KClO<sub>4</sub>, les images et les proportions des matériaux sont regroupées sur la Figure IV-17 et le Tableau IV-6 pour une richesse de 1 et sur la Figure

IV-18 et Tableau IV-7 pour une richesse de 2. Pour rappel, les grains clairs sont du  $\text{KClO}_4$  et les foncés sont l'Al.

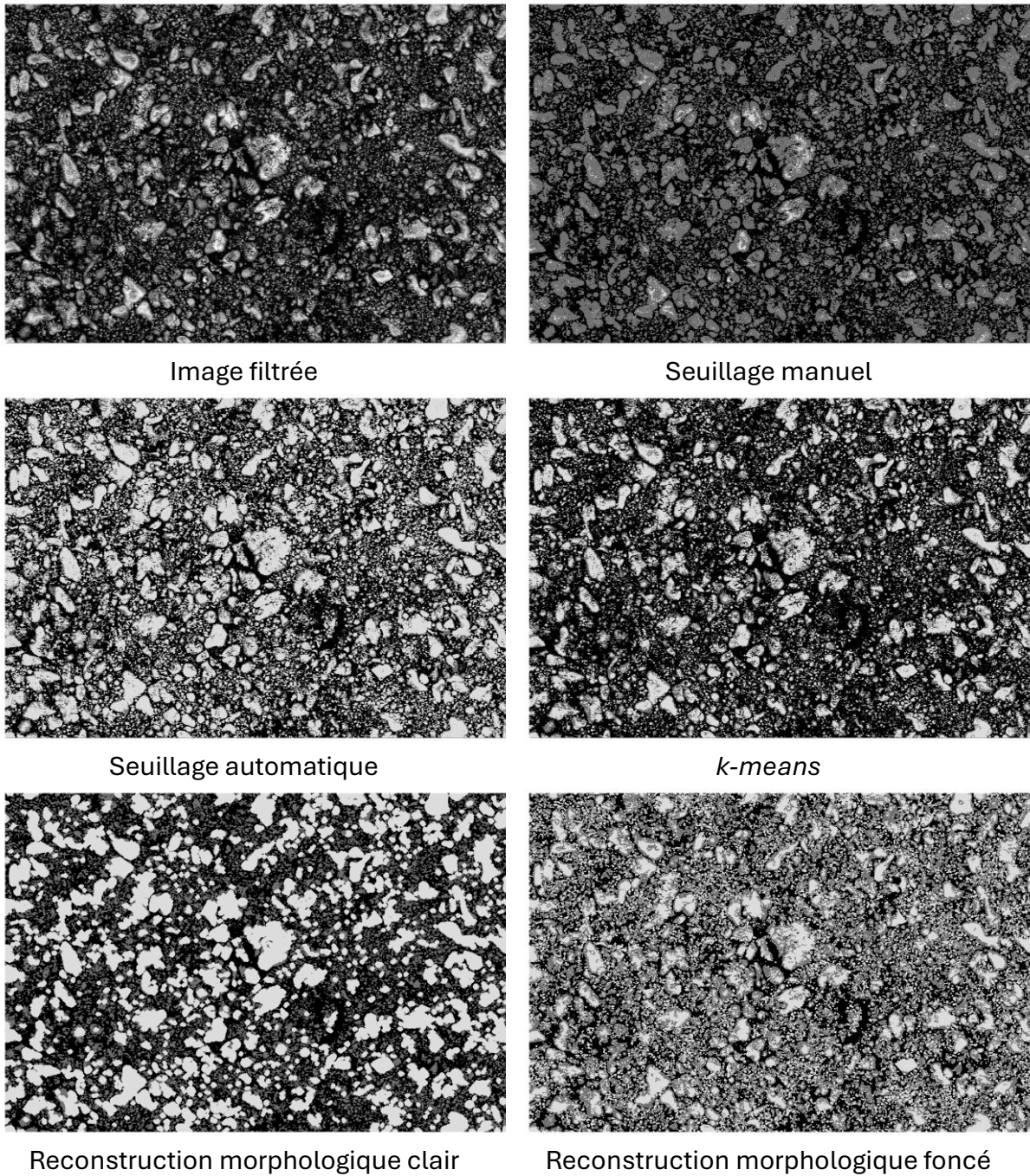


Figure IV-17 : Image MEB de l'échantillon  $\text{Al/KClO}_4$  ( $\Phi = 1$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes

Tableau IV-6 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Al (foncée)	vol. % KClO <sub>4</sub> (claire)	vol. % porosité
Echantillon	25,6	35,2	39,2
Seuillage manuel S <sub>1</sub> = 34, S <sub>2</sub> = 244	50,9	1,2	47,9
Seuillage automatique S <sub>1</sub> = 16, S <sub>2</sub> = 85	25,9	35,2	38,9
<i>k-means</i>	27,3	20,5	52,2
Reconstruction morphologique clair	25,3	35,5	39,2
Reconstruction morphologique foncé	24	37,5	38,5

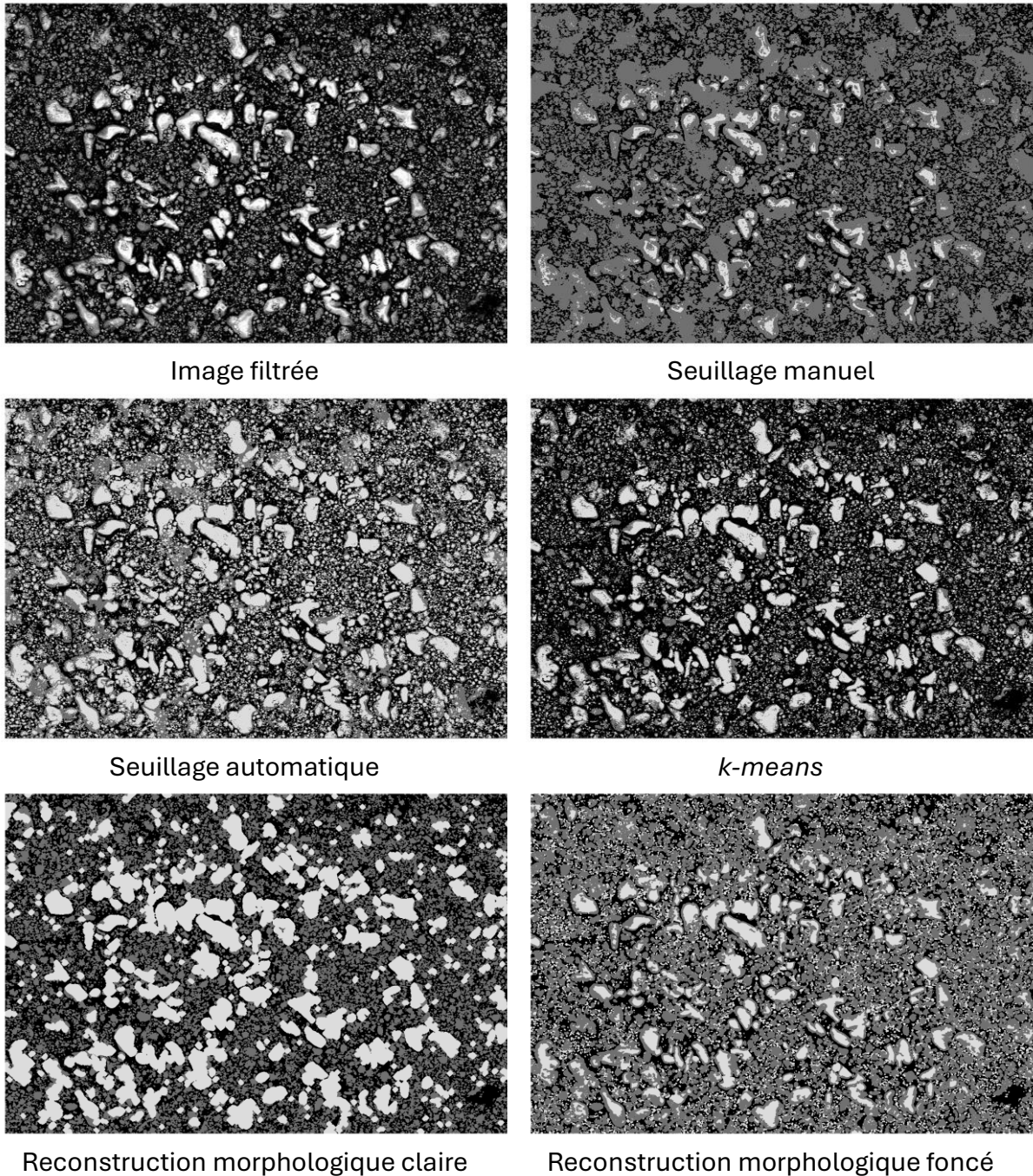


Figure IV-18 : Image MEB de l'échantillon  $Al/KClO_4$  ( $\Phi = 2$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes

Tableau IV-7 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 2$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Al (foncé)	vol. % KClO <sub>4</sub> (clair)	vol. % porosité
Echantillon	39,4	27,1	33,5
Seuillage manuel $S_1 = 6 ; S_2 = 231$	65,5	4	30,5
Seuillage automatique $S_1 = 7 ; S_2 = 109$	39,7	27,1	33,2
<i>k-means</i>	28,3	16,2	55,5
Reconstruction morphologique clair	37,4	26,7	35,9
Reconstruction morphologique foncé	37,4	31,1	34,1

Les histogrammes des images MEB montrent un pic principal au niveau de gris proche de 0 et un léger pic vers la droite (Figure IV-19). Pour le seuillage manuel, les seuils  $S_1$  correspondent au minimum local suivant le premier pic, tandis que les seuils  $S_2$  sont le minimum local précédant le dernier pic. Cette méthode occulte une grande partie des grains clairs et surestime l'importance des foncés.

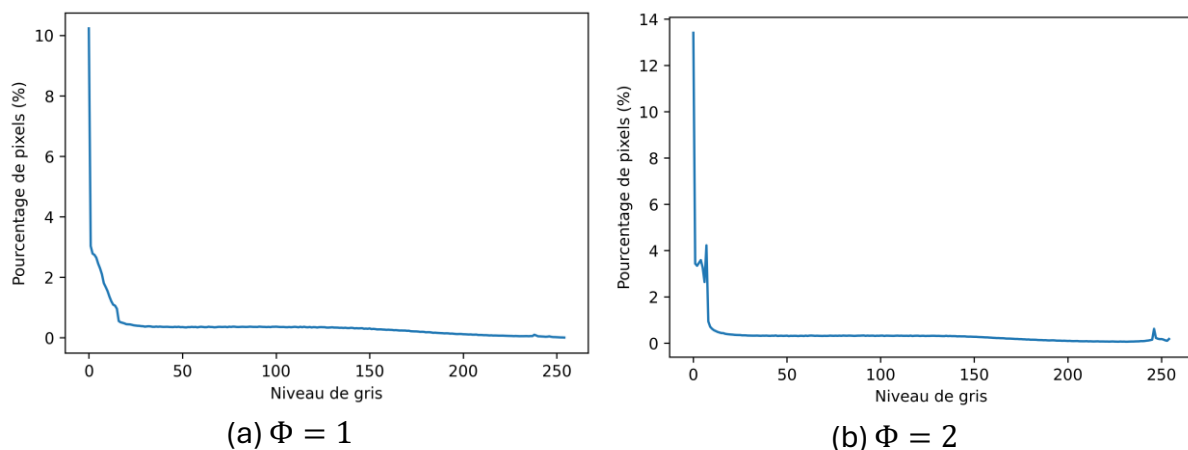


Figure IV-19 : Histogrammes de l'image filtrée des échantillons d'Al/KClO<sub>4</sub>

Avec le seuillage automatique, les proportions sont logiquement identiques à celles de l'échantillon. Cependant ses images sont plus claires que celles du MEB : des grains d'Al sont identifiés comme étant du KClO<sub>4</sub>. Soit le niveau de gris ne suffit pas à identifier les

matériaux, soit les proportions présentes sur l'image ne correspondent pas aux proportions de l'échantillon.

La méthode des *k-means* donne le bon pourcentage de foncé mais les proportions de clair et de porosité ne sont pas les bonnes. Ses images sont comparables à celles du MEB même si les bords des grains clairs sont grisés.

Les deux méthodes de reconstruction morphologique donnent les bonnes proportions mais la reconstruction sur les clairs donne les images les plus proches du MEB. La méthode débute avec les grains clairs obtenus par *k-means* (Figure IV-20 (a)). Les plus petits grains sont supprimés grâce à la fonction *remove\_small\_objects* (Figure IV-20 (b)) et les plus gros sont comblés grâce à une fermeture (Figure IV-20 (c)). Ainsi seuls les plus gros grains sont dilatés ce qui permet d'avoir une meilleure correspondance.

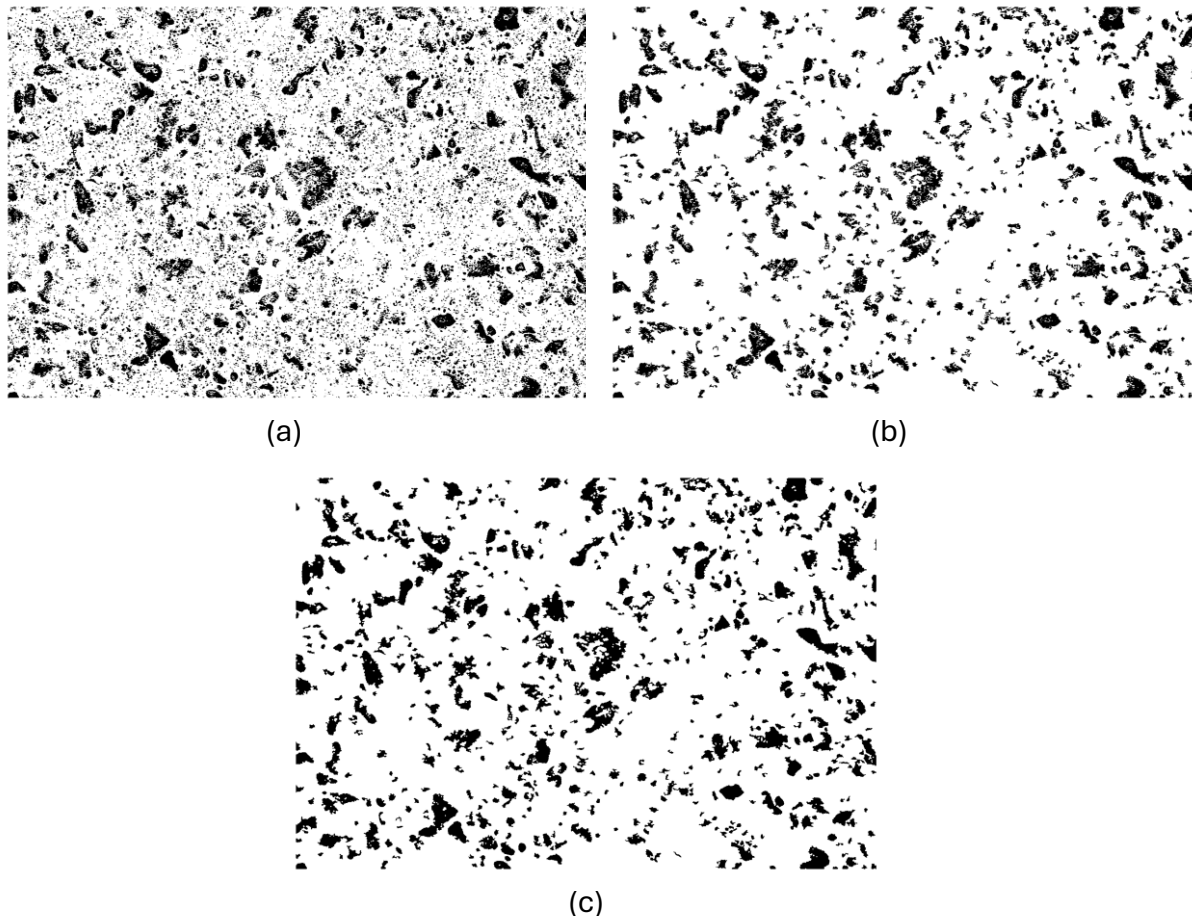


Figure IV-20 : Etapes précédant la reconstruction morphologique pour l'échantillon d'Al/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ )

### IV.3.2.2 Fe/KClO<sub>4</sub>

Pour les échantillons de Al/KClO<sub>4</sub>, les images et les proportions des matériaux sont regroupées sur la Figure IV-21 et le Tableau IV-8 pour une richesse de 0,5 et sur la Figure IV-22 et le Tableau IV-9 pour une richesse de 1. Pour rappel, les grains clairs sont le Fe et les foncés sont du KClO<sub>4</sub>.

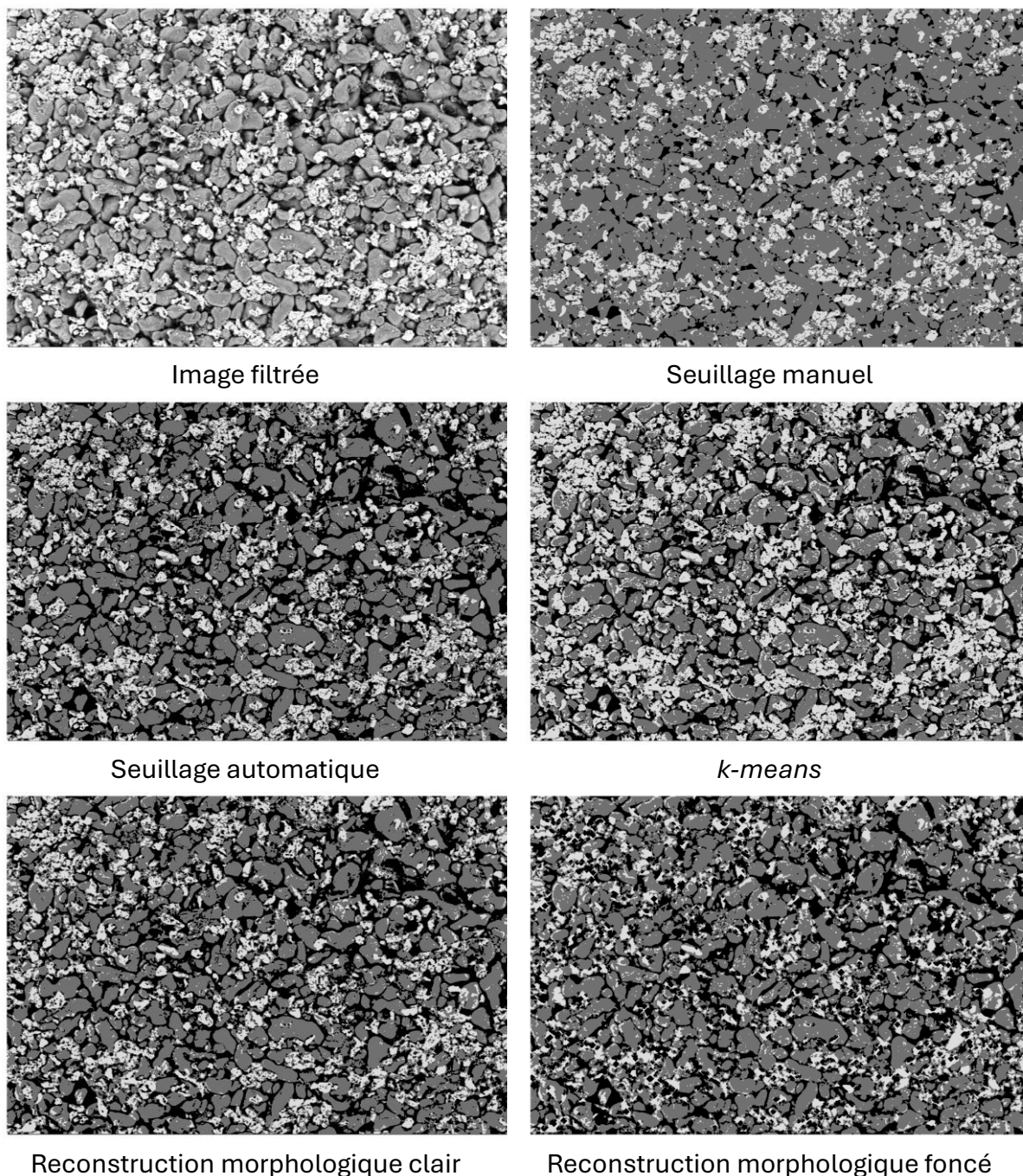


Figure IV-21 : Image MEB de l'échantillon Fe/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 0,5$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes

Tableau IV-8 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 0,5$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Fe (clair)	vol. % KClO <sub>4</sub> (foncé)	vol. % porosité
Echantillon	14,4	55,8	29,8
Seuillage manuel S <sub>1</sub> = 36 ; S <sub>2</sub> = 213	17,1	73,5	9,4
Seuillage automatique S <sub>1</sub> = 112 ; S <sub>2</sub> = 225	14,3	55,9	29,8
<i>k-means</i>	25,6	48,7	25,7
Reconstruction morphologique clair	15	55	30
Reconstruction morphologique foncé	14,7	55,4	29,9

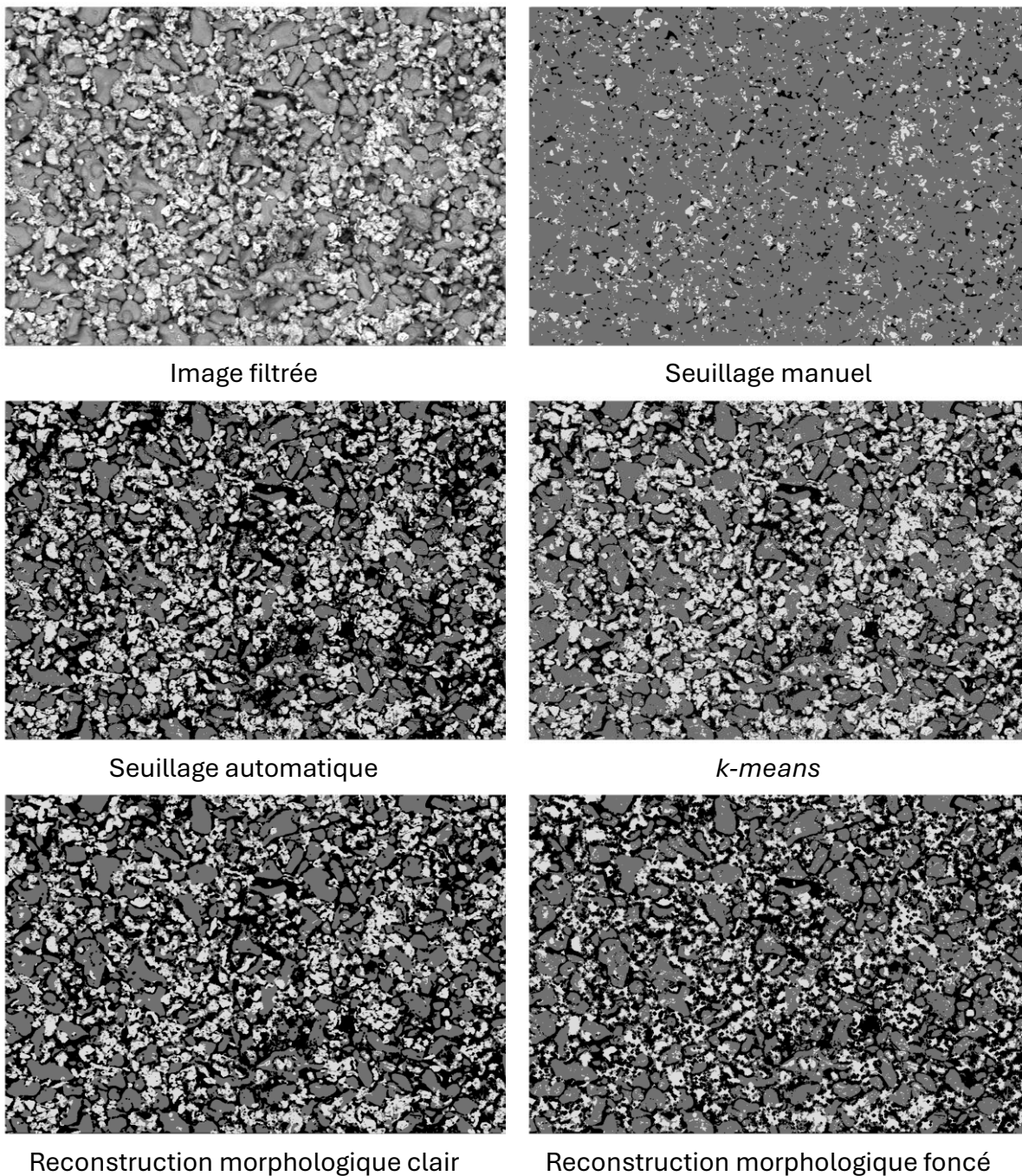


Figure IV-22 : Image MEB de l'échantillon Fe/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes

Tableau IV-9 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/KClO<sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Fe (clair)	vol. % KClO <sub>4</sub> (foncé)	vol. % porosité
Echantillon	21,5	41,7	36,8
Seuillage manuel S <sub>1</sub> = 18 ; S <sub>2</sub> = 239	6,2	89,9	3,9
Seuillage automatique S <sub>1</sub> = 124 ; S <sub>2</sub> = 184	21,7	41,6	36,7
<i>k-means</i>	23,9	52,3	23,8
Reconstruction morphologique clair	21,9	40,3	37,8
Reconstruction morphologique foncé	19,1	43,6	37,3

Cette fois les histogrammes (Figure IV-23) montrent 3 pics clairement identifiables et séparés. Les minimums locaux sont plus simples à déterminer. Malgré cela le seuillage manuel surestime très largement la proportion de foncé. En revanche, l'image obtenue grâce au seuillage automatique est très proche de l'image MEB.

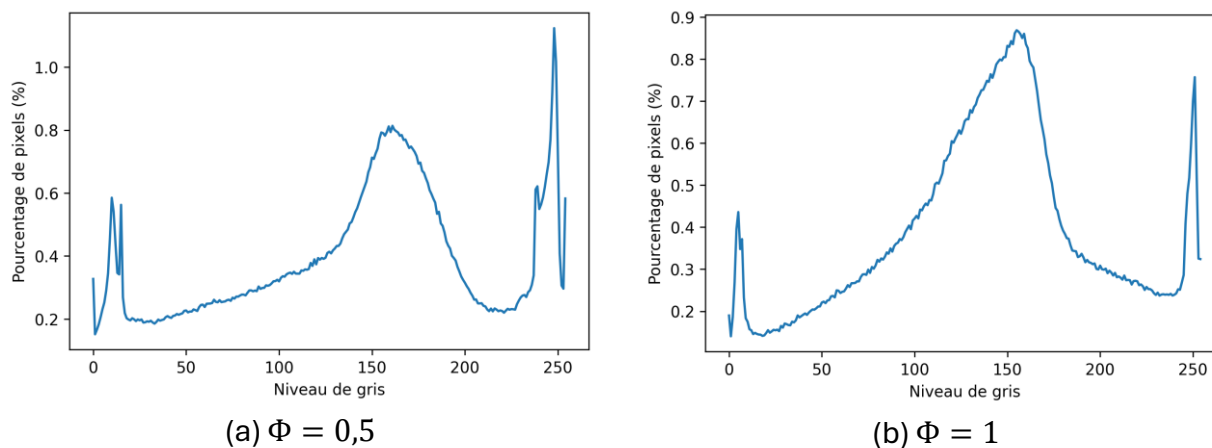


Figure IV-23 : Histogramme de l'image filtrée

La méthode des *k-means* est également satisfaisante, les foncés sont légèrement surestimés, au détriment de la porosité mais l'image reste comparable à celle du MEB. Comme les deux méthodes de reconstruction sont initialisées à l'aide des *k-means*, peu d'itération sont nécessaires. Elles permettent d'obtenir à la fois les bonnes proportions et une image visuellement proche du MEB.

Contrairement à l'échantillon précédent, ici les grains ont des niveaux de gris bien plus homogènes. Les histogrammes sont de meilleures qualités. Tout ceci facilite l'identification par niveaux de gris.

#### **IV.3.2.3 Fe/CuO**

Pour les échantillons de Fe/CuO, les images et les proportions des matériaux sont regroupées sur la Figure IV-24 et le *Tableau IV-10*. Pour rappel, les grains clairs sont le Fe et les foncés sont le CuO.

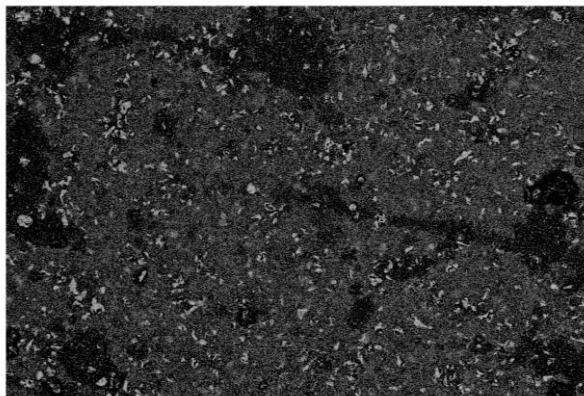
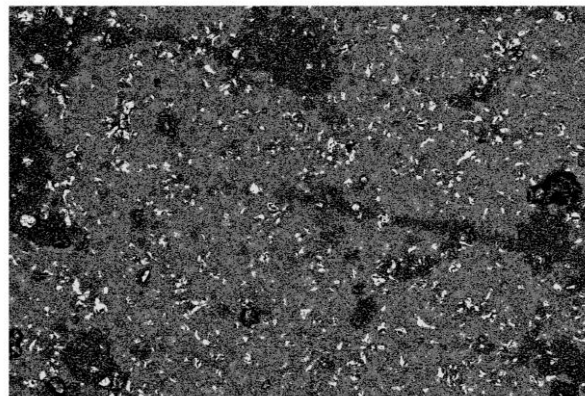
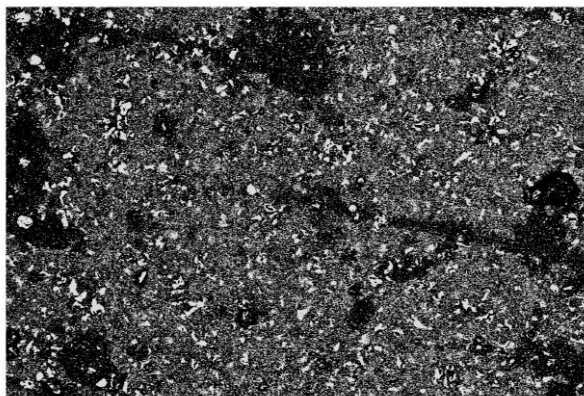


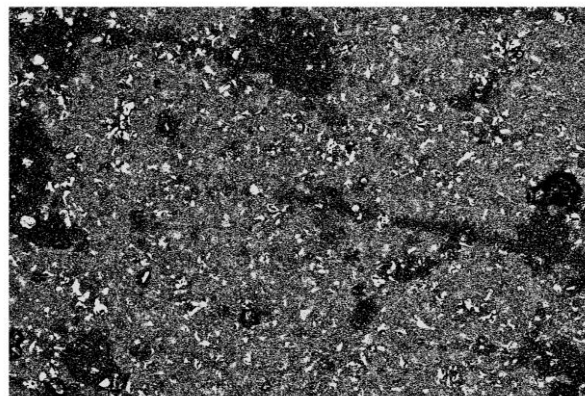
Image filtrée



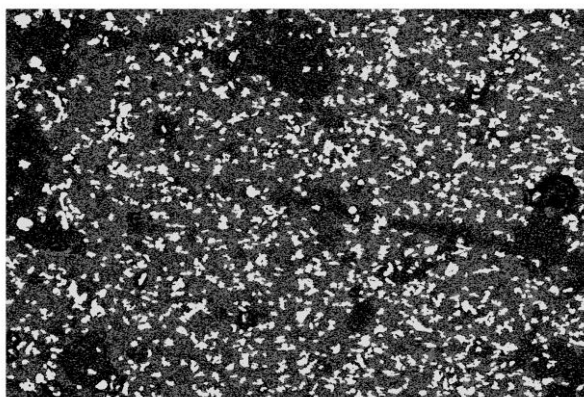
Seuillage manuel



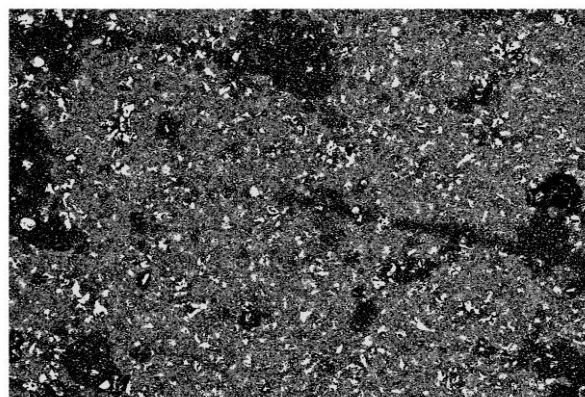
Seuillage automatique



*k-means*



Reconstruction morphologique clair



Reconstruction morphologique foncé

Figure IV-24 : Image MEB de l'échantillon Fe/CuO avec un grossissement de 60 et images obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

Tableau IV-10 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/CuO comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Fe (clair)	vol. % CuO (foncé)	vol. % porosité
Echantillon	17,6	31,3	51,1
Seuillage manuel $S_1 = 18 ; S_2 = 112$	5	59,6	35,4
Seuillage automatique $S_1 = 44 ; S_2 = 84$	17,3	31,3	51,4
<i>k-means</i>	18,1	34,7	47,2
Reconstruction morphologique clair	17,2	36,4	46,4
Reconstruction morphologique foncé	20,1	28,3	51,6

Deux pics séparés d'un pallier sont visibles sur l'histogramme (Figure IV-25). L'image du seuillage manuel est satisfaisante, on retrouve tous les grains clairs de l'image. Cependant, seulement 5 % de clairs sont détectés.

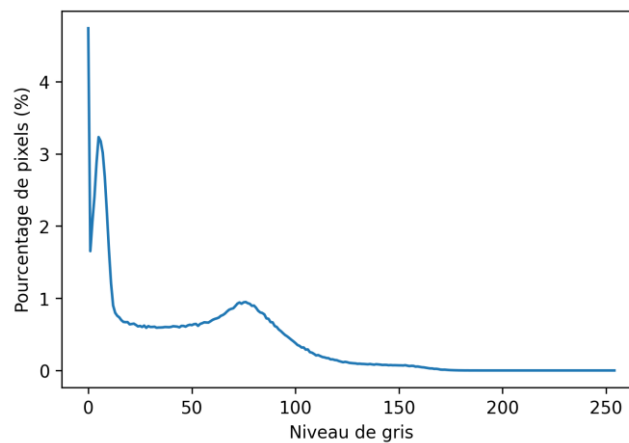


Figure IV-25 : Histogramme de l'image filtrée

Les autres méthodes donnent une bonne correspondance. Mais les clairs paraissent plus nombreux que sur l'image MEB. La méthode de reconstruction sur les clairs est précédée d'un traitement permettant de supprimer les plus petits objets. Les grains restants sont alors agrandis et donnent une image qui semble être plus cohérente avec l'observation de l'image MEB. Comme évoqué dans la partie IV.2.3.3, les zones noires correspondent à

une différence de dénivelé et non pas à des porosités. Cela pourrait expliquer les différences avec l'image MEB. Ainsi, nous décidons d'écarter cette composition.

#### IV.3.2.4 Al/CuO

Pour les échantillons de Al/CuO, les images et les proportions des matériaux sont regroupées sur la Figure IV-26, Figure IV-24 et le Tableau IV-11. Pour rappel, les grains clairs sont du CuO et les foncés de l'Al.

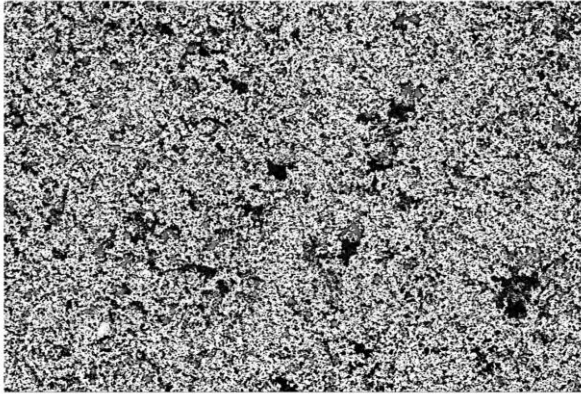
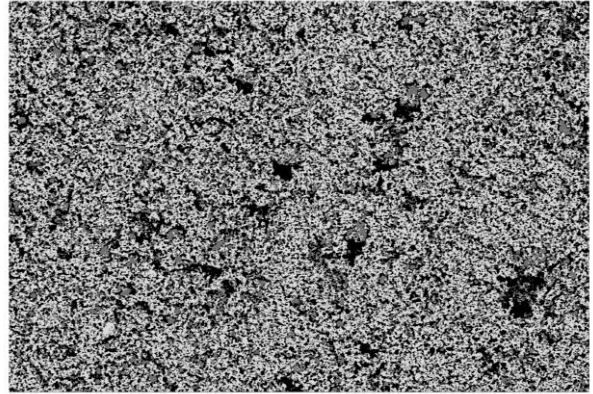
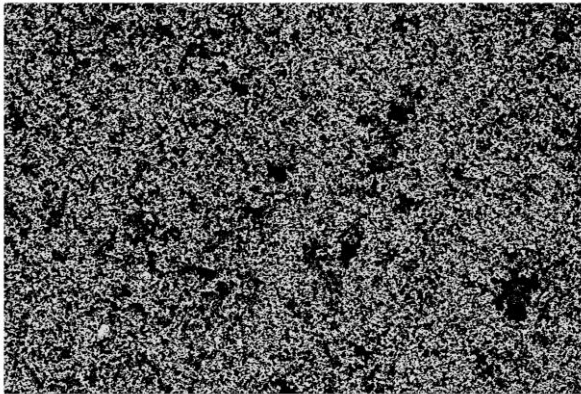


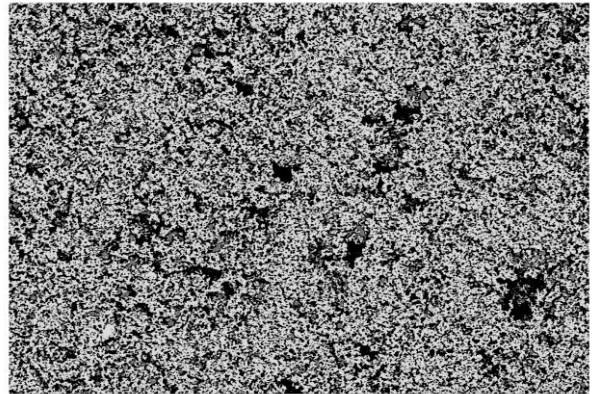
Image filtrée



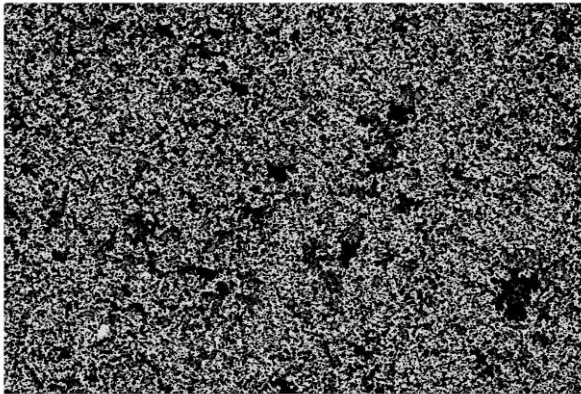
Seuillage manuel



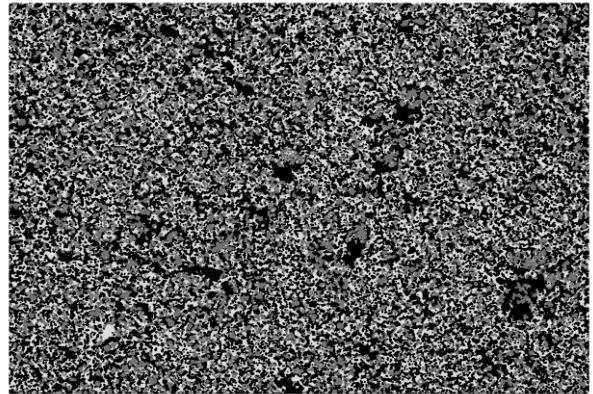
Seuillage automatique



*k-means*



Reconstruction morphologique clair



Reconstruction morphologique foncé

Figure IV-26 : Image MEB de l'échantillon Al/CuO et images obtenues grâce aux différentes méthodes

Tableau IV-11 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/CuO comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement

	vol. % Al (foncé)	vol. % CuO (clair)	vol. % porosité
Echantillon	15,9	30	53,9
Seuillage manuel $S_1 = 38 ; S_2 = 224$	41,3	32,2	26,5
Seuillage automatique $S_1 = 164 ; S_2 = 231$	15,9	30,2	53,9
<i>k-means</i>	23,5	42,1	34,4
Reconstruction morphologique clair	12,8	31,1	56,1
Reconstruction morphologique foncé	17	31,5	51,5

Les grains foncés sont difficilement distinguables sur l'image MEB et semblent être recouvert par les clairs. Ceci se retrouve sur l'histogramme (Figure IV-27). Il est séparé en deux avec trois pics à gauche et trois pics à droite. Les niveaux de gris intermédiaires sont proches de 0.

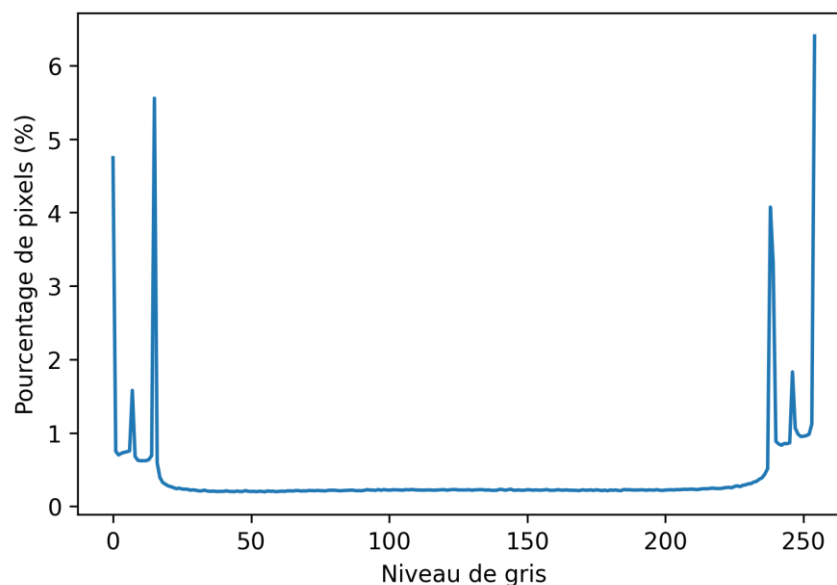
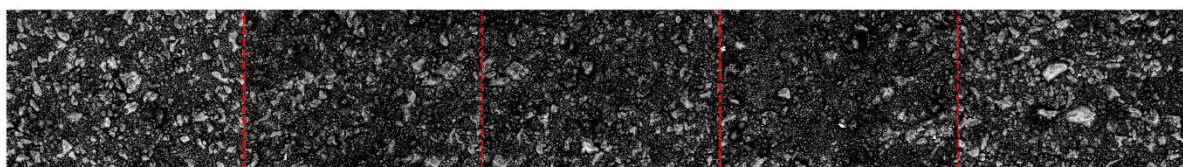


Figure IV-27 : Histogramme de l'image filtrée

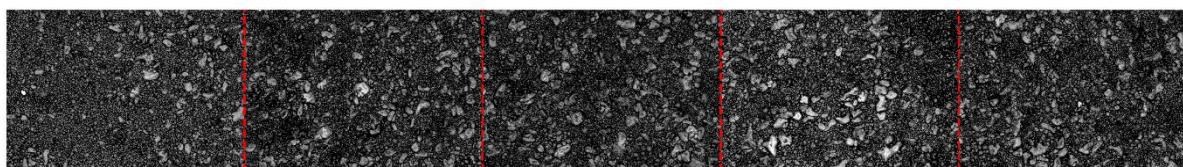
Comme les grains foncés sont en partie dissimulés par les clairs il est difficile de les retrouver entièrement par les méthodes de traitement. Toutefois, la méthode de reconstruction par les foncés permet d'en reformer certain, en particulier grâce aux ouvertures.

### IV.3.3 Construction des domaines de calculs

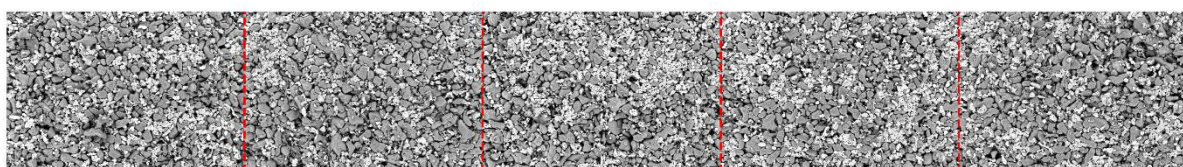
Pour chacun des échantillons, nous avons réalisé 5 images MEB de résolution 2048x1380 avec des réglages identiques. Pour obtenir une image plus représentative de l'échantillon, nous avons assemblé les 5 images bout à bout, pour n'en former qu'une. On obtient alors une image de résolution 10240x1380 par compositions. Elles sont représentées Figure IV-28, où, les lignes rouges délimitent les images MEB.



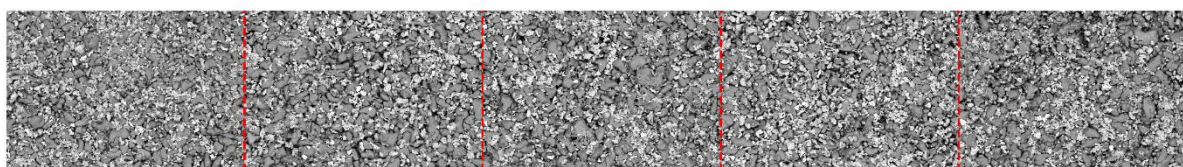
Al/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 1$



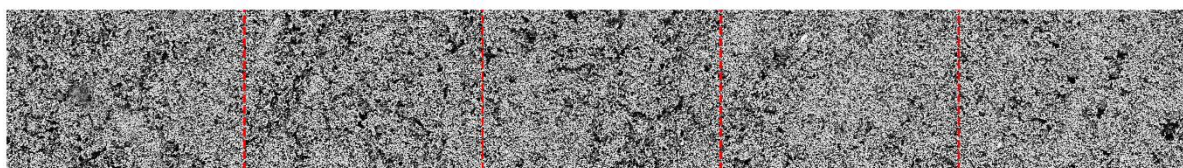
Al/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 2$



Fe/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 0,5$



Fe/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 1$



Al/CuO

Figure IV-28 : Images résultants de l'assemblage des 5 images MEB

A partir des images MEB de  $1,9 \times 1,3 \text{ mm}^2$ , pour les compositions à base de  $\text{KClO}_4$  et  $1,1 \times 0,8 \text{ mm}^2$  pour l'Al/CuO, nous avons construit une image de  $9,9 \text{ mm}$  et  $5,8 \text{ mm}$  de longueur respectivement (Tableau IV-12). Ainsi, les images assemblées se rapprochent de la dimension réelle de l'échantillon ( $32 \text{ mm}$ ).

Tableau IV-12 : Résolutions et surface des images MEB et assemblées pour les 3 compositions.

		Al/KClO <sub>4</sub>	Fe/KClO <sub>4</sub>	Al/CuO
Images MEB	Résolution images	2048x1380		
	Dimension pixel (µm)	0,97	0,97	0,57
	Surface totale (µm <sup>2</sup> )	1988x1340	1988x1340	1167x787
5 images assemblées	Résolution	10240x1380		
	Surface totale (µm <sup>2</sup> )	9932x1339	9932x1339	5837x787

Nous utilisons la techniques de construction sur les images assemblées afin d'identifier les matériaux et de construire une matrice ternaire. Chacune des valeurs correspond à l'un des matériaux, ce qui permet d'initialiser les concentrations du domaine de calcul pour notre modèle.

Au vu de la résolution des images, nous ne pouvons pas considérer qu'un pixel est égale à une maille. Il nous faut préalablement réduire leur résolution. Cela est fait grâce à la fonction *resize* de la bibliothèque *OpenCV* en utilisant une interpolation au plus proche voisin. Nous choisissons de diviser la résolution des images par 20, ce qui donne des domaines de 512x69 mailles, soit un total de 35328 mailles. Les domaines sont représentés Figure IV-29.



Al/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 1$



Al/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 2$



Fe/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 0,5$



Fe/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 1$



Al/CuO

Figure IV-29 : Représentation des domaines de calculs

### IV.3.4 Conclusion partielle

Nous avons développé quatre méthodes visant à identifier les constituants des images MEB : deux techniques de seuillage, la méthode des *k-means* et une technique de reconstruction grâce à des transformations morphologiques. Les techniques de seuillage ne suffisent pas à obtenir des cartographies représentatives des images MEB. Les cartographies obtenues grâce à la méthodes *k-means* sont visuellement proches des

images MEB mais les proportions des matériaux sont souvent éloignées des échantillons proportions volumiques de l'échantillon. Pour améliorer ses résultats, nous avons développé une méthode de reconstruction. Elle consiste à éroder ou dilater itérativement les images binaires de chaque matériau obtenues par les *k-means* pour minimiser l'écart entre proportions des constituants de la cartographie et proportions volumiques de l'échantillon. Ainsi, la méthode augmente ou diminue la taille des objets détectés par les *k-means* mais elle ne peut ni créer ni supprimer des objets. Il faut donc que l'initialisation par les *k-means* identifie correctement les objets les plus importants.

Il faut ajouter que la qualité des résultats des méthodes de traitement est fortement dépendante des images. Les méthodes requièrent une différence d'intensité importante entre oxydant, réducteur et porosité.

- Pour les compositions d'Al/KClO<sub>4</sub>, la différence d'intensité n'est pas suffisante. Les grains d'Al, contrairement au grain de KClO<sub>4</sub>, sont petits et sphériques. Une technique de segmentation utilisant la forme ou la taille des objets pourraient donner des résultats plus probants.
- Les images de Fe/KClO<sub>4</sub> sont les plus faciles à traiter. Leurs histogrammes présentent trois pics distincts. Mis à part le seuillage manuel, toutes les techniques ont donné satisfaction, que ce soit qualitativement ou quantitativement.
- Les échantillons de Fe/CuO ayant été abimés à la suite de leur manipulation, leurs images présentent d'importantes zones sombres. Elles ont été identifiées comme étant des porosités par les différentes méthodes alors qu'elles sont causées par une différence de dénivelé à la surface de l'échantillon. En l'état, les images ne sont donc pas exploitables. Il faudrait faire d'autres pastilles avec des pressions de compaction plus élevées pour garantir leur tenue mécanique.
- Les images du mélange Al/CuO montrent des grains d'Al occultés par le CuO. Seule la méthode de reconstruction permet de les révéler et d'obtenir des cartographies fidèles aux images.

Finalement, nous avons rassemblés les 5 images pour former une image par échantillon. Cela permet d'obtenir un domaine plus représentatif de l'entièreté de la pastille. Nous avons appliqué la technique de reconstruction sur les images assemblées afin d'en obtenir une matrice ternaire. Celles-ci nous serviront à initialiser le domaine de calculs pour notre modèle.

## IV.4 Modélisation

La combustion de l'Al/CuO étant déjà traitée dans le chapitre 3, il nous reste à adapter notre modèle pour la combustion de l'Al/KClO<sub>4</sub> et du Fe/KClO<sub>4</sub>. De plus il faut également considérer la présence des porosités. Les propriétés thermochimiques du Fe et du KClO<sub>4</sub> sont rassemblées dans l'annexe 1.

Les équations de réactions globales de leur combustion sont :



Pour les modéliser, nous procédons de la même façon que pour l'Al/CuO : nous scindons l'équation globale en deux, pour traiter séparément la décomposition de l'oxydant et l'oxydation du réducteur. Il nous faut donc traiter la décomposition du KClO<sub>4</sub>, grâce aux mesures d'ATG, et l'oxydation du Fe.

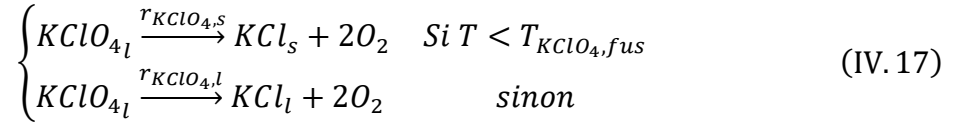
Les espèces considérées et les phénomènes modélisés pour chacun des mélanges sont synthétisés dans le Tableau IV-13. Ils sont détaillés dans les parties suivantes.

Tableau IV-13 : Résumé des espèces et phénomènes physiques considérés dans la modélisation

Compositions	Espèces	Fusion	Décomposition	Oxydation
Al/CuO	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, Cu, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu	$CuO \rightarrow Cu + \frac{1}{2}O_2$	$Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3$
Al/KClO <sub>4</sub>	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KClO <sub>4</sub> , KCl, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KClO <sub>4</sub> , KCl	$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$	$Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3$
Fe/KClO <sub>4</sub>	Fe, FeO, KClO <sub>4</sub> , KCl, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Fe, KClO <sub>4</sub> , KCl	$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$	$Fe + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO$

### IV.4.1 Modélisation de la décomposition du $KClO_4$

La décomposition du  $KClO_4$  a été étudiée en ATG dans la partie IV.2.3.2. Le  $KClO_4$  se décompose dans sa phase liquide en  $KCl$  et  $O_2$ . Dépendamment de la température, le  $KCl$  peut être solide ou liquide :



La vitesse de la perte de masse a été reproduite à l'aide d'une équation tronquée de Sestak-Bergren [150]. Avec la définition de l'avancement (équation (IV. 9)), nous pouvons modéliser la vitesse de la décomposition du  $KClO_4$  en remplaçant l'avancement  $\alpha$  par  $1 - Y_{KClO_{4l}}$ . Avec les paramètres cinétique, l'équation (IV. 10) devient alors :

$$\frac{\partial(1 - Y_{KClO_{4l}})}{\partial t} = 3,73 \cdot 10^{12} \times e^{-\frac{255,5}{RgT}} \times (1 - Y_{KClO_{4l}})^{0,56} (Y_{KClO_{4l}})^{0,67} \quad (IV.18)$$

Pour exprimer la vitesse de décomposition en termes de concentration, il faut multiplier cette équation par  $\rho$  et la diviser par  $M_{KClO_4}$  :

$$r_{KClO_4} = \frac{\rho}{M_{KClO_4}} \cdot \frac{\partial(1 - Y_{KClO_{4l}})}{\partial t} \quad (IV.19)$$

Le  $KClO_4$  solide diffuse et fusionne :

$$\frac{\partial C_{KClO_{4s}}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m} \nabla C_{KClO_{4s}}) - \Delta C_{KClO_{4,fus}} \quad (IV.20)$$

En phase liquide, le  $KClO_4$  est consommé par la décomposition :

$$\frac{\partial C_{KClO_{4l}}}{\partial t} = -\nabla(D_{KClO_{4,m}} \nabla C_{KClO_{4l}}) + \Delta C_{KClO_{4,fus}} - (r_{KClO_{4s}} + r_{KClO_{4l}}) \quad (IV.21)$$

Quant à la concentration de  $KCl$ , elle est impactée par la diffusion, la fusion et la décomposition du  $KClO_4$  :

$$\frac{\partial C_{KCl_s}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m} \nabla C_{KCl_s}) - \Delta C_{KCl,fus} + r_{KClO_{4s}} \quad (IV.22)$$

$$\frac{\partial C_{KCl_l}}{\partial t} = -\nabla(D_{KCl,m} \nabla C_{KCl_l}) + \Delta C_{KCl,fus} + r_{KClO_{4l}} \quad (IV.23)$$

L'Enthalpie de la décomposition du  $KClO_4$ ,  $\Delta_{r_{KClO_4}}H$ , est calculée comme suit :

$$\Delta_{r_{KClO_4}}H(T) = \Delta_f H_{KCl}(T) + 2\Delta_f H_{O_2}(T) - \Delta_f H_{KClO_4}(T) \quad (IV. 24)$$

#### IV.4.2 Modélisation de l'oxydation du Fe

L'oxydation du fer en présence de  $KClO_4$  a été étudiée par Radenac [153]. Trois oxydes peuvent se former : l'oxyde de fer (FeO), l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) et la magnétite ( $Fe_3O_4$ ). Cependant le laboratoire Sandia [27] retient le FeO comme principal oxyde. C'est également le choix fait par Ledevin [154], lors de sa thèse effectuée au laboratoire PRISME.

Bien que le fer s'oxyde facilement en surface au contact de l'air, il est généralement retenu que sa combustion se produit dans sa phase liquide [155]. De plus, la température de fusion du Fe est supérieure à celle de son oxyde. Par conséquent, nous retenons le mécanisme suivant dans notre modélisation :



Comme pour la formation de l'alumine, nous considérons que la vitesse de cette réaction est instantanée.

À l'état solide, le fer diffuse et fusionne :

$$\frac{\partial C_{Fe_s}}{\partial t} = -\nabla(D_{s,m}\nabla C_{Fe_s}) - \Delta C_{Fe,fus} \quad (IV. 26)$$

Dans sa phase liquide, il faut ajouter sa vitesse d'oxydation :

$$\frac{\partial C_{Fe_l}}{\partial t} = -\nabla(D_{Fe_l,m}\nabla C_{Fe_l}) + \Delta C_{Fe,fus} - r_{FeO} \quad (IV. 27)$$

Le FeO ne se forme pas en phase solide, seul sa phase liquide est modélisée :

$$\frac{\partial C_{FeO_l}}{\partial t} = -\nabla(D_{FeO_l,m}\nabla C_{FeO_l}) + r_{FeO} \quad (IV. 28)$$

Finalement, l'enthalpie de la réaction de l'oxydation du Fe est donnée par :

$$\Delta_{r_{FeO}}H(T) = \Delta_f H_{FeO}(T) - \Delta_f H_{Fe}(T) - 0,5\Delta_f H_{O_2}(T) \quad (IV.29)$$

### IV.4.3 Modélisation des porosités

Nous considérons que les porosités sont remplies d'air. Elles sont modélisées comme un mélange composé de 21% de O<sub>2</sub> et de 79% d'azote (N<sub>2</sub>). L'O<sub>2</sub> a déjà été modélisé dans le chapitre 3, mais le N<sub>2</sub> nécessite l'ajout d'une nouvelle matrice. Il intervient dans le calcul des propriétés de transport du mélange ( $\lambda_m$ ,  $\rho_m$ ,  $Cp_m$  et  $D_{i,m}$ ). Il est considéré inerte, seule sa diffusion est prise en compte. Son équation de conservation de la masse est donc simplement :

$$\frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = \nabla(D_{N_2,m} \nabla C_{N_2}) \quad (IV.30)$$

#### I.1.1.1 Pas de temps adaptatif

Dans le chapitre 3, le domaine initial était principalement constitué de solide. Le O<sub>2</sub> libéré par la décomposition du CuO réagissait rapidement avec l'Al. Par conséquent la proportion de gaz au cours de la simulation restait relativement faible. Ici ce n'est plus le cas, à l'initial, les porosités peuvent occuper jusqu'à 50 % du volume du domaine. Le N<sub>2</sub> n'intervenant pas dans les réactions, sa concentration reste constante. De plus, les distances de diffusion sont plus importantes, ce qui peut provoquer des accumulations locales de gaz. Comme nous ne prenons pas en compte l'effet de la pression, la faible densité des gaz provoquent des  $\alpha_m$  pouvant dépasser les 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> lorsque leur fractions massiques et molaires sont importantes. Le pas de temps précédemment défini ne permet plus de satisfaire le critère de stabilité inhérent aux schémas explicites utilisées. Pour corriger cela, nous utilisons ici un pas de temps adaptatif :

Afin de satisfaire le critère de stabilité inhérent au schéma explicite utilisée, nous utilisons un pas de temps adaptatif. Le pas de temps est déterminé à chaque itération en fonction du coefficient de diffusion maximal :

$$\Delta t^t = Fo \frac{e^2}{\max_i(\alpha_m^t, D_{i,m}^t)} \quad (IV.31)$$

#### I.1.1.2 Conservation de la masse

L'ajout des porosités entraîne également l'apparition de gradients de concentration plus prononcés. La diffusion peut alors amener à des concentrations

négatives. Bien que très proche de 0, celles-ci peuvent provoquer des problèmes de stabilité.

Les fractions massiques et molaires négatives peuvent alors rendre le calcul des propriétés de transports du mélange non réaliste. Ainsi, les instabilités se propagent et s'accroissent. Cela engendre des divergences lors de la résolution des équations de transport, aboutissant notamment à des températures négatives.

Pour y remédier, nous avons ajouté une correction, assurant que les concentrations soient toujours positives. Les valeurs négatives de concentration d'une espèce  $i$  dans la phase  $p$  sont remplacées par 0 :

$$C_{i,p}(x,y) = \max(C_{i,p}(x,y), 0) \quad (\text{IV.32})$$

Cette troncature résulte en une augmentation artificielle de la masse totale. Afin d'assurer la conservation de la masse après correction, la concentration tronquée  $C_{i,p}^-$  est redistribuée proportionnellement à l'ensemble des  $C_{i,p}$  :

$$C_{i,p} = C_{i,p} - C_{i,p}^- \times \frac{C_{i,p}}{C_{tot,p}} \quad (\text{IV.33})$$

Où  $C_{tot,p}$  correspond à la concentration totale de la phase

## IV.4.4 Résultats

### IV.4.4.1 Calcul de la diffusivité thermique par simulation numérique

Le calcul de la diffusivité thermique par simulation numérique ne nécessite que le module de conduction. La diffusivité est calculée grâce au temps d'inflexion du flux thermique en sortie du domaine.

Les propriétés thermiques des matériaux sont prises à une température de 293 K. On impose des températures de chauffe aux extrémités gauche,  $T_g = 300$  K et droite,  $T_d = 10\,000$  K tandis que les bords inférieurs et supérieurs sont adiabatiques. Les propriétés des matériaux étant constantes, les températures n'ont pas besoin d'être réalistes car nous ne regardons que le temps d'inflexion du flux. Un écart élevé de température présente l'avantage de limiter l'importance des erreurs de troncature. La simulation est arrêtée lorsque la dérive seconde du flux est nulle.

Les flux en fonction du temps, représentés sur la Figure IV-30, ont été obtenus en calculant la moyenne des flux en sortie du domaine. Leur dérivée seconde est tracée sur la Figure IV-31 et permet d'obtenir le temps d'inflexion.

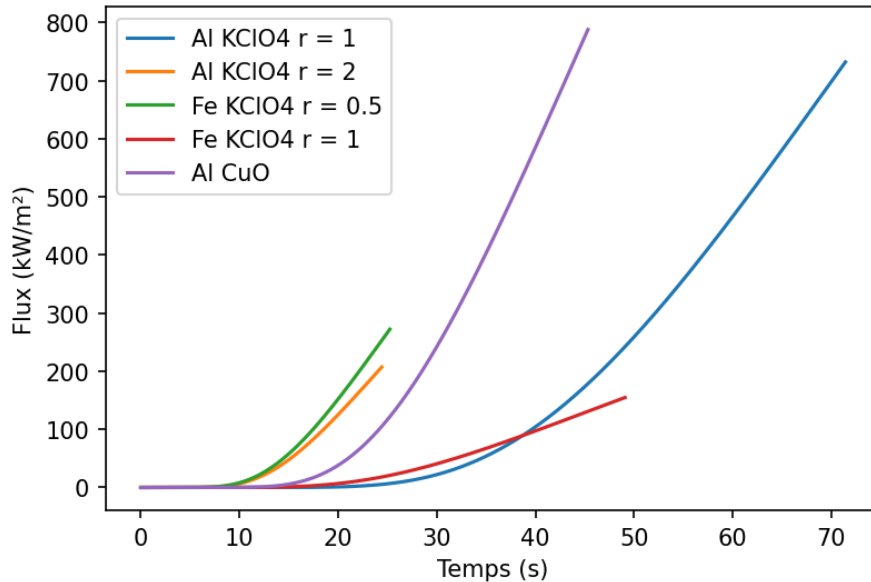


Figure IV-30 : Flux thermique en face arrière en fonction du temps

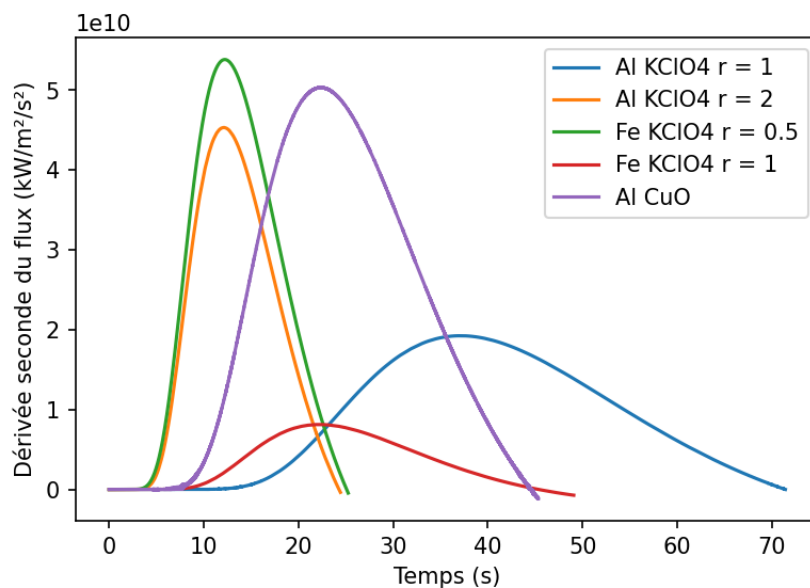


Figure IV-31 : Dérivée seconde du flux en face arrière en fonction du temps

Une fois le temps d'inflexion obtenu, on utilise la formule de Gillard [88], pour calculer la diffusivité thermique du domaine :

$$\alpha = 0,0918 \times \frac{L^2}{t_{inflexion}} \quad (\text{IV. 34})$$

Les résultats des simulations permettant de calculer les diffusivités sont rassemblés dans le Tableau IV-14. Il faut une moyenne de 7,1 ms par itération ce qui donne 138 itérations par seconde. Les temps de calculs sont relativement longs, avec un maximum de 434 h pour l'Al/CuO. Ici, le respect de la condition CFL impose des pas de temps faibles et donc un grand nombre d'itération pour atteindre le temps d'inflexion. L'utilisation d'un schéma implicite permettrait d'avoir plus de liberté sur le choix du pas de temps ce qui devrait réduire les temps de calcul.

Tableau IV-14 : Paramètres des simulations pour la comparaison des diffusivités simulées et mesurées

	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/KClO <sub>4</sub> Φ = 2	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 0,5	Fe/KClO <sub>4</sub> Φ = 1	Al/CuO
Δt (s)	7,7 × 10 <sup>-7</sup>	7,7 × 10 <sup>-7</sup>	1,2 × 10 <sup>-6</sup>	1,2 × 10 <sup>-6</sup>	2,2 × 10 <sup>-7</sup>
e (μm)	0,97	0,97	0,97	0,97	0,57
Durée simulations (h)	203	69	46	83	434
L (mm)	9,94	9,94	9,94	9,94	5,85
iter <sub>inflexion</sub>	92 670 000	31 485 000	21 000 000	37 980 000	198 445 000
t <sub>inflexion</sub> (s)	71,41	24,26	25,07	45,34	44,48
α <sub>simulée</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,12 × 10 <sup>-6</sup>	4,07 × 10 <sup>-6</sup>	0,36 × 10 <sup>-6</sup>	0,2 × 10 <sup>-6</sup>	0,07 × 10 <sup>-6</sup>
α <sub>mesurée</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,6 × 10 <sup>-6</sup>	1,01 × 10 <sup>-6</sup>	0,32 × 10 <sup>-6</sup>	0,34 × 10 <sup>-6</sup>	0,3 × 10 <sup>-6</sup>
Err	-80 %	303 %	12 %	41 %	-77 %

Les diffusivités calculées sont du même ordre de grandeur que l'expérimental, à l'exception de l'Al/CuO dont la diffusivité simulée est d'un ordre de grandeur inférieur à la mesure. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les compositions de Fe/KClO<sub>4</sub>.

Les images MEB de Al/KClO<sub>4</sub> ont été capturés dans les conditions identiques, cependant, une fois mises bout à bout, on observe de forte différence de contraste (Figure IV-28). Cela peut provenir d'irrégularités sur la surface de l'échantillon, ou que l'échantillon

n'était pas perpendiculaire au capteur secondaire. Quant aux images d'Al/CuO, elles présentaient des grains de CuO occultés par l'Al. Le traitement d'image a permis de reconstruire une partie de ces grains en faisant correspondre les proportions volumiques de l'image et de l'échantillon. Cependant elle ne garantit pas que leur forme ait été conservée. Les grains de Fe et de KClO<sub>4</sub> ont été facilement identifiés par plusieurs de nos méthodes ce qui explique la relativement bonne correspondance entre diffusivité simulée et mesurée.

#### IV.4.4.2 Vérification du modèle de combustion

Nous appliquons ici notre modèle de combustion aux domaines constitués par la méthode de traitement d'image. Nous ne possédons pas de données expérimentales nous permettant de valider ses résultats. Cependant nous proposons tout de même une analyse qualitative des résultats.

Les propriétés des matériaux sont prises dans l'annexe 1. Pour ce qui est de la diffusion, ses coefficients sont plus difficiles à obtenir. Nous choisissons d'utiliser un coefficient de diffusion de  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour toutes les espèces à l'exception de la phase solide, qui conserve un coefficient de diffusion de  $10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Le domaine est à une température initiale de 300 K et est chauffé à sa droite à  $T = T_p$  (Figure IV-32).

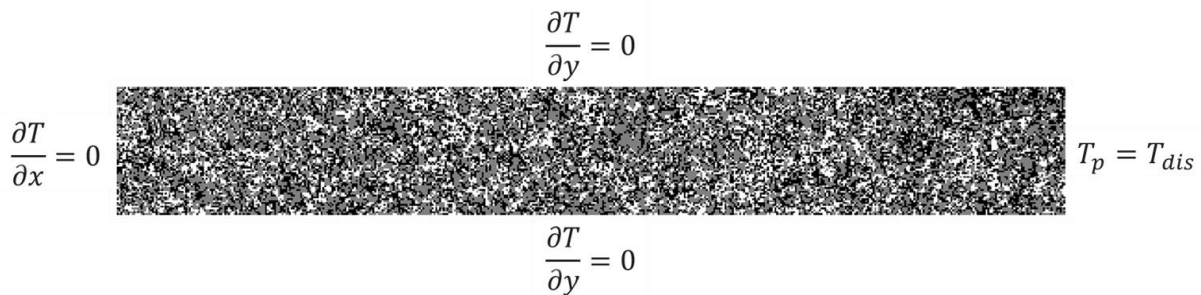


Figure IV-32 : Représentation du domaine initial avec ses conditions aux limites

La température de disruption  $T_{dis}$  est choisie comme étant la température de vaporisation du réducteur. Nous décrivons et analysons ici les résultats obtenus pour la composition de Fer/KClO<sub>4</sub> avec une richesse de 1.

#### Analyse de la température

Nous nous intéressons en premier lieu à la température. Ses profils à différents instants sont représentés sur la Figure IV-33. A  $t = 0 \text{ ms}$ , la température du domaine est à 300 K.

La simulation est arrêtée à  $t = 87,2$  ms, lorsque le domaine a atteint la température de disruption (3134 K).

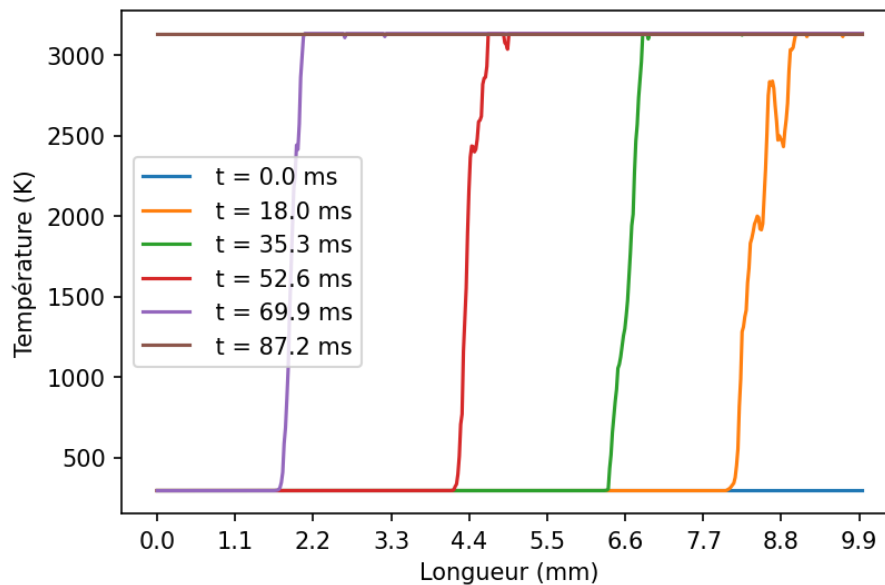


Figure IV-33 : Profils de températures à différents instants

Entre ces deux instants, on observe la formation d'un front de température qui progresse de la droite vers la gauche. L'irrégularité des profils est dû à la répartition des matériaux : selon la quantité de réactifs présents ou la distance les séparant la combustion peut être facilitée ou ralentie. Les irrégularités sont plus facilement constatables sur les champs de températures de la Figure IV-34. A  $t = 18$  ms, le front est particulièrement avancé vers le bas du domaine et présente des zones froides en haut.

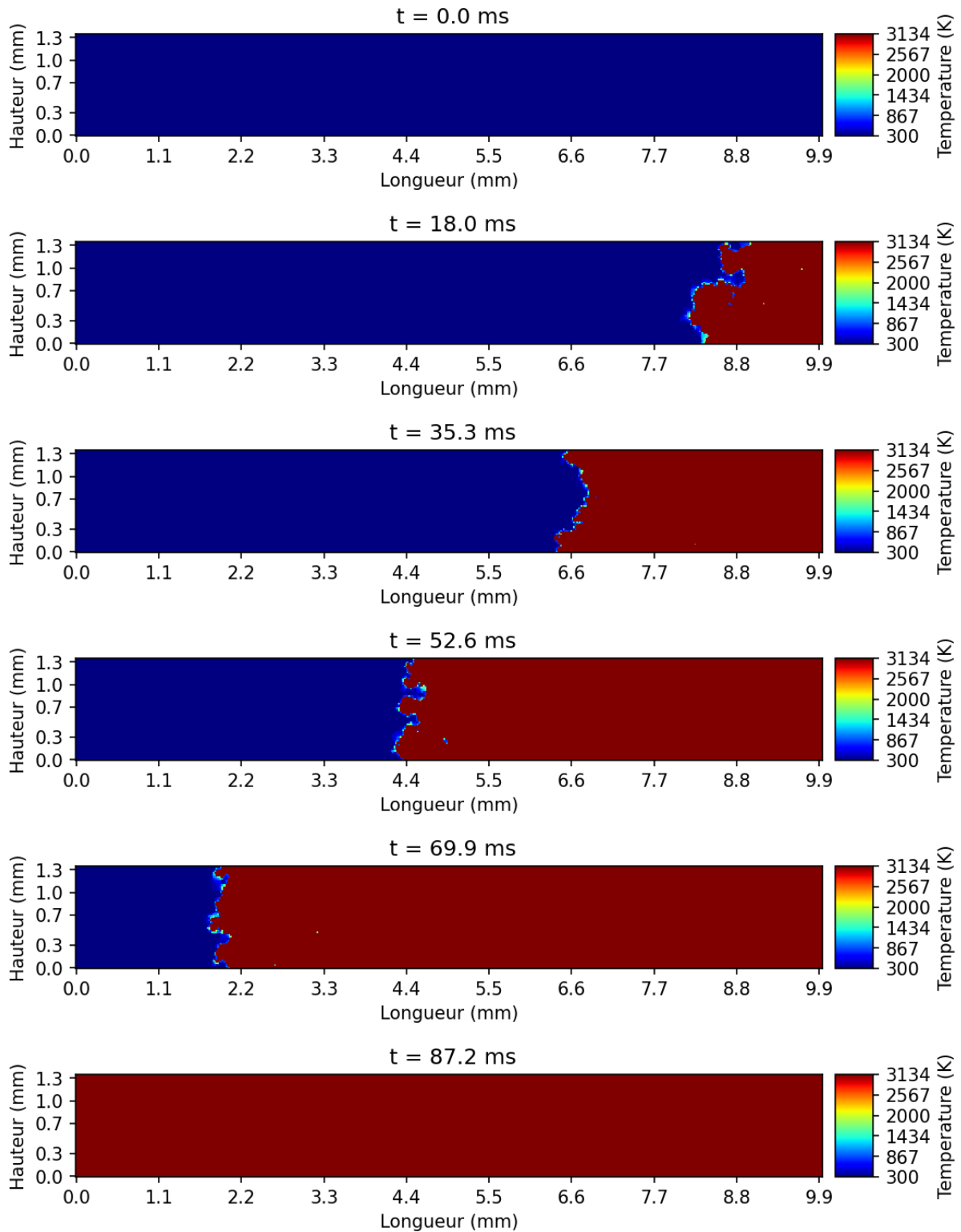


Figure IV-34 : Champs de température à différents instants

## **Concentration**

Les champs de concentration des réactifs (ici le Fe et le  $\text{KClO}_4$ ) sont visibles sur la Figure IV-35. À  $t = 0$  ms, les concentrations ont été initialisées grâce à la méthode de traitement d'images, elles sont donc égales à la masse volumique du matériau qui a été identifié.

En réagissant, leur concentration diminue. Lorsque la température atteint la température de disruption, les réactions ne sont plus possibles. La vitesse de diffusion des réactifs est très élevée à cause du coefficient de diffusion. Ceci induit une vitesse d'oxydation élevée et par conséquent une importante production de chaleur. Celle-ci, ne pouvant pas se propager suffisamment vite, s'accumule jusqu'à atteindre la température de disruption. Ainsi la part d'imbrûlé à droite du front est relativement importante car la diffusion est rapide. Elle diminuerait conjointement à la vitesse de diffusion.

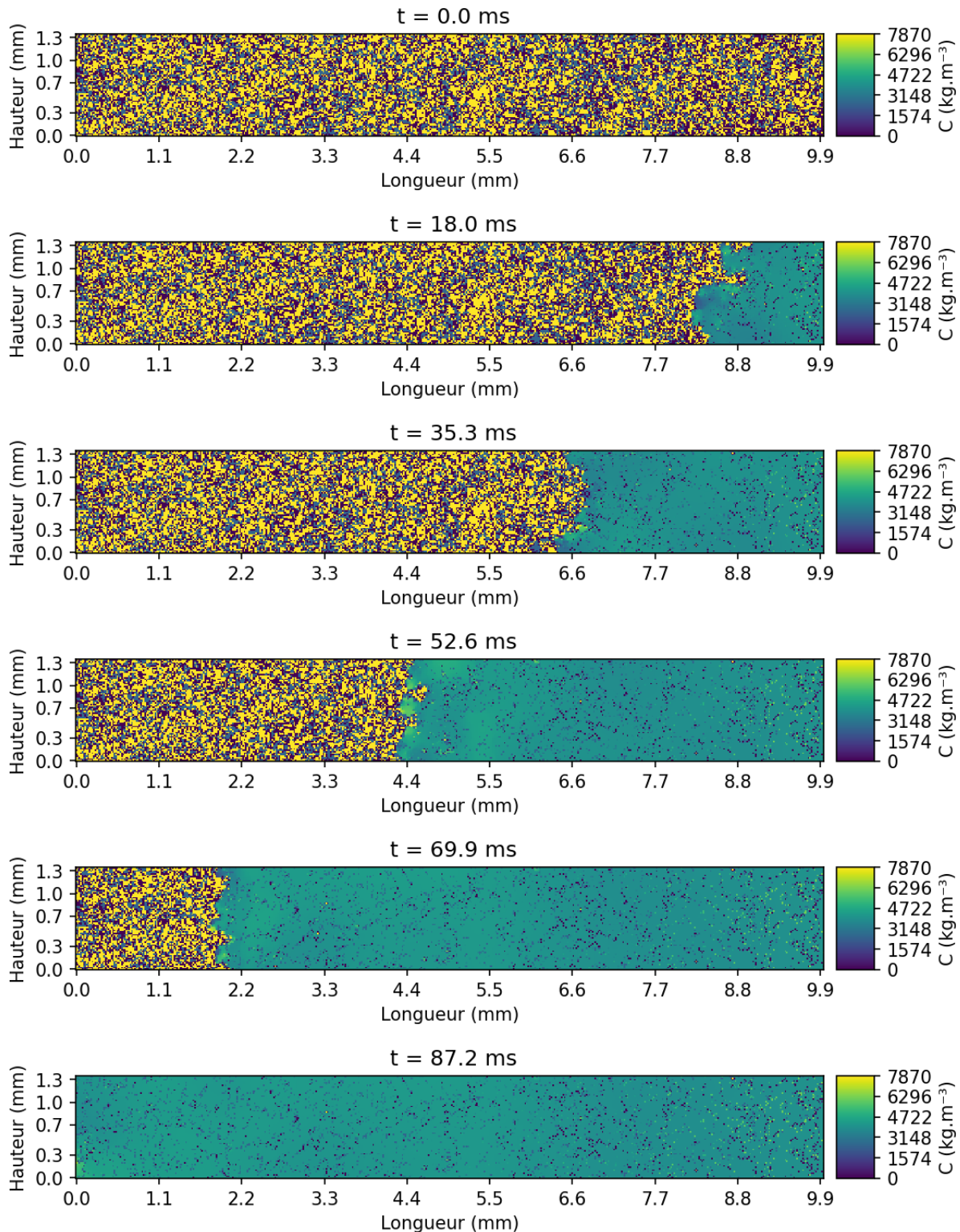
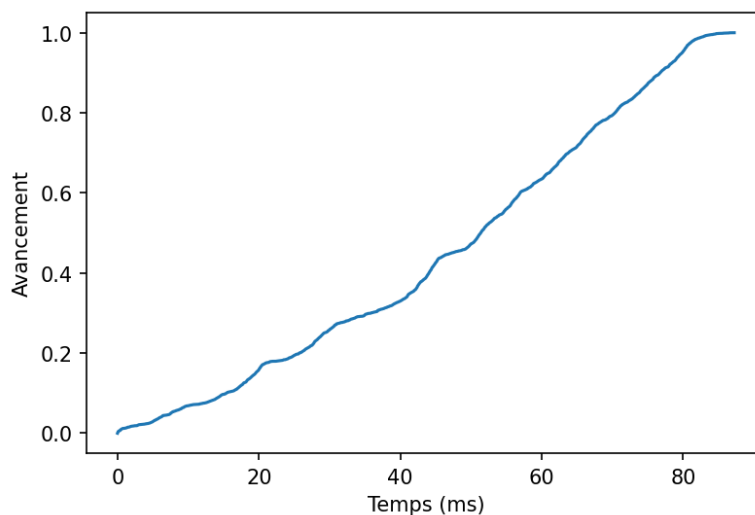


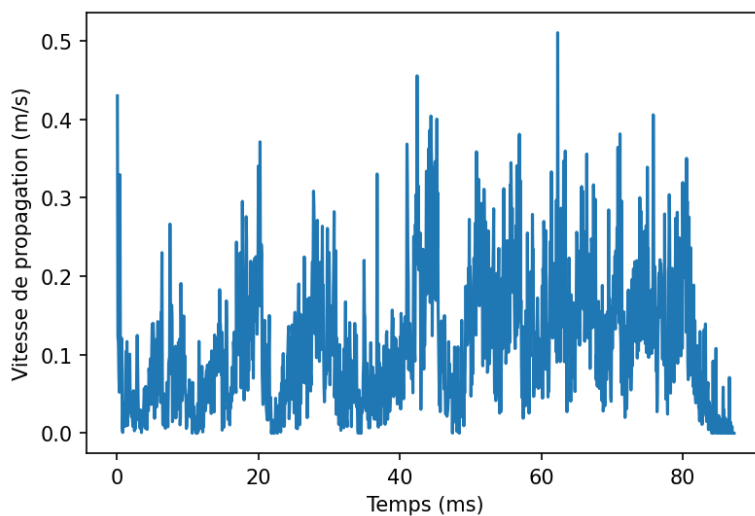
Figure IV-35 : Champs de concentration à différents instants

Nous avons calculé l'avancement de la réaction d'oxydation au cours du temps à partir de la concentration de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figure IV-36 (a)) et nous en déduisons des vitesses de propagation ((Figure IV-36 (b)). La vitesse est fortement bruitée, toujours dû à la

répartition initiale des matériaux. Sa moyenne entre 20 % et 80 % d'avancement est de  $0,13 \text{ m.s}^{-1}$ . Malgré un coefficient de diffusion plus élevé, la vitesse est plus faible que celles observées dans le chapitre 3. Cela s'explique par la différence d'échelle, nanométrique dans le chapitre 3, micrométrique ici. Mais aussi par la présence des pores qui augmente encore la distance de diffusion entre les réactifs.



(a)



(b)

*Figure IV-36 : (a) Avancement et (b) vitesse en fonction du temps*

## Zones de calculs

Les indices présentés dans la partie III.2.6, nous permettent de définir des zones où les différents modules sont appliqués :

- La zone de température : regroupe les cellules dont la température est supérieure à  $0,5 \times T_{Al, fus}$
- La zone de décomposition : regroupe les cellules dont la concentration d'oxydant est non nulle
- La zone d'oxydation : regroupe les cellules dont la concentration de réducteur et d' $O_2$  est non nulle
- La zone de disruption : regroupe les cellules qui ont dépassé la température de disruption

Il est à noter que les zones de décomposition, d'oxydation et de disruption sont contenues dans la zone de température. Les trois premières sont représentées en superposition au domaine sur la Figure IV-37. Pour rappel, s'agissant des images de Fe/KClO<sub>4</sub>, les pixels blancs sont du Fe, les gris du KClO<sub>4</sub> et les noirs les porosités. Les Figure IV-37, Figure IV-38 et Figure IV-39 représentent le pourcentage du domaine concernés par les indices.

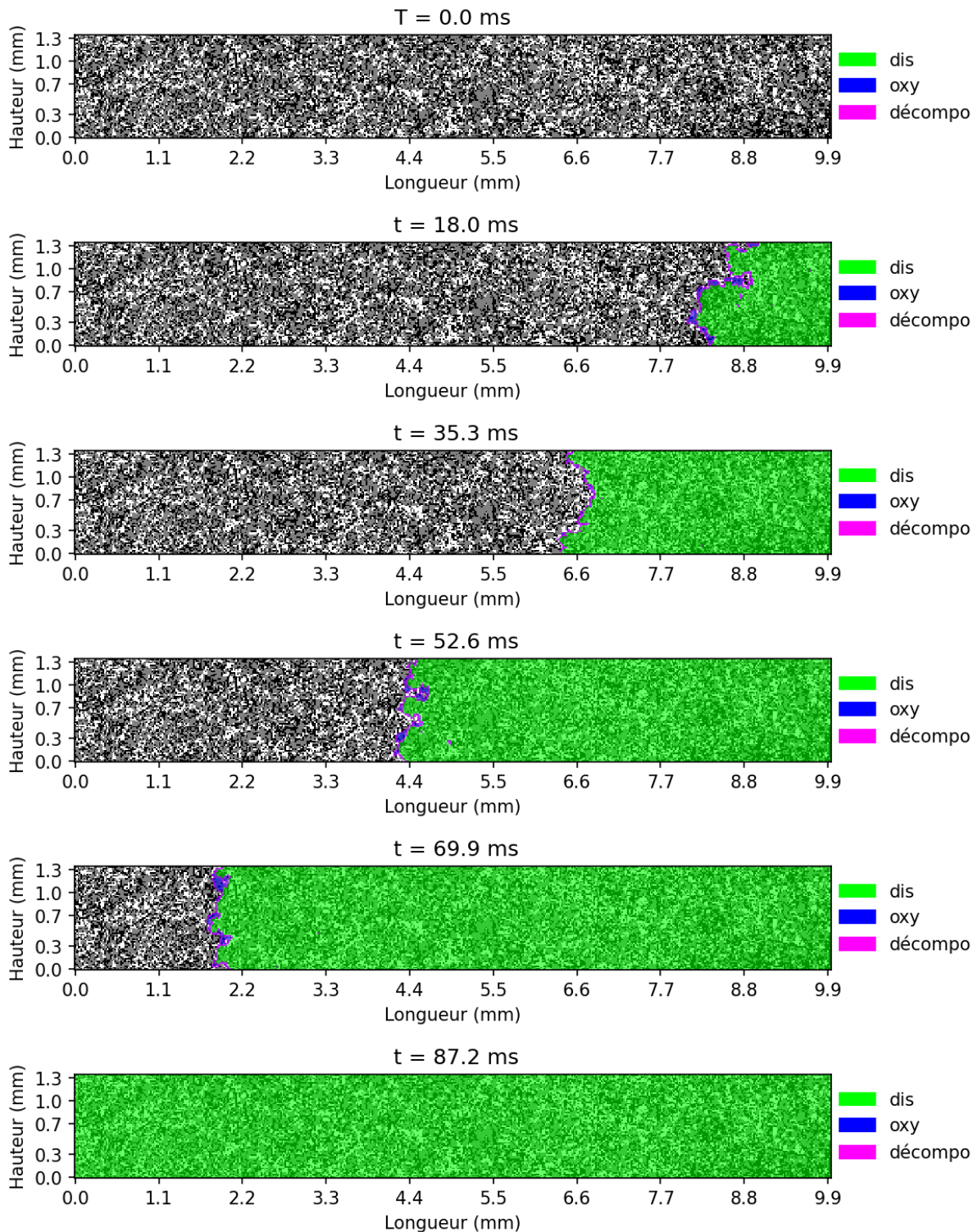


Figure IV-37 : Représentation des différentes zones de calculs

Les zones de réactions (décomposition et oxydation) suivent le front de combustion (Figure IV-37). La zone d'oxydation est comprise dans la zone de décomposition. Elles sont fines et proches, ne représentant pas plus de 1,5 % du domaine (Figure IV-38).

Cela s'explique grâce au coefficient de diffusion : une fois que l'oxygène est libéré par la décomposition, il se diffuse rapidement pour oxyder le réducteur. Ainsi la décomposition et l'oxydation se font simultanément. A nouveau, un coefficient de diffusion plus faible entraînerait une augmentation de la taille de ces zones.

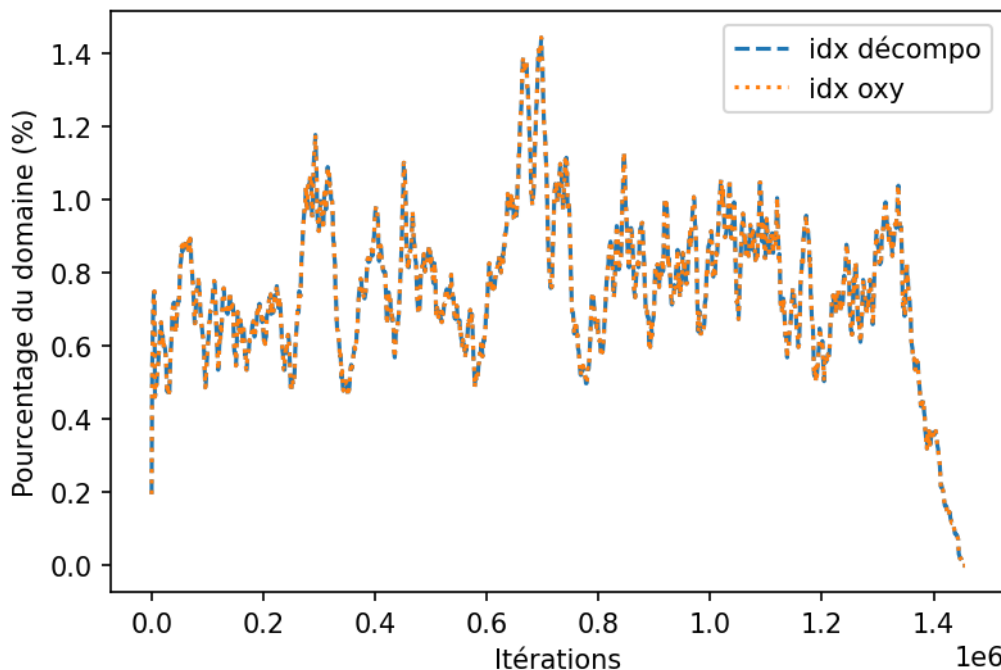


Figure IV-38 : Pourcentage du domaine dans lequel les réactions de décomposition et d'oxydation sont calculées

La zone de température est légèrement plus importante que la zone de disruption. En effet, la zone de température contient à la fois la zone de disruption et les zones de réactions. L'allure des deux courbes est semblable à celle de l'avancement (Figure IV-36 (a)). Comme attendu, la réaction s'arrête lorsque la zone de disruption correspond à l'ensemble du domaine.

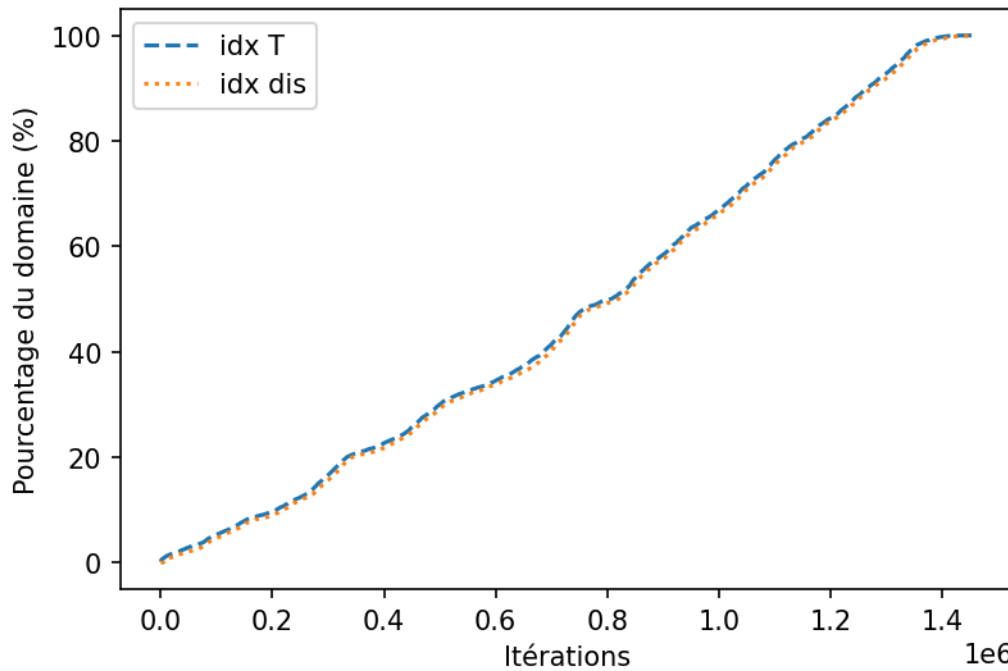


Figure IV-39 : Pourcentage du domaine correspondant aux zones de température et de disruption

### Temps de calcul

Le pas de temps diminue rapidement jusqu'à se stabiliser à sa valeur minimale de  $5,8 \times 10^{-8}$  s (Figure IV-40). Ce pas de temps correspond à une valeur de diffusivité de  $3 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

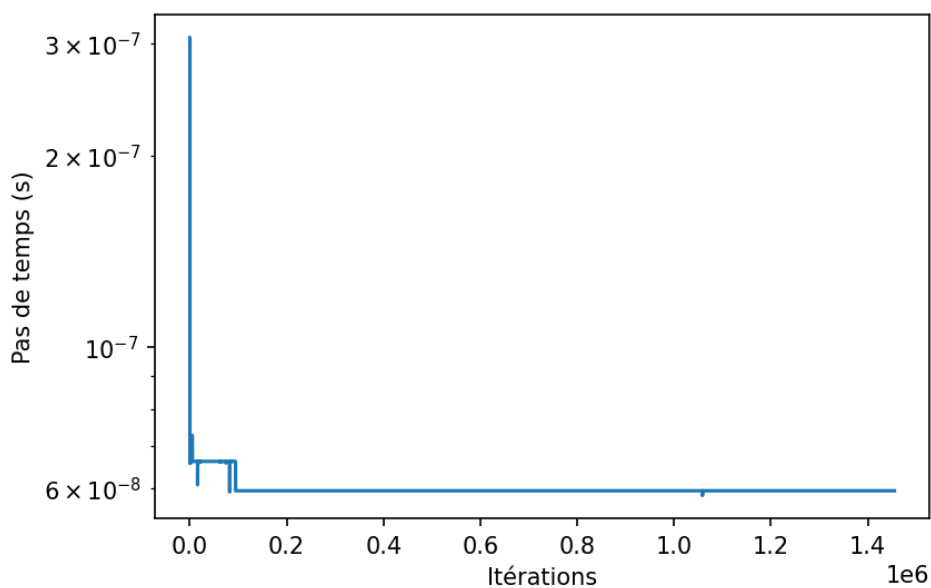


Figure IV-40 : Evolution du pas de temps en fonction des itérations

Les valeurs de diffusivités dans le domaine au temps  $t = 52,6 \text{ ms}$  sont représentés sur la Figure IV-41. La zone blanche délimite les mailles qui ont atteint la température de disruption. On constate que les valeurs de diffusivité les plus élevées sont contenues dans la zone blanche. Or, on considère qu'au-delà de la température de disruption le comprimé s'est désagrégé et donc que la simulation n'est plus physique. Une façon de diminuer considérablement le temps de calcul serait de ne plus calculer la conduction dans cette zone. Ceci permettrait de conserver un pas de temps plus important.

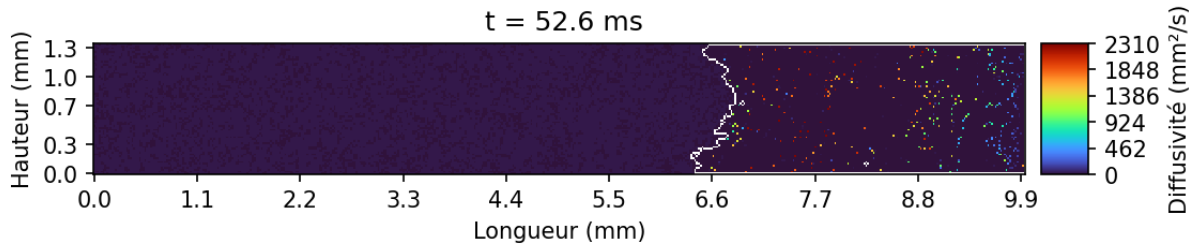


Figure IV-41 : Champ de diffusivité, avec en blanc la zone où la température a atteint la température de disruption

La librairie *cProfile*, disponible dans la librairie standard de Python, permet de profiler le code et d'ainsi obtenir des statistiques sur son temps d'exécution. Son principal inconvénient est qu'elle ralentit considérablement l'exécution du code. Toutefois, elle donne une bonne indication sur la durée d'exécution relative des différents modules et fonctions. Nous avons profilé notre code pour la composition de Fe/KClO<sub>4</sub> sur un domaine 256x34 (Figure IV-42), obtenu en divisant la résolution de l'image assemblée par 40.



Figure IV-42 : Domaine 256x34 utilisé pour le profilage

Les temps de calculs des principaux modules et fonctions sont rassemblés dans le Tableau IV-15.

Le calcul des propriétés du mélanges (fractions massique et molaire, propriétés thermiques et coefficients de diffusion) représentent 48,5 % du temps de calcul. La physique la plus coûteuse en temps de calcul est la diffusion qui, avec le calcul des coefficients de diffusion, comptent pour 54,6 % du temps de calcul.

A l'inverse, seul 10,2 % du temps de calcul est attribué aux réactions et au calcul de leur enthalpies respectives. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, à chaque itération, les zones de réactions représentent une part minime du domaine. De plus l'oxydation est considérée comme ayant une vitesse instantanée, ce qui évite d'avoir à la calculer en résolvant une équation différentielle. Cela permet de réduire considérablement les temps de calculs.

Tableau IV-15 : Temps de calcul des différents modules obtenu grâce à cProfile pour la combustion de l'Al/KClO<sub>4</sub>  $\Phi = 1$

	Temps de calcul (s)	% du total
Total	11910	100
Conduction	392	3,3
Diffusion	3054	25,6
Fusion	647	5,4
Décomposition	478	4,0
Oxydation	346	2,9
Fraction massique et molaire	1387	11,6
$\lambda_m$	731	6,1
$\rho_m$	214	1,8
$Cp_m$	812	6,8
$\Delta_r H$	393	3,3
$D_{i,m}$	3456	29,0

La durée de calcul des itérations diminue avec le temps (Figure IV-43). La zone de disruption augmente avec le nombre d'itérations (Figure IV-39), or dans cette zone les propriétés du mélange ne sont plus calculées. Ainsi le nombre de calculs par itération diminue ce qui permet de diminuer leur temps de calcul.

En moyenne, une itération est calculée en 206,6 ms, ce qui donne 4,84 itérations par seconde. Cela représente 28 fois plus de temps que la conduction seule (partie IV.4.4.1).

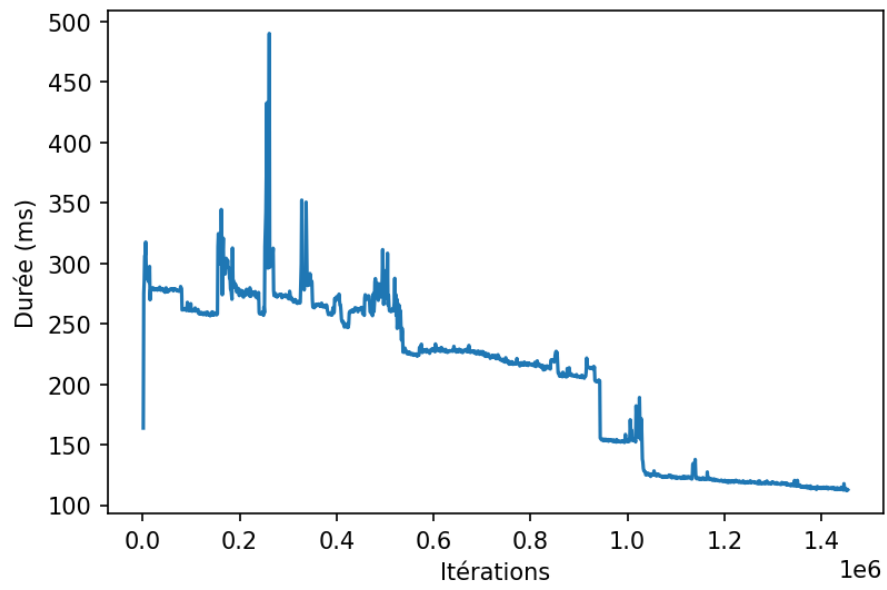


Figure IV-43 : Durée des itérations en fonction des itérations

## IV.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif d'utiliser des images de compositions pyrotechniques pour initialiser le domaine de calcul de notre modèle.

Pour cela, nous avons fabriqué 6 compositions pyrotechniques : deux mélanges d'Al/KClO<sub>4</sub> à des richesses de 1 et 2, deux mélanges de Fe/KClO<sub>4</sub> pour des richesses 0,5 et 1, un mélange de Fe/CuO à une richesse de 1 et un mélange d'Al/CuO a une richesse de 1. Les mélanges ont été comprimés afin d'obtenir deux pastilles de chaque mélange.

Expérimentalement, nous avons mesuré leur conductivité et leur diffusivité par Hotdisk. Afin d'obtenir les paramètres cinétiques nécessaires à la modélisation du KClO<sub>4</sub>, nous en avons étudié la décomposition par ATG. Finalement, nous avons capturé plusieurs images MEB des pastilles. Le MEB utilisé est équipé de deux détecteurs d'électrons : secondaires et rétrodiffusés. Nous avons comparé les images de ces deux détecteurs afin de retenir celui qui permet de différencier le plus facilement les grains d'oxydant et de réducteur et les porosités.

Nous avons ensuite cherché à développer une méthode de traitement d'image utilisant l'intensité des niveaux de gris. Nous avons utilisé 3 techniques de segmentation : par seuillage manuel, par seuillage automatique et par la méthode des *k-means*. De plus, nous avons développé une technique de reconstruction utilisant des transformations morphologiques. Cette méthode est initialisée par les *k-means* et augmente ou diminue itérativement la taille des objets grâce à des érosion ou dilatation. L'objectif de ces méthodes est de transformer une image MEB en une matrice ternaire dont les valeurs correspondent aux différents constituants des compositions. Nous avons appliqué ces techniques aux images MEB des 5 compositions. La méthode de reconstruction permet d'obtenir des cartographies visuellement proches des images MEB et dont les proportions sont identiques aux proportions volumiques des échantillons. Finalement, nous avons assemblés les images MEB par échantillon puis nous leur avons appliqué la méthode de reconstruction afin d'obtenir des domaines de calculs représentatifs des pastilles.

En dernière partie, nous avons adapté notre modèle pour pouvoir simuler les nouveaux matériaux des compositions. Le modèle de conduction a été appliqué aux cartographies pour calculer leur diffusivité thermique. Ces diffusivités numériques ont été comparé à celles mesurées par Hotdisk. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la composition de Fe/KClO<sub>4</sub>. C'est également pour ce matériau que la méthode de reconstruction a été la plus efficace. Ensuite, nous avons appliqué la globalité des

modules pour simuler la combustion à partir des cartographies. Nous ne possédons pas de données permettant la comparaison, de plus, au vu de leur difficulté d'obtention, les coefficients de diffusion sont considérés égaux et constants. Cependant, l'analyse des résultats montre qu'un front de combustion se forme et se propage. Il se retrouve dans les champs de température et de concentration. Les indices de calculs exposés dans la partie III.2.6 ont permis de définir des zones de calculs aidant à l'interprétation. La zone d'oxydation est comprise dans la zone de décomposition. Ces zones sont fines : comme nous avons choisi un coefficient de diffusion élevé, une fois libéré par le  $\text{KClO}_4$ , l'oxygène rencontre rapidement le Fe. Les temps de calcul par module sont également présentés. Le module de diffusion, avec le calcul des coefficients de diffusion moyens, accapare à lui seul plus de la moitié du temps de calcul total. Les indices de fusion, de décomposition et d'oxydation permettent de limiter la part de temps de calcul de ces modules en dessous de 5 %.





---

# Conclusion et perspectives

---

Les compositions pyrotechniques sont des matériaux énergétiques constitués d'un mélange granulaire d'au moins un oxydant et un réducteur. Bien que leur combustion soit fortement impactée par la taille et la forme des grains, elles sont généralement modélisées à l'échelle mésoscopique en moyennant les grandeurs physiques. Le domaine initial étant isotrope, les simulations ne permettent pas de capter les influences de l'hétérogénéité de la répartition des grains. Cette thèse présente le développement d'un modèle considérant l'anisotropie des compositions pyrotechniques.

Le premier chapitre est un l'état de l'art des compositions pyrotechniques. Les différents paramètres influençant leur combustion ont été exposés. S'en suit une présentation des différents modèles de combustion de la littérature. Les modèles à cinétique globale sont les plus courants, la composition et ses propriétés sont homogénéisées et ils ne permettent pas de rendre compte de l'effet de la répartition des grains d'oxydants et de réducteur. Les modèles pour les matériaux nanolaminés sont actuellement les plus aboutis. Les nanolaminés sont constitués d'une alternance de couches d'oxydant et de réducteur. Ces modèles traitent la décomposition de l'oxydant, la diffusion des espèces et l'oxydation du réducteur. Les modèles considérant une structure granulaire reposent sur l'hypothèse de grain sphérique.

Plusieurs méthodes de caractérisation de la conductivité et de la diffusivité thermique sont détaillées. Il existe deux types de méthodes expérimentales : les méthodes en régime transitoire, pour la mesure de la diffusivité et les méthodes stationnaires, pour la conductivité. De nombreuses méthodes théoriques servent à estimer les propriétés de matériaux composites grâce à des hypothèses sur leur structure.

Ce chapitre se termine sur la présentation de techniques de traitement d'images. La segmentation permet de partitionner une image en plusieurs groupes de pixels homogènes selon un critère. Les transformations morphologiques consistent à appliquer un élément structurant à l'ensemble des pixels d'une image. Chaque pixel est alors modifié selon son voisinage. L'image résultante dépend de l'opérateur morphologique et de l'élément structurant.

Le deuxième chapitre présente le développement d'une première modélisation où oxydant et réducteur sont différenciés. Le modèle réactionnel nécessite au moins une

interface commune entre oxydant et réducteur. Pour initialiser le domaine, les grains d'oxydant et de réducteur sont placés aléatoirement dans une matrice en respectant les proportions volumiques. Bien que le modèle ait permis de retrouver les températures critiques prédites par la théorie d'auto-inflammation de Frank-Kamenetskii ainsi que plusieurs comportements observés dans la littérature, plusieurs limites sont apparues. Tout d'abord, la quantité de réactifs susceptibles de réagir est dépendante de la taille des mailles. Ensuite, en utilisant plusieurs modes de répartition nous avons mis en évidence l'effet de la distribution des grains sur la diffusivité. Le respect des proportions volumiques n'est donc pas une condition suffisante pour représenter fidèlement la géométrie de compositions pyrotechniques.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux thermites Al/CuO sous forme de nanolaminés. Leur géométrie est plus simple à représenter que les mélanges granulaires. Ainsi nous avons pu nous concentrer sur l'amélioration du modèle physique. Le modèle se concentre sur la phase condensée. Les concentrations de liquides et de solides sont traitées dans des matrices à part. Le modèle prend en compte : la conduction, la fusion, la décomposition de l'oxydant, le transfert de matières et l'oxydation du réducteur. Ne disposant pas des coefficients d'inter diffusion, nous avons réalisés une étude paramétrique portant la vitesse de propagation de la combustion au sein de 4 matériaux nanolaminés. Cette étude a permis de vérifier le comportement du modèle. Nous avons observé deux régimes distincts. Lorsque la décomposition du CuO est rapide seule la vitesse de diffusion influe sur la vitesse de combustion. A l'inverse, pour les vitesses de diffusion les plus élevées, c'est la cinétique de décomposition qui impacte la combustion. Les régimes ont pu être caractérisés grâce au nombre de Damköhler.

Dans le dernier chapitre, nous avons fabriqué 5 compositions pyrotechniques différentes sous forme de pastille. Pour cela nous avons constitué et comprimé deux mélanges de Al/KClO<sub>4</sub>, deux de Fe/ KClO<sub>4</sub>, un de Fe/CuO, et un Al/CuO. Nous en avons mesuré la conductivité et la diffusivité grâce à un Hotdisk. Nous avons également étudié la décomposition du KClO<sub>4</sub> afin de pouvoir la modéliser par la suite. Des images de la surface des comprimés ont été réalisées à l'aide d'un MEB. Pour pouvoir initialiser notre modèle, nous avons développé plusieurs méthodes de traitement d'images. Celles-ci ont permis d'identifier les grains d'oxydant, de réducteur et les porosités sur les images et d'en obtenir des cartographies. Après modification du code pour l'adapter aux propriétés des nouveaux matériaux, les cartographies ont pu être utilisées pour initialiser les matrices de concentration de notre modèle. Ainsi, les domaines initiaux reproduisent la répartition des constituants des compositions. Le modèle a alors été utilisé pour calculer les diffusivités de chacun des domaines. Les résultats ont été comparés aux mesures.

Enfin le modèle a permis de simuler la combustion des différentes compositions. Les résultats montrent la formation d'un front de combustion irrégulier, la répartition locale étant favorable ou non à la combustion.

Les perspectives suites à ces travaux sont nombreuses. La première étant de réaliser des mesures de vitesses, de température et de temps d'allumage au laboratoire afin de pouvoir valider le modèle. Les images des compositions de Fe/KClO<sub>4</sub> ont déjà permis de trouver des bons résultats que ce soit par le traitement d'images, ou la diffusivité. Il faudrait également concevoir un dispositif expérimental pour mesurer des coefficients de diffusion à de hautes températures. Ils sont d'une importance primordiale pour avancer dans la compréhension et la modélisation du phénomène de combustion.

Côté modélisation, la présence des porosités amènent de nouveau phénomène physique, en particulier les radiations et les convections, mis en évidence par Epps [56]. En l'état, le modèle ne traite que de la phase condensée. La température de disruption offre un bon compromis entre temps de calcul et réalité physique. Cependant, l'ajout de la phase gazeuse permettrait d'obtenir d'autres grandeurs physiques. Un modèle donnant accès à la pression, la vitesse de montée en pression et la quantité de gaz généré serait d'un grand intérêt mais constitue un réel défi, particulièrement en 2D. D'autre part, les simulations pourraient être accélérées en parallélisant le code de calcul. De plus, nous avons vu que le module de diffusion était celui le plus coûteux. Pour y remédier, il faudrait développer un indice pour restreindre son domaine de calcul à la zone qui n'a pas encore atteint la température de disruption.

La méthode de traitement d'image pourrait également être améliorée. Actuellement la détection des constituants n'utilise que l'intensité des gris. Or, nous avons vu que la prise en compte de la taille des particules, voire de leur forme pourrait s'avérer plus pertinente dans certains cas. Par ailleurs, nous n'avons utilisé que des images de la surface des échantillons. La surface pourrait ne pas être représentative de l'intérieur de la composition. Les échantillons pourraient être polis avant analyse pour permettre d'obtenir une cartographie de leur intérieur. De plus, la représentation 2D de composition pyrotechnique pourrait ne pas être suffisante pour rendre compte de la structure des compositions. La tomographie autorise la visualisation 3D de l'intérieur des matériaux.



# Annexe 1

*Tableau IV-16 : Propriétés des matériaux*

Propriétés	Espèce	Plage de température	Corrélations/valeurs	Références
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Al	Solide	$2,0282 \times 10^{-7} \times T^3 - 4,4314 \times 10^{-4} \times T^2 + 2,5395 \times 10^{-1} \times T + 7,9929 \times 10^3$	[50]
		Liquide	$0,03 \times T + 63$	[50]
	Fe	Solide	$116,54 - 0,1369.T + 5 \times 10^{-5}.T^2$	[124]
		Liquide	33	[124]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solide	$5,5 + 34,5 \times e^{-0,0033(T-273)}$	[156]
		Liquide	$6 \times 10^{-7} \times T^2 - 0,0023 \times T + 7,5$	[50]
	FeO	Condensée	2,5	[157]
	CuO	Solide	3	
	KClO <sub>4</sub>	Condensée	0,57	[158]
	Cu	[300 ; 1700[	$-0,0681 \times T + 420,3321$	[124]
		[1700 ; T <sub>f</sub> ]	193,81	[159]
		Liquide	$150,49 + 0,07041 \times (T - T_f)$	[159]
	KCl	Condensée	6,53	[160]
	O <sub>2</sub>		0,0238	[161]
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Al	-	2700	[124]
	Fe		7870	[124]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3975	[124]
	FeO		5740	[124]
	KClO <sub>4</sub>		2520	[124]
	CuO	-	6310	[124]
	Cu	-	8960	[124]
	KCl		1988	[124]
	O <sub>2</sub>	-	1,427	[124]

Propriétés	Espèce	Plage de température	Corrélations/valeurs	Références
(A;B;C;D; E;F)	Al	Solide	(28,0892 ; -5,414849 ; 8,560423 ; 3,2737 ; -0,277375 ; -9,147187)	[162]
		Liquide	(31,75104 ; 3,935826E-8 ; -1,786515E-8 ; 2,694171E-9 ; 5,480037E-9 ; -0,945684)	[162]
	Fe	Solide	(23,97449 ; 8,367750 ; 0,000277 ; -0,000086 ; -0,000005 ; 0,268027)	[162]
		Liquide	(46,02400 ; -1,884667E-8 ; 6,094750E-9 ; -6,640301E-10 ; -8,246121E-9 ; -10,80543)	[162]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solide	(102,429 ; 38,7498 ; -15,9109 ; 2,628181 ; -3,007551 ; -1717,93)	[162]
		Liquide	(192,4640 ; 9,519856E-8 ; -2,858928E-8 ; 2,929147E-9 ; 5,599405E-8 ; -1757,711)	[162]
	FeO	Solide	(45,75120 ; 18,78553 ; -5,952201 ; 0,852779 ; -0,081265 ; -286,7429)	[162]
		Liquide	(68,19920 ; -4,501232E-10 ; 1,195227E-10 ; -1,064302E-11 ; -3,092680E-10 ; -281,4326)	[162]
	CuO	-	(48,56494 ; 7,498607 ; -0,05598 ; 0,013851 ; -0,760082 ; -173,4272)	[162]
	KClO <sub>4</sub>	[298;573]	(1327,170 ; -5465,190 ; 9452,530 ; -5641,080 ; -24,66150 ; -738,0270)	[162]
		[573 ;1500]	(81,12610 ; 193,6900 ; -101,9070 ; 22,93190 ; -0,129797 ; -449,9950)	[162]
	Cu	Solide	(17,72891 ; 28,0987 ; -31,25289 ; 13,97243 ; 0,068611 ; -6,056591)	[162]
		Liquide	(32,84450 ; -0,000084 ; 0,000032 ; -0,000004 ; -0,000028 ; -1,804901)	[162]
	O <sub>2</sub>	Bas	(3,212936 ; 0,001127486 ; 5,75615E-07 ; 1,31388E-09 ; -8,76855E-13 ; -1005,249 ; 6,034738)	[161]
Haut		(3,697578 ; 0,00061352 ; -1,25884E-07 ; 1,77528E-11 ; -1,13644E-15 ; -1233,93 ; 3,189166)	[161]	
M (kg.mol <sup>-1</sup> )	Al	-	0,02698	[162]
	Fe	-	0,05585	[162]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1019582	[162]
	FeO	-	0,071844	[162]
	CuO	-	0,0795494	[162]
	KClO <sub>4</sub>	-	0,138549	[162]
	Cu	-	0,06355	[162]
	KCl	-	0,074551	[162]
	O <sub>2</sub>	-	0,0319988	[162]

Propriétés	Espèce	Plage de température	Corrélations/valeurs	Références
$T_{fus}$ (K)	Al	-	933	[162]
	Fe	-	1809	[162]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2327	[162]
	FeO	-	1650	[162]
	CuO	-	-	
	KClO <sub>4</sub>	-	800	[163]
	Cu	-	1357	[162]
	KCl	-	1044	[124]
$\Delta H_{fus}$ (J.g <sup>-1</sup> )	Al	-	397	[162]
	Fe	-	247	[124]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1090	[162]
	FeO	-	335	[124]
	CuO	-	-	-
	KClO <sub>4</sub>	-	1253	[163]
	Cu	-	210	
	KCl	-	353	[124]
$T_{evap}$ (K)	Al	-	2792	[162]
	Fe	-	3134	[124]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3253	[162]
	FeO	-	3687	[124]
	CuO	-	-	
	KClO <sub>4</sub>	-	-	
	Cu	-	2835	[162]
	KCl	-	1693	[124]

---

## Annexe 2

---

Plusieurs lois de mélanges permettent d'estimer les coefficients  $D_{ij}$  à partir des coefficients d'autodiffusion  $D_{i,self}$  [164], souvent mieux documentés. Les deux équations les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- L'équation de Darken [165] suppose une relation linéaire entre les fractions molaires et les coefficients de diffusion :

$$D_{ij} = X_i D_{i,self} + X_j D_{j,self} \quad (\text{IV. 35})$$

- L'équation de Vignes [166] suppose une relation logarithmique entre les fractions molaires et les coefficients de diffusion :

$$D_{ij} = (D_{i,self})^{X_i} (D_{j,self})^{X_j} \quad (\text{IV. 36})$$





---

# Liste des illustrations

---

Figure I-1 : enthalpie massique et volumique de différents réducteurs [8].....	I-19
Figure I-2 : Température adiabatique de flamme maximale pour différents réducteurs en présence de O <sub>2</sub> [8] .....	I-20
Figure I-3 : Température de libération d'oxygène en fonction de la température d'allumage [34] ....	I-24
Figure I-4 : Vitesse de réaction de Ti/KClO <sub>4</sub> en fonction de différents wt. % de réducteur pour différentes tailles de particules de Ti [36] .....	I-25
Figure I-5 : Temps de combustion en fonction de la taille des particules [37].....	I-27
Figure I-6 : délai d'allumage (a) et vitesse de propagation (b) en fonction du diamètre des particules d'Al [38] .....	I-27
Figure I-7 : Vitesse de combustion en fonction de la richesse [35] .....	I-29
Figure I-8 : Classification des différentes méthodes et leurs applications [41] .....	I-30
Figure I-9 : Image MEB d'une composition de Al/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	I-31
Figure I-10 : Représentation schématique de la superposition des couches déposées en phase vapeur [45] .....	I-31
Figure I-11 : Image MEB de (a) 1 µm de CuO / 1µm d'Al et 1 µm de CuO ; (b) 10 couches de 100 nm de CuO et 100 nm de Al [47] avec un substrat en SiO <sub>2</sub> . .....	I-32
Figure I-12 : Propagation de la combustion [48] .....	I-35
Figure I-13 : Influence de l'énergie d'activation sur (a) la vitesse de combustion et (b) le délai d'allumage [48].....	I-36
Figure I-14 : Profils spatiaux de températures (a), de concentration (b) et de vitesse (c) avec un K minimale et écart de 0,3 s entre les profils [50] .....	I-37
Figure I-15 : Vitesses obtenues expérimentalement et numériquement avec $K = 90000 \text{ kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ [50].....	I-38
Figure I-16 : Représentation des conditions expérimentales en 3D avec les différents composants [53].....	I-38
Figure I-17 : Chaleur de réaction en fonction de la température [52] .....	I-39
Figure I-18 : (a) Vitesse du front en fonction des températures initiales de chauffe ; (b) Représentation des profils de températures à différents instants [52].....	I-40
Figure I-19 : (a) Influence de A et de Ea sur la vitesse de propagation ; (b) Influence Ea sur le profil de température ( $A = 2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) ; (c) Influence de A sur le profil de température ( $Ea = 158 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [52] .....	I-42
Figure I-20 : Comparaison entre l'ancien et le nouveau modèle avec l'évolution de (a) la température ; (b) la vitesse de réaction pour le Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) l'évolution des fractions massiques en $r = 10 \text{ mm}$ [53].....	I-43
Figure I-21 : Influence de Ea et A sur les 4 paramètres étudiées : (a) vitesse de propagation ; (b) épaisseur du front de flamme ; (c) Temps d'allumage ; (d) Température d'allumage [53].....	I-44
Figure I-22 : Domaine modélisé et dimensions associées [55]. .....	I-45

Figure I-23 : (a) Ensemble du domaine. (b) Zone réactive avec les différentes espèces présentes, (c) Vu détaillé d'une couche [58] .....	I-48
Figure I-24 : Influence de la température de disruption sur la vitesse de propagation du front en fonction du ratio Al/CuO .....	I-49
Figure I-25 : (a) influence de $E_{a0}$ et $D_0$ sur la vitesse du front ; (b) épaisseur du front en fonction de sa vitesse.....	I-51
Figure I-26 : Représentation de la matrice (a) et des trois types de cellules considérées (b) [62]....	I-52
Figure I-27 : Exemples de distribution des particules pour différents pourcentage massique de réducteur (ma-%).....	I-54
Figure I-28 : Vitesse de propagation en fonction du pourcentage massique d'Al. L'axe gauche correspond au vitesse simulé, l'axe à droite est pour les vitesses expérimentales [63].....	I-55
Figure I-29 : Vitesse de propagation en fonction du pourcentage massique de réducteur. Les vitesses expérimentales sont sur l'axe gauche tandis que les vitesses simulées sont sur l'axe à droite [64].....	I-55
Figure I-30 : Représentation des phénomènes modélisés [65] .....	I-56
Figure I-31 : Pression totale (en noire), température au cours du temps pour la totalité de la simulation (a) et sur l'intervalle 2,4 ms – 2,6 ms (b) ; évolution des concentrations sur la totalité de la simulation (c) et sur l'intervalle de temps que précédent (d) [65].....	I-58
Figure I-32 : Représentation du modèle de Brotman et al. [66], [67] .....	I-59
Figure I-33 : Représentation du dispositif expérimental étudié par Opdebeck [68] .....	I-61
Figure I-34 : différentes approches pour modéliser la couche d'air entre compo et hublot [68] .....	I-61
Figure I-35 : Représentés des différentes étapes de construction du domaine (a) disposition des grains de $KClO_4$ , (b) ajout des grains de fer, (c) Suppression de grains de fer en surface. ....	I-62
Figure I-36 : (a) schéma de la sonde ; (b) Schéma de la mise en place de la sonde.....	I-66
Figure I-37 : schéma de la méthode de la plaque chaude gardée avec deux échantillons (a) et un échantillon (b) avec ● la position des thermocouples .....	I-67
Figure I-38 : Schéma des modèles en série, en parallèle et de Maxwell-Eucken [81].....	I-68
Figure I-39 : (a) Cartographie du flux en transitoire ; (b) Flux de la face arrière ; (c) Moyenne du flux de la face arrière en fonction du temps [87] .....	I-72
Figure I-40 : Représentation de plusieurs éléments structurants .....	I-77
Figure I-41 : Exemple de dilatation morphologique .....	I-78
Figure I-42 : Exemple d'érosion morphologique.....	I-78
Figure I-43 : Exemple d'ouverture .....	I-79
Figure I-44 : exemple de fermeture .....	I-80
Figure II-1 : Discrétisation et notations .....	II-88
Figure II-2 : Exemples de répartition locale .....	II-91
Figure II-3 : Erreur sur le temps d'inflexion ; (a) en fonction du nombre de Fourier ; (b) en fonction de la taille des mailles. ....	II-94
Figure II-4 : Erreur sur le flux à l'état stationnaire ; (a) en fonction du nombre de Fourier ; (b) en fonction de la taille des mailles.....	II-96
Figure II-5 : Représentation schématique des deux couches et de leurs grandeurs .....	II-97
Figure II-6 : Profils de températures numériques et analytiques à $t^* = 0,001$ ; $t^* = 0,05$ et $t^* = 1$ pour les différents Fourier et maillages. ....	II-98
Figure II-7 : Schéma du dispositif expérimental.....	II-99
Figure II-8 : Exemple de domaine obtenu avec en blanc les pores, en orange le soufre et noir le fer. II-	

Figure II-9 : Profils expérimentaux et numériques avec une porosité de 25 % .....	II-102
Figure II-10 : Profils expérimentaux et numériques pour différentes porosités.....	II-103
Figure II-11 : Profils de température au centre, à mi-rayon et à la paroi pour différentes températures de chauffe.....	II-107
Figure II-12 : Zoom sur l'emballement thermique pour des températures de chauffe de 246 °C et 600 °C.....	II-108
Figure II-13 : Représentations des 9 grilles remplies aléatoirement .....	II-109
Figure II-14 : Température critique pour chaque grille .....	II-110
Figure II-15 : Exemples de répartition avec un maillage 5x5 (a) et 25x25 (b) avec en bleu les cellules pouvant réagir .....	II-110
Figure II-16 : granulométrie Al-F3915 obtenue par granulométrie laser Spraytech de la marque Malvern Instruments .....	II-113
Figure II-17 : Schéma du modèle de ME avec en blanc les particules conductrices et en noir la matrice isolante [83] .....	II-114
Figure II-18 : Écart entre la diffusivité mesurée et celles calculées numériquement pour différentes valeurs de porosité.....	II-117
Figure II-19 : Exemple du placement d'une chaîne de 5 cellules. ....	II-119
Figure II-20 : Grains pseudo sphériques pour différents rayons .....	II-120
Figure II-21 : illustration des trois modes de répartitions pour un maillage 1000x1000 avec deux matériaux : blanc (vol. % = 50) et noir (vol. % = 50).....	II-121
Figure III-1 : Schéma d'un nanolaminé d'Al/CuO.....	III-130
Figure III-2 : (a) Tracés DSC sous argon avec des vitesses de chauffe de 5, 20 et 40 K/min et (b) Diffractogramme sous argon [108] .....	III-131
Figure III-3 : Tracé des analyses ATG du CuO sous argon à 5 K/min .....	III-134
Figure III-4 : Enthalpie de la réaction de décomposition du CuO en fonction de la température..	III-135
Figure III-5 : Enthalpie de la réaction de l'oxydation de l'Al en fonction de la température.....	III-137
Figure III-6 : Notations .....	III-138
Figure III-7 : Propriétés thermiques en fonction de la température (annexe 1).....	III-140
Figure III-8 : Représentation schématique du domaine .....	III-149
Figure III-9 : Comparaison des profils.....	III-150
Figure III-10 : Profils de températures : (a) à $t = 50 h$ ; (b) en $x = 5 cm$ , le nombre de maille est indiquée dans la légende entre parenthèses et $\Delta t = 1 s$ .....	III-153
Figure III-11 : Erreur en fonction du pas d'espace pour les différents pas de temps .....	III-155
Figure III-12 : Vitesse et avancements des réactions en fonction du temps pour (a) $A = 1010 s^{-1}$ et (b) $A = 1016 s^{-1}$ .....	III-160
Figure III-13 : (a) vitesse de propagation du front et (b) Température maximale atteinte, en fonction du facteur pré-exponentiel de la décomposition du CuO .....	III-161
Figure III-14 : Vitesse de propagation du front en fonction de A, avec une température de disruption de 2792 K .....	III-163
Figure III-15 : Vitesse en fonction de A pour les différentes valeurs de $EaAl, O_2$ pour les quatre cas (en colonne) et valeurs de $DAAl, O_2$ (en ligne) .....	III-164
Figure III-16 : Vitesse en fonction de $EaAl, O_2$ pour les valeurs de $DAAl, O_2$ pour les quatre cas (en colonne) et les valeurs de A (en ligne).....	III-167
Figure III-17 : Vitesse en fonction de $EaAl, O_2$ pour les valeurs de $DAAl, O_2$ pour les quatre cas (en colonne) et les valeurs de A (en ligne).....	III-168

Figure III-18 : Nombre de Damköhler en fonction de A (en ligne) et des cas (en colonne), dépendamment de $EaAl, CuO$ (en ordonnée) et de $DAAl, CuO$ (en abscisse) .....	III-171
Figure IV-1 : Schéma de la thermobalance SETARAM Setsys 16/18 [134] .....	IV-180
Figure IV-2 : Représentation schématique de la colonne optique Gemini avec 1 le détecteur d'électrons secondaires et 2 le détecteur d'électrons rétrodiffusés [135]. .....	IV-181
Figure IV-3 : Variation de l'avancement pour les différentes vitesses de chauffe. ....	IV-186
Figure IV-4 : Avancement et sa dérivée jusqu'à 700 °C. ....	IV-188
Figure IV-5 : Energie d'activation calculé grâce à la méthode de Friedman .....	IV-189
Figure IV-6 : Facteur pré-exponentiel en fonction de l'avancement.....	IV-189
Figure IV-7 : Comparaison entre pertes de masse mesurées et simulées .....	IV-190
Figure IV-8 : Images MEB de l'échantillon d' $Al/KClO_4$ ( $\Phi = 2$ ) avec différents modes de détection ...	IV-192
Figure IV-9 : Cartographie EDS de l'échantillon d' $Al/KClO_4$ .....	IV-193
Figure IV-10 : Image MEB de l'échantillon $Al/KClO_4$ ( $\Phi = 1$ ) .....	IV-193
Figure IV-11 : Images MEB de l'échantillon de $Fe/KClO_4$ ( $\Phi = 1$ ) avec différents modes de détection	IV-194
Figure IV-12 : Image MEB de l'échantillon $Fe/KClO_4$ .....	IV-194
Figure IV-13 : Images MEB d'un même site de l'échantillon de $Fe/CuO$ en rétrodiffusé avec plusieurs facteurs de grossissement.....	IV-195
Figure IV-14 : Cartographies EDS de l'échantillon $Fe/CuO$ .....	IV-196
Figure IV-15 : Images MEB d'un même site de l'échantillon d' $Al/CuO$ en rétrodiffusé avec plusieurs facteurs de grossissement.....	IV-197
Figure IV-16 : Cartographies EDS de l'échantillon d' $Al/CuO$ .....	IV-198
Figure IV-17 : Image MEB de l'échantillon $Al/KClO_4$ ( $\Phi = 1$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes .....	IV-203
Figure IV-18 : Image MEB de l'échantillon $Al/KClO_4$ ( $\Phi = 2$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes .....	IV-205
Figure IV-19 : Histogrammes de l'image filtrée des échantillons d' $Al/KClO_4$ .....	IV-206
Figure IV-20 : Etapes précédant la reconstruction morphologique pour l'échantillon d' $Al/KClO_4$ ( $\Phi = 1$ ) .....	IV-207
Figure IV-21 : Image MEB de l'échantillon $Fe/KClO_4$ ( $\Phi = 0,5$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes.....	IV-208
Figure IV-22 : Image MEB de l'échantillon $Fe/KClO_4$ ( $\Phi = 1$ ) et images obtenues grâce aux différentes méthodes .....	IV-210
Figure IV-23 : Histogramme de l'image filtrée.....	IV-211
Figure IV-24 : Image MEB de l'échantillon $Fe/CuO$ avec un grossissement de 60 et images obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement.....	IV-213
Figure IV-25 : Histogramme de l'image filtrée.....	IV-214
Figure IV-26 : Image MEB de l'échantillon $Al/CuO$ et images obtenues grâce aux différentes méthodes .....	IV-216
Figure IV-27 : Histogramme de l'image filtrée.....	IV-217
Figure IV-28 : Images résultants de l'assemblage des 5 images MEB.....	IV-219
Figure IV-29 : Représentation des domaines de calculs.....	IV-221
Figure IV-30 : Flux thermique en face arrière en fonction du temps.....	IV-228
Figure IV-31 : Dérivée seconde du flux en face arrière en fonction du temps.....	IV-228
Figure IV-32 : Représentation du domaine initial avec ses conditions aux limites .....	IV-230

<b>Figure IV-33 : Profils de températures à différents instants.....</b>	<b>IV-231</b>
<b>Figure IV-34 : Champs de température à différents instants .....</b>	<b>IV-232</b>
<b>Figure IV-35 : Champs de concentration à différents instants .....</b>	<b>IV-234</b>
<b>Figure IV-36 : (a) Avancement et (b) vitesse en fonction du temps.....</b>	<b>IV-235</b>
<b>Figure IV-37 : Représentation des différentes zones de calculs .....</b>	<b>IV-237</b>
<b>Figure IV-38 : Pourcentage du domaine dans lequel les réactions de décomposition et d'oxydation sont calculées .....</b>	<b>IV-238</b>
<b>Figure IV-39 : Pourcentage du domaine correspondant aux zones de température et de disruption .IV- 239</b>	
<b>Figure IV-40 : Evolution du pas de temps en fonction des itérations.....</b>	<b>IV-239</b>
<b>Figure IV-41 : Champ de diffusivité, avec en blanc la zone où la température a atteint la température de disruption .....</b>	<b>IV-240</b>
<b>Figure IV-42 : Domaine 256x34 utilisé pour le profilage.....</b>	<b>IV-240</b>
<b>Figure IV-43 : Durée des itérations en fonction des itérations.....</b>	<b>IV-242</b>



---

# Liste des tableaux

---

Tableau I-1 : Température d'allumage, de libération d'oxygène avec et sans aluminium pour différents oxydants [33].....	I-23
Tableau I-2 : Tailles des particules pour chaque échantillons [37] .....	I-26
Tableau I-3 : Compositions des thermites [50] .....	I-37
Tableau I-4 : Comparaison entre la vitesse de flamme expérimentale et numérique pour différents échantillons .....	I-49
Tableau I-5 : Dimensions des 4 échantillons ainsi que leur vitesses expérimentales [61].....	I-50
Tableau I-6 : Couples réducteur/oxydant utilisés et température d'allumage, temps d'allumage et vitesse de combustion obtenues .....	I-60
Tableau I-7 : Comparaison des méthodes de mesures des propriétés thermiques [73], [74].....	I-65
Tableau I-8 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de segmentation [89] [90] .....	I-74
Tableau II-1 : Propriétés des matériaux et du mélange .....	II-101
Tableau II-2 : Fraction volumique pour chacune des répartitions. ....	II-102
Tableau II-3 : Fraction volumique pour chacune des répartitions. ....	II-103
Tableau II-4 : Propriétés thermiques de l'aluminium et des porosités (de l'air ici) .....	II-112
Tableau II-5 : Comparaison des valeurs de diffusivité obtenues par mesures Hotdisk, le modèle de ME et par simulation .....	II-116
Tableau II-6 : Classement granulométrique et leurs probabilités d'apparition .....	II-118
Tableau II-7 : Comparaison des diffusivités .....	II-123
Tableau III-1 : Température $T_{fusion}$ et enthalpie $\Delta H_{fus}$ de fusion des différentes espèces [124] ...	III-143
Tableau III-2 : Coefficients de diffusion binaire des différentes espèces en phase liquide .....	III-146
Tableau III-3 : Propriétés des matériaux .....	III-150
Tableau III-4 : Résultats des différents modèles .....	III-151
Tableau III-5 : Propriétés thermiques de la glace et de l'eau .....	III-152
Tableau III-6 : Présentation des 4 cas expérimentaux ainsi que les vitesses de propagation mesurées [61].....	III-157
Tableau IV-1 : Propriétés des 6 mélanges .....	IV-183
Tableau IV-2 : Propriétés des 6 comprimés .....	IV-184
Tableau IV-3 : Mesures des propriétés thermiques des échantillons et paramètres des mesures Hotdisk.....	IV-185
Tableau IV-4 : Paramètres cinétiques de la décomposition .....	IV-190
Tableau IV-5 : Proportions volumique des constituants des échantillons .....	IV-202
Tableau IV-6 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/KClO <sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement .....	IV-204
Tableau IV-7 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/KClO <sub>4</sub> ( $\Phi = 2$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement .....	IV-206

Tableau IV-8 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/KClO <sub>4</sub> ( $\Phi = 0,5$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement.....	IV-209
Tableau IV-9 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/KClO <sub>4</sub> ( $\Phi = 1$ ) comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement .....	IV-211
Tableau IV-10 : Proportions volumiques de l'échantillon Fe/CuO comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement .....	IV-214
Tableau IV-11 : Proportions volumiques de l'échantillon Al/CuO comparées aux proportions obtenues grâce aux différentes méthodes de traitement .....	IV-217
Tableau IV-12 : Résolutions et surface des images MEB et assemblées pour les 3 compositions. ....	IV-220
Tableau IV-13 : Résumé des espèces et phénomènes physiques considérés dans la modélisation ..	IV-223
Tableau IV-14 : Paramètres des simulations pour la comparaison des diffusivités simulées et mesurées.....	IV-229
Tableau IV-15 : Temps de calcul des différents modules obtenu grâce à cProfile pour la combustion de l'Al/KClO <sub>4</sub> $\Phi = 1$ .....	IV-241
Tableau IV-16 : Propriétés des matériaux .....	251





---

# Bibliographie

---

- [1] Charles Rosères, « Étude expérimentale de l'influence conjointe de paramètres physicochimiques sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques », Université d'Orléans, Orléans, 2021.
- [2] J. A. Conkling, *Chemistry of pyrotechnics : basic principles and theory*. M. Dekker, 1985.
- [3] M. Lackner, F. Winter, et A. K. Agarwal, *Handbook of combustion*. Wiley-VCH, 2010.
- [4] S. H. Fischer et M. C. Grubelich, « A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications », in *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, AIAA, 1996, p. 1-13. doi: 10.2514/6.1996-3018.
- [5] J. A. Conkling et C. J. Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics*. CRC Press, 2019. doi: 10.1201/9780429262135.
- [6] W. W. Focke, S. M. Tichapondwa, Y. C. Montgomery, J. M. Grobler, et M. L. Kalombo, « Review of Gasless Pyrotechnic Time Delays », 1 janvier 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/prop.201700311.
- [7] K. Kosanke *et al.*, *Pyrotechnic Chemistry*, Hardcover. Journal of Pyrotechnics Inc, 2004.
- [8] A. P. G. Shaw, *Thermitic Thermodynamics*. Boca Raton : CRC Press, [2020]: CRC Press, 2020. doi: 10.1201/9781351056625.
- [9] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, et E. L. Dreizin, « Effect of polymorphic phase transformations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on oxidation kinetics of aluminum powders », *Combust Flame*, vol. 140, n° 4, p. 310-318, mars 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.10.010.
- [10] R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J.-G. Lee, et H. Mori, « Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles », *J Appl Phys*, vol. 101, n° 7, avr. 2007, doi: 10.1063/1.2711383.

- [11] A. Rai, K. Park, L. Zhou, et M. R. Zachariah, « Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation », *Combustion Theory and Modelling*, vol. 10, n° 5, p. 843-859, oct. 2006, doi: 10.1080/13647830600800686.
- [12] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, et J. A. Martin, « Oxidation behavior of aluminum nanopowders », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 13, n° 3, p. 1178-1183, 1995, doi: 10.1116/1.588232.
- [13] M. Schoenitz, B. Patel, O. Agboh, et E. L. Dreizin, « Oxidation of aluminum powders at high heating rates », *Thermochim Acta*, vol. 507-508, p. 115-122, août 2010, doi: 10.1016/j.tca.2010.05.010.
- [14] C. Lanthony, J. M. Ducéré, M. D. Rouhani, A. Hemeryck, A. Estève, et C. Rossi, « On the early stage of aluminum oxidation: An extraction mechanism via oxygen cooperation », *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, n° 9, sept. 2012, doi: 10.1063/1.4746943.
- [15] S. Zhang et E. L. Dreizin, « Reaction interface for heterogeneous oxidation of aluminum powders », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 27, p. 14025-14031, juill. 2013, doi: 10.1021/jp402990v.
- [16] J. Hübner *et al.*, « Insights into combustion mechanisms of variable aluminum-based iron oxide/-hydroxide nanothermites », *Combust Flame*, vol. 184, p. 186-194, oct. 2017, doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2017.06.006.
- [17] M. Fathollahi et H. Behnejad, « A comparative study of thermal behaviors and kinetics analysis of the pyrotechnic compositions containing Mg and Al », *J Therm Anal Calorim*, vol. 120, n° 2, p. 1483-1492, mai 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4433-3.
- [18] V. I. Levitas, M. L. Pantoya, G. Chauhan, et I. Rivero, « Effect of the alumina shell on the melting temperature depression for aluminum nanoparticles », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 32, p. 14088-14096, août 2009, doi: 10.1021/jp902317m.
- [19] V. I. Levitas, « Mechanochemical mechanism for reaction of aluminium nano- and micrometre-scale particles », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 371, n° 2003, p. 20120215, nov. 2013, doi: 10.1098/rsta.2012.0215.

- [20] L. Zhou, N. Piekielek, S. Chowdhury, et M. R. Zachariah, « Time-Resolved Mass Spectrometry of the Exothermic Reaction between Nanoaluminum and Metal Oxides: The Role of Oxygen Release », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 33, p. 14269-14275, août 2010, doi: 10.1021/jp101146a.
- [21] S. G. Hosseini et A. Eslami, « Investigation on the reaction of powdered tin as a metallic fuel with some pyrotechnic oxidizers », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, n° 2, p. 175-181, avr. 2011, doi: 10.1002/prop.200900082.
- [22] C. G. Zhu, H. Z. Wang, et L. Min, « Ignition Temperature of Magnesium Powder and Pyrotechnic Composition », *Journal of Energetic Materials*, vol. 32, n° 3, p. 219-226, juill. 2014, doi: 10.1080/07370652.2013.812162.
- [23] M. Shamsipur, S. M. Pourmortazavi, et S. S. Hajimirsadeghi, « An investigation on decomposition kinetics and thermal properties of copper-fueled pyrotechnic compositions », *Combustion Science and Technology*, vol. 183, n° 6, p. 575-587, juin 2011, doi: 10.1080/00102202.2010.523032.
- [24] J. C. Oxley, J. L. Smith, M. Donnelly, et M. Porter, « Fuel-oxidizer mixtures: their stabilities and burn characteristics », *J Therm Anal Calorim*, vol. 121, n° 2, p. 743-763, août 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4589-x.
- [25] S. M. Pourmortazavi, S. S. Hajimirsadeghi, I. Kohsari, M. Fathollahi, et S. G. Hosseini, « Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel », *Fuel*, vol. 87, n° 2, p. 244-251, févr. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.04.022.
- [26] S. Kabra, S. Gharde, P. M. Gore, S. Jain, V. H. Khire, et B. Kandasubramanian, « Recent trends in nanothermites: Fabrication, characteristics and applications », 1 décembre 2020, *Institute of Physics*. doi: 10.1088/2632-959X/abbce7.
- [27] R. A. Guidotti, « SANDIA REPORT Development History of Fe/KClO<sub>4</sub> Heat Powders at Sandia and Related Aging Issues for Thermal Batteries », 2001. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.doe.gov/bridge>
- [28] S. G. Hosseini et A. Eslami, « Thermoanalytical investigation of relative reactivity of some nitrate oxidants in tin-fueled pyrotechnic systems », *J Therm Anal Calorim*, vol. 101, n° 3, p. 1111-1119, sept. 2010, doi: 10.1007/s10973-010-0813-x.
- [29] Z. Babar et A. Qadeer MALIK, « Thermal Decomposition, Ignition and Kinetic Evaluation of Magnesium », 2015.

- [30] I. Glassman, R. A. Yetter, et N. G. Glumac, « Combustion of nonvolatile fuels », in *Combustion*, Elsevier, 2015, p. 477-536. doi: 10.1016/b978-0-12-407913-7.00009-8.
- [31] M. Polis, K. Szydło, R. Zakusyło, L. Hawelek, A. Stolarczyk, et T. Jarosz, « Study of the Combustion Mechanism of Zn/KMnO<sub>4</sub> Pyrotechnic Composition », *Molecules*, vol. 28, n° 15, août 2023, doi: 10.3390/molecules28155741.
- [32] M. Schoenitz, S. Umbrajkar, et E. L. Dreizin, « Kinetic Analysis of Thermite Reactions in Al-MoO<sub>3</sub> Nanocomposites », *J Propuls Power*, vol. 23, n° 4, p. 683-687, juill. 2007, doi: 10.2514/1.24853.
- [33] G. Jian, S. Chowdhury, K. Sullivan, et M. R. Zachariah, « Nanothermite reactions: Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition? », *Combust Flame*, vol. 160, n° 2, p. 432-437, févr. 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.09.009.
- [34] X. Zhou, M. Torabi, J. Lu, R. Shen, et K. Zhang, « Nanostructured energetic composites: Synthesis, ignition/combustion modeling, and applications », *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, n° 5, p. 3058-3074, mars 2014, doi: 10.1021/am4058138.
- [35] J. J. Granier et M. L. Pantoya, « Laser ignition of nanocomposite thermites », *Combust Flame*, vol. 138, n° 4, p. 373-383, sept. 2004, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.05.006.
- [36] B. Berger, « Parameters influencing the pyrotechnic reaction », in *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, févr. 2005, p. 27-35. doi: 10.1002/prop.200400082.
- [37] H. Wang, X. Fang, T. Guo, M. Yao, J. Song, et W. Ding, « Experimental Research about the Effect of Particle Sizes on the Melt-through Effects of Al-MnO<sub>2</sub> Flame Jet Thermite », in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Institute of Physics Publishing, oct. 2018. doi: 10.1088/1755-1315/186/4/012048.
- [38] M. Pantoya et J. Granier, « Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 30, n° 1, p. 53-62, févr. 2005, doi: 10.1002/prop.200400085.
- [39] B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, et J. T. Mang, « Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites », *J Appl Phys*, vol. 98, n° 6, sept. 2005, doi: 10.1063/1.2058175.

- [40] S. Valliappan, J. Swiatkiewicz, et J. A. Puszynski, « Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides », in *Powder Technology*, août 2005, p. 164-169. doi: 10.1016/j.powtec.2005.04.027.
- [41] X. Guo, T. Liang, M. L. Islam, X. Chen, et Z. Wang, « Highly Reactive Thermite Energetic Materials: Preparation, Characterization, and Applications: A Review », 1 mars 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules28062520.
- [42] D. P. Adams, « Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review », *Thin Solid Films*, vol. 576, p. 98-128, févr. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2014.09.042.
- [43] C. Rossi, « Engineering of Al/CuO Reactive Multilayer Thin Films for Tunable Initiation and Actuation », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 1, p. 94-108, janv. 2019, doi: 10.1002/prop.201800045.
- [44] R. J. Jacob, G. Jian, P. M. Guerieri, et M. R. Zachariah, « Energy release pathways in nanothermites follow through the condensed state », *Combust Flame*, vol. 162, n° 1, p. 258-264, janv. 2015, doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2014.07.002.
- [45] X. Ma, Y. Li, I. Hussain, R. Shen, G. Yang, et K. Zhang, « Core–Shell Structured Nanoenergetic Materials: Preparation and Fundamental Properties », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 30, juill. 2020, doi: 10.1002/adma.202001291.
- [46] R. Knepper, M. R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O. M. Knio, et T. P. Weihs, « Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers », *J Appl Phys*, vol. 105, n° 8, 2009, doi: 10.1063/1.3087490.
- [47] M. Petrantoni *et al.*, « Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro », *J Appl Phys*, vol. 108, n° 8, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3498821.
- [48] K. Kim, « Computational Modeling of Combustion Wave in Nanoscale Thermite Reaction », *International Journal of Energy and Power Engineering*, vol. 8, n° 7, 2014, doi: 10.5281/zenodo.1093924.
- [49] P. Brito *et al.*, « Modelling and simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminum thermite combustion Modelling and Simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Aluminum Thermite Combustion ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.researchgate.net/publication/228402475>

- [50] L. Durães, P. Brito, J. Campos, et A. Portugal, « Modelling and simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Aluminum thermite combustion: Experimental validation », 2006, p. 365-370. doi: 10.1016/S1570-7946(06)80073-8.
- [51] F. Civan et C. M. Sliepcevich, « Limitation in the Apparent Heat Capacity Formulation for Heat Transfer With Phase Change », *Proc. Okla. Acad. Sci.*, vol. 67, p. 83-88, 1987.
- [52] K. M. de Souza et M. J. S. de Lemos, « Detailed Numerical Modeling and Simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Thermite Reaction », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 46, n° 5, p. 806-824, mai 2021, doi: 10.1002/prop.202000290.
- [53] K. M. De Souza et M. J. S. de Lemos, « Advanced one-dimensional modeling of thermite reaction for thermal plug and abandonment of oil wells », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 205, mai 2023, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.123913.
- [54] L. Durães, J. Campos, et A. Portugal, « Radial combustion propagation in iron(III) oxide/aluminum thermite mixtures », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 31, n° 1, p. 42-49, févr. 2006, doi: 10.1002/prop.200600006.
- [55] F. J. C. Pena et M. J. S. de Lemos, « Simulation of multidimensional unsteady heat transfer with aluminothermic reaction and phase transition », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 213, oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124365.
- [56] J. M. Epps, J. P. Hickey, et J. Z. Wen, « Modelling reaction propagation for Al/CuO nanothermite pellet combustion », *Combust Flame*, vol. 229, p. 111374, juill. 2021, doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2021.02.020.
- [57] M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer. in Mechanical Engineering Series. New York, NY: Springer New York, 1995. doi: 10.1007/978-1-4612-4254-3.
- [58] G. Lahiner *et al.*, « A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films », *J Appl Phys*, vol. 122, n° 15, p. 155105, oct. 2017, doi: 10.1063/1.5000312.
- [59] G. Lahiner, A. Estève, et C. Rossi, « Etude théorique du vieillissement des nanolaminés Al/CuO », Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse, 2021.

- [60] M. Salloum et O. M. Knio, « Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation », *Combust Flame*, vol. 157, n° 2, p. 288-295, févr. 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.06.019.
- [61] E. Tichtchenko, A. Estève, et C. Rossi, « Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media: Application to Al/CuO thermite », *Combust Flame*, vol. 228, p. 173-183, juin 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.01.040.
- [62] S. Hwang, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, et A. Varma, « Combustion wave microstructure in gas-solid reaction systems: Experiments and theory », *Combustion Science and Technology*, vol. 123, n° 1-6, p. 165-184, 1997, doi: 10.1080/00102209708935626.
- [63] S. Knapp, V. Weiser, S. Kelzenberg, et N. Eisenreich, « Modeling ignition and thermal wave progression in binary granular pyrotechnic compositions », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 39, n° 3, p. 423-433, 2014, doi: 10.1002/prop.201400023.
- [64] S. Knapp, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, E. Roth, et V. Weiser, « Modelling of Al/MnO<sub>2</sub> and Ti/MnO<sub>2</sub> Thermite Mixtures », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 6, p. 706-713, juin 2019, doi: 10.1002/prop.201800347.
- [65] V. Baijot, « Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d'une thermite composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion », Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse, 2017.
- [66] S. Brotman, M. Djafari Rouhani, S. Charlot, A. Estève, et C. Rossi, « A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model », *Applied Sciences*, vol. 11, n° 14, 2021, doi: 10.3390/app11146553.
- [67] S. Brotman, « Couplages multi-physique et multi-échelle pour la modélisation prédictive de la combustion de matériaux énergétiques intégrés dans leur environnement », Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse, 2021.
- [68] Frédéric Opdebeck, « Etude numérique et expérimentale du transfert d'énergie laser à l'interface d'un système d'allumage et d'une composition pyrotechnique », 2002.
- [69] F. Opdebeck, P. Gillard, et d'Erwann Radenac, « Influence of interface conditions on laser diode ignition of pyrotechnic mixtures: Application to the design of an

- ignition device », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 42, n° 1, p. 47-56, 2003, doi: 10.1016/S1290-0729(02)00006-6.
- [70] F. Opdebeck, P. Gillard, et E. Radenac, « Optimization of interface conditions in the case of laser diode ignition of pyrotechnic mixtures », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 26, n° 4, p. 196-200, 2001, doi: 10.1002/1521-4087(200110)26:4<196::AID-PREP196>3.0.CO;2-T.
- [71] P. GILLARD et F. OPDEBECK, « LASER DIODE IGNITION OF THE B/KNO<sub>3</sub> PYROTECHNIC MIXTURE: AN EXPERIMENTAL STUDY », *Combustion Science and Technology*, vol. 179, n° 8, p. 1667-1699, juill. 2007, doi: 10.1080/00102200701259833.
- [72] H. J. Langlie, « A Reliability Test Method for “One-Shot” Items », 1962. Consulté le: 29 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/tr/ADP014612>
- [73] N. Yüksel, « The Review of Some Commonly Used Methods and Techniques to Measure the Thermal Conductivity of Insulation Materials », in *Insulation Materials in Context of Sustainability*, InTech, 2016. doi: 10.5772/64157.
- [74] H. Czichos, T. Saito, et L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer. 2006. doi: 10.1007/978-3-540-30300-8.
- [75] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, et G. L. Abbott, « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity », *J Appl Phys*, vol. 32, n° 9, p. 1679-1684, 1961, doi: 10.1063/1.1728417.
- [76] S. E. Gustafsson, « A Non-Steady-State Method of Measuring the Thermal Conductivity of Transparent Liquids », *Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*, vol. 22, n° 7, p. 1005-1011, 1967, doi: 10.1515/zna-1967-0704.
- [77] S. E. Gustafsson, « Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials », *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, n° 3, p. 797-804, 1991, doi: 10.1063/1.1142087.
- [78] M. Gustavsson, E. Karawacki, et S. E. Gustafsson, « Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors », *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, n° 12, p. 3856-3859, 1994, doi: 10.1063/1.1145178.

- [79] J. J. Healy, J. J. de Groot, et J. Kestin, « The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity », *Physica B+C*, vol. 82, n° 2, p. 392-408, avr. 1976, doi: 10.1016/0378-4363(76)90203-5.
- [80] F. L. Levy, « A modified Maxwell-Eucken equation for calculating the thermal conductivity of two-component solutions or mixtures », *International Journal of Refrigeration*, vol. 4, n° 4, p. 223-225, juill. 1981, doi: 10.1016/0140-7007(81)90053-0.
- [81] T. M. O. Giarola, C. G. Pereira, et J. v. Resende, « Thermal Conductivity of Mango Pulp (*Mangifera indica* L.) Cultivar “ubari” in Freezing Temperatures », *Int J Food Prop*, vol. 19, n° 2, p. 385-394, févr. 2016, doi: 10.1080/10942912.2015.1025908.
- [82] Q. G. Zhao, S. J. Liu, H. Guo, et X. Chen, « A theoretical model for predicting the thermal conductivity of binary molten salts », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 92, p. 639-642, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.035.
- [83] J. Wang, J. K. Carson, M. F. North, et D. J. Cleland, « A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 49, n° 17-18, p. 3075-3083, août 2006, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.02.007.
- [84] A. G. Leach, « The thermal conductivity of foams. I. Models for heat conduction », *J Phys D Appl Phys*, vol. 26, n° 5, p. 773-739, 1993, doi: 10.1088/0022-3727/26/5/003.
- [85] A. Eucken, « Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände », *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, vol. 11, n° 1, p. 6-20, janv. 1940, doi: 10.1007/BF02584103.
- [86] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511709333.
- [87] B. Longuet, « Etude expérimentale et numérique du comportement d'un propergol composite soumis à un échauffement lent », Université d'Orléans, Bourges, 2008.
- [88] P. Gillard, « Etude des phénomènes de perméation de l'hydrogène à travers le palladium : Aspect énergétique de la surface et rôle des impuretés », 1987. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845498/document>

- [89] D. D. Patil, S. G. Deore, et S. Bhusawal, « Medical Image Segmentation: A Review », *International Journal of Computer Science and Mobile Computing*, vol. 2, n° 1, p. 22-27, 2013, [En ligne]. Disponible sur: [www.ijcsmc.com](http://www.ijcsmc.com)
- [90] D. L. Pham, C. Xu, et J. L. Prince, « CURRENT METHODS IN MEDICAL IMAGE SEGMENTATION 1 », 2000. [En ligne]. Disponible sur: [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org)
- [91] H. J. He, C. Zheng, et D. W. Sun, « Image Segmentation Techniques », in *Computer Vision Technology for Food Quality Evaluation: Second Edition*, Elsevier Inc., 2016, p. 45-63. doi: 10.1016/B978-0-12-802232-0.00002-5.
- [92] J. Kuruvilla, D. Sukumaran, A. Sankar, et S. P. Joy, « A review on image processing and image segmentation », in *2016 International Conference on Data Mining and Advanced Computing (SAPIENCE)*, IEEE, mars 2016, p. 198-203. doi: 10.1109/SAPIENCE.2016.7684170.
- [93] N. Dhanachandra, K. Manglem, et Y. J. Chanu, « Image Segmentation Using K-means Clustering Algorithm and Subtractive Clustering Algorithm », in *Procedia Computer Science*, Elsevier, 2015, p. 764-771. doi: 10.1016/j.procs.2015.06.090.
- [94] S. van der Walt *et al.*, « scikit-image: image processing in Python », *PeerJ*, vol. 2, p. e453, juin 2014, doi: 10.7717/peerj.453.
- [95] R. I. Hickson, S. I. Barry, et G. N. Mercer, « Critical times in multilayer diffusion. Part 1: Exact solutions », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 52, n° 25-26, p. 5776-5783, déc. 2009, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.08.013.
- [96] R. I. Hickson, S. I. Barry, G. N. Mercer, et H. S. Sidhu, « Finite difference schemes for multilayer diffusion », *Math Comput Model*, vol. 54, n° 1-2, p. 210-220, juill. 2011, doi: 10.1016/j.mcm.2011.02.003.
- [97] D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, vol. 123, n° 3185. Princeton University Press, 1955. doi: 10.1515/9781400877195.
- [98] S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC Press, 1980. doi: 10.1201/9781482234213.
- [99] F. Marlin, « Détermination de la diffusivité thermique et des paramètres cinétiques de la réaction d'allumage de substances solides », Université de Poitiers, Poitiers, 1991.

- [100] M. Roux, F. Marlin, C. Brassy, et P. Gillard, « Numerical Determination of the Thermal Diffusivity and Kinetic Parameters of Solid Explosives », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 18, n° 4, p. 188-194, 1993, doi: 10.1002/prop.199300004.
- [101] N. N. Semenov, « On the Theory of Combustion Processes », *Z. phys. Chem*, vol. 48, p. 571-582, 1928.
- [102] N. N. Semenov, « The Calculation of Critical Temperatures of Thermal Explosion », *Z. phys. Chem*, vol. 48, p. 571, 1928.
- [103] P. Gillard, « Auto-inflammation de substances explosives. Comparaison entre calcul analytique et numérique en vue d'une optimisation dans le domaine de la pyrotechnie », *Revue Générale de Thermique*, vol. 37, n° 4, p. 267-276, 1998, doi: 10.1016/s0035-3159(98)80094-9.
- [104] A. EUCKEN, « Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände », *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, vol. 11, n° 1, p. 6-20, 1940.
- [105] F. L. Levy, « A modified Maxwell-Eucken equation for calculating the thermal conductivity of two-component solutions or mixtures », *International Journal of Refrigeration*, vol. 4, n° 4, p. 223-225, 1981, doi: 10.1016/0140-7007(81)90053-0.
- [106] C. Rossi, « Two decades of research on nano-energetic materials », 2014, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/prop.201480151.
- [107] G. C. Egan, E. J. Mily, J. P. Maria, et M. R. Zachariah, « Probing the Reaction Dynamics of Thermite Nanolaminates », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 35, p. 20401-20408, août 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04117.
- [108] S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, et E. L. Dreizin, « Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites », *Thermochim Acta*, vol. 451, n° 1-2, p. 34-43, déc. 2006, doi: 10.1016/j.tca.2006.09.002.
- [109] A. Ermoline, M. Schoenitz, et E. L. Dreizin, « Reactions leading to ignition in fully dense nanocomposite Al-oxide systems », *Combust Flame*, vol. 158, n° 6, p. 1076-1083, juin 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.10.010.
- [110] K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother, et T. P. Weihs, « Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils », *J Appl Phys*, vol. 94, n° 5, p. 2923-2929, sept. 2003, doi: 10.1063/1.1598297.

- [111] I. Abdallah *et al.*, « Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers », *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, n° 4, p. 1762-1770, avr. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00296.
- [112] J. B. DeLisio, F. Yi, D. A. LaVan, et M. R. Zachariah, « High Heating Rate Reaction Dynamics of Al/CuO Nanolaminates by Nanocalorimetry-Coupled Time-of-Flight Mass Spectrometry », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n° 5, p. 2771-2777, févr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11114.
- [113] E. J. Mily *et al.*, « The role of terminal oxide structure and properties in nanothermite reactions », *Thin Solid Films*, vol. 562, p. 405-410, juill. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.05.005.
- [114] A. Estève, G. Lahiner, B. Julien, S. Vivies, N. Richard, et C. Rossi, « How thermal aging affects ignition and combustion properties of reactive Al/CuO nanolaminates: A joint theoretical/experimental study », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 10, p. 1-15, oct. 2020, doi: 10.3390/nano10102087.
- [115] M. Bahrami *et al.*, « Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 39, n° 3, p. 365-373, juin 2014, doi: 10.1002/prop.201300080.
- [116] J. Zapata, A. Nicollet, B. Julien, G. Lahiner, A. Esteve, et C. Rossi, « Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates », *Combust Flame*, vol. 205, p. 389-396, juill. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.04.031.
- [117] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, et P. L. Lee, « Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides », *J Am Chem Soc*, vol. 125, n° 35, p. 10684-10692, sept. 2003, doi: 10.1021/ja0301673.
- [118] A. Wang *et al.*, « In Situ Synthesis of Monolithic Cu<sub>2</sub>O–CuO/Cu Catalysts for Effective Ozone Decomposition », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, n° 1, p. 317-325, janv. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10208.
- [119] F. Yi, J. B. DeLisio, N. Nguyen, M. R. Zachariah, et D. A. LaVan, « High heating rate decomposition dynamics of copper oxide by nanocalorimetry-coupled time-of-flight mass spectrometry », *Chem Phys Lett*, vol. 689, p. 26-29, 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.066.

- [120] J. Pike, S. W. Chan, F. Zhang, X. Wang, et J. Hanson, « Formation of stable Cu<sub>2</sub>O from reduction of CuO nanoparticles », *Appl Catal A Gen*, vol. 303, n° 2, p. 273-277, avr. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.008.
- [121] M. Aghabarannejad, G. S. Patience, et J. Chaouki, « TGA and kinetic modelling of Co, Mn and Cu oxides for Chemical Looping Gasification (CLG) », *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 92, n° 11, p. 1903-1910, nov. 2014, doi: 10.1002/cjce.22046.
- [122] D. Yilmaz, E. Darwish, et H. Leion, « Thermochemical energy storage performance of copper oxides: Effect of support materials », *J Energy Storage*, vol. 32, p. 102012, déc. 2020, doi: 10.1016/J.EST.2020.102012.
- [123] G. Jian, L. Zhou, N. W. Piekielek, et M. R. Zachariah, « Low effective activation energies for oxygen release from metal oxides: Evidence for mass-transfer limits at high heating rates », *ChemPhysChem*, vol. 15, n° 8, p. 1666-1672, juin 2014, doi: 10.1002/cphc.201301148.
- [124] W. M. Haynes, D. R. Lide, et T. J. Bruno, « Handbook of Chemistry and Physics », 2014.
- [125] R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 1960.
- [126] G. Lahiner, A. Estève, et C. Rossi, « Etude théorique du vieillissement des nanolaminés Al/CuO », Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, Toulouse, 2021.
- [127] J. B. Edwards, E. E. Huckle, et J. J. Martin, « Diffusion in binary liquid-metal systems », *Metallurgical Reviews*, vol. 13, n° 1, p. 1-28, 1968, doi: 10.1179/mtlr.1968.13.1.1.
- [128] M. L. Narula, V. B. Tare, et W. L. Worrell, « Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques », *Metallurgical Transactions B*, vol. 14, n° 4, p. 673-677, déc. 1983, doi: 10.1007/BF02653953.
- [129] J. Alloul, M. William-Louis, L. Courty, T. Ledevin, et D. Fabre, « Numerical simulation of transient heat conduction in a multilayer material by the conservation elements/solution elements (CE/SE) method », *Int J Comput Math*, vol. 98, n° 9, p. 1792-1806, 2021, doi: 10.1080/00207160.2020.1847278.

- [130] J. Alloul, « Application de la méthode Conservation Element/Solution Element sur un chargement de type onde d'explosion », Université d'Orléans, Bourges, 2021.
- [131] M. Muhieddine, E. Canot, et R. March, « Various Approaches for Solving Problems in Heat Conduction with Phase Change », *International Journal on Finite Volumes*, p. 19, 2009.
- [132] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press. Oxford University Press, 1959.
- [133] J. Kwon *et al.*, « Interfacial Chemistry in Al/CuO Reactive Nanomaterial and Its Role in Exothermic Reaction », *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, n° 3, p. 605-613, févr. 2013, doi: 10.1021/am3019405.
- [134] C. Boulnois, « Caractérisation et modélisation du comportement lors de l'allumage de poudres propulsives à vulnérabilité réduite en balistique intérieure », Université d'Orléans, Bourges, 2012.
- [135] « Technocid ». Consulté le: 24 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.technocid-dz.com/>
- [136] J.-S. Lee, C.-K. Hsu, et K.-S. Jaw, « The thermal properties of KClO<sub>4</sub> with different particle size », *Thermochim Acta*, vol. 367-368, p. 381-385, mars 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00691-2.
- [137] Q. Jia, P. Deng, X. Li, L. Hu, et X. Cao, « Insight into the thermal decomposition properties of potassium perchlorate (KClO<sub>4</sub>)-based molecular perovskite », *Vacuum*, vol. 175, mai 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109257.
- [138] E.-C. Koch, « Special materials in pyrotechnics VII: Pyrotechnics used in thermal batteries », *Defence Technology*, vol. 15, n° 3, p. 254-263, juin 2019, doi: 10.1016/j.dt.2019.02.004.
- [139] B. Berger, E. L. Charsley, et S. B. Warrington, « Characterization of the Zirconium/Potassium Perchlorate/ Nitrocellulose Pyrotechnic System by Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis-Mass Spectrometry Charakterisierung des pyrotechnischen Anzündsystems Zirkonl Kaliumperchlorat/Nitrocellulose mittels simultaner DTA-TG-MS », 1995.
- [140] M. Shimokawabe, R. Furuichi, et T. Ishii, « Influence of temperatures and starting materials used to prepare  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its catalytic activity at the thermal

- decomposition of  $\text{KClO}_4$  », *Thermochim Acta*, vol. 21, n° 2, p. 273-284, nov. 1977, doi: 10.1016/0040-6031(77)85026-0.
- [141] X. Kang, C. Li, Z. Zheng, et X. Cui, « Synthesis of ZnO and Cu-doped ZnO Nanocrystalline by Solution Combustion Method and Their Catalytic Effects on Thermal Behavior of  $\text{KClO}_4$  », *Combustion Science and Technology*, vol. 193, n° 1, p. 75-89, 2021, doi: 10.1080/00102202.2019.1650270.
- [142] J. Howard McLaine, *Pyrotechnics from the Viewpoint of Solid State Chemistry*. Philadelphia: The Franklin Institute Press, 1980.
- [143] X. Kang, J. Zhang, Q. Zhang, K. Du, et Y. Tang, « Studies on ignition and afterburning processes of  $\text{KClO}_4/\text{Mg}$  pyrotechnics heated in air », in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sept. 2012, p. 1333-1340. doi: 10.1007/s10973-011-1991-x.
- [144] F. Yang, X. Kang, J. Luo, Z. Yi, et Y. Tang, « Preparation of core-shell structure  $\text{KClO}_4@Al/CuO$  Nanoenergetic material and enhancement of thermal behavior », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-03683-z.
- [145] K. H. Stern et M. Bufalini, « MECHANISM OF THE ISOTHERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM PERCHLORATE <sup>1</sup> », *J Phys Chem*, vol. 64, n° 11, p. 1781-1782, nov. 1960, doi: 10.1021/j100840a517.
- [146] A. E. Simchen, « THE FUSION POINT AND THE THERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM PERCHLORATE », *J Phys Chem*, vol. 65, n° 7, p. 1093-1096, juill. 1961, doi: 10.1021/j100825a002.
- [147] S. G. Hosseini, S. M. Pourmortazavi, et S. S. Hajimirsadeghi, « Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing sucrose with either potassium chlorate or potassium perchlorate », *Combust Flame*, vol. 141, n° 3, p. 322-326, 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.01.002.
- [148] S. Vyazovkin *et al.*, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics », *Thermochim Acta*, vol. 689, p. 178597, juill. 2020, doi: 10.1016/j.tca.2020.178597.
- [149] S. Delbarre, L. Courty, M. William-Louis, S. Delbarre, L. Courty, et M. William-Louis, « Thermal analysis of the decomposition of a LOVA gun propellant based on RDX and Nitrocellulose », in *29th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, Siheung, 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-04501346>

- [150] J. Šesták et G. Berggren, « Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures », *Thermochim Acta*, vol. 3, n° 1, p. 1-12, oct. 1971, doi: 10.1016/0040-6031(71)85051-7.
- [151] H. L. Friedman, « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic », *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 6, n° 1, p. 183-195, janv. 1964, doi: 10.1002/polc.5070060121.
- [152] F. Pedregosa *et al.*, « Scikit-learn: Machine Learning in Python », *Journal of Machine Learning Research*, vol. 12, p. 2825-2830, 2011.
- [153] E. Radenac, « Pour l ' obtention du grade de Docteur », Université d'Orléans, Bourges, 1998.
- [154] T. Ledevin, « Modélisation expérimentale et numérique de l'activation d'une pile thermique », 2023.
- [155] M. Muller, H. El-Rabii, et R. Fabbro, « Liquid phase combustion of iron in an oxygen atmosphere », *J Mater Sci*, vol. 50, n° 9, p. 3337-3350, mai 2015, doi: 10.1007/s10853-015-8872-9.
- [156] Pertti. Auerkari, *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*. Technical Research Centre of Finland, 1996.
- [157] M. Li, R. Endo, M. Akoshima, et M. Susa, « Temperature dependence of thermal diffusivity and conductivity of FeO scale produced on iron by thermal oxidation », *ISIJ International*, vol. 57, n° 12, p. 2097-2106, 2017, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-301.
- [158] W. W. Erikson, M. A. Cooper, M. L. Hobbs, M. J. Kaneshige, M. S. Oliver, et S. Snedigar, « Determination of thermal diffusivity, conductivity, and energy release from the internal temperature profiles of energetic materials », *Int J Heat Mass Transf*, vol. 79, p. 676-688, déc. 2014, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.059.
- [159] M. J. Assael, A. Chatzimichailidis, K. D. Antoniadis, W. A. Wakeham, M. L. Huber, et H. Fukuyama, « Reference correlations for the thermal conductivity of liquid copper, gallium, indium, iron, lead, nickel and tin \*\* ».

- [160] S. S. Ballard, K. A. McCarthy, et W. C. Davis, « A Method for measuring the thermal conductivity of small samples of poorly conducting materials such as optical crystals », *Review of Scientific Instruments*, vol. 21, n° 11, p. 905-907, 1950, doi: 10.1063/1.1745460.
- [161] N. R. Kumbhakarna, « Combustion analysis of RDX propellant and novel high-nitrogen propellant ingredients », Pennsylvania State Université, 2014.
- [162] M. J. Chase, *NIST-JANAF thermochemical tables, monograph 9*, vol. 9. Washington DC: American Chemical Society, 1998.
- [163] N. Jamil *et al.*, « A Review on Nano Enhanced Phase Change Materials: An Enhancement in Thermal Properties and Specific Heat Capacity », *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences Journal homepage*, vol. 57, p. 110-120, 2019, [En ligne]. Disponible sur: [www.akademiabaru.com/arfmts.html](http://www.akademiabaru.com/arfmts.html)
- [164] K. Fowler, P. J. Connolly, D. O. Topping, et S. O'meara, « Maxwell-Stefan diffusion: a framework for predicting condensed phase diffusion and phase separation in atmospheric aerosol », *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, doi: 10.5194/acp-2017-424.
- [165] L. S. Darken, « Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems », *Trans. AIME*, vol. 175, 1948.
- [166] A. Vignes, « Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, n° 2, p. 189-199, mai 1966, doi: 10.1021/i160018a007.





**Alix VIOLET**

## **Modélisation de la Combustion de Compositions Pyrotechniques : Approche par Traitement d'Images et Simulation Numérique**

Résumé :

Les compositions pyrotechniques sont des matériaux énergétiques composites dont la combustion provoque divers effets tels que la production de lumière, de fumée, de son ou encore de chaleur. Cette diversité les rend très versatiles, et leur permet de trouver des applications multiples, tant civiles que militaires. Constituées d'un mélange granulaire d'au minimum un oxydant et un réducteur, leurs caractéristiques de combustion sont modifiables aux travers de nombreux facteurs : la nature et la composition du mélange, la taille des particules, le taux de compaction ou encore méthode de fabrication. Chacun de ces paramètres influence la structuration de la composition en générant des variations locales de richesse en réactifs plus ou moins favorables à la propagation de la combustion. Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'un modèle numérique intégrant l'effet de l'anisotropie grâce à des techniques de traitement d'images.

À la suite d'un bref état de l'art sur les compositions pyrotechniques, le développement d'un modèle différenciant les grains d'oxydant et de réducteur est présenté. Ce modèle intègre deux réactions couplées à des phénomènes de transport de matière : l'oxydant se décompose en libérant de l'oxygène, qui diffuse au sein du matériau avant de réagir avec le réducteur. Une étude paramétrique a permis d'identifier deux régimes distincts, caractérisés grâce au nombre de Damköhler. Finalement, des compositions sous formes de pastilles ont été fabriquées et caractérisées. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) de leur surface ont été utilisées pour développer des cartographies 2D de la répartition des constituants grâce à des techniques de traitement d'images. Ces cartographies ont ensuite été utilisées pour initialiser les concentrations dans les domaines de calcul du modèle. Leur diffusivité thermique a été calculée numériquement et comparée à des mesures expérimentales. Les simulations de combustion ont mis en évidence l'impact de la répartition locale des grains sur la propagation du front de combustion.

Mots clés : Composition Pyrotechniques, Combustion, Modélisation, Traitement d'Images

## **Modeling of the Combustion of Pyrotechnic Compositions: an Approach Using Image Processing and Numerical Simulation**

Summary :

Pyrotechnic compositions are composite energetic materials whose combustion produces various effects such as light, smoke, sound, or heat. This diversity makes them highly versatile, allowing for multiple applications in both civilian and military contexts. Composed of a granular mixture of at least one oxidizer and one reducer, their combustion characteristics can be modified by numerous factors: the nature and composition of the mixture, particle size, compaction rate, and manufacturing method. Each of these parameters influences the structuring of the composition by generating local variations in reactant concentration, which can be more or less favorable to the propagation of combustion. This thesis aims to develop a numerical model that incorporates the effect of anisotropy using image processing techniques.

Following a brief review of the state of the art on pyrotechnic compositions, the development of a model differentiating between oxidizer and reducer grains is presented. This model incorporates two reactions coupled with mass transport phenomena: the oxidizer decomposes, releasing oxygen that diffuses within the material before reacting with the reducer. A parametric study helped identify two distinct regimes, characterized by the Damköhler number. Finally, compositions in the form of pellets were manufactured and characterized. Scanning electron microscopy (SEM) images of their surfaces were used to develop 2D maps of the distribution of the constituents using image processing techniques. These maps were then used to initialize the concentrations in the model's computational domains. Their thermal diffusivity was calculated numerically and compared to experimental measurements. Combustion simulations highlighted the impact of the local grain distribution on the propagation of the combustion front.

Keywords: Pyrotechnics Composition, Combustion, Modeling, Images Processing



**Laboratoire PRISME – IUT de Bourges**  
**63 Avenue de Lattre de Tassigny**  
**18020 Bourges**



