POLYPUBLIE

Modélisation de l'allumage d'un carburant hypergolique pour la propulsion de fusées hybrides

Alain Maschiella

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

Date	2021
Type	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis Mémoire de maîtrise/Master's thesis
URL de PolyPublie PolyPublie URL	https://publications.polymtl.ca/6294/
Conditions d'utilisation Terms of use	© Tous droits réservés / All rights reserved
Référence Citation	Maschiella, A. (2021). Modélisation de l'allumage d'un carburant hypergolique pour la propulsion de fusées hybrides [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/6294/

Détails de la thèse
Thesis details

Directeurs de recherche Advisors	Étienne Robert
Programme Program	Génie mécanique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Modélisation de l'allumage d'un carburant hypergolique pour la propulsion de fusées hybrides

ALAIN MASCHIELLA
Département de génie mécanique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie mécanique

Mai 2021

© Alain Maschiella, 2021.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Modélisation de l'allumage d'un carburant hypergolique pour la propulsion de fusées hybrides

présenté par **Alain MASCHIELLA**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Bruno SAVARD, président
Étienne ROBERT, membre et directeur de recherche
Jérôme VÉTEL, membre

DÉDICACE

À ma famille et mes amis sur les autres continents
pour leurs soutiens malgré la distance.
À mes collègues de travail, amis et enseignants,
vous me manquerez ...

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Étienne Robert de m'avoir soutenu durant ma maîtrise. Le laboratoire ainsi que les caméras à haute vitesse ont rendu ce travail possible. Les discussions ont aussi été très instructives et enrichissantes tout au long de l'année.
Je remercie particulièrement Olivier Jobin, Bachar Elzein et Benoît Dumas pour l'immense et précieuse aide apportée pour la fabrication et assemblage des bancs d'essai, au travers des ressources apportées et de l'expérience pratique.
Un grand merci à toute l'équipe LEMUR, pour l'atmosphère chaleureuse ainsi que les échanges amicaux tout au long de la maîtrise.
Surtout merci à vous tous d'avoir rendu cette maîtrise possible malgré toutes les contraintes apportées par la pandémie de la covid-19

RÉSUMÉ

Le borazane (AB pour 'ammonia borane' en anglais) a rapidement attiré l'attention de par sa capacité à pouvoir stocker le dihydrogène, car l'AB est composé à 19.6% en masse de H2. Avec l'acide nitrique, l'AB peut former un mélange hypergolique, c'est à dire permettant un allumage spontané sans dispositif particulier. Un carburant hybride, dont l'ergol solide est composé d'AB comme additif dans une matrice de paraffine et l'ergol liquide composé d'acide nitrique concentré (WFNA pour 'White Fuming Nitric Acid' en anglais) permettrait de ne plus utiliser les mélanges hypergoliques classiques contenant souvent de l'hydrazine et ses dérivés, des substances très toxiques. Afin que ce carburant hybride soit viable, son délai d'allumage (ID, de l'anglais 'Ignition Delay'), le temps au bout duquel le mélange hypergolique s'enflamme, doit être inférieur à 10 ms. Certains travaux montrent qu'il est possible de contrôler la valeur du délai d'allumage en ajoutant un polymère, l'alpha-oléfine, dans la paraffine, dont un des effets principaux semble être d'augmenter la viscosité de la paraffine fondue.

Dans les travaux présentés ici, une simulation 1D multiphysique en différences finies a été implémentée afin de modéliser les réactions chimiques, transferts thermiques et transports de matière entre les trois phases en jeu : la phase solide composée d'AB dans une matrice de paraffine, la phase liquide composée de WFNA et de la paraffine fondue, et la phase gazeuse. Le manque de données dans la littérature a nécessité la réalisation d'expériences simples pour fournir de l'information sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction initiale entre l'AB solide et le WFNA. Cela a permis de regrouper toutes les valeurs d'entrée pour la réalisation d'une première simulation numérique permettant le calcul des valeurs de délai d'allumage. Ces résultats de simulation ont ensuite été confrontés aux valeurs expérimentales obtenues par l'équipe de Elzein et al [1], dont les mesures ont aussi été prises à Polytechnique Montréal.

Tout comme dans les tests expérimentaux, les résultats numériques montrent que le délai d'allumage semble décroître avec la viscosité de la paraffine fondue, liée à la concentration en alpha-oléfine. Cependant, la décroissance est beaucoup moins marquée pour les résultats numériques, qui varient de quelques millisecondes contrairement aux résultats expérimentaux pouvant varier de plusieurs dizaines de millisecondes. En revanche, la taille des grains d'AB a un impact beaucoup plus prononcé sur les résultats numériques. Plus les grains sont gros, plus l'ID diminue et moins celui-ci dépend de la viscosité de la paraffine, alors que cela n'est pas observé dans les résultats expérimentaux.

ABSTRACT

The storage of hydrogen is one of the main obstacles to the use of this energy carrier in different kinds of space propulsion, or even in the car industry. The Ammonia Borane (AB) quickly drew attention due to its ability to store hydrogen in solid state, as AB is composed of 19.6 wt.% of hydrogen. With nitric acid, AB forms a hypergolic mixture, allowing spontaneous ignition without ignition device. A hybrid fuel, with the solid propellant composed of AB as an additive in a matrix of paraffin, and the liquid propellant composed of White Fuming Nitric Acid (WFNA) would make it possible to get rid of classic toxic hypergolic mixture, usually containing hydrazine and its derivatives. To make this hybrid fuel viable, its Ignition Delay (ID), the time take by the mixture to spontaneously ignite, should be less than 10ms. Studies show that it's possible to control the value of the ID by adding a polymere additive in the paraffin, here the alpha-olefin (AO), to increase the viscosity of the molten paraffin.

In this work, a 1D finite difference multiphysics has been implemented in order to model the chemical reactions, and physical phenomenona between the three phases involved: solid phase composed of AB in paraffin, liquid phase composed of WFNA and molten paraffin, and the gas phase, where the ignition occurs. Simple experiments were needed to provide data on the kinetic of the initial reaction between solid AB and WFNA, that was missing in the litterature. This allowed to regroup all the inputs for the realisation of a first numerical simulation allowing the calculation of numerical values of the ID. The results of the simulation were then compared with the experimental values obtained by Elzein and al., whose experiments were performed at Polytechnique Montreal.

Just like the experimental data, the results from the numerical simulation shows that the value of ID seems to decrease with the viscosity of the molten paraffin, thus with the concentration of AO. However, this decrease is less important in the simulation, where there is only few milliseconds of variation of the value of the ID, whereas this variation is about tens of milliseconds in the experiments. In contrast, the effect of the size of the grains of AB seem to be overestimated in this numerical model. The bigger the grains of AB are, the lower the ID is, and the weaker is the dependance of the ID with respect to the viscosity, which is not seen in the experimental values.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES vii

LISTE DES TABLEAUX x

LISTE DES FIGURES xi

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xiii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1
1.1 Mise en contexte 1
1.1.1 Propulsion spatiale 1
1.1.2 La propulsion hybride 3
1.1.3 Caractère hypergolique d'un carburant 5
1.1.4 L'acide nitrique, le borazane et la paraffine 6
1.2 Motivation de la recherche 7
1.3 Objectifs de recherche 9
1.4 Plan du mémoire 9

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 10
2.1 Carburants hypergoliques 10
2.2 Carburants hypergoliques contenant du bore 10
2.3 Le délai d'allumage 12
2.3.1 Mesures expérimentales du délai d'allumage de l'AB pur avec l'acide nitrique 12
2.3.2 Mesures expérimentales du délai d'allumage de l'AB dans la paraffine avec l'acide nitrique 12
2.3.3 Modélisation du délai allumage 13
2.4 Propriétés thermochimiques du borazane 16

2.4.1 Décomposition thermique 17
2.4.2 Réaction avec acide 20
2.4.3 Réaction d'oxydation de l'AB 22
2.5 Analyse critique de la littérature et besoin de recherche 23

CHAPITRE 3 MODÈLE DE L'ALLUMAGE HYPERGOLIQUE DE LA PASTILLE DE PARAFFINE 25
3.1 Présentation globale 25
3.2 Phase solide 27
3.2.1 Evolution de la température 27
3.2.2 Modèle thermochimique 28
3.3 Modélisation de la phase liquide 31
3.4 Modélisation de la phase gazeuse 34
3.4.1 Approche de modélisation thermo-chimique 35
3.5 Modèle de nucléation des bulles 36
3.5.1 Diffusion thermique dans une bulle de gaz en 1D 36
3.5.2 Les transferts thermiques entre les bulles et les phases solide et liquide 41
3.6 Résumé schématique de l'algorithme 44

CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DE LA RÉACTIVITÉ DE L'AB 46
4.1 Immersion de l'AB dans l'acide 46
4.1.1 Méthodologie 46
4.1.2 Résultats 48
4.2 Approche de modélisation 51

CHAPITRE 5 RÉSULTATS 52
5.1 Simulation numérique 52
5.1.1 Evolution temporelle 52
5.1.2 ID en fonction de la viscosité 54
5.1.3 ID en fonction de la viscosité, pour plusieurs valeurs de D 55
5.1.4 Influence de la hauteur de la phase liquide 57
5.1.5 Influence de la fraction massique en AB 59
5.1.6 Analyse de sensibilité 60
5.2 Discussion 62

CHAPITRE 6 CONCLUSION 64

6.1 Synthèse des travaux 64
6.2 Contributions 66
6.3 Limitations du modèle proposée 67
6.4 Améliorations futures 68

RÉFÉRENCES 70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Exemples de combinaisons carburant/oxydant hypergoliques utilisés dans la propulsion spatiale 11
Tableau 2.2 Tableau simplificatif des produits de la thermolyse de l'AB selon le taux de chauffe selon [2] 19
Tableau 2.3 Tableau simplificatif des produits de la thermolyse de l'AB selon le taux de chauffe selon [3] 20
Tableau 4.1 Tableau récapitulatif des expériences du bain d'acide 49
Tableau 5.1 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.3 54
Tableau 5.2 Paramètres utilisés pour établir les fig. 5.4 et 5.5 55
Tableau 5.3 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.6 58
Tableau 5.4 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.7 59
Tableau 5.5 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.8 61
Tableau 6.1 Tableau récapitulatif des hypothèses simplificatrices 65

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Représentation schématique d'un moteur de fusée bi-liquide (a) et à propergol solide (b) 4
Figure 1.2 Représentation schématique d'un moteur hybride 4
Figure 1.3 SpaceShipOne, premier avion privé expérimental américain à avoir volé à plus de 100 km d'altitude 5
Figure 1.4 Evolution temporelle d'une pastille de carburant solide en contact avec du WFNA, tirée de [1] 6
Figure 1.5 Représentation schématique d'une configuration possible d'un moteur hybride sans dispositif d'allumage 7
Figure 1.6 Représentation schématique d'une expérience de test d'allumage . . . 8
Figure 2.1 Graphiques représentant l'évolution en fonction de la concentration en AO de la viscosité des paraffines (gauche) et de leur module en compression (droite) [1] 14
Figure 3.1 Représentation schématique du problème. Le domaine 1 est l'ergol solide, le domaine 2 le WFNA, le domaine 3 la phase gazeuse, siège de la réaction de combustion. 25
Figure 3.2 Représentation schématique de la phase solide 28
Figure 3.3 Représentation d'un cube élémentaire d'ergol solide : un cube de paraffine de côté a, avec un coeur d'AB de diamètre d_{AB} 29
Figure 3.4 Représentation schématique du lien entre j_{chim} et j_{mean} 30
Figure 3.5 Schématisation de la phase liquide 32
Figure 3.6 Représentation schématique de la structure de la phase gazeuse sur Cantera 35
Figure 3.7 Schéma de la forme d'une bulle pour deux diamètres d'AB différents . 39
Figure 3.8 Schéma d'une bulle sur une surface solide, avec la représentation de l'angle de contact θ 42
Figure 3.9 Schéma du fonctionnement du code matlab. 44
Figure 4.1 Schéma de l'expérience de la réaction de l'AB dans un bain d'acide . 47
Figure 4.2 Observation d'un grain d'AB forcé dans le WFNA 49
Figure 5.1 Simulation temporelle de l'expérience de délai d'allumage 53
Figure 5.2 Simulation temporelle de l'expérience de délai d'allumage 55
Figure 5.3 Evolution de la durée d'allumage en fonction de la viscosité 56

Figure 5.4 Evolution de l'ID en fonction de la viscosité, pour plusieurs valeurs de d_{AB} 57
Figure 5.5 Evolution de l'ID en fonction du diamètre d_{AB}, pour plusieurs valeurs de concentration massique en alpha-oléfine 58
Figure 5.6 Evolution de l'ID en fonction de la hauteur de la phase liquide . . . 59
Figure 5.7 Evolution de l'ID en fonction de la concentration massique en AB . . 60
Figure 5.8 Effet de la variation de certains paramètres sur l'ID 61

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigles

a	Côté d'une maille élémentaire de carburant solide	(m)
d_{AB}	Diamètre moyen d'un grain de borazane	(m)
j_{exp}	Flux surfacique de consommation ded moléculed de borazane	$(mol.m^{-2}.s^{-1})$
j_{chim}	Flux surfacique de gaz émanant d'un grain de borazane en contact avec de l'acide nitrique blanc fumant	$(mol.m^{-2}.s^{-1})$
j_{mean}	Flux surfacique de gaz moyen émanant du carburant solide en contact avec de l'acide nitrique blanc fumant	$(mol.m^{-2}.s^{-1})$
L_{liq}	Hauteur de la phase liquide	(m)
n_{exp}	Quantité de matière dans le grain de borazane de l'expérience du bain d'acide	(mol)
S_{exp}	Surface du grain de borazane de l'expérience du bain d'acide	(m^2)
S_{proj}	Surface projetée du grain de borazane	(m^2)
T_{prod}	Température des produits de la réaction entre borazane et acide nitrique fumant blanc	(K)
T_f	Température des gaz à la sortie de la phase liquide	(K)
t_{exp}	Temps de vie mesuré du grain de borazane dans l'acide nitrique fumant blanc	(s)
Y_{AB}	Fraction massique en borazane	
h	Coefficient de transfert thermique	$(W.m^{-2}.K^{-1})$
η	Viscosité dynamique	$(Pa.s)$
ρ	Masse volumique	$(kg.m^{-3})$
λ	Conductivité thermique	$(W.m^{-1}.K^{-1})$
c_p	Capacité thermique massique	$(J.kg^{-1}.K^{-1})$
H_{fus}	Enthalpie de fusion de la paraffine	$(J.kg^{-1})$

Abbréviations

AB	Ammonia Borane
AO	Alpha-oléfine
ID	Ignition Delay
RFNA	Red Fuming Nitric Acid
WFNA	White Fuming Nitric Acid

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

1.1.1 Propulsion spatiale

La propulsion spatiale permet la mise en orbite, le déplacement et le contrôle d'attitude de satellites, fusées ou stations dans le vide spatial. En éjectant des gaz, comme des produits de combustion, à haute vitesse, une force de poussée apparaît selon le principe des actions réciproques de Newton. C'est cette force de poussée qui est à la base des déplacements dans l'espace et aussi dans l'atmosphère. Selon les situations, une propulsion très forte est souhaitable, pour par exemple s'arracher de l'attraction gravitationnelle d'une planète. Au contraire, dans d'autres cas une propulsion de précision, dont la poussée peut être contrôlée, est désirable, par exemple pour le contrôle d'orbite et de l'attitude d'un satellite. Ces différents types de propulsion sont obtenus grâce à trois grandes classes de moteurs : les moteurs liquides, solides, et hybrides.

Les moteurs liquides peuvent être présents sous deux grandes formes : les moteurs à monergol, et les moteurs bi-liquides. Les moteurs à monergol n'utilisent qu'un seul ergol, comme par exemple l'hydrazine. Celui-ci couplé à un catalyseur métallique provoque la décomposition exothermique de l'hydrazine, éjectant les espèces H_2, N_2 et NH_3. Ce type de moteur présente l'avantage de pouvoir contrôler la poussée, ainsi que d'être éteint et rallumé. Cependant, la poussée est généralement faible, de l'ordre de quelques newtons, jusqu'à quelques centaines voire quelques milliers de newtons. Les moteurs à monergol ne peuvent pas être utilisés pour propulser une charge en orbite depuis la Terre, car la poussée est trop faible. En revanche, ils sont en général utilisés sur les satellites pour le contrôle d'attitude et de l'orbite, mais sont aussi utilisés sur les fusées pour le contrôle de la trajectoire et le contrôle en lacet, tangage et roulis. Les moteurs bi-liquides, comme schématisés fig.1.1, utilisent quant à eux deux ergols fluides, un carburant et un oxydant. Un dispositif d'allumage assure la réaction de combustion entre les deux ergols, entraînant l'éjection de gaz à haute température. Ces moteurs présentent l'avantage de pouvoir fournir une forte poussée. Par exemple, le moteur Raptor de SpaceX utilisant l'oxygène et le méthane liquide comme ergols peut fournir plus de 2000 kN de poussée. En plus de la forte poussée qu'ils peuvent offrir, ces moteurs permettent aussi de moduler la poussée en contrôlant le débit des ergols, et aussi de rallumer le moteur. Cela permet aux moteurs biliquide de remplir un large éventail de missions, comme de satelliser des charges utiles, ou de faire des contrôles de trajectoire et d'attitude. Cependant, le stockage

des ergols fluides se fait généralement dans des réservoirs cryogéniques et leur manipulation demande l'utilisation de valves et turbopompes, ce qui rend l'architecture du moteur lourde, complexe et onéreuse.

Les moteurs solides, comme schématisés fig.1.1, utilisent des ergols sous forme solide. Ils présentent l'avantage d'être simples de conception, de fournir une forte poussée (plusieurs millions de newtons), mais cette poussée ne peut pas être contrôlée : une fois allumé, le moteur ne s'arrête qu'une fois que tous les ergols ont été consommés. Grâce à la forte poussée qu'ils procurent, ces moteurs sont en général utilisés pour s'arracher de l'attraction gravitationnelle d'une planète, mais ne permettent pas les manoeuvres de précision.

Les moteurs hybrides, comme schématisés à la fig.1.2, sont un compromis entre les moteurs liquides et solides, en utilisant la combinaison d'un ergol solide et d'un oxydant fluide. Cette configuration permet, comme pour les moteurs liquides, de pouvoir contrôler la force de poussée et de pouvoir éteindre et rallumer le moteur. Un avantage des moteurs hybrides par rapport aux moteurs liquides est qu'un des ergols est présent sous forme solide. Cela permet d'avoir une architecture allégée par rapport aux moteurs liquides, en enlevant des valves et turbopompes. De plus, un ergol solide est beaucoup plus simple à stocker que des ergols fluides qui demandent souvent l'utilisation de fortes pressions et de réservoirs cryogéniques. Les moteurs hybrides permettent d'avoir une architecture simplifiée, allégée et moins coûteuse.

Une grandeur permettant de quantifier l'efficacité d'un couple moteur/ergols est l'impulsion spécifique. Cette grandeur, exprimée en seconde, représente la durée pendant laquelle un moteur peut pousser sa masse initiale d'ergol dans le champ de gravité de la Terre, d'accélération 9.81 $m.s^{-2}$. Plus cette valeur est élevée, plus le moteur utilise l'ergol efficacement, et donc moins il faut utiliser de masse d'ergol pour changer la vitesse de l'engin spatial. L'impulsion spécifique des moteurs hybrides est en général plus faible que pour les moteurs liquides : 450 s pour un mélange cryogénique Oxygène / Hydrogène, alors que la propulsion hybride peine à dépasser 400 s. Concernant les moteurs solides, l'absence de contrôle du moteur après allumage pose des problèmes de sécurité à cause des risques d'explosion, comme pour l'accident de la navette spatiale Challenger. La propulsion hybride présente l'avantage par rapport à la propulsion solide de toujours pouvoir contrôler la force de poussée, ainsi que de pouvoir éteindre et rallumer le moteur tout en garantissant une sécurité maximale et en réduisant considérablement les risques d'explosion. De plus, les moteurs hybrides possèdent en général une impulsion spécifique plus grande, environ 350 s pour un mélange Oxygène liquide / paraffine [4], alors que les moteurs à propergol solide ne dépassent pas 300 s en général (275 s pour le propergol composite à perchlorate d'ammonium, un des plus répandus,

utilisé par Ariane 5) [5]. En plus des moteurs à propulsion chimique présentés ici, il existe une autre catégorie, celle de la propulsion électrique. Cette dernière permet d'obtenir des valeurs d'impulsion spécifique très grandes, plus de 1000 s, pouvant même dépasser 10000 s. Cependant, la poussée générée est très faible, typiquement moins de 1 N. Ce type de propulsion est généralement utilisé sur des satellites pour contrôler leur orbite géostationnaire, ou sur des sondes effectuant un voyage dans l'espace sur une longue période, comme Deep Space 1. Cependant, cette approche de propulsion ne permet pas de faire décoller une charge utile d'une planète, contrairement aux autres exemples de moteur solide, biliquide et hybride.

Pour les ergols solides, le taux de régression représente la vitesse de consommation de l'ergol solide, souvent exprimé en millimètre par seconde. Cette valeur est importante pour caractériser la performance d'un moteur hybride, car un taux de régression élevé représente en général une cinétique de réaction chimique élevée, et donc une force de poussée plus importante. Connaître le taux de régression est aussi important pour dimensionner le bloc d'ergol solide : plus le taux est élevé, plus le bloc devrait être large pour garantir un fonctionnement efficace. Par rapport à la propulsion solide, les taux de régression offerts par les moteurs hybrides sont plus faibles : quelques millimètres par seconde pour la propulsion hybride alors que le taux de régression pour les moteurs solides est souvent de l'ordre du centimètre par seconde, pouvant même aller jusqu'au mètre par seconde [5].

En résumé, la propulsion hybride permet d'avoir la simplicité et le faible coût du moteur à propergol solide tout en garantissant le contrôle de la manette des gaz et la capacité d'éteindre/rallumer le moteur comme pour les moteurs liquides.

1.1.2 La propulsion hybride

Dans un moteur de fusée hybride, il y a deux ergols différents : un sous forme solide, et l'autre sous forme d'un fluide, en général un liquide. L'ergol solide peut être constitué d'un polymère comme le polyéthylène ou d'un combustible liquéfiant comme la paraffine. Cette dernière catégorie présente l'avantage de pouvoir facilement se liquéfier et former des gouttes quand la température monte, ce qui augmente grandement la surface de contact entre le combustible et le milieu réactionnel. Cela favorise la vaporisation du combustible ainsi que ses réactions en phase gazeuse, et donc sa combustion [6]. Les combustibles liquéfiant permettent d'obtenir des taux de régression plus élevés qu'avec des polymères.

L'utilisation de combustible liquéfiant permet d'atteindre des taux de régression de plusieurs mm/s, alors que les polymères brûlent en surface, plus difficilement, et ne dépassent pas des taux de régression de 1 mm/s [7]. C'est pour cela que l'une des approches qui semble être la plus prometteuse consiste en l'utilisation d'hydrocarbures afin de fabriquer l'ergol solide [8].

Ce combustible solide d'hydrocarbure permet donc à la fois de remplir le rôle de carburant, en libérant de l'énergie lors de sa combustion, et de matrice pour y insérer des additifs contenant des espèces métalliques, avec une grande densité d'énergie [9, 10]. Ces additifs permettent de contrôler certaines propriétés du carburant, comme son taux de régression ou son impulsion spécifique.

Concernant l'architecture d'un moteur hybride, une chambre de combustion est taillée dans l'ergol solide sous forme d'un canal, comme illustré fig.1.2. L'ergol liquide y est injecté et un système d'allumage permet ensuite de provoquer la combustion des ergols, entraînant ainsi

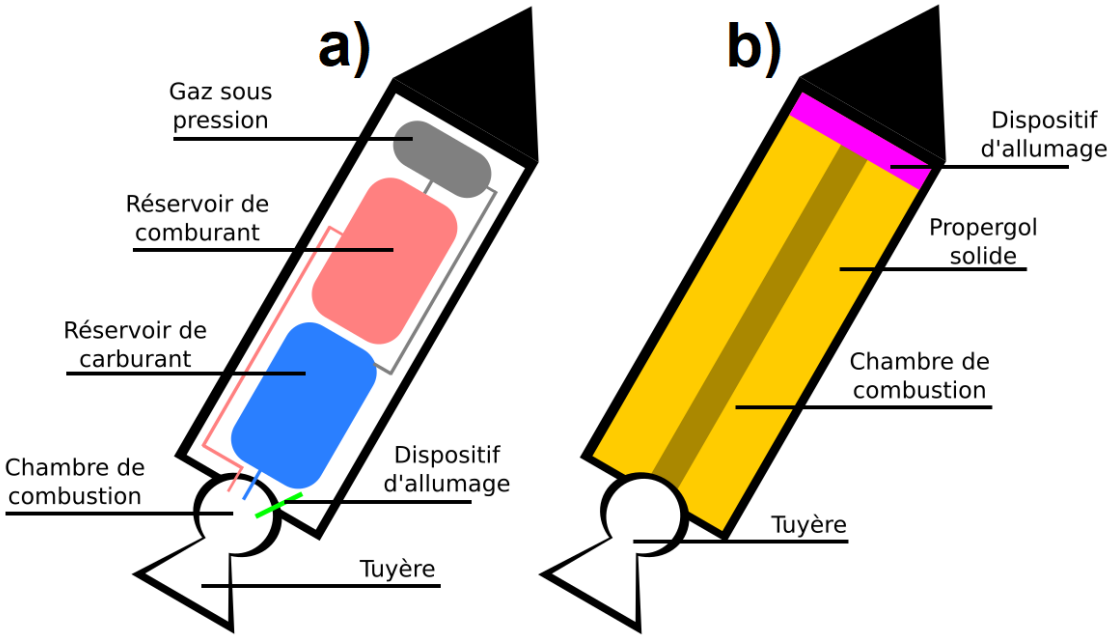


Figure 1.1 Représentation schématique d'un moteur de fusée bi-liquide (a) et à propergol solide (b)

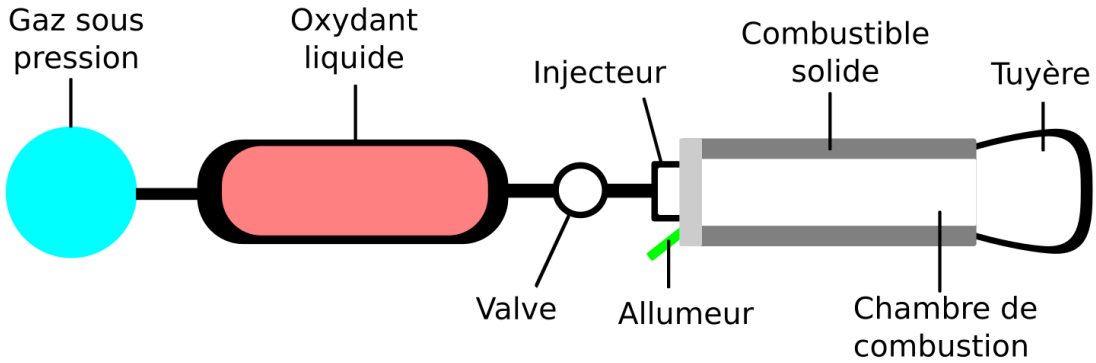


Figure 1.2 Représentation schématique d'un moteur hybride

une expulsion de gaz à haute vitesse, faisant apparaître une force de poussée.

L'exemple d'application le plus connu du moteur hybride est celui de l'avion expérimental américain SpaceShipOne (fig.1.3). Cet avion décolle à l'aide d'un avion porteur, le White Knight, qui le lâche à une altitude de 15 km. Le moteur hybride prend ensuite le relai, propulsant l'avion jusqu'à un peu plus de 100 km, soit au-dessus de l'atmosphère terrestre. SpaceShipOne a donc inauguré l'ère du tourisme spatial en réussissant à transporter son équipage de trois personnes, constitué d'un pilote et de deux passagers, au-delà de l'atmosphère terrestre. Ce succès a conduit à la conception de SpaceShipTwo permettant de transporter un équipage de 8 personnes, composé de 2 pilotes et 6 passagers.

1.1.3 Caractère hypergolique d'un carburant

Une propriété intéressante à prendre en compte est l'hypergolicité d'un mélange. Un mélange est dit hypergolique lorsqu'il s'enflamme spontanément quand les espèces entrent en contact. C'est le cas par exemple de l'hydrazine avec le NTO (N_2O_2), mélange utilisé dans la propulsion biliquide, dont l'allumage apparaît en moins de 5 millisecondes [11]. De plus, ce mélange possède une impulsion spécfique d'environ 330 secondes [12], qui se situe entre la propulsion solide (impulsion spécifique de 250 s [5]) et la propulsion liquide (impulsion spécifique de 450 s, pour le mélange oxygène liquide et hydrogène liquide). L'utilisation de l'hydrazine, ou de ses dérivés, avec le NTO est courante pour le contrôle d'orbite de satellites, de mission



Figure 1.3 SpaceShipOne, premier avion privé expérimental américain à avoir volé à plus de 100 km d'altitude

habitée ou encore la propulsion de sondes spatiales [13]. Dans le cas de la propulsion hybride, si les deux ergols ne constituent pas un mélange hypergolique, il est possible d'ajouter dans l'ergol solide un additif dont le mélange avec l'ergol liquide est hypergolique. Cela est illustré avec le test de délai d'allumage en fig.1.4, où l'ajout dans le carburant de paraffine d'un additif, le borazane (AB pour 'Ammonia Borane'), provoque un allumage hypergolique en 22 ms en contact avec de l'acide nitrique fumant blanc (WFNA pour 'White Fuming Nitric Acid'). De cette façon, lorsque l'oxydant liquide est injecté dans la chambre de combustion, il entre en contact avec cet additif et s'ensuit spontanément un allumage. L'hypergolicité du couple d'ergol peut donc permettre de se passer de dispositif d'allumage, ce qui permet d'alléger et de simplifier encore plus l'architecture mécanique du moteur. Cependant, pour que l'allumage hypergolique puisse vraiment remplacer un dispositif d'allumage, son délai d'allumage (ID, pour 'Ignition Delay') doit idéalement être inférieur à 10 ms [14] afin que ce carburant hybride puisse être considéré comme viable.

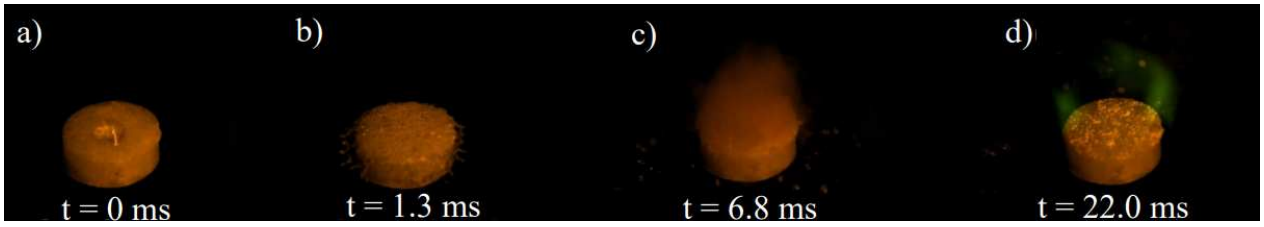


Figure 1.4 Evolution temporelle d'une pastille de carburant solide en contact avec du WFNA, tirée de [1]

1.1.4 L'acide nitrique, le borazane et la paraffine

Ce projet consiste à étudier un carburant hybride hypergolique dans le contexte de la propulsion spatiale, constitué d'un ergol solide, du borazane (AB pour l'anglais "ammonia-borane") dans une matrice de paraffine, et un ergol liquide, de l'acide nitrique fumant blanc (WFNA pour l'anglais "white fuming nitric acid"). Le fonctionnement de ce moteur hybride est schématisé fig.1.5.

Ce mélange en particulier est étudié, car lorsque l'AB métallique entre en contact avec l'acide nitrique, une réaction exothermique accompagnée d'un fort dégagement gazeux est observée. Ce gaz chaud entre ensuite en contact avec un oxydant en phase gazeuse, ce qui entraîne un allumage spontané, d'où le caractère hypergolique de ce carburant. La flamme initialement produite est verte comme sur la fig.1.4, caractéristique de la combustion du bore, et prouve

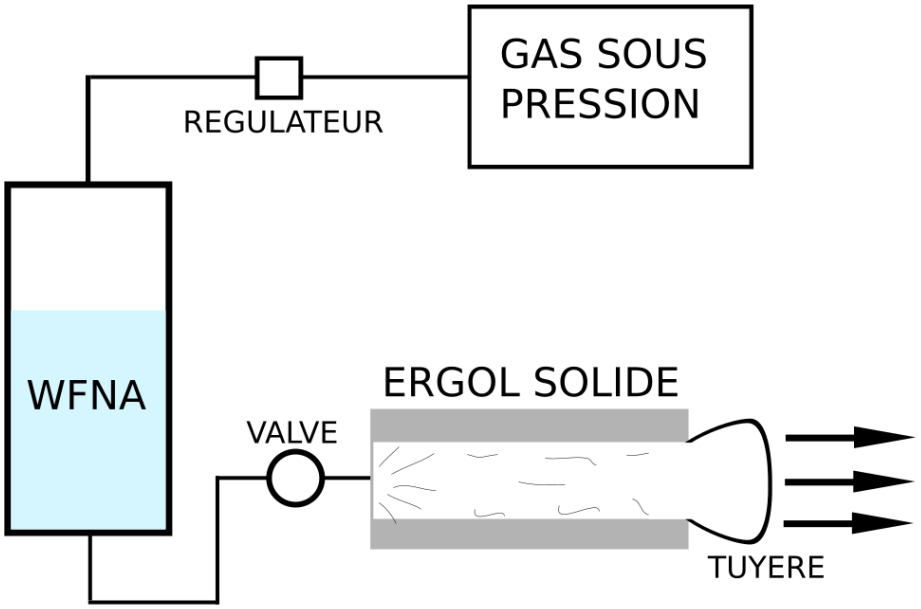


Figure 1.5 Représentation schématique d'une configuration possible d'un moteur hybride sans dispositif d'allumage

donc la présence de molécules incluant cet élément en phase gazeuse. L'utilisation de la paraffine pour la propulsion hybride présente certains avantages [8]. La paraffine fait partie des carburants liquéfiant, signifiant qu'elle permet d'atteindre des taux de régression élevés [6]. De plus, les paraffines sont peu chères et ne sont pas toxiques, ce qui les rendent abordables et simples à manipuler. L'acide nitrique concentré a un rôle double. Il permet d'abord un allumage hypergolique en contact avec l'AB, sans dispositif particulier. La flamme verte produite par la combustion du bore va ensuite chauffer la paraffine, qui va fondre puis finir par se vaporiser pour enfin s'oxyder avec le WFNA. De cette façon, la combinaison paraffine, WFNA et AB permet d'avoir un moteur hybride rallumable à volonté, sans dispositif, simple de conception et relativement peu coûteux.

Dans ce projet, on ne s'interesse qu'à l'allumage, issu de la réaction hypergolique entre l'AB et le WFNA. Ce qu'il se passe après l'allumage, à savoir la vaporisation de la paraffine et sa combustion, ne sera pas étudié ici.

1.2 Motivation de la recherche

Elzein et al. [1] ont effectué des tests de délai d'allumage (ID pour 'Ignition Delay') en utilisant un dispositif expérimental comme illustré fig.1.6 afin de voir l'influence de certains paramètres comme la concentration en alpha-oléfine (AO), un polymère ajouté dans la paraffine, ou de

la taille des grains d'AB sur l'ID.

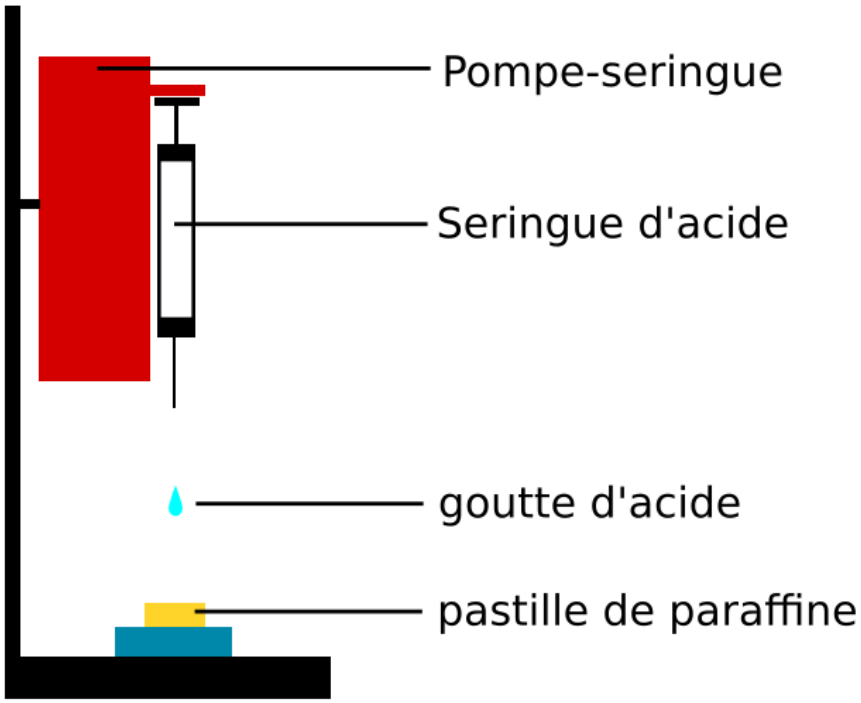


Figure 1.6 Représentation schématique d'une expérience de test d'allumage

Lors de ces expériences, l'effet de certaines variables est difficile, voire impossible à étudier séparément. Il est donc désirable d'établir un modèle multiphysique des différents phénomènes menant à l'allumage hypergolique de ce carburant, afin d'apporter de la compréhension sur les phénomènes physiques et chimiques intervenants dans ce problème. L'objectif ultime est de pouvoir calculer numériquement des valeurs de délai d'allumage. Cette modélisation vise donc dans un premier temps à améliorer la compréhension des mécanismes en présence, et ainsi de pouvoir prédire de quelle façon chaque variable influe sur la valeur du délai d'allumage. Les résultats obtenus par Elzein et al. [1] seront ainsi confrontés avec les résultats issus de la modélisation numérique, afin de discuter sur la viabilité du modèle proposé et des hypothèses faites lors de son établissement.

De nombreuses recherches ont permis d'étudier la réactivité de l'AB, sa décomposition thermique ainsi que les influences de certains catalyseurs, mais il n'existe que très peu de résultats sur la cinétique et thermochimie de la réaction clé de ce projet : l'AB solide en contact avec du WFNA. Or, pour établir un modèle d'allumage hypergolique, il est nécessaire d'avoir un mécanisme chimique détaillé. Le projet présenté ici vise donc également à identifier dans la littérature la présence ou l'absence des paramètres nécessaires à l'établissement d'un tel modèle.

1.3 Objectifs de recherche

Ce projet de recherche a pour objectif de construire une modélisation simplifiée des phénomènes se produisant lors d'un test d'allumage, à partir du moment où la goutte d'acide recouvre la surface de l'ergol solide jusqu'à ce que l'allumage se produise dans la phase gazeuse juste au-dessus de celle-ci. Pour ce faire, un modèle géométrique simple du solide sera établi pour prendre en compte certaines variables comme la concentration massique en AB dans la paraffine, ou encore la taille moyenne des grains d'AB. La cinétique et la thermochimie de l'interaction entre le combustible et le WFNA, qui sont les valeurs clés pour le calcul d'ID, vont être approximées par le biais d'hypothèses ainsi que d'une expérience simple. L'évolution des bulles de gaz apparaissant à l'interface combustible/WFNA ainsi que l'évolution de la phase gazeuse jusqu'à l'allumage seront aussi prises en compte afin d'établir un modèle cohérent. Cette modélisation fait donc appel à plusieurs sous-modèles qui communiquent entre eux à chaque pas de temps. Pour atteindre cet objectif global, les sous-objectifs suivants sont traités ici :

1. Construire un modèle de réaction de surface entre l'AB solide et le WFNA.
2. Etablir un modèle de la combustion des différentes espèces présentes en phase gazeuse jusqu'à allumage.
3. Répertorier dans la littérature les données applicables dans ce projet, et compléter les informations manquantes par le biais d'expériences simples.

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire est divisé en 6 chapitres. Le chapitre 2 présente une revue de la littérature concernant les carburants et allumages hypergoliques, ainsi que le borazane. Le chapitre 3 décrit le modèle numérique établi dans ce projet. Le chapitre 4 présente la méthodologie d'une expérience simple, permettant d'approximer la cinétique de la réaction entre le borazane et le WFNA. Le chapitre 5 présente les résultats numériques, confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par Elzein et al [1]. Pour conclure, le chapitre 6 est une synthèse du travail effectué, des limites du modèle présenté et quelques recommandations pour les travaux futurs.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Carburants hypergoliques

Les carburants hypergoliques ont rapidement attiré l'attention dans le cadre de la propulsion spatiale. En effet, leur capacité à provoquer un allumage spontané au contact garantit non seulement un allumage, mais aussi la capacité de pouvoir éteindre et rallumer le moteur à volonté. Cela permet donc de créer des moteurs sans système d'allumage, allégeant ainsi la structure et réduisant les coûts. Il est en effet important que les dispositifs d'allumage soient fiables pour des raisons de sûreté, or ceux-ci sont en général fragiles et aussi très onéreux [15]. Cependant, la plupart des mélanges hypergoliques utilisés dans la propulsion spatiale sont en général toxiques et mutagènes. Les plus répandus sont l'hydrazine H_2NNH_2 et ses dérivés, comme l'UDMH (pour unsymmetrical dimethylhydrazine, $H_2NN(CH_3)_2$). Un mélange 50/50 en masse de ces deux composés constitue l'Aérozine 50. Un autre mélange appelé UH 25 composé en masse de 75% de UDMH et 25% d'hydrate d'hydrazine (H_2NNH_2, H_2O) est aussi utilisé. Le tableau 2.1 regroupe des exemples de mélanges hypergoliques utilisés en propulsion spatiale.

Il est aussi possible d'utiliser un mélange hypergolique dans un autre but que la propulsion principale. Par exemple, même si le moteur Merlin 1B de SpaceX n'utilise pas un mélange carburant/oxydant hypergolique, le dispositif d'allumage est basé sur l'hypergolicité. Ce moteur utilise un mélange de Triethylaluminium et de Triethylborane, qui est hypergolique en contact avec l'oxygène liquide, utilisé comme oxydant.

2.2 Carburants hypergoliques contenant du bore

Le bore est une espèce possédant une très grande densité volumique d'énergie [16], de l'ordre de 130 MJ/L. Pour comparaison, l'hydrogène liquide dans des réservoirs cryogéniques peine à atteindre 10 MJ/L, le kérosène et autres hydrocarbures ont une densité d'énergie de l'ordre de 40 MJ/L. Cette caractéristique du bore a motivé des études sur son usage dans la propulsion spatiale.

Une des utilisations possibles du bore dans la propulsion spatiale est en tant qu'additif dans une matrice solide, en particulier car cela permet de rendre le mélange des ergols hypergolique. Dans ce projet par exemple on considère l'AB dans une matrice de paraffine, avec le WFNA comme oxydant liquide. D'autres configurations existent, comme utiliser le sel $NaBH_4$ dans une matrice de polyéthylène [17] ou de paraffine [18], en général combiné au

Tableau 2.1 Exemples de combinaisons carburant/oxydant hypergoliques utilisés dans la propulsion spatiale

Année d'utilisation	Nom du moteur	Carburant	Oxydant
1950s	AJ-10 (Etats-Unis)	Aérozine 50	Peroxyde d'azote
1960s	Astris (Europe)	Aérozine 50	Peroxyde d'azote
1950s	LR-91-5,7,9,11 (Etats-Unis)	Aérozine 50	Peroxyde d'azote
1990s	Aestus (Europe)	$H_2NN(CH_3)_2$	Peroxyde d'azote
1960s	RD-0210,253,270 (Russie)	$H_2NN(CH_3)_2$	Peroxyde d'azote
1980s	S5.92,5.98M (Russie)	$H_2NN(CH_3)_2$	Peroxyde d'azote
2010s	SuperDraco (Etats-Unis)	$H_2NN(CH_3)_2$	Peroxyde d'azote
1970s	YF-20 (Chine)	$H_2NN(CH_3)_2$	Peroxyde d'azote
2010s	Draco (Etats-Unis)	$H_2NNH(CH_3)$	Peroxyde d'azote
1970s	Vikas (Inde)	UH 25	Peroxyde d'azote
1970s	Viking (France)	UDMH ou UH 25	Peroxyde d'azote
1960s - 1980s	Missile R-21 (Russie)	mélange en masse 50% $N(C_2H_5)_3$ et 50% xylidine	mélange en masse 73% acide nitrique fumant rouge et 23% péroxyde d'azote

peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant liquide.

Un autre type d'utilisation est dans le cadre de la propulsion bi-liquide. Il a déjà été énoncé précédemment que le moteur Merlin 1B de SpaceX utilise du Triethylborane liquide, hypergolique en contact avec l'oxygène liquide, utilisé comme oxydant. Ce mélange fait office de système d'allumage mais en revanche ne sert pas dans la propulsion principale.

Une des approches en plein essor ces dernière années est d'utiliser des espèces borées dans les liquides ioniques, afin de produire des liquides ioniques hypergoliques (HIL, pour 'Hypergolic Ionic Liquid'). Les HILs présentent l'intérêt de fournir des carburants liquides pour fusées peu toxiques, peu volatiles, avec un faible délai d'allumage (pouvant être inférieur à 3 ms) ainsi qu'une grande densité énergétique [19]. Les HIL permettent de proposer une alternative propre et peu dangereuse aux carburants liquides hypergoliques usuels, présentant des espèces souvent volatiles, toxiques et mutagènes. Cependant, les HILs présentent les mêmes inconvénients que les carburants liquides, et demandent donc l'utilisation de turbopompes et de valves, alourdissant et augmentant les coûts. De plus les HILs présentent des impulsions spécifiques assez faibles, le plus souvent autour de 200 ms, dépassant très rarement 300 ms, alors que pour la propulsion solide l'impulsion spécifique est autour de 250 ms, et est de

350/400 ms pour la propulsion liquide. Cette faible impulsion spécifique, malgré l'utilisation d'une espèce possédant une importante densité d'énergie comme le bore, peut être expliquée par le fait que le bore est présent en petite quantité, suffisament pour rendre le mélange hypergolique. Il est indiqué par Zhang et al. [19] que l'ID pour les HIL devrait idéalement être inférieur à 50 ms.

2.3 Le délai d'allumage

2.3.1 Mesures expérimentales du délai d'allumage de l'AB pur avec l'acide nitrique

Le délai d'allumage de plusieurs composés contenant du Bore, dont l'AB, a été étudié par Pfeil et al. [14]. L'AB utilisé dans ces expériences a été synthétisé par l'équipe de Purdue University selon les méthodes établies par Ramachandran et al. [20]. En faisant tomber une goutte de WFNA sur des échantillons d'AB pur et en mesurant le temps que met le mélange à s'enflammer à l'aide d'une caméra haute vitesse, Pfeil a étudié le délai d'allumage de l'AB selon 2 plages de taille des grains. Il a mesuré un ID de 8.6 ms pour des tailles de grains en dessous de 45 μm et 9.6 ms pour des tailles de grains entre 45 μm et 150 μm. Donc on observe une faible dépendance entre la valeur de l'ID du mélange AB pur et WFNA, et la taille des grains d'AB. Dans une étude antérieure, Pfeil et al. [21] avait déterminé le délai d'allumage de l'AB de 2.0 ms, sans information sur la taille des grains.

Gao et al. [22] ont déterminé expérimentalement le délai d'allumage de l'AB dans le cadre de l'étude de son utilisation avec des fluides ioniques pour la propulsion spatiale. Un délai d'allumage de l'AB pur de 80 ms a été déterminé expérimentalement par cette équipe, qui est d'un ordre de grandeur au-dessus des délais d'allumages déterminés par Pfeil et al.

De fortes variations des mesures du délai d'allumage de l'AB pur avec l'acide nitrique sont observées dans la littérature. Ces différences dans les délais peuvent être dues à des variations de tailles des échantillons d'AB, de la méthode de synthèse pour produire les échantillons d'AB, ou encore de la concentration de la solution de WFNA utilisée [23].

2.3.2 Mesures expérimentales du délai d'allumage de l'AB dans la paraffine avec l'acide nitrique

Elzein et al. [1] ont effectué des mesures de délai d'allumage de l'AB dans une matrice solide. Deux paraffines ont été utilisées pour l'élaboration de cette matrice solide, la Microwax 195 (Microwax 195, Candle Making Supplies, USA) et la paraffine FR5560 (FR5560, The

Candlewic Company, USA). Ces deux paraffines ont été choisies par ce groupe pour étudier l'influence de la viscosité de la paraffine sur les durées d'allumage, car la paraffine microwax a une viscosité dynamique environ 10 fois plus élevée que celle de la FR5560. En plus de l'AB, un autre additif a été utilisé dans l'élaboration des pastilles de carburant solide : un polymère d'alpha-oléfine (AO), le Vybar 103 (Vybar 103, Baker Hughes, USA). L'utilisation de l'AO vise à modifier les propriétés mécaniques de la paraffine, et cela a été motivée par des études antérieures. En effet, Pfeil [23] a observé que des délais d'allumage plus courts sont obtenus lorsque les matrices utilisées ont des modules de compression élevés. Kim et al. [24] ont montré que l'ajout de polymère dans une matrice de paraffine solide permet de modifier son module en compression, d'où l'utilisation du polymère alpha-oléfine par Elzein et al. Grâce à l'AO, Elzein et al. ont voulu observer l'influence de la viscosité et du module en compression de la matrice solide sur le délai d'allumage. L'évolution de la viscosité de la paraffine liquide en fonction de la concentration en AO (allant de 0% à 25% en masse) a été mesurée par cette équipe, et il a été montré que cette viscosité est linéairement croissante. Pour la microwax 195, la viscosité varie de 180 mPa.s à 400 mPa.s, et pour la FR5560 la viscosité varie d'environ de 9 mPa.s à 22 mPa.s. La paraffine microwax 195 est un ordre de grandeur plus visqueuse que la FR5560. Le module de compression de la paraffine a aussi été étudié selon la concentration en AO, montrant que celui-ci varie surtout pour des concentrations en AO entre 0% et 5% pour les deux paraffines. Ces résultats sont représentés fig.2.1.

Concernant les résultats des expériences de délai d'allumage, il a été montré que l'AO a un impact significatif sur l'ID lorsque la paraffine FR5560, la moins visqueuse, est utilisée comme matrice solide, avec une variation d'ID d'environ 50% [1]. L'effet de l'ajout en AO est surtout visible pour des concentrations supérieures à 6.25%. Cependant, lorsque la matrice solide est composée de microwax 195, l'ajout d'AO a un effet moindre, faisant varier l'ID de 10%. Les résultats apportés par Elzein et al. [1] montrent que l'on peut raisonnablement considérer que la viscosité est la principale propriété mécanique de la paraffine modifiée par l'ajout en AO. Ces résultats de délai d'allumage obtenus par Elzein et al. [1] seront confrontés avec les résultats issus de la simulation proposée.

2.3.3 Modélisation du délai allumage

Des modèles numériques 1D ont été établis concernant la combustion de carburants liquéfiables dans un moteur hybride, permettant le dimensionnement des moteurs [25, 26]. En revanche concernant l'allumage, beaucoup moins de modèles ont été établis, et aucun n'est applicable directement pour l'allumage hypergolique entre l'AB et le WFNA.

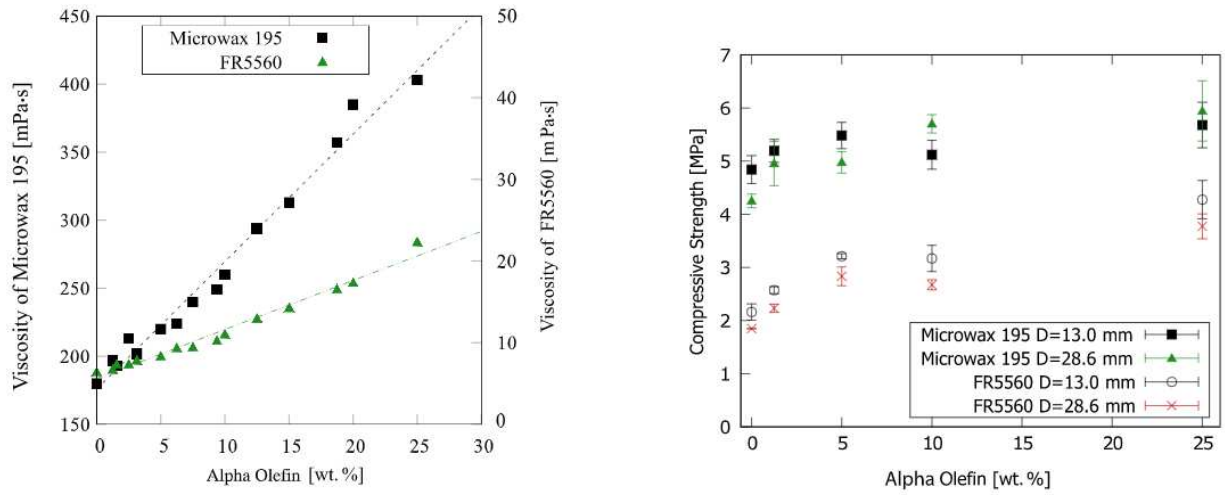


Figure 2.1 Graphiques représentant l'évolution en fonction de la concentration en AO de la viscosité des paraffines (gauche) et de leur module en compression (droite) [1]

Dans cette section, l'ensemble des approches de modélisations trouvées dans la littérature pour l'allumage hypergolique est présenté. En général, les modélisations numériques demandent deux types de mécanisme chimique. Le premier est un mécanisme à basse température, expliquant d'où proviennent les espèces chimiques et l'énergie chauffant le milieu avant l'allumage. Dans notre cas, il s'agit de la réaction entre l'AB solide et le WFNA. Le second est un mécanisme haute température, décrivant les réactions en phase gazeuse menant à l'allumage. Dans notre cas, il s'agit du mécanisme d'oxydation des espèces contenant du bore, responsable de la flamme verte. Une difficulté supplémentaire est que notre cas, la réaction clé du projet est une réaction hétérogène entre un liquide (WFNA) et un solide (AB dans la paraffine), qui sont des réactions délicates à caractériser.

Un modèle théorique simple a été développé par Williams [27] afin de déterminer le délai d'allumage hypergolique lors du contact entre le comburant et le carburant qui sont sous forme de gel. Cette modélisation considère des phénomènes de diffusion thermique dans les deux phases, avec une réaction de surface entre le comburant et le carburant, qui agit donc comme un terme de production surfacique.

Ce modèle a ensuite été repris par Hassid and Natan [17] dans le cadre de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène liquide H_2O_2 comme oxydant et de polyéthylène comme combustible avec $NaBH_4$ comme additif pour garantir un allumage hypergolique. Une réaction globale entre $NaBH_4$ et H_2O_2 a été prise en compte, ainsi que la réaction de décomposition de H_2O_2. La réaction globale entre $NaBH_4$ et H_2O_2 a été utilisée : $NaBH_4 + 4H_2O_2 =>$

$6H_2O + NaBO_2$, dont l'énergie de réaction est de 1148 kJ/mol. Dans ce modèle théorique, ces réactions sont caractérisées par leur thermochimie ainsi que leur constante de temps, données malheureusement mal documentées pour la combinaison AB + WFNA (voir section suivante). De plus, même si les résultats issus du modèle mathématique semblent être en accord avec ceux des expériences [17], ces modèles ne considèrent pas certains paramètres clés dont on souhaite déterminer l'influence sur l'ID comme la taille des grains d'additif et la viscosité de la phase liquide.

Sardeshmukh et al. [28] ont établi un modèle de l'allumage hypergolique d'un mélange de Mono-methyl Hydrazine liquide (MMH) et d'acide nitrique fumant rouge liquide (RFNA pour 'Red Fuming Nitric Acid'). La méthode des volumes finis a été utilisée pour la résolution des équations de conservation caractérisant le fluide. Concernant la chimie, le mécanisme proposé par Williams et al. [29] a été utilisé. Ce mécanisme est très complet, prenant en compte plus de 80 espèces et plus de 500 réactions, avec comme conséquence des temps de calcul assez longs. Trois mécanismes chimiques simplifiés ont alors été utilisés afin de diminuer le nombre d'équations et d'espèces chimiques prises en compte, et ainsi diminuer le temps de calcul [28].

La configuration modélisée comporte deux jets liquides opposés, la réaction entre les deux liquides est exothermique et des espèces gazeuses sont produites, provoquant ainsi l'allumage. Cependant, dans les résultats de la simulation, l'allumage n'est pas constaté lorsque les deux jets liquides se touchent. Selon les auteurs, les gaz sont repoussés trop rapidement par l'action des deux jets liquides, empêchant les réactions d'oxydation en phase gazeuse, et donc l'allumage. Une solution proposée [28] est de faire la simulation en 3D, ce qui permet de gagner en précision et pouvant permettre de modéliser l'allumage.

Tani et al. [30] ont développé un modèle détaillé de l'allumage hypergolique d'un mélange hydrazine liquide et NTO gazeux, dans le cas de la propulsion à deux ergols fluides. Dans ce modèle est considérée l'injection de gouttelettes d'hydrazine dans un jet gazeux de NTO, où celles-ci s'évaporent pour réagir avec le NTO en phase gazeuse. Cette modélisation numérique vise l'étude de l'influence du diamètre des gouttelettes d'hydrazine, variant de 10 μm à 50 μm, et de la température du NTO gazeux, soit 400 K soit 800 K, sur le délai d'allumage et les caractéristiques de la flamme produite.

L'hydrazine en s'évaporant va refroidir le milieu réactionnel, mais les réactions exothermiques entre l'hydrazine et le NTO dans la phase gazeuse vont au contraire réchauffer ce milieu. L'allumage hypergolique a lieu lorsque l'impact des réactions exothermiques dépasse celui de la vaporisation endothermique de l'hydrazine. Pour obtenir une modélisation plus précise du délai d'allumage, un mécanisme cinétique de la réaction à basse température développé par Daimon et al. [31] a été utilisé. Les équations de conservation de la masse, des espèces, de

l'énergie et de la quantité de mouvement ont été prises en compte pour décrire le fluide.

Les résultats de la simulation numérique montrent que le délai d'allumage est décroissant selon le diamètre des gouttes d'hydrazine pour une température de NTO de 800 K. Plus les gouttelettes d'hydrazine sont petites, plus elles s'évaporent facilement, et donc plus la réaction endothermique de vaporisation est importante, freinant ainsi l'allumage [30].

Lorsque la température du NTO en revanche est de 400 K, l'allumage n'est pas observé alors qu'il se produit expérimentalement. Cela est expliqué par le fait que le modèle utilisé ne prend pas en compte les réactions dans l'hydrazine liquide. La diffusion du NTO gazeux dans l'hydrazine liquide favorise l'évaporation de l'hydrazine, facilitant l'allumage à basse température [30, 32]

2.4 Propriétés thermochimiques du borazane

Les amido-boranes en général ont été découverts dans les années 1930 [33]. Le borazane (AB) fait partie de cette famille et prend l'aspect d'une poudre cristalline de densité 0.78 dont la température de fusion à pression standard est $T_{fusion} = 104$C. Le borazane H_3BNH_3 a très rapidement été remarqué grâce à son pourcentage massique en hydrogène élevé [34, 35]. Il semble donc être un très bon candidat pour servir de réservoir solide d'hydrogène, et ainsi être une solution potentielle aux problèmes de stockage de ce vecteur énergétique [36]. En effet, l'hydrogène est souvent utilisé sous forme cryogénique dans le domaine de la propulsion spatiale, ce qui demande des réservoirs épais et résistants, augmentant le coût des missions [37, 38]. C'est dans l'idée d'utiliser l'AB comme vecteur énergétique, dans la propulsion spatiale ou encore dans l'automobile [39], que des études ont été menées concernant la réactivité de l'AB.

C'est en particulier son caractère hypergolique qui attire l'attention concernant son utilisation dans la propulsion spatiale : en contact avec de l'acide nitrique fumant blanc, le mélange s'enflamme spontanément, laissant apparaître une flamme verte, signe de la chimiluminescence de BO_2, et donc de l'oxydation du Bore [40]. Combiné au fait que l'AB peut être produit sous forme de poudre, son utilisation comme additif dans une matrice solide semble donc être toute indiquée. L'AB semble donc être un bon candidat pour l'élaboration de carburant pour fusées hybrides [23, 41, 42].

L'AB est réputé pour se décomposer thermiquement [43, 44] relativement facilement : un dégazage, principalement un relâchement de dihydrogène [36], est visible à des températures de 80-90C, ce qui est proche de sa température de fusion à 104C. Ce dégazage a aussi lieu à température ambiante mais de façon beaucoup plus lente. Cette production de gaz est

principalement due à la réaction de déhydrogénation de l'AB [45, 46].
Lors des expériences d'allumage, on remarque un dégagement gazeux très rapide lors du contact entre l'AB et le WFNA à température ambiante, suivi par un fort dégagement de chaleur, provoquant un allumage. Les principales réactions ayant besoin d'être investiguées sont donc la réaction entre l'AB solide et le WFNA ainsi que la décomposition thermique de l'AB. Ensuite, l'allumage peut être modélisé en phase gazeuse comme dans les modèles présentés section 2.3.

2.4.1 Décomposition thermique

La thermolyse de l'AB solide semble être la réaction la plus documentée au sujet de l'AB solide [2, 44, 47], montrant que les produits majoritaires sont premièrement H_2 et H_2BNH_2, mais aussi le diborane B_2H_6 ainsi que le borazine $B_3H_6N_3$. De nombreuses études montrent que le chemin de décomposition de l'AB semble dépendre de la vitesse de chauffe [2, 48, 49].

En effet, l'observation générale est que plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la perte de masse de l'AB solide est grande [2, 48]. Wolf et al. ont mené une étude de la thermolyse de l'AB en 2000 [50] se concentrant sur des taux de chauffe de l'AB allant de 0.05 K/min à 1 K/min. Une autre étude a été menée 2 ans plus tard par cette équipe [2] se concentrant sur des taux de chauffe plus grands, jusqu'à 10 K/min.

Durant ces études, la thermolyse de l'AB a été étudié grâce à plusieurs méthodes et appareils. L'analyse thermogravimétrique (TGA pour 'ThermoGravimetric Analysis'), permet de mesurer l'évolution de la masse de l'échantillon d'AB en fonction de l'évolution de la température. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour 'Differential Scanning Calorimetry') mesure les échanges thermiques entre l'échantillon d'AB et l'atmosphère de l'appareil en fonction de l'évolution de la température. Cette méthode permet de détecter la présence de réactions chimiques ou de changements de phase, visibles selon les pics exothermiques ou endothermiques de la courbe obtenue. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, pour 'Fourier Transform InfraRed spectroscopy') a été utilisée afin de caractériser plusieurs échantillons : le gaz produit par la thermolyse de l'AB ainsi que le résidu solide d'AB. Cette méthode donne des informations sur les liaisons atomiques présentes dans les échantillons. Enfin l'analyse volumétrique des gaz permet de piéger les produits gazeux dans un réservoir initialement rempli d'eau. Cependant, seuls les gaz métastables et non solubles dans l'eau sont recueillis par cette méthode.

Le test DSC mené par Wolf et al. [50] sur l'AB avec un taux de chauffe de 0.05 K/min montre un seul pic exothermique atour de 360 K. Pour un taux de chauffe de 1 K/min, un début de pic exothermique se manifeste, autour de 370K, pour ensuite être masqué par un fort pic

endothermique, autour de 380 K, marquant sûrement la liquéfaction de l'AB. S'ensuit ensuite un fort pic exothermique autour de 385 K. Dans le cas du taux de 0.05 K/min, l'AB termine la réaction de déshydrogénation avant d'entamer son changement de phase.

D'autres tests TGA/DSC ont été effectués sur l'AB en montant linéairement la température de 345 K à 363 K en 300 minutes, puis en bloquant la température pour continuer l'analyse sur l'isotherme à 363 K pendant 200 minutes Les résidus d'AB restant pour chaque taux de chauffe ont été analysés par la technique FTIR, et sont composés de poly aminoborane (PAB, $(H_2BNH_2)_n$). L'évolution du volume des espèces gazeuses a été mesurée par analyse volumétrique. En supposant que le gaz récupéré n'est que de l'hydrogène, ce groupe a comparé la masse perdue par l'AB pendant sa thermolyse mesurée par TGA à celle approximée par l'analyse volumétrique. La masse perdue déterminée par TGA est plus élevée, montrant que le gaz produit par thermolyse peut ne pas être que de l'hydrogène, ou peut être soluble dans l'eau ou se condenser facilement. L'analyse FTIR du gaz montre la présence de H_2BNH_2 ainsi que de borazine $B_3N_3H_6$ dans la phase gazeuse.

Dans une étude menée 2 ans après, Baitalow et al. [2] ont utilisé les mêmes méthodes, en rajoutant la spectrométrie de masse (MS pour 'Mass Spectrometry'). Cela leur a permis de caractériser la composition de la phase gazeuse plus précisément en fonction du taux de chauffe. L'AB a ici été chauffé plus rapidement et jusqu'à des températures plus hautes que lors de la précédente étude citée. Le but est de prendre en compte la deuxième déshydrogénation de l'AB observée au delà de 400 K.

Des expériences couplées de TGA et d'analyse volumétrique ont été effectuées sur un échantillon d'AB avec des taux de chauffe de 1 K/min et de 5 K/min. Baitalow et al. ont montré que plus le taux de chauffe est important, plus l'écart entre la masse perdue par le résidu mesurée par TGA et celle calculée par analyse volumétrique est important. Cela met en évidence que l'apparition d'espèces gazeuses solubles dans l'eau ou facilement condensables est favorisée avec des taux de chauffe importants.

Des analyses couplées TGA et MS ont été menées par ce groupe afin de déterminer la composition des produits de la thermolyse de l'AB selon les conditions expérimentales. Les résultats montrent que l'espèce principale outre l'hydrogène dans les produits gazeux est le monomère aminoborane H_2BNH_2, suivi du borazine $B_3N_3H_6$ et du diborane B_2H_6. Il est aussi observé que plus le taux de chauffe est élevé, plus ces espèces sont importantes en phase gazeuse [2]. Ces résultats montrent la présence de Bore dans la phase gazeuse, et donnent des pistes sur la flamme verte produite par l'AB lors de tests d'allumage. Le tableau 2.2 donne une vision simplifiée des espèces produites par thermolyse de l'AB selon les taux de chauffe [2].

Lorsque la vitesse de chauffe est lente, moins de 1 Kelvin par minute, l'AB reste solide lors du

Tableau 2.2 Tableau simplificatif des produits de la thermolyse de l'AB selon le taux de chauffe selon [2]

Plage de taux de chauffe β (K/min)	espèce(s) dominante(s)	espèce(s) secondaire(s)
$\beta < 1$ K/min	H_2	négligeables
1 K/min $< \beta <$ 5 K/min	H_2	H_2BNH_2 , $B_3N_3H_6$, B_2H_6

processus de déshydrogénation, le produit H_2BNH_2 tendra à se polymériser dans la phase solide [3] en formant le poly aminoborane (PAB, $(H_2BNH_2)_n$). Alors que pour une vitesse de chauffe plus élevée, l'AB se liquéfiera pendant la réaction de déshydrogénation et les molécules de H_2BNH_2 passeront plus facilement en phase gazeuse, empêchant la polymérisation dans le résidu solide [3]. Cela explique pourquoi plus le taux de chauffe est élevé, plus la perte de masse du résidu est grande. Cela peut aussi s'expliquer par les réactions de polymérisation de l'AB et ses dérivés ayant des énergies d'activation négatives [3], qui sont alors favorisées à basse température, donc à des taux de chauffe faibles.

Cependant, les taux de chauffe présentés ici restent faibles comparés à ceux présents dans les moteurs de fusées. C'est dans l'objectif de mieux caractériser la thermolyse de l'AB dans le cadre de la propulsion spatiale que Weismiller [3] a effectué des expériences de TGA/DSC sur l'AB avec des taux de chauffe allant de 2 K/min jusque 50 K/min (limite de l'appareil) jusqu'à une température de 1400K. Il est indiqué que rien ne se passe au-delà de 250C, ni sur les courbes DSC ni TGA, ce qui semble correspondre à la fin du deuxième dégazage de l'AB [2, 3]. La perte en masse du résidu solide a alors été mesurée pour les taux de chauffe allant de 2 K/min à 50 K/min. Ces mesures ont été complétées avec celles de Baitalow et al. [2]. Il a ensuite été mis en évidence que la perte de masse du résidu en fonction du taux de chauffe ne cesse de croître et prend l'allure d'une courbe logarithmique [3].

Pour étudier la thermolyse de l'AB pour des taux de chauffe encore plus élevés, Weismiller et al. ont effectué une expérience de thermolyse rapide confinée. Par cette technique, des taux de chauffe d'environ 2000 K/min peuvent être atteints. Les espèces gazeuses produites ont pu être analysées grâce à la spectrométrie à temps de vol (TOF-MS, pour 'Time of Flight Mass Spectrometry'). Les espèces détectées sont H_2, le monomère H_2BNH_2, le borazine $B_3N_3H_6$ ainsi que l'ammoniac NH_3. Contrairement à Baitalow et al. [2], aucune trace de diborane B_2H_6 n'a été détectée, mais en revanche l'ammoniac est présent ici. La présence de NH_3 est justifiée par la brisure de la liaison B-N dans l'AB, et le borane BH_3 produit, très réactif, réagit trop rapidement dans la phase condensée pour pouvoir rejoindre la phase gazeuse [3].

En plus de ces résultats expérimentaux, Weismiller [3] a effectué des simulations de dyna-

mique moléculaire (MD pour 'Molecular Dynamics') à l'aide de deux méthodes : la mécanique quantique et ReaxFF. La mécanique quantique permet d'étudier des simulations de MD avec précision, mais les temps de calcul longs empêchent l'étude de systèmes comprenant de nombreuses molécules. La méthode ReaxFF des champs de force réactifs (Reactive Force Field) présente l'avantage d'avoir des coûts en calcul moins intenses, et permet donc l'étude de systèmes possédant plus de molécules que la méthode mécanique quantique. Ces deux méthodes permettent l'étude des différentes réactions chimiques pouvant se passer par le biais de brisures et créations de liaisons. Ces simulations ont permis de déterminer des valeurs d'énergies d'activation, nécessaires pour les études cinétiques. L'action de BH3 sur la décomposition de l'AB, qui agit comme un catalyseur [51] a été prise en compte afin d'obtenir un mécanisme précis de la décomposition de l'AB [3]

Un tableau simplifiant les produits de la thermolyse de l'AB selon des températures élevées ou faibles est présenté 2.3.

Tableau 2.3 Tableau simplificatif des produits de la thermolyse de l'AB selon le taux de chauffe selon [3]

	espèce(s) dominante(s)	espèce(s) secondaire(s)
Basses températures	$H_{2(g)}$, $(BNH_m)_{n,(s)}$	borazine, $H_2BNH_{2(g)}$
Hautes températures	$H_{2(g)}$, $H_2BNH_{2(g)}$, $NH_{3(g)}$	BH_3, réagit rapidement avec l'AB en phase condensée

2.4.2 Réaction avec acide

La réactivité de l'AB solide avec le WFNA est en revanche moins détaillée. La majorité des travaux identifiés traitant de cette réaction concerne les mesures de délai d'allumage de carburant pour la propulsion spatiale [1, 23, 52]. Cependant, même si ces travaux peuvent présenter des pistes de mécanismes réactionnels pour l'AB, les données cinétiques et thermodynamiques et la composition des produits gazeux avant l'allumage manquent. Il s'agit surtout d'observations, montrant que le contact entre l'AB et le WFNA provoque un dégazage, à priori exothermique, suivi de l'apparition d'une flamme, signe de la combustion d'espèces borées. Cependant, la composition des espèces gazeuses avant l'allumage n'est pas connue.

Des études de cinétique chimique ont été menées sur la catalyse acide de l'AB en phase liquide. Taylor et al. [53] ont étudié la décomposition de l'AB en solution acqueuse avec des acides organiques comme catalyseur, l'acide oxalique et l'acide tartrique. L'objectif de l'étude est de

trouver des méthodes efficaces pour catalyser la décomposition de l'AB afin d'en tirer le plus de molécules de H_2 à basse température. Cela permet l'utilisation de l'AB comme vecteur énergétique, pour la propulsion automobile par exemple [39]. Les expériences se déroulent à température ambiante, une solution d'acide est versée progressivement dans la solution aqueuse d'AB, les espèces gazeuses produites sont recueillies. Il est observé qu'avec les deux acides organiques utilisés, plus de 90% de la masse théorique de H_2 peut être récupérée en moins de 30 mins. L'excès d'eau permet de diminuer la production d'ammoniaque, jusqu'à moins de 0.15 ppm, car l'ammoniaque se solubilise dans l'eau [53].

Certaines études ont aussi travaillé sur la thermolyse de l'AB en présence d'un acide solide, dans le but de produire de l'hydrogène le plus rapidement possible et à des températures relativement basses, autour de 85C. Sans présence d'acide, Baitalow et al. [2, 50] ont observé lors des expériences de DSC qu'à 90C, le pic exothermique atteint son maximum en plus de 30 mins. Pour une température de 70C le maximum n'est même pas atteint en une journée entière. Dans ces deux cas, seule la première décomposition de l'AB qui libère un équivalent de H_2, c'est à dire qu'une mole d'AB libère une mole de H_2, est concernée. Hwang et al. [54] ont effectué les mêmes types d'expériences que Baitalow et al., mais en considérant un mélange solide de AB et d'acide borique $B(OH)_3$. Les résultats montrent que la présence d'acide borique permet d'observer une production de plus de 2 équivalents de H_2 à des températures inférieures à 85C en moins de 20 minutes. Il est aussi remarqué que la présence d'acide borique permet de diminuer la quantité de borazine et de diborane dans les produits formés. Pour un mélange AB/acide borique à 80% en masse en AB, il est remarqué que la quantité d'ammoniaque produite est très faible, moins de 20 ppm, ce qui est plus faible que pour la thermolyse de l'AB pur [54]. En revanche, plus le mélange est riche en acide borique, plus il y a d'ammoniaque produit. Cela s'explique car l'acide borique se décompose en eau lors de la montée en température, provoquant alors l'hydrolyse de l'AB. Pour s'assurer quelle réaction entre l'hydrolyse et la thermolyse commence en premier, les auteurs ont utilisé de l'acide borique deutéré $B(OD)_3$. De cette façon, si lors de la montée en température le premier gaz qui apparaît est H_2, alors la thermolyse est la première réaction. En revanche, si DH apparaît en premier, c'est alors l'hydrolyse de l'AB qui est plus rapide. Les résultats montrent que H_2 apparaît en premier, c'est donc la réaction de thermolyse qui commence la décomposition de l'AB.

Shin et al. [55] ont aussi travaillé sur la catalyse de la thermolyse de l'AB avec un acide solide : le MA (pour 'Mucic Acid'). Les résultats montrent que pour un mélange AB :MA égal à 8 :2, 10.77% en masse de pur H_2 est produit à 80C en environ 1 minute, ce qui est une cinétique très rapide. D'autres tests ont été effectués par ce groupe avec l'acide adipique, ressemblant au MA mais sans la présence de groupe hydroxyle -OH. Cependant, les résultats

de thermolyse de l'AB mélangé avec cet acide ne montrent aucune trace d'effet catalytique, indiquant que les groupes hydroxyles semblent jouer un rôle clé.

Malheureusement, les schémas de décomposition de l'AB dépendent fortement du solvant utilisé, ainsi que des concentrations en acide [3]. Ces recherches peuvent donc donner une idée de la nature de certaines espèces produites, mais ces informations ne peuvent pas être directement utilisées dans la simulation de l'allumage hypergolique en phase solide.

La seule affirmation que l'on peut tirer de la littérature est que le contact entre l'AB et une espèce acide semble catalyser la réaction de déhydrogénation, lui donnant une cinétique rapide à température ambiante. Il est aussi indiqué selon Frances et al. [56] que le contact entre une mole d'AB solide et un acide fort entraîne la libération d'environ une mole de H2, quasi instantanément, sans vraiment préciser la vitesse. On peut donc supposer que les principales espèces produites par la réaction entre l'AB solide et l'acide sont dans un premier temps H_2, ainsi que H_2BNH_2. Il est reporté que la réaction de déshydrogénation de $AB_{(g)}$ catalysé par $H^+_{(g)}$ est très exothermique, avec une enthalpie de réaction d'environ -800 $kJ.mol^{-1}$ [57], une énergie extrêmement élevée, plus grande par exemple que l'énergie de combustion du méthane. Les réactions les plus exothermiques semblent concerner en revanche l'oxydation de l'AB [3, 58], avec des énergies pouvant dépasser 1 MJ/mol, tel que discuté à la section suivante. Ces deux types de réactions, la réaction de surface avec le WFNA et la thermolyse, sont en permanence en compétition.

2.4.3 Réaction d'oxydation de l'AB

Lors des tests d'allumage, une flamme verte est observée, signe que la combustion du bore est une étape clé dans la modélisation de l'allumage. Le bore possède une très grande densité d'énergie, environ 70 MJ/kg, ce qui en fait un composé intéressant pour la propulsion. Des études ont été faites concernant la combustion du bore, comme celle menée par Zhou et al [59]. Cette étude vise la modélisation numérique de la combustion d'une particule de bore dans une atmosphère où sa combustion est possible. Un des problèmes majeurs concernant la combustion du bore est sa couche de passivation, l'empêchant de réagir avec l'atmosphère [59, 60].

Cependant, l'oxydation de l'AB et de ses dérivés, ou des amines-boranes en général, est une réaction très peu documentée [3]. De même que pour la décomposition thermique de l'AB, Weismiller [3] a apporté la lumière sur le mécanisme de l'oxydation de l'AB dans le but de mieux caractériser l'AB pour la propulsion spatiale. En faisant des simulations de dynamique moléculaire grâce à ReaxFF, Weismiller a mis en évidence, pour un mélange AB/O_2, les chemins d'oxydation de l'AB et a aussi identifié les principaux intermédiaires réactionnels.

De cette façon, Weismiller a pu obtenir un mécanisme cinétique en combinant ses résultats avec les mécanismes d'oxydation du bore de la littérature. Weismiller a ensuite effectué des simulations de mécanique quantique grâce à la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, 'Density Functional Theory') sur les espèces apparraissant dans le mécanisme réactionnel afin de déterminer leurs propriétés thermodynamiques.

Les principaux résultats montrent qu'à basse température, en dessous de 1250 K, la molécule d'AB peut se séparer en BH_3 et NH_3. Cependant, ces deux produits ne s'oxydent pas mais se recombinent en AB. Cela va dans le même sens des résultats obtenus par la thermolyse rapide de l'AB [3], où le borane BH_3 est si réactif qu'il réagit avant d'atteindre le milieu réactionnel et interagit donc avec les molécules d'AB et NH_3, étant plus proches. A des températures plus élevées, au-delà de 1250 K, l'AB subit sa première décomposition en libérant une molécule de H_2. Enfin les radicaux présents dans le gaz vont réagir de préférence avec H_2BNH_2, afin de provoquer sa deuxième déshydrogénation, au lieu de provoquer la combustion de l'hydrogène, retardant les oxydations exothermiques et donc l'allumage [3]. Cela est observé lors de la simulation 0D menée sur Chemkin 4.0 sur un mélange gazeux stoechiométrique d'AB et de O_2 a 1000 K. L'allumage a lieu à 60 ms, ce qui est asez tardif sachant qu'il y a un mélange d'O_2 et de H_2 à plus de 1000 K.

Les travaux de Weismiller ont permis de caractériser 57 nouvelles réactions élémentaires, fournissant un mécanisme cinétique de 201 réactions réversibles pour l'oxydation de l'AB en phase gazeuse, mettant en jeu plus de 50 espèces. Cependant, seules les données cinétiques et thermodynamiques des réactions et des espèces sont fournies, aucune information sur les propriétés de transport comme la conductivité thermique ou la diffusion particulaire n'est donnée. Caractériser ces valeurs dépasse le cadre du travail présenté ici, il ne sera pas possible de modéliser avec précision les effets de transport dans la phase gazeuse, comme l'ont fait Sardeshmukh et al. [30] et Tani et al. [28]. Dans ces deux travaux, la conductivité thermique du mélange gazeux ainsi que la diffusivité particulaire de chaque espèce dans le mélange gazeux ont été calculées à partir des propriétés de transport de toutes les espèces présentes.

2.5 Analyse critique de la littérature et besoin de recherche

Pour modéliser l'allumage hypergolique d'un mélange AB + paraffine avec le WFNA, le principal problème rencontré est le manque de données dans la littérature permettant de caractériser la cinétique et la thermodynamique de la réaction de base de ce problème : le contact entre l'AB et le WFNA. Or il est impératif d'avoir des valeurs au moins approchées afin de pouvoir établir une simulation numérique. Cependant, cette réaction est très délicate à caractériser pour plusieurs raisons. Premièrement c'est une réaction de surface entre un fluide

et un solide, cette hétérogénéité rend plus compliquée l'utilisation d'outils informatiques, comme ceux utilisés par Weismiller et al. pour établir le mécanisme réactionnel de l'AB en phase gazeuse. Ensuite, le mélange entre l'AB et l'acide est hypergolique, la mesure de l'énergie de la réaction AB + WFNA est parasitée par les différentes énergies de combustion.

Un modèle simple de l'allumage hypergolique d'une pastille d'AB dans une matrice de paraffine est proposé ici. Ce modèle doit idéalement prendre en compte les interactions entre les phases liquide, solide et gazeuse, menant jusqu'à l'allumage observé en phase gazeuse. Cette configuration n'a jamais été modélisée et apporte un lot de complications additionelles par rapport aux travaux présentés dans la section 2.3. En effet, pour l'allumage hypergolique des ergols impliquant l'hydrazine, la configuration modélisée est soit gaz/liquide (le mélange NTO/hydrazine de Tani et al. [30]), soit liquide/liquide (le mélange RFNA/MMH [28]). Pour l'allumage hypergolique de l'AB dans la paraffine avec le WFNA, il y a présence des phases liquide, solide et gazeuse. Cela rend la situation très complexe, en particulier la délicate réaction hétérogène AB solide + WFNA liquide et les différents transferts thermiques entre les phases. Le travail présenté ici, par le biais d'hypothèses simplificatrices nécessaires, est un premier effort de modélisation multi-physique de l'allumage hypergolique d'une pastille de paraffine. Ce modèle est donc appelé à évoluer et à être affiné, grâce à la littérature s'étoffant chaque année, et grâce à d'autres projets se concentrant sur une partie spécifique du modèle, comme la modélisation de l'interface solide/liquide dans le cadre d'une réaction hétérogène exothermique, ou la modélisation d'une flamme de diffusion dans la phase gazeuse. De plus, le modèle de l'allumage peut dans le futur être couplé à un modèle de combustion en régime permanent, permettant de modéliser intégralement le moteur hybride.

CHAPITRE 3 MODÈLE DE L'ALLUMAGE HYPERGOLIQUE DE LA PASTILLE DE PARAFFINE

3.1 Présentation globale

L'allumage hypergolique d'une pastille de paraffine contenant de l'AB au contact d'une goutte de WFNA est modélisé dans une configuration idéalisée 1D représentée schématiquement à la fig.3.1. Le contact entre les phases solide et liquide induit une réaction exothermique, produisant des bulles de gaz chaud. Ces bulles de gaz grandissent à la surface du solide jusqu'à ce que leurs tailles dépassent la hauteur de la phase liquide. Durant la nucléation des bulles, des transferts thermiques vont s'effectuer entre les bulles de gaz, la phase solide et la phase liquide. Le gaz sortant de la phase liquide va chauffer la phase gazeuse au-dessus de la phase liquide, et l'alimenter en espèces chimiques, provoquant éventuellement l'allumage. La simulation est composée de quatre sous-modèles décrits qualitativement ici et présentés plus en détail dans les sections suivantes.

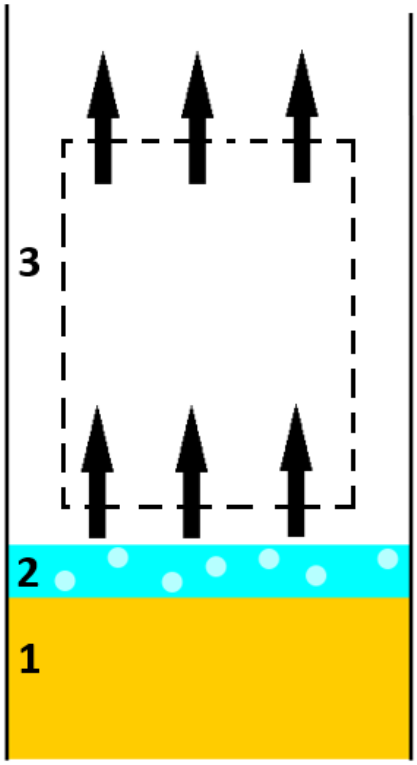


Figure 3.1 Représentation schématique du problème. Le domaine 1 est l'ergol solide, le domaine 2 le WFNA, le domaine 3 la phase gazeuse, siège de la réaction de combustion.

Un premier sous-modèle, décrit section 3.2, concerne une modélisation 1D de la phase solide par la méthode des différences finies. Celle-ci est composée en masse de 80% de paraffine et de 20% d'AB et donne l'évolution de la quantité d'AB dans l'ergol solide, l'évolution du profil de température ainsi que la liquéfaction de la paraffine. C'est donc ce sous-modèle qui va gérer la réaction chimique entre l'AB solide et le WFNA : tant qu'il y a un contact direct entre le WFNA et une couche de paraffine possédant de l'AB, un flux de gaz j_{mean} est émis par l'ergol solide à la température T_{ejec}. La valeur de ce flux a été approximée grâce à une expérience simple d'immersion d'un grain d'AB dans le WFNA, présentée dans la partie méthodologie expérimentale (section 4.1).

Le deuxième sous-modèle, présenté à la section 3.3, concerne une modélisation 0D de la phase liquide. Un modèle 0D est choisi ici car la phase liquide est supposée assez petite (inférieure au millimètre) pour qu'il n'y ait pas de gradient de température. Cette phase liquide, initialement composée uniquement d'acide, est en contact avec l'ergol solide, les bulles de gaz produites par les réactions chimiques et la phase gazeuse. Ce liquide va donc se réchauffer, principalement par le passage des bulles de gaz chaud. Les réactions exothermiques font aussi fondre la paraffine, qui va rejoindre la phase liquide et influer sur les propriétés du liquide, comme sa viscosité.

Le troisième sous-modèle, présenté à la section 3.4, est celui de la nucléation des bulles de gaz et de leur évolution jusqu'à leur sortie du liquide. Ce sous-modèle est une représentation mathématique simple de la naissance des bulles produites par la réaction entre l'AB et le WFNA. La taille moyenne des grains d'AB ainsi que la concentration massique en AB sont pris en compte. Cela permet de connaître l'évolution de la géométrie des bulles, et ainsi de quantifier les transferts thermiques entre les bulles, la phase solide et la phase liquide. L'énergie thermique cédée par la bulle aux phases liquide et solide peut aussi être estimée, ce qui est vital pour établir les conditions limites de chaque sous-modèle, déterminer la température de sortie du gaz de la phase liquide, et ainsi avoir une simulation complète.

Le dernier sous-modèle, présenté section 3.5, est une modélisation 0D de la phase gazeuse. Celle-ci est alimentée en entrée par le flux de gaz émanant de la phase liquide. La valeur du flux ainsi que la composition de ces gaz entrant sont déterminées dans la partie méthodologie expérimentale (4.1). La température de sortie des gaz est déterminée grâce au sous-modèle précédent. L'évolution du gaz et des réactions chimiques s'y produisant est gérée par l'outil Cantera grâce au mécanisme d'oxydation de l'AB issu des études de Weismiller [3], ce qui permettra de déterminer aussi précisément que possible l'instant d'allumage dans la simulation.

Ces sous-modèles échangent à chaque pas de temps des données entre eux, et une simpli-

fication majeure est établie pour simplifier cette communication. Le troisième sous-modèle concernant la nucléation des bulles fournit la température T_f de sortie des bulles de la phase liquide à chaque pas de temps. Cependant le temps de trajet des bulles dans la phase liquide n'est pas pris en compte. Dans la boucle principale du programme, le gaz traverse instantanément la phase liquide, passant donc instantanément de la température T_{prod} à l'interface solide-liquide, à la température T_f à l'interface liquide-gaz.

3.2 Phase solide

3.2.1 Evolution de la température

La phase solide est modélisée par un milieu 1D homogène composé en masse de 20% d'AB et 80% de paraffine. Le seul phénomène se produisant à l'intérieur de la phase solide est la diffusion thermique, calculée grâce à l'équation de la chaleur avec $\rho_s = 900\,kg.m^{-3}$, $c_{p,s} = 2.1\,kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ et $\lambda_s = 0.23\,W.m^{-1}.K^{-1}$, les valeurs typiques d'une paraffine solide.

$$\rho_s\, c_{p,s}\, \frac{\partial T_S}{\partial t} = \lambda_s\, \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \tag{3.1}$$

Cependant, les propriétés physiques des paraffines étudiées ainsi que leurs dépendances avec la température et la concentration en alpha-oléfine ne sont pas connues. Cela peut donc avoir un impact important sur la modélisation des transferts thermiques dans la paraffine et sur la précision des résultats obtenus.

La liquéfaction de la paraffine est prise en compte. Lorsque la tranche de solide entre x et x+dx a atteint la température de fusion $T_{fusion,paraff} = 70$C, toute l'énergie reçue $dE_{s,fus}$ par cette tranche d'épaisseur dx servira a faire fondre la paraffine selon l'équation :

$$dE_{s,fus} = x_{liq}\, H_{fusion}\, \rho_{paraff,s}\, dx \tag{3.2}$$

avec x_{liq} la fraction de paraffine dans la tranche devenant liquide, H_{fusion} la chaleur latente de fusion de la paraffine. Lorsque l'intégralité de la tranche de paraffine est devenue liquide, alors celle-ci n'est plus considérée dans la phase solide et passe dans la phase liquide.

Concernant les conditions limites, comme illustré fig.3.2 le flux thermique $q_{liquide->solide}$ est modélisé par un transfert thermique convectif forcé, à cause des mouvements causés par la production de gaz due à la réaction violente entre l'AB solide et WFNA. Pour le flux thermique $q_{bulle->solide}$, celui-ci est déterminé dans la section consacrée à la modélisation de la nucléation des bulles.

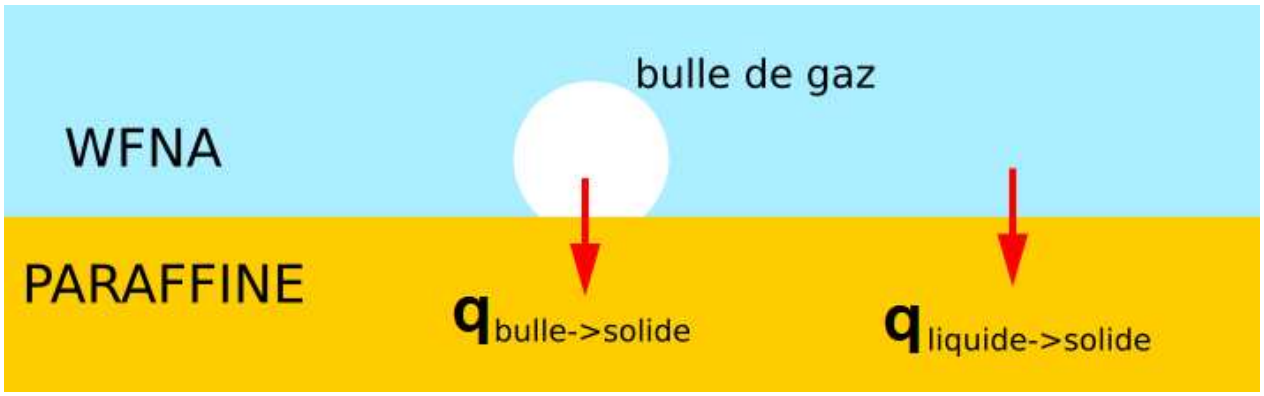


Figure 3.2 Représentation schématique de la phase solide

3.2.2 Modèle thermochimique

La phase solide est aussi le siège des réactions chimiques, il est donc important de les quantifier afin de modéliser l'évolution de la concentration en AB et les flux de gaz produits. Les réactions chimiques sont supposées avoir lieu seulement dans la tranche de solide en contact direct avec la phase liquide. Comme cette réaction est une réaction de surface entre un solide et un liquide, il est compliqué de décrire sa cinétique précisément.

Par souci de simplicité dans un premier effort de modélisation, la cinétique de cette réaction va être prise en compte par j_{chim}, le flux molaire surfacique de gaz émanant d'un grain d'AB. Comme la cinétique de cette réaction n'est pas suffisamment connue pour pouvoir la modéliser en détail, une valeur a été déterminée approximativement grâce à l'expérience du bain d'acide présentée section 4.1.

Or pour alimenter le sous-modèle de la phase gazeuse, il faut connaître le flux de gaz moyen j_{mean} émanant de l'ergol solide, composé d'AB et de paraffine. Pour déterminer ce flux, on peut construire une maille élémentaire de l'ergol solide. Cette maille, montrée à la fig.3.3 est considérée être un cube de paraffine de côté a, avec un noyau d'AB solide, une boule de diamètre d_{AB}. Comme la fraction massique en AB dans l'ergol et le diamètre moyen d_{AB} de l'AB sont connus, la valeur de a peut être déterminée. Avec m la masse d'un cube élémentaire d'ergol solide, Y_{AB} la fraction massique en AB et ρ les masses volumiques, la masse en AB dans une maille élémentaire de l'ergol solide est :

$$m_{AB} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{AB}}{2}\right)^3 \rho_{AB} = Y_{AB}\, m = \frac{Y_{AB}}{1 - Y_{AB}} \left(1 - Y_{AB}\right) m \tag{3.3}$$

Concernant la masse en paraffine :

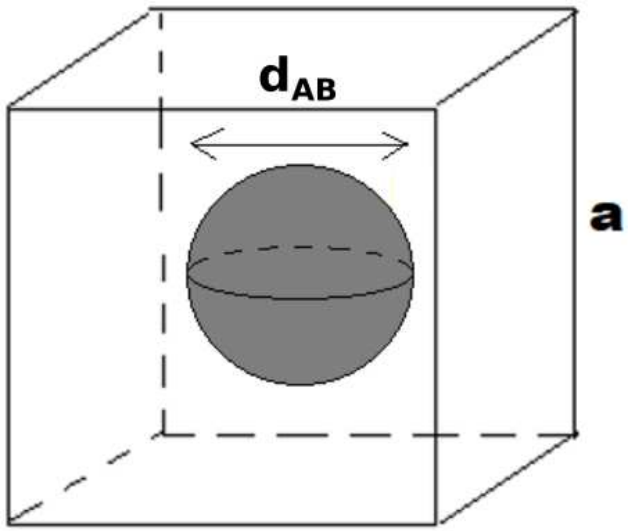


Figure 3.3 Représentation d'un cube élémentaire d'ergol solide : un cube de paraffine de côté a, avec un coeur d'AB de diamètre d_{AB}

$$m_{paraff} = (a^3 - \frac{1}{6}\,\pi\, d_{AB}^3)\,\rho_{paraff} = (1 - Y_{AB})\,m \tag{3.4}$$

Il est donc possible d'isoler a et d'en déterminer la valeur en fonction de Y_{AB} et D.

$$\frac{1}{6}\,\pi\, d_{AB}^3\,\rho_{AB} = \frac{Y_{AB}}{1 - Y_{AB}}\,(a^3 - \frac{1}{6}\,\pi\, d_{AB}^3)\,\rho_{paraff} \tag{3.5}$$

$$a^3 = \frac{1}{6}\,\pi\, d_{AB}^3(1 + \frac{1 - Y_{AB}}{Y_{AB}}\,\frac{\rho_{AB}}{\rho_{paraff}}) \tag{3.6}$$

De façon plus claire :

$$a = d_{AB}\, f(Y_{AB}) \tag{3.7}$$

Ce résultat est cohérent, lorsque $Y_{AB} = 1$, la pastille est donc entièrement composée d'AB, le volume de ce cube est donc égal au volume du grain d'AB, $a^3 = \frac{1}{6}\,\pi\, d_{AB}^3$. Or si Y_{AB} tend vers 0, le grain d'AB est noyé dans un volume de paraffine de plus en plus grand, d'où a qui tend vers l'infini.

Il existe une limite à ce modèle : le côté de la maille a doit être supérieur au diamètre d_{AB} du grain d'AB, donc $a > d_{AB}$. Cette condition permet donc de donner une valeur limite de la fraction massique AB Y_{AB} à ne pas dépasser pour que l'approche de modélisation proposée ici reste valable. Après développement de l'inégalité :

$$Y_{AB} < \left[1 + \left(\frac{6}{\pi} - 1\right) \frac{\rho_{paraff}}{\rho_{AB}}\right]^{-1} \tag{3.8}$$

La valeur maximale à ne pas dépasser est $Y_{AB,max} = 48.8\%$. Les tests réalisés par Elzein et coll. [1], ont été effectués avec une concentration massique en AB $Y_{AB} = 20\%$, le modèle est donc viable dans ce cas. Pour travailler avec des valeurs de $Y_{AB} > 48.8\%$, il faudrait alors adopter un modèle équivalent à une maille cubique centrée, qui permettrait d'avoir une plus grande compacité, mais ce cas n'est pas abordé ici.

C'est cette valeur a qui servira de pas spatial pour le profil de la concentration en AB dans le code matlab. Cela permettra de savoir si dans la couche de paraffine d'épaisseur a, directement en contact avec la phase liquide, tout l'AB réagit avec l'acide avant qu'il y ait allumage en phase gazeuse. Concernant le pas d'espace pour la résolution numérique de l'équation de la chaleur dans la paraffine, celui-ci est pris égal à $a/100$. Il reste à déterminer la surface de l'AB qui réagit avec l'acide. Or cette surface n'est pas connue, et est supposée être égale à une demi-sphère d'AB. Grâce à cette géométrie, j_{mean}, le flux de gaz moyen émanant de la pastille de paraffine peut être rapidement déterminé en posant que le flux moyen émis par un cube de combustible élémentaire est égal au flux émis par une demi-sphère d'AB (comme illustré fig.3.4) :

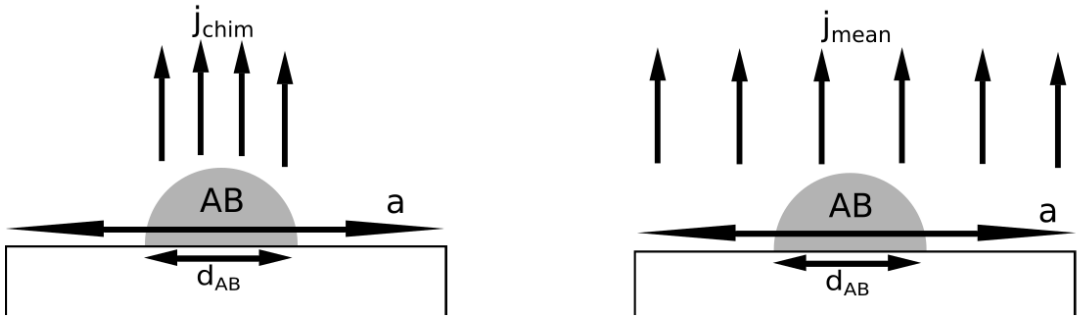


Figure 3.4 Représentation schématique du lien entre j_{chim} et j_{mean}

$$j_{mean}\, a^2 = j_{chim}\, 2\,\pi \left(\frac{d_{AB}}{2}\right)^2 \tag{3.9}$$

$$j_{mean} = j_{chim} \frac{2\,\pi \left(\frac{d_{AB}}{2}\right)^2}{a^2} = j_{chim} \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{f(Y_{AB})^2} \tag{3.10}$$

Selon ce modèle, seule la fraction massique Y_{AB} a un impact sur le flux de gaz moyen j_{mean} car le flux j_{chim} est supposé être une propriété intrinsèque du couple AB/WFNA, et donc constant. Cela est cohérent avec la réalité, car pour des grains d'AB de même taille, plus Y_{AB} est grand, plus il y a de grains d'AB dans la paraffine, et donc plus il y a de 'sources' de gaz. La valeur de d_{AB} quant à elle a un impact sur la température T_f de sortie des bulles de la phase liquide, comme discuté section 3.5 avec les transferts de chaleur entre les bulles et la couche liquide. Pour une fraction massique en AB $Y_{AB} = 0.2$, la valeur du flux de gaz moyen émanant de l'ergol solide est $j_{mean} = 13.6\ mol.m^{-2}.s^{-1}$.

L'évolution de la concentration en AB C_{AB} dans la tranche de solide réactive est donnée par :

$$j_{mean}\, dt = a\, (C_{AB}(t) - C_{AB}(t + dt)) \tag{3.11}$$

$$C_{AB}(t + dt) = C_{AB}(t) - j_{mean}\, \frac{dt}{a} \tag{3.12}$$

Il est possible qu'une couche de paraffine consomme entièrement ses réserves d'AB sans avoir complètement fondue. Si l'allumage n'avait pas déjà été atteint, alors il ne se produira jamais, car il n'y a plus aucun moteur pour le provoquer. Selon les résultats expérimentaux obtenus à Polytechnique Montréal, cet effet est observé lorsque le diamètre moyen des grains d'AB est trop petit, plus faible que 0.15 mm approximativement. Les résultats issus de cette simulation numérique seront confrontés à ces observations expérimentales dans la partie consacrée aux résultats.

3.3 Modélisation de la phase liquide

La phase liquide est initialement composée uniquement d'acide et a une hauteur de $L_{liq} = 0.2$ mm. Il est difficile de mesurer expérimentalement cette hauteur, car selon les tests il arrive qu'une partie de la goutte ne tombe pas sur la pastille, et les bulles de gaz produites par la réaction AB solide + WFNA soufflent une partie du WFNA sur la pastille, comme illustré sur la fig. 1.4 à l'instant t = 6.8 ms. La température est supposée homogène, car les bulles contribuent à grandement mélanger le milieu. En revanche, comme l'acide nitrique et la paraffine fondue ne sont pas miscibles [61], la viscosité de la phase liquide η_l ne pourra pas être calculée par la formule des mélanges d'Arrhénius. Les deux phases seront considérées comme superposées, une viscosité effective de la phase liquide est donc déterminée en calculant la moyenne des viscosités des deux phases, pondérées par leur hauteur.

Cette approche est discutable, mais permet de ne pas considérer la couche liquide comme un milieu hétérogène, et permet de ne pas modéliser l'évolution des bulles de gaz dans un mélange

de liquides immiscibles, apportant de nombreuses complications. Cela a pour conséquence de maximiser les effets de la viscosité de la paraffine fondue.

$$\eta_l = \frac{\eta_{WFNA}\, h_{WFNA} + \eta_{paraff}\, h_{paraff}}{h_{WFNA} + h_{paraff}} \tag{3.13}$$

Avant l'allumage, cette phase liquide est principalement chauffée par les bulles de gaz chaud produites par la réaction d'interface entre l'AB solide et le WFNA, comme illustré à la fig.3.5. L'évolution de la température du liquide est obtenue à l'aide du premier principe de la thermodynamique.

$$\rho_l\, S\, L_{liquide}\, c_{p,l}\, (T_L(t+dt) - T_L(t)) = (q_{gaz->liquide} + q_{solide->liquide})\, S\, dt + dE \tag{3.14}$$

$$T_L(t+dt) = T_L(t) + \frac{q_{gaz->liquide} + q_{solide->liquide}}{\rho_l\, L_{liquide}\, c_{p,l}}\, dt + \frac{dE}{\rho_l\, S\, L_{liquide}\, c_{p,l}} \tag{3.15}$$

dE est l'énergie thermique transmise par les bulles de gaz à la phase liquide durant l'intervalle de temps dt. Cette valeur est donc liée au flux $q_{bulle->liquide}$ représenté à la fig.3.5 et est calculée numériquement grâce à la modélisation de la nucléation des bulles. Les transferts thermiques liquide-solide, liquide-gaz et liquide-bulle sont déterminés grâce à la loi de Newton thermique, que l'on peut donc écrire

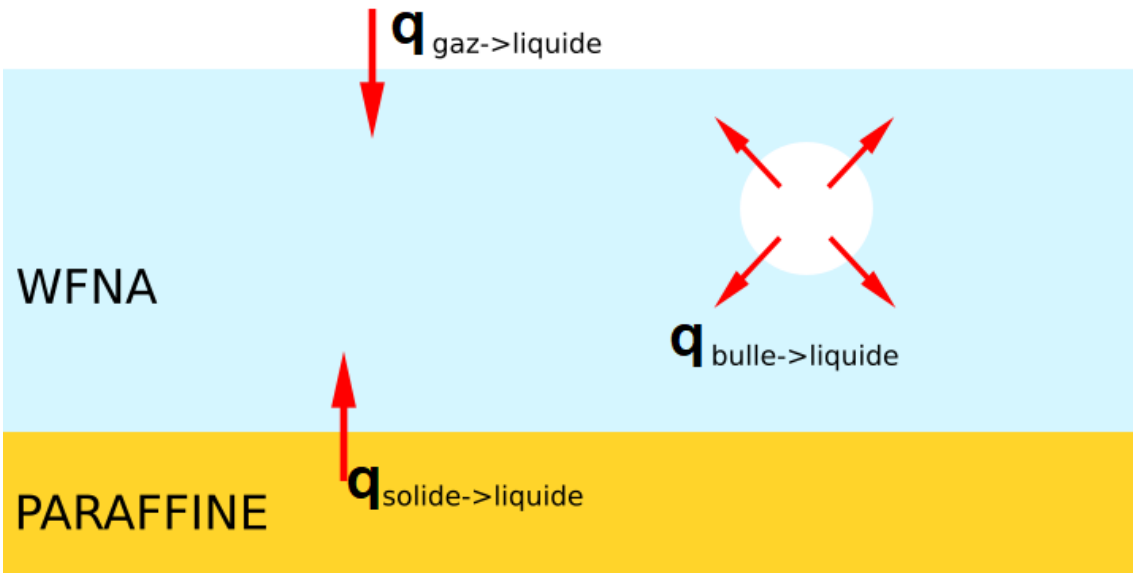


Figure 3.5 Schématisation de la phase liquide

$$q_{solide->liquide} = h_l \, \Delta T_{s/l,interface} \tag{3.16}$$

$$q_{gaz->liquide} = h_g \, \Delta T_{g/l,interface} \tag{3.17}$$

Le coefficient h_l est déterminé dans le cas d'un transfert convectif forcé entre une plaque horizontale et un fluide [62]. Le régime de convection forcée est utilisé car dans l'expérience on constate que les bulles de gaz agitent violemment la couche liquide. Cette approche n'est pas très rigoureuse, mais présente l'avantage de modéliser ces transferts thermiques simplement pour une première approche de modélisation. Le nombre de Reynolds Re doit être calculé afin de déterminer si l'écoulement est laminaire ou turbulent, c'est-à-dire si Re est supérieur ou inférieur à 5.10^5.

$$Re_l = \frac{\rho_l \, v \, L_{liq}}{\eta_l} \tag{3.18}$$

L_{liq} est la hauteur de la phase liquide, ρ la masse volumique et η la viscosité dynamique. La vitesse de la perturbation v dans le liquide, supposée être la vitesse du gaz, est calculée à partir de la valeur j_{chim} déterminée à la section 4.1.

$$j_{chim} = \frac{\rho_g \, v}{M_{AB}}, \tag{3.19}$$

avec $M_{AB} = 30,865 g.mol^{-1}$ la masse molaire de l'AB et $\rho_g = 0.12 kg.m^{-3}$, la masse volumique du gaz émis à la température initiale 2000K, est calculée à partir de l'énergie de réaction AB solide + WFNA déterminée à la section 4.1. On obtient ainsi Re < 600 pour un diamètre moyen $d_{AB} = 300 \ \mu m$. L'écoulement est donc laminaire, la relation suivante peut être utilisée [62]

$$h_l = 0.664 \, Re_l^{1/2} \, Pr_l^{1/3} \tag{3.20}$$

où Pr est le nombre de Prandtl

$$Pr_l = \frac{c_{p,l} \, \eta_l}{\lambda_l} \tag{3.21}$$

avec c_p la capacité thermique a pression constante et λ la conductivité thermique.

Il peut être observé que les coefficients de transferts thermiques font en général appel à la

viscosité du fluide au travers du nombre de Reynolds ou de Prandtl, et ces coefficients sont en général décroissants en fonction de la viscosité [62–65]. Cela représente un mécanisme au travers duquel la viscosité de la paraffine peut avoir une influence sur la température des gaz sortant de la phase liquide.

Concernant h_g, celui-ci est déterminé de la même manière que pour h_l, car le nombre de Reynold est $Re_g < 10$

$$h_g = 0.664\, Re_g^{1/2}\, Pr_g^{1/3} \tag{3.22}$$

$$Re_g = \frac{\rho_g\, v\, L_{liq}}{\eta_g} \tag{3.23}$$

$$Pr_g = \frac{c_{p,g}\, \eta_g}{\lambda_g} \tag{3.24}$$

3.4 Modélisation de la phase gazeuse

La phase gazeuse est modélisée en 0D entièrement sur Cantera à l'aide du mécanisme chimique de l'oxydation de l'AB issu des travaux de Weismiller et al. [3]. Une approche plus réaliste serait d'établir un modèle 1D de la phase gazeuse pour prendre en compte la diffusion de l'oxydant dans les produits gazeux combustibles. De cette façon, une flamme de diffusion pouvait être modélisée, ce qui est plus proche de la réalité. Or une telle modélisation en 1D est plus complexe à mettre en place et demande de connaître les conductivités thermiques des espèces ainsi que leurs coefficients de diffusion, qui ne sont pas connus pour certaines espèces du mécanisme cinétique.

Sur Cantera, les propriétés thermodynamiques de chaque espèce sont caracterisées grâce à un ensemble de 7 coefficients permettant de calculer la capacité thermique C_p, l'enthalpie H, et l'entropie S selon les relations :

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2\, T + a_3\, T^2 + a_4\, T^3 + a_5\, T^4 \tag{3.25}$$

$$\frac{H}{R\,T} = a_1 + a_2\, \frac{T}{2} + a_3\, \frac{T^2}{3} + a_4\, \frac{T^3}{4} + a_5\, \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \tag{3.26}$$

$$\frac{S}{R} = a_1\, log(T) + a_2\, T + a_3\, \frac{T^2}{2} + a_4\, \frac{T^3}{3} + a_5\, \frac{T^4}{4} + b_2 \tag{3.27}$$

Concernant la cinétique des réactions mises en jeu, elle est décrite grâce à la loi d'Arrhénius modifiée utilisant 3 paramètres : l'énergie d'activation E_a, le facteur pré-exponentiel A et un coefficient n. La constante de vitesse de chaque réaction s'écrit :

$$k(T) = A\,T^n\,e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{3.28}$$

Toutes ces données concernant les réactions d'oxydation de l'AB sont fournies par les travaux de Weismiller [3], proposant un mécanisme cinétique de 201 réactions réversibles et mettant en jeu plus de 50 espèces.

3.4.1 Approche de modélisation thermo-chimique

Trois outils Reactors de Cantera vont être utilisés, comme illustré à la fig.3.6 : un réservoir symbolisant le gaz éjecté par le carburant hybride, un autre réservoir représentant l'atmosphère, et un réacteur 0D pour le milieu réactionnel. Le réservoir d'entrée est connecté au milieu réactionnel en imposant le flux de masse, donné par j_{mean}. La composition chimique de ce réservoir d'entrée est justifiée dans la section methodologie expérimentale (4.1). Le réacteur 0D est ensuite connecté au réservoir de sortie par une valve de pression.

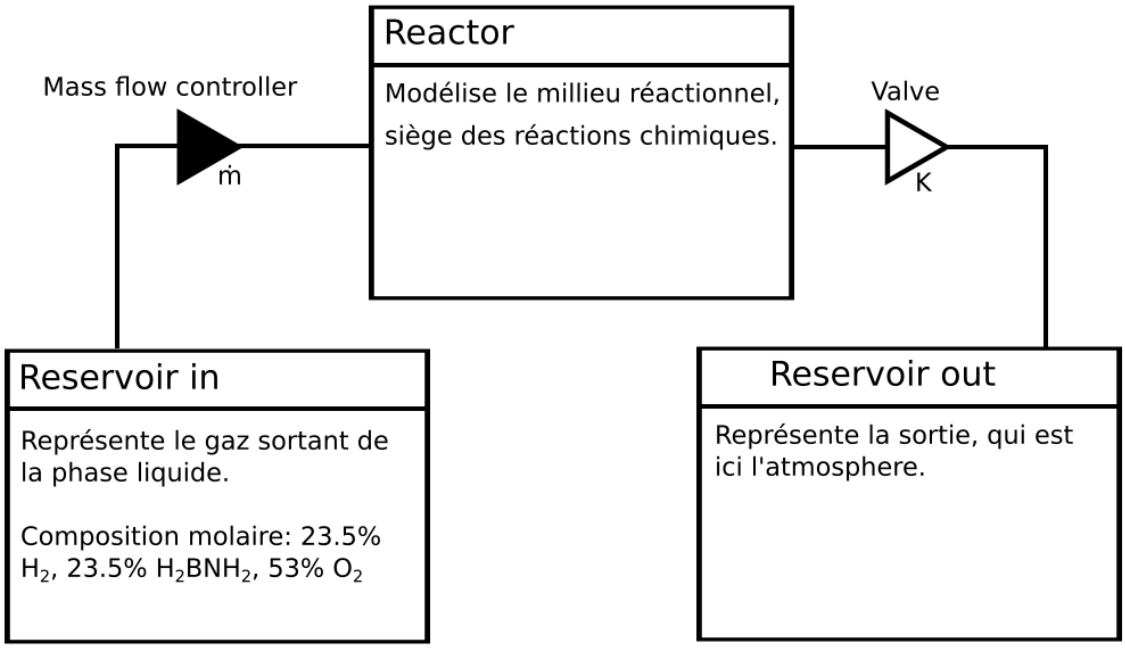


Figure 3.6 Représentation schématique de la structure de la phase gazeuse sur Cantera

Cela permet d'imposer un flux de gaz dans le réacteur 0D, où des réactions chimiques peuvent se produire. Les valves de pression entre le réacteur 0D et le réservoir de sortie permettent

de garantir que la pression dans le réacteur 0D reste constante et égale à la pression atmosphérique.

3.5 Modèle de nucléation des bulles

Il est important d'établir un modèle de nucléation des bulles créées par la réaction de surface entre l'AB et le WFNA afin de déterminer les transferts thermiques entre les bulles, le solide, et le liquide. Ici est proposé un modèle simple permettant de calculer la température des gaz sortant de la phase liquide, ainsi que les transferts thermiques entre les bulles de gaz, la phase solide et la phase liquide. Cette étape est donc la pierre angulaire de la simulation, car elle permet de relier tous les sous-modèles entre eux.

Afin de modéliser précisément la nucléation des bulles et les interactions entre celles-ci et la couche liquide, l'idéal serait de faire une modélisation numérique en au moins deux dimensions. Cependant, une telle modélisation demande une certaine quantité de recherche en amont concernant la mécanique des fluides numériques, sur la méthode des éléments ou volumes finis, les schémas numériques ainsi que les différents maillages à utiliser. De plus, la présence d'une réaction hétérogène peu documentée à l'interface solide-liquide pose de sérieux problèmes. Pour remédier à cela, un modèle hybride va être adopté ici. Un premier modèle consiste en la résolution numérique de l'équation de la chaleur dans la bulle en une dimension et en coordonnées sphériques. Le second modèle sert à déterminer une géométrie plus réaliste de la bulle, permettant de déterminer les surfaces de contact entre la bulle et les phases solide et liquide.

3.5.1 Diffusion thermique dans une bulle de gaz en 1D

Par simplicité pour un premier effort de modélisation, les bulles seront considérées sphériques. Les seules entrées connues permettant de créer les bulles de gaz sont le flux de gaz émanant d'un grain d'AB j_{chim}, déterminé dans la section méthodologie expérimentale (4.1), le diamètre des grains d'AB d_{AB} et la hauteur de la phase liquide L_{liq}. A partir de ces informations, un modèle simple a été mis en place afin de déterminer une géométrie de bulle ainsi qu'une durée d'interaction de la bulle avec le milieu extérieur. Ces deux informations sont nécessaires pour caractériser les transferts thermiques, et déterminer la température des gaz sortant de la phase liquide.

Le modèle proposé consiste en la résolution numérique de l'équation de la chaleur en une dimension en coordonnées sphériques :

$$\rho\, c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v\, \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2}\, \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda\, r^2\, \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \lambda \left(\frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \tag{3.29}$$

où $\rho\, c_p$ peut aussi être exprimé grâce à l'équation d'état des gaz parfaits et l'expression de c_p pour un gaz parfait :

$$\rho\, c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{P}{T} \tag{3.30}$$

La valeur de l'indice adiabatique γ du gaz dans la bulle, dont la composition est déterminée à la section 4.1, a été déterminée sur Cantera. Il est nécessaire de modéliser les transferts thermique dans la bulle en au moins une dimension, car dans le cas 0D la température de la bulle baisse instantanément jusqu'à la température de la couche liquide. Le modèle 1D permet de représenter le gradient en température dans la bulle, ce qui permet d'obtenir un gaz chaud sortant de la couche liquide.

Un schéma d'Euler implicite est utilisé pour la résolution numérique, ce qui permet de ne pas avoir de critère de convergence, et de diminuer les temps de calcul, et ainsi d'avoir la température d'éjection des gaz plus rapidement. La partie convective sera négligée, car on suppose que les effets de diffusion dominent dans la bulle comme celle-ci est assez petite, de l'ordre du millimètre. Avec i et dr l'indice et le pas d'espace, j et dt l'indice et le pas de temps, les dérivées dans le cadre du schéma implicite s'écrivent :

$$\frac{\partial T}{\partial t}(r_i, t_j) = \frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{dt} \tag{3.31}$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(r_i, t_j) = \frac{1}{i\, dr} \frac{T_{i+1}^{j+1} - T_{i-1}^{j+1}}{2\, dr} \tag{3.32}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(r_i, t_j) = \frac{T_{i+1}^{j+1} - 2\, T_i^{j+1} + T_{i-1}^{j+1}}{dr^2} \tag{3.33}$$

La relation 3.32 permet d'écrire la matrice M_1 et la relation 3.33 permet d'écrire M_2. La première colonne et la dernière colonne des matrices M_1 et M_2, correspondant respectivement aux cas $r = 0$ et $r = R_b$, seront prises égales au vecteur nul. En effet, à $r = 0$ et $r = R_b$ les températures sont dictées par les conditions limites, énoncées quelques lignes plus loin. En notant T^j le vecteur représentant le profil de température dans la bulle à l'instant $j\, dt$, l'équation 3.29 peut être écrite sous forme matricielle, avec α la diffusivité thermique :

$$\frac{T^{j+1} - T^j}{dt} = \alpha \left(2\, M_1 T^{j+1} + M_2 T^{j+1} \right) \tag{3.34}$$

Les vecteurs température à l'instant j+1 peuvent donc être déterminés, avec I_d la matrice identité :

$$T^{j+1} = \left(I_d - 2\,\alpha\, dt\, M1 - \alpha dt M2 \right)^{-1} T^j \tag{3.35}$$

Concernant les conditions limites, en $r = 0$ la symétrie donne :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad donc \quad T^j(0) = T^j(dr) \tag{3.36}$$

Et en r = R_b, le rayon de la bulle, la continuité du flux de chaleur donne :

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h_{b/l} \left(T^j(R_b) - T_L \right), \quad donc \quad T^j(R_b) = T^j(R_b - dr) - \frac{h_{b/l} dr}{\lambda} \left(T^j(R_b) - T_L \right) \tag{3.37}$$

avec T_L la température de la phase liquide, et $h_{b/l}$ le coefficient de transfert thermique interphase, de l'interface bulle/liquide. Ce transfert thermique est donné par la corrélation [66] :

$$Nu = 2 + 0.6\, Re^{1/2}\, Pr^{1/3} \tag{3.38}$$

Les nombres de Reynolds Re et de Prandtl ont déjà été déterminés précédemment. Concernant le nombre de Nusselt Nu, celui-ci dépend de la géométrie de la bulle. Or, comme en général le diamètre des grains d'AB est plus grand que la hauteur de la phase liquide, la taille des bulles est supposée être dictée par la taille des grains d'AB d_{AB}, comme illustré en fig.3.7. L'ordre de grandeur des bulles est supposé être égal à d_{AB}, le nombre de Nusselt s'exprime :

$$Nu = \frac{h_{b/l}\, d_{AB}}{\lambda_L} \tag{3.39}$$

La valeur de $h_{b/l}$ est d'environ 2.10^4 $W.m^{-2}.K^{-1}$. La valeur de ce coefficient sera pris en compte dans l'étude de sensibilité dans la section consacrée aux résultats. En se refroidissant, le gaz dans la bulle se comprime, ce qui a pour conséquence de réduire le rayon de la bulle. La variation du rayon de la bulle est donnée, pour un gaz parfait avec une pression P homogène dans la bulle, par la relation suivante [67] :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{3(\gamma - 1)}{R_b} q_R - \frac{3\,\gamma\,P}{R_b} \cdot \frac{dR_b}{dt} \tag{3.40}$$

où $q_R = -\lambda \frac{dT}{dr}(R_b)$ et γ l'indice adiabatique du gaz dans la bulle. En supposant que la variation de pression dans la bulle n'est provoquée que par la variation de pression de Laplace, causée par la diminution du rayon de la bulle au cours du temps, la dérivée temporelle de la pression peut aussi s'écrire :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d(P_0 + \frac{2\sigma}{R_b})}{dt} = -\frac{2\,\sigma}{R_b^2} \cdot \frac{dR_b}{dt} \tag{3.41}$$

avec P_0 la pression atmosphérique, et σ la valeur de la tension de surface entre la bulle et la couche liquide. En combinant les relations 3.40 et 3.41, on en déduit la relation suivante :

$$\frac{3(\gamma - 1)}{R_b} q_R = \left(\frac{2\sigma}{R_b^2} - \frac{3\,\gamma\,P}{R_b} \right) \frac{dR_b}{dt} \tag{3.42}$$

Or la valeur de la tension de surface entre le WFNA et un gaz composé d'un mélange de H_2 et de dérivé de l'AB n'est pas connu. L'idéal serait de pouvoir négliger le terme concernant

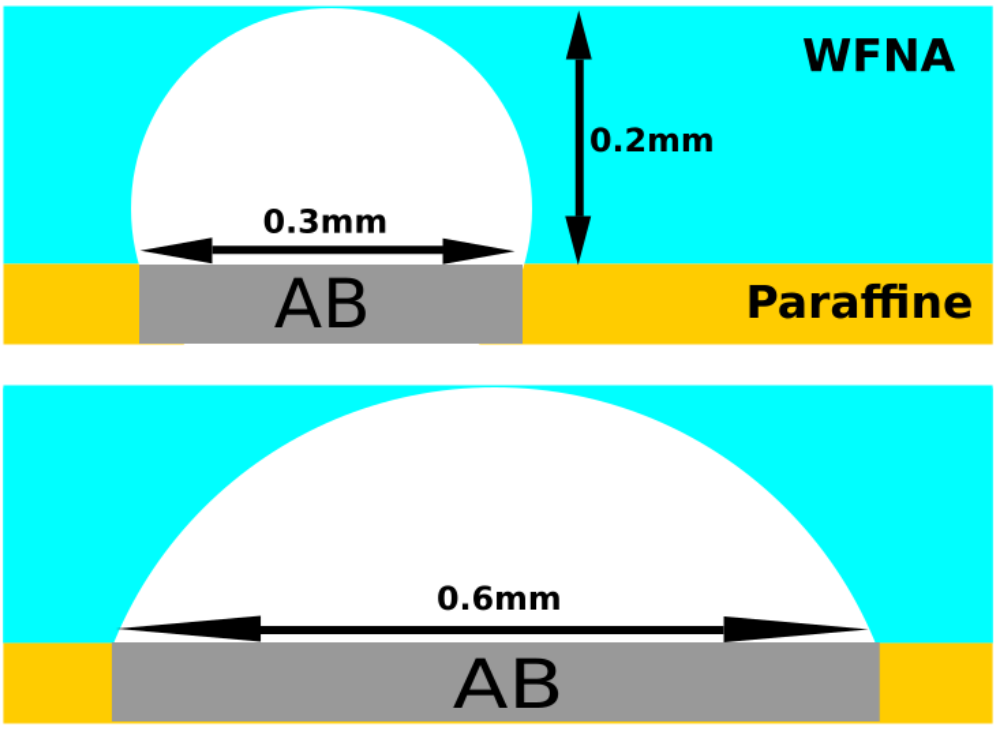


Figure 3.7 Schéma de la forme d'une bulle pour deux diamètres d'AB différents

la pression de Laplace. En ordre de grandeur, nous avons :

$$\frac{2\sigma}{R_b^2} \approx \frac{200.10^{-3} N.m^{-1}}{(10^{-4})^2 m^2} \approx 2.10^7 N.m^{-3} \tag{3.43}$$

$$\frac{3\,\gamma\,P}{R_b} \approx \frac{3\,1.10^5 N.m^{-2}}{1.10^{-4} m} \approx 3.10^9 N.m^{-3} \tag{3.44}$$

Le terme concernant la variation de pression peut donc être négligé. Par la suite, la pression P sera prise égale à la pression atmosphérique. La variation du rayon de la bulle peut être donnée par la formule :

$$\frac{dR_b}{dt} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma\,P} q_R \tag{3.45}$$

En combinant l'expression de q_R avec la condition de la continuité du flux thermique en $r = R_b$, l'expression finale de la variation du rayon de la bulle est :

$$\frac{dR_b}{dt} = \frac{\gamma - 1}{\gamma\,P} h_{b/l}(T_L - T(R_b)) \tag{3.46}$$

Ces informations permettent de modéliser numériquement les transferts thermiques entre une bulle et la couche liquide, mais il faut encore une durée d'interaction entre la bulle et la couche liquide. Cette durée va être déterminée en calculant le temps nécessaire à une demi-sphère d'AB pour produire la quantité de gaz afin de former la bulle mentionnée plus haut. Cette durée est déterminée à partir de l'équation des gaz parfaits :

$$P\,\frac{4}{3}\pi R_b^3 = 2\,\pi\,\left(\frac{d_{AB}}{2}\right)^2\,j_{chim}\,t_{max}^j\,R\,T_b \tag{3.47}$$

avec T_b la température moyenne de la bulle de gaz et t_{max}^j le temps théorique que met une demi-sphère d'AB à produire le gaz pour former une bulle de gaz de rayon R_b à l'instant j. Cette valeur de t_{max}^j dépend du temps, car elle est fonction de R_b et de T_b, qui dépendent elles-mêmes du temps. Cette valeur de t_{max} doit donc être calculée à chaque pas de temps, et la condition d'arrêt pour le calcul de la température finale dans la bulle est lorsque le temps de la simulation $t_{sim}^j = j.dt$ devient supérieur à t_{max}^j :

$$t_{sim}^j = j.dt > t_{max}^j \tag{3.48}$$

Concernant la température moyenne de la bulle T_b, celle-ci est déterminée par la formule de

mélange isenthalpique des gaz :

$$\Delta H = 0 = \int_0^{R_b} 4\pi r^2 \rho(r) c_p (T_b - T(r)) dr \tag{3.49}$$

Sur Matlab, la température T_b est donc déterminée grâce à la formule :

$$T_b = \frac{\sum_i i^2 \, \rho_i \, T_i}{\sum_i i^2 \, \rho_i} \tag{3.50}$$

Lors des calculs numériques de valeurs de délai d'allumage, la valeur de t_{max} est de l'ordre de 10^{-5} s, ce qui est trois ordres de grandeur de moins que les délais d'allumage, de l'ordre de 10^{-2} s. L'hypothèse de négliger le temps de passage des bulles dans la phase liquide dans la boucle principale de la simulation est donc justifiée.

3.5.2 Les transferts thermiques entre les bulles et les phases solide et liquide

Toutes les informations sont regroupées pour pouvoir modéliser l'évolution de la température d'une bulle sphérique dans une couche liquide, et déterminer la température des gaz sortant de la phase liquide, égale à la valeur de T_b à la fin de la simulation. Grâce à cette température, il est possible de connaître l'enthalpie molaire H_{out} du gaz sortant de la phase liquide grâce aux coefficients thermodynamiques fournis par Weismiller [3]. La température permettant d'obtenir l'enthalpie molaire H_{in} des gaz produits par la réaction Ab solide + WFNA est déterminée à la section 4.1. Ces deux enthalpies permettent de calculer la quantité d'énergie thermique dE_{th} cédée par la bulle pendant le pas de temps dt :

$$dE_{th} = (H_{in} - H_{out}) \, j_{mean} \, 2\,\pi \left(\frac{d_{AB}}{2}\right)^2 dt \tag{3.51}$$

Cependant, comme cette bulle est sphérique, l'information concernant la surface de contact entre la bulle et la phase solide est perdue. En l'état, il n'est pas possible de déterminer la fraction d'énergie thermique transférée par la bulle à la phase solide. Or ce transfert thermique est crucial pour pouvoir chauffer et faire fondre la paraffine. Pour remédier à cela, une autre géométrie de bulle a été modélisée, dans le but de donner les surfaces de contact entre la bulle et les phases solide et liquide. Cette géométrie de bulle est schématisée en fig.3.8, où la bulle est définie avec 2 paramètres : son rayon R et son angle de contact θ avec la phase solide. Cette représentation de bulle est idéalisée, car en vérité la forme de la bulle est influencée aussi par les effets de tension de surface ainsi que l'inertie du gaz et du liquide, mais une modélisation si précise des interactions bulle / couche liquide dépasse le cadre de ce projet.

La zone de contact entre la bulle et la phase solide est considérée constante et égale à la surface projetée d'un grain d'AB. Ensuite, la bulle est assez grande pour toucher l'interface liquide-atmosphère. Ces deux conditions s'écrivent respectivement :

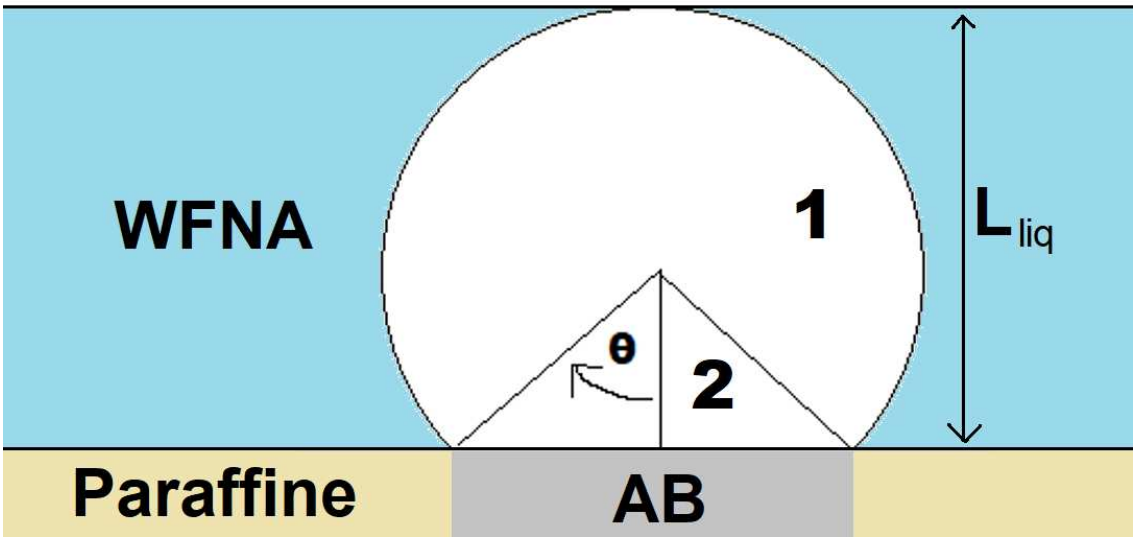


Figure 3.8 Schéma d'une bulle sur une surface solide, avec la représentation de l'angle de contact θ

$$2\,R\,\sin(\theta) = d_{AB} \tag{3.52}$$

$$R(1+\cos(\theta)) = L_{liq} \tag{3.53}$$

Ces deux égalités permettent d'obtenir une équation vérifiée par θ.

$$\frac{\sin(\theta)}{1+\cos(\theta)} = \frac{d_{AB}}{2\,L_{liq}} \tag{3.54}$$

La résolution numérique de cette égalité permet de déterminer la valeur de θ en fonction de d_{AB} et L_{liq}. La valeur du rayon de la bulle R est ensuite obtenue en injectant la valeur de θ dans une des deux autres équations 3.52 ou 3.53. La valeur de la surface de contact entre la bulle et la couche liquide $S_{b/l}$ peut ensuite être obtenue par la formule :

$$S_{b/l} = \int\int dS = \int_{\theta'=\theta}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} R^2\,\sin(\theta')\,d\theta'\,d\phi = 2\pi\,R^2\,(1+\cos(\theta)) \tag{3.55}$$

La surface de contact entre la bulle et la phase solide est quant à elle directement donnée par

l'aire d'un disque :

$$S_{b/s} = \pi \left(\frac{d_{AB}}{2} \right)^2 \tag{3.56}$$

Précédemment dans le modèle 1D sphérique de la diffusion thermique dans la bulle, seul le transfert de chaleur entre la bulle et la couche liquide a été pris en compte, caractérisé par le coefficient $h_{b/l}$. Le transfert thermique entre la bulle et la phase solide est un cas très particulier, car cette interface est le siège d'une réaction de surface exothermique, produisant des espèces gazeuses. Il est très délicat de déterminer un coefficient de transfert thermique pour une telle situation, et le déterminer dépasse grandement le cadre du travail préssenté ici. Dans la littérature, les coefficients de transfert thermique entre un gaz et une surface solide ne dépassent pas en général quelques milliers de $W.m^{-2}.K^{-1}$. A cause de l'interface qui est le siège d'une réaction de surface exothermique, et que les produits de la réactions AB solide + WFNA peuvent inclure des produits solides, ce coefficient est supposé être majoré, et est supposé être égal à $h_{b/l}$. De cette façon, il sera plus facile de calculer les fractions d'énergie thermique $x_{th,l}$ et $x_{th,s}$ cédées par la bulle respectivement aux phases liquide et solide. En effet, ces fractions sont prises égales aux rapports surface de contact sur surface totale de la bulle :

$$x_{th,l} = \frac{S_{b/l}}{S_{b/l} + S_{b/s}} \tag{3.57}$$

$$x_{th,s} = \frac{S_{b/s}}{S_{b/l} + S_{b/s}} \tag{3.58}$$

De cette façon, il est désormais possible, grâce à l'énergie thermique totale dE_{th} cédée par la bulle pendant le pas de temps dt déterminée en 3.51, de calculer les énergies cédées aux phases liquide et solide :

$$dE_{th,l} = x_{th,l}\, dE_{th} \tag{3.59}$$

$$dE_{th,s} = x_{th,s}\, dE_{th} \tag{3.60}$$

3.6 Résumé schématique de l'algorithme

Une schématisation simplifiée de la boucle principale de la simulation numérique est illustrée fig.3.9, montrant les variables d'entrée ainsi que les principales étapes.

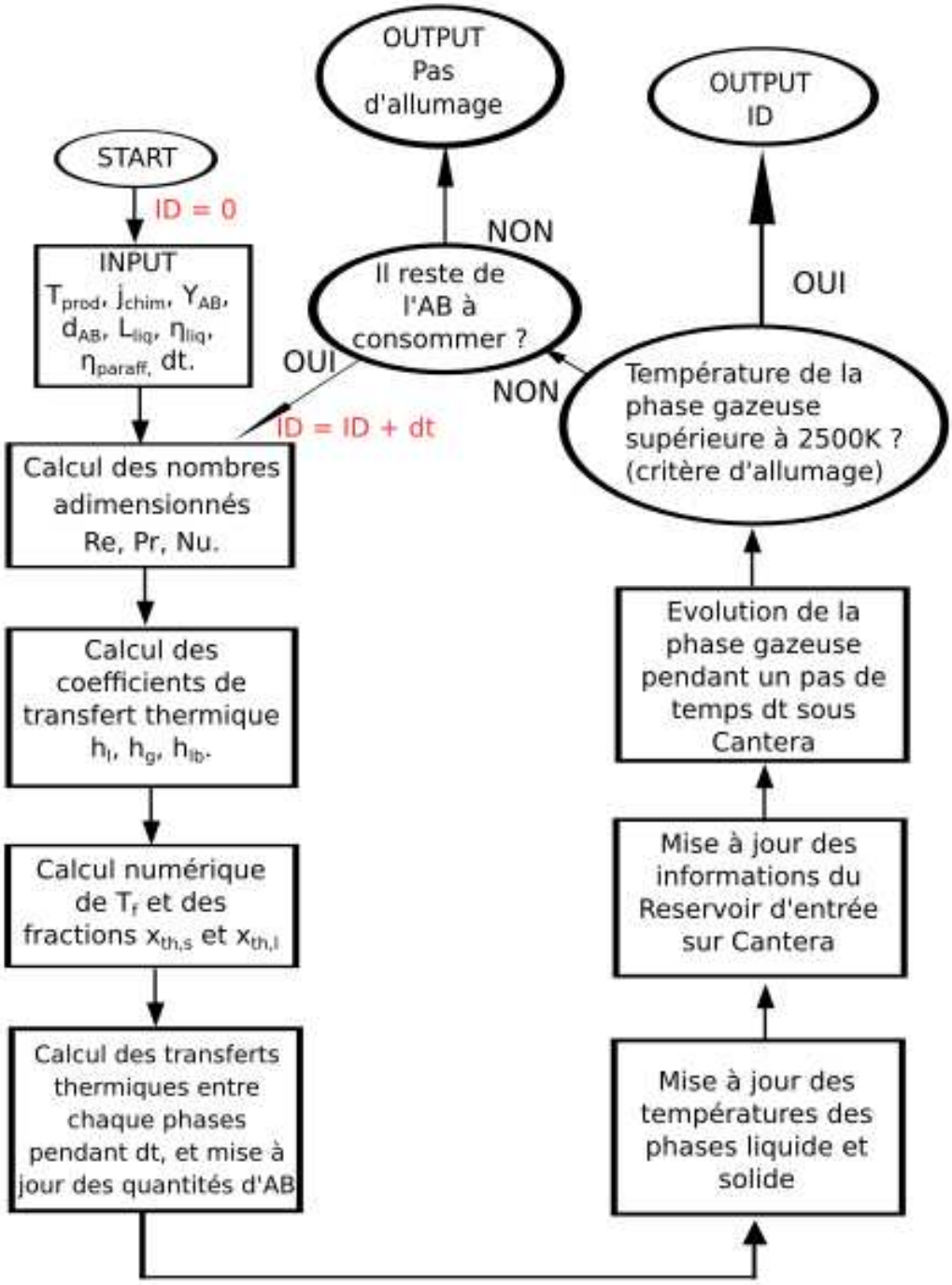


Figure 3.9 Schéma du fonctionnement du code matlab.

En résumé, à partir des modèles concernant la géométrie du problème, les coefficients de transferts thermiques entre les phases liquide, solide et gazeuse sont déterminés. La température des gaz sortant de la couche liquide est déterminée en résolvant numériquement l'équation de la chaleur en 1D en coordonnées sphérique sur une bulle de gaz de diamètre L_{liq}, pendant la durée d'interaction t_{max} entre une bulle et la couche liquide. La durée de formation des bulles est considérée comme négligeable par rapport au délai d'allumage, comme montré précédemment. En connaissant la température de sortie des gaz, il est possible de déterminer l'énergie thermique cédée par les bulles à la phase solide et à la phase liquide, ce qui permet de mettre à jour la température de la phase liquide, le profil de température de la phase solide, ainsi que l'avancement de la phase gazeuse. Cette boucle continue de tourner jusqu'à ce que la température des gaz soit supérieure à 2500 K (allumage), ou jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'AB en contact avec le WFNA (pas d'allumage).

CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DE LA RÉACTIVITÉ DE L'AB

4.1 Immersion de l'AB dans l'acide

Comme précisé au chapitre précédent, la réaction entre l'AB solide et le WFNA n'est pas bien caractérisée. Très peu, voire aucune donnée précise concernant la thermochimie et la cinétique de cette réaction ne sont disponibles dans la littérature. Or, cette réaction est la réaction chimique clé de ce projet, produisant les espèces et l'energie nécessaire pour provoquer l'allumage. Si les valeurs de la cinétique et de la thermochimie ne sont pas connues, il est impossible de construire une simulation numérique. Pour remédier à cela, un banc d'essai simple a été mis en place dans le but de déterminer approximativement la cinétique de la réaction entre l'AB et le WFNA. Cette cinétique sera caractérisée par une constante, j_{chim}, représentant le flux de gaz émanant d'un grain d'AB par unité de surface. Représenter cette cinétique par une constante revient à dire que l'énergie d'activation de la réaction est nulle, comme il a été supposé par Sardeshmukh et al. [28] concernant la réaction entre le MMH et le RFNA. La justification apportée dans cet article est que le temps caractéristique de la réaction est très rapide, 100 μs. Comme la réaction entre l'AB et le WFNA est elle aussi rapide, avec un temps caractéristique de l'ordre de 1 ms, il est supposé que cela permet de considérer une énergie d'activation nulle.

4.1.1 Méthodologie

Ce dispositif expérimental consiste en un bassin d'acide, où un grain d'AB peut être inséré par le haut, à l'aide d'un moteur linéaire, comme montré fig.4.1. L'expérience a été réalisée avec 3 grains d'AB différents. Tous les grains ont été préalablement pesés afin d'avoir leur masse m_{exp}, et photographiés afin de pouvoir déterminer leur surface projetée S_{exp}. La quantité de matière de chaque grain a été calculée à partir de leur masse m_{exp} et de la masse molaire de l'AB, $M_{AB} = 30.87$ g/mol. L'expérience est filmée à l'aide d'une caméra grande vitesse Photron Fastcam Mini AX200, afin de pouvoir déterminer le temps t_{exp} que met un grain d'AB à être entièrement consommé dans l'acide.

Pour chaque grain d'AB, en plus de peser leur masse, celle-ci a aussi été calculée à partir de la surface projetée et de la masse volumique de l'AB ρ_{AB}. La première étape est de déterminer le rayon équivalent $R_{eq,1}$ du grain d'AB calculé à partir de la surface projetée :

$$\pi\, R_{eq,1}^2 = S_{exp} \tag{4.1}$$

Puis la masse du grain d'AB est obtenue directement :

$$m_{calculée} = \frac{4}{3}\pi\, R_{eq,1}^3\, \rho_{AB} \tag{4.2}$$

Cependant la valeur de la masse calculée est très différente de la valeur de la masse pesée. En comparant ces deux valeurs, une variation de masse non négligeable d'environ 75% est observée entre ces deux méthodes. La masse déterminée à partir de la surface projetée du grain est toujours la plus grande, jusqu'à 4 fois plus élevée que celle pesée. Il est normal d'observer une différence entre ces deux masses, à cause de l'hypothèse simplificatrice considérant les grains sphériques. Cependant, le rapport entre ces deux masses est assez élevé et est relativement constant. Cela semble indiquer que les grains d'AB ne sont pas constitués d'un seul monobloc d'AB cristallin, mais sont sûrement poreux. Pour chaque grain d'AB, son rapport $\frac{m_{calculée}}{m_{pesée}}$ a été calculé et sera noté K. Ce coefficient permettra de faire le lien entre le volume calculé de l'AB en fonction de la quantité de matière et son volume réel.

Comme pour chaque grain le temps de vie t_{exp}, la quantité de matière n_{exp} initiale et la surface initiale S_{exp} sont connus, il est donc possible de déterminer un flux moyen j_{exp} en $mol/m^2/s$.

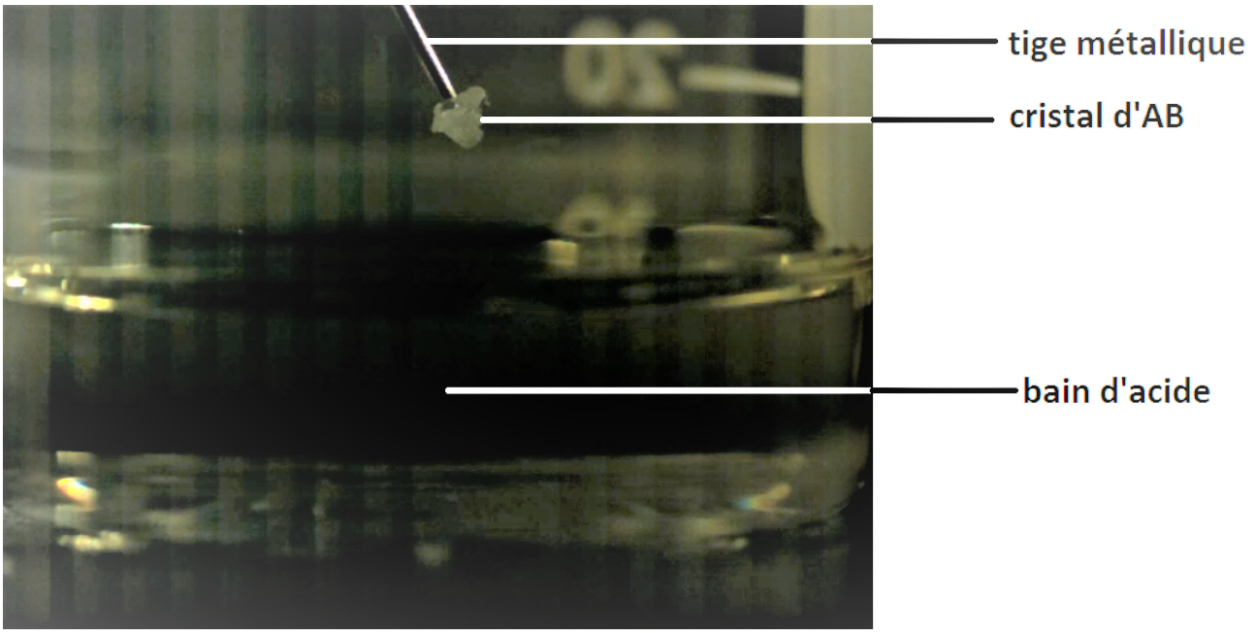


Figure 4.1 Schéma de l'expérience de la réaction de l'AB dans un bain d'acide

Pour ce faire, un modèle simple de la consommation de l'AB dans l'acide va être utilisé. Dans l'acide, le grain d'AB va être consommé progressivement, sa quantité de matière et sa surface vont diminuer au cours du temps. En notant S(t) et n(t) respectivement la surface et la quantité de matière du grain d'AB au cours du temps, on peut directement établir la relation :

$$n(t) = n_{exp} - \int_0^t j_{chim}\, S(t)\, dt \tag{4.3}$$

$$n_{exp} = \int_0^{t_{exp}} j_{chim}\, S(t)\, dt \tag{4.4}$$

La surface S(t) peut être calculée à partir de n(t), M_{AB} et de la masse volumique de l'AB ρ_{AB} pour avoir le volume du grain, permettant de déterminer son rayon et ainsi sa surface.

$$V_{calculé}(t) = \frac{n(t)\, M_{AB}}{\rho_{AB}} \tag{4.5}$$

Or comme vu précédemment, les grains d'AB sont poreux, alors leur volume réel est plus grand que la valeur calculée. Le volume réel du grain est obtenu grâce au facteur K : $V(t) = K\, V_{calculé}(t)$. Le rayon du grain d'AB au cours du temps peut être calculé :

$$\frac{4}{3}\pi\, R(t)^3 = \frac{n(t)\, M_{AB}\, K}{\rho_{AB}} \tag{4.6}$$

La surface du grain d'AB au cours du temps peut donc être calculée :

$$S(t) = 4\,\pi\, \left(\frac{3\, n(t)\, M_{AB}\, K}{4\,\pi \rho_{AB}}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{4.7}$$

De cette façon, une valeur de j_{exp} peut être calculée numériquement pour chaque grain, et ainsi une valeur moyenne de ce flux pourra être déterminée et utilisée dans le modèle de délai d'allumage.

4.1.2 Résultats

La figure 4.2 montre ce qui est observé lorsqu'un grain d'AB est inséré dans l'acide. Une bulle de gaz est produite, coupant le contact entre l'AB et l'acide. Cette bulle va ensuite s'échapper dans l'atmosphère et disparaître, remettant ainsi l'AB en contact avec l'acide. Des flammes et lueurs vertes peuvent aussi être observées. Cette suite d'évènements va être

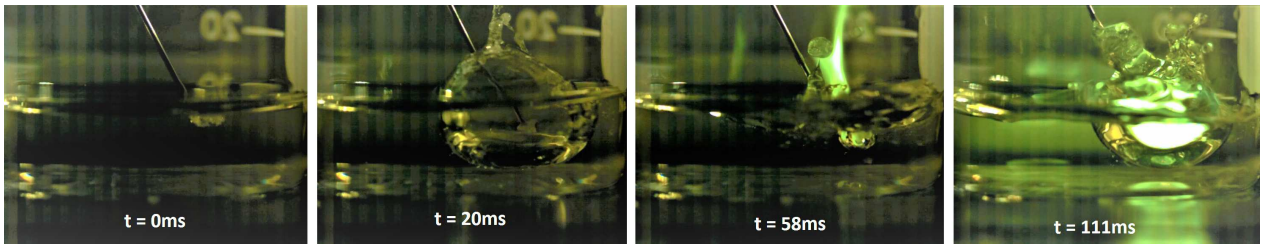


Figure 4.2 Observation d'un grain d'AB forcé dans le WFNA

répétée jusqu'à ce que l'AB soit entièrement consommé. La réaction entre l'AB solide et le WFNA n'est donc en réalité pas une réaction continue, car la plupart du temps une bulle de gaz entoure le grain d'AB, l'empêchant d'être en contact avec l'acide. Puis lorsque le contact AB/WFNA se fait de nouveau, une nouvelle bulle de gaz est produite, rompant le contact AB/WFNA.

Le tableau tab.4.1 regroupe les différentes mesures et résultats expérimentaux ainsi que les valeurs de j_{exp} calculées. Ce flux représente le nombre de molécules d'AB consommées à la surface du grain, par seconde et par unité de surface.

Tableau 4.1 Tableau récapitulatif des expériences du bain d'acide

grain d'AB	masse pesée (10^{-4} g)	surface projetée (mm^2)	temps de vie dans le WFNA t_{exp} (ms)	j_{exp} ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
1	11	3.65	480	15.2
2	5	2.27	430	12.4
3	1	0.93	150	17.3

Pour remonter à la valeur de j_{chim}, qui représente le flux de gaz émanant d'un grain d'AB, il faut déterminer combien de molécules de gaz sont produites par molécule d'AB. Selon la littérature, une mole d'AB en contact avec l'acide libère presque instantanément une mole de H2 [49, 56]. Cependant, l'acide nitrique est certes un acide puissant, mais présente aussi des propriétés oxydantes non négligeables. Selon les travaux de Weismiller [3], la déshydrogénation de l'AB semble être plus rapide que les réactions d'oxydation, mais est aussi beaucoup moins exothermique. L'approximation suivante a donc été faite : la composition des produits de la réaction entre l'AB solide et l'acide est dominée par la déhydrogénation de l'AB catalysée par l'acide, les produits considérés sont donc H2BNH2 et H2. La valeur de j_{exp} déterminée doit donc être multipliée par 2 pour avoir le flux des gaz produits j_{chim} à partir du flux d'AB consommé. Au final, le résultat de cette expérience indique que la valeur du flux moyen est

$j_{chim} = 29.93\ mol/m^2/s$ En revanche, la température finale des gaz reste inconnue.

Concernant l'énergie de la réaction AB solide + WFNA, celle-ci est plus délicate à déterminer. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre un solide et un liquide, beaucoup plus difficile à caractériser qu'une réaction homogène. De plus cette réaction est hypergolique, donc les énergies chimiques du mécanisme à basse température sont parasitées par les réactions de combustion, constituant le mécanisme à haute température. Il n'est pas possible de limiter la thermochimie de la réaction AB solide + WFNA à la déshydrogénation de l'AB, qui est la réaction dans le cadre de ce projet la plus documentée. Cette réaction n'est pas assez exothermique pour chauffer assez le milieu réactionnel, et ne permet pas à elle seule d'enclencher le mécanisme à haute température, celui de l'allumage. Une valeur de l'énergie de réaction globale va donc être déterminée approximativement, en se basant sur les énergies des différentes réactions qui sont supposées intervenir dans le mécanisme.

L'acide nitrique va réagir selon plusieurs schémas sur l'AB solide. Son côté acide va provoquer la déshydrogénation de l'AB, ainsi qu'une réaction de substitution exothermique $H_3BNH_3 + H^+ = NH_4^+ + BH_3$ [23]. Cette dernière réaction contribue aussi à la production de BH_3, une espèce chimique très réactive. Le côté oxydant du WFNA va quant à lui partiellement oxyder l'AB, dont les énergies de réaction peuvent atteindre plusieurs centaines de kJ/mol [3]. Une autre réaction possible est celle de l'oxydation du borane du BH_3. Selon Weismiller [3], dans le cas de l'oxydation de l'AB en phase gazeuse, BH_3 est si réactif qu'il réagit de nouveau avec NH_3 ou avec l'AB avant de pouvoir rejoindre la phase gazeuse et de s'oxyder. Or dans notre situation, il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases condensées, il est donc possible qu'une certaine quantité de BH_3 puisse être oxydée par le WFNA liquide par la réaction :

$$2\,BH_3 + 3\,O_2 = B_2O_3 + 3\,H_2O \tag{4.8}$$

Cette réaction est hautement exothermique, son énergie de réaction calculée sur Cantera est de environ 1.77 MJ/mol. Cette réaction est donc si exothermique, que même si une infime quantité de BH_3 est oxydée, son impact sur la thermochimie de la réaction globale est non négligeable.

Au final, les principales réactions mises en jeu lors du contact AB solide et WFNA sont la réaction de déshydrogénation de l'AB (20kJ/mol), l'oxydation de l'AB (quelques centaines de kJ/mol), ainsi que l'oxydation du borane (1.77MJ/mol). Au vu de ces différentes valeurs, une valeur d'énergie de réaction de 350kJ/mol a été choisie pour la suite de ce travail. L'influence de ce choix est étudiée dans l'analyse de sensibilité présentée à la section (5.1.6).

4.2 Approche de modélisation

La composition du gaz produit lors du contact entre de l'AB et du WFNA a été déterminée en faisant l'approximation que l'influence de l'acide prime sur celle de l'oxydant pour les cinétiques de réaction, l'AB solide est donc supposé réagir selon la réaction de déhydrogénation $AB_{(s)} = H_2NBH_{2(g)} + H_{2(g)}$. Un nouveau problème apparaît : celui de l'apport en oxydant dans le milieu, nécessaire à la combustion. Comme les propriétés de transport de l'AB et de ses dérivés en phase gazeuse sont méconnues, la phase gazeuse ne peut pour l'instant pas être modélisée en 1D. Il n'est donc pas possible de modéliser une flamme de diffusion, qui serait pourtant le modèle le plus adéquat pour le scénario d'allumage étudié ici. Le modèle de la flamme pré-mélangée est donc adopté, et le mélange d'espèces réactives entrant dans la phase gazeuse va être considéré comme stœchiométrique, selon l'équation de réaction :

$$2\,H_2BNH_2 + 2\,H_2 + \frac{9}{2}O_2 = B_2O_3 + N_2 + 6\,H_2O \tag{4.9}$$

Au final, la composition en entrée de la phase gazeuse est : 1 mole de H_2BNH_2, 1 mole de H_2 et 2.25 moles de O_2. À ce niveau, la réaction de surface entre l'AB solide et le WFNA a été suffisamment caractérisée afin de pouvoir être implantée dans une modélisation 0D. La valeur moyenne du débit de gaz j_{chim} émanant d'un grain d'AB a été approximativement déterminée grâce à l'expérience du bain d'acide. Enfin, une valeur de l'énergie de réaction, $\Delta_r H = -350 kJ/mol$ a été déterminée selon les différentes valeurs d'énergies présentes dans la littérature, et fera l'objet d'une étude de sensibilité.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS

Suffisamment d'informations sont disponibles afin d'effectuer une simulation d'un test de délai d'allumage sur une pastille de paraffine. Cette simulation tourne jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'AB dans le domaine de calcul, ou jusqu'à ce qu'il y ait allumage, celui-ci étant caractérisé par une brusque élévation de la température. Différentes simulations vont être effectuées, en faisant varier la taille des grains d'AB i.e. le diamètre d_{AB}, la viscosité de la paraffine, et les résultats seront confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par Elzein et al. [1]. D'autres variables, comme la concentration massique en AB, peuvent être étudiées, et confrontées aux résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

5.1 Simulation numérique

5.1.1 Evolution temporelle

Une simulation a été effectuée en prenant en entrée 1 mPa.s comme viscosité de l'acide nitrique liquide, la valeur moyenne de la viscosité dynamique du WFNA trouvée dans la littérature, 5 mPa.s pour la viscosité de la paraffine, $Y_{AB} = 0.2$, $d_{AB} = 0.55$mm, $L_{liquide} = 0.2$ mm. Pour rappel, cette simulation ne concerne que le cas d'AB en contact avec du WFNA, car c'est à partir de ce mélange précis qu'a été déterminée la cinétique de cette réaction de surface, caractérisée par j_{chim}.

Le résultat de la simulation de l'évolution temporelle d'une pastille de paraffine en contact avec du WFNA est montré à la fig.5.1. Sont représentées sur les graphiques les évolutions temporelles de la concentration de l'AB dans la paraffine, ainsi que des fractions molaires et des températures dans la phase gazeuse, jusqu'au moment de l'allumage. On observe ici un allumage à environ 23.4 ms. Cependant, la température de la paraffine solide reste très basse, la couche de paraffine d'épaisseur a en contact avec le WFNA est augmentée à peine plus d'un degré en température. La paraffine n'a donc pas fondu, la viscosité de la paraffine n'a donc pas d'influence. Pour rappel, le pas spatial dx utilisé pour la résolution numérique de l'équation de la chaleur dans le solide est pris égal à un centième du côté de la maille élémentaire du combustible solide, dx est inférieur au centième de millimètre.

Cela peut s'expliquer de différentes façons. Premièrement, la fonte de la paraffine doit en réalité être assez locale, proche du grain d'AB. Ensuite, la présence de petites fissures et poches de gaz dans la paraffine, qui peuvent être causées par un faible dégazage des grains d'AB lors de la fabrication des pastilles de paraffine, peuvent altérer les propriétés de transport de

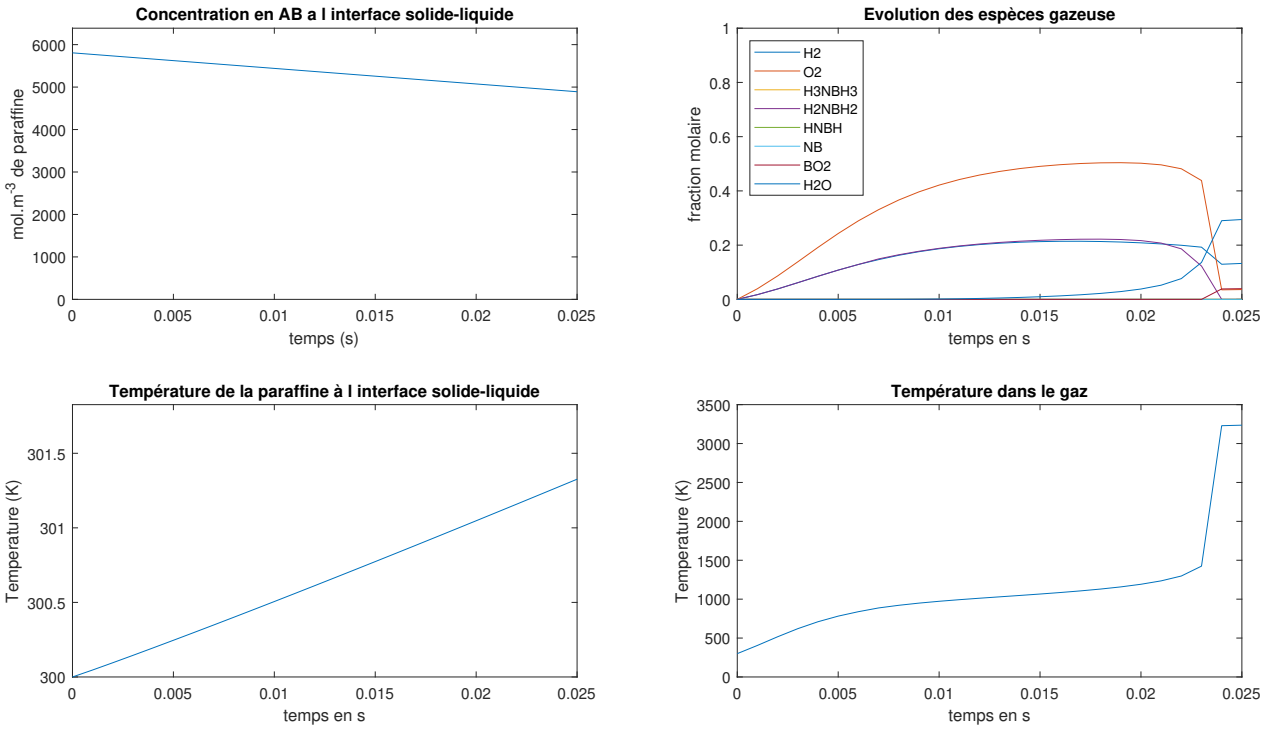


Figure 5.1 Simulation temporelle de l'expérience de délai d'allumage

la paraffine solide comme sa conductivité thermique. Pour vérifier cela, il peut être pertinent d'effectuer un calcul pour déterminer quelle serait la hauteur dl de paraffine fondue au-dessus d'une pastille de paraffine si toute l'énergie reçue par la paraffine ne sert qu'à la faire fondre. Cela revient à négliger la diffusion thermique dans la paraffine, et donc considérer que la conductivité thermique de la paraffine est faible. Cette hypothèse peut être justifiée par la présence de défauts dans la paraffine (fissures, bulles d'air), baissant sa conductivité thermique. En notant dE l'énergie par unité de surface reçue par la paraffine pendant un pas de temps dt, la relation pour calculer dl est :

$$dl = \frac{dE}{\left(c_{p,s} \left(T_{fusion} - T_0 \right) + H_{fusion} \right) \rho_{paraff}} \tag{5.1}$$

Cela donne une hauteur dl d'environ 0.08 mm, ce qui représente 40% de la hauteur en WFNA initiale, et n'est donc pas négligeable. Cet effet est donc important à prendre en compte lors de l'étude du comportement d'une pastille de paraffine après l'allumage. Pour la suite, il est supposé que toute l'énergie thermique reçue par la phase solide ne sert qu'à la faire fondre, ce qui permettra ainsi d'étudier l'effet de la viscosité de la paraffine sur les transferts thermiques dans la phase liquide. Cette simplification accentue beaucoup l'effet

de la viscosité de la paraffine sur la viscosité de la phase liquide. En reprenant les mêmes conditions que précédemment, mais en rajoutant la simplification concernant la fonte de la paraffine, la fig.5.2 est obtenue. Cette modification a un impact non négligeable sur le délai d'allumage. En effet, l'ID se trouve rallongé d'environ 15ms. Cette augmentation provient probablement du fait que la fonte de la paraffine entraîne une augmentation de la hauteur de la phase liquide, provoquant un refroidissement plus prononcé des bulles de gaz, rallongeant l'allumage.

5.1.2 ID en fonction de la viscosité

Elzein et al. [1] ont effectué des tests de délai d'allumage sur deux types de paraffines différentes, la FR5560 et la Microwax 195 avec un pourcentage massique en AB de 20%. Un additif, l'alpha-oléfine a été utilisé afin de modifier les propriétés mécaniques de la paraffine. Ce groupe a montré que la principale propriété de la paraffine modifiée par ajout d'AO est sa viscosité lorsqu'elle fond. Pour une concentration massique en alpha-oléfine allant de 0% à 25%, la viscosité de la FR5560 varie linéairement de environ 8 mPa.s à 20 mPa.s, alors que celle de la Microwax varie linéairement de environ 180 mPa.s à 400 mPa.s, comme le montre la courbe expérimentale de la fig. 2.1. Les entrées utilisées pour obtenir les résultats numériques sont présentées dans le tableau 5.1

Tableau 5.1 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.3

d_{AB}	H_{chim}	j_{chim}	L_{liq}	Y_{AB}
$550\mu m$	$350\ kJ.mol^{-1}$	$30 mol.m^{-2}.s^{-1}$	0.2mm	0.2

Les résultats expérimentaux obtenus dans ces travaux ont été superposés aux résultats de la simulation sur la fig.5.3. Pour la paraffine FR5560, Elzein et al. ont remarqué que l'influence de l'AO sur le délai d'allumage était faible pour des concentrations en masse allant de 0% à 5%. Ensuite, pour des concentrations allant jusque 25%, l'AO a un impact non négligeable sur le temps d'allumage. Les résultats issus des simulations capturent le fait que des faibles concentrations en AO entraînent une faible variation de l'ID. De plus, les valeurs des délais d'allumage expérimentales et simulées pour des concentrations en AO inférieure à 5% semblent être en accord. Cependant, la brusque variation du temps d'allumage pour les concentrations en AO au dela de 5% n'est pas présente dans les simulations. Concernant la paraffine Microwax, les délais d'allumage issus de la simulation sont toujours supérieurs à ceux observés expérimentalement, et varient peu avec la concentration en AO. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux de Elzein et al. [1], montrant que le délai d'allumage diminue lorsque la viscosité de la paraffine augmente. Le modèle proposé met en valeur

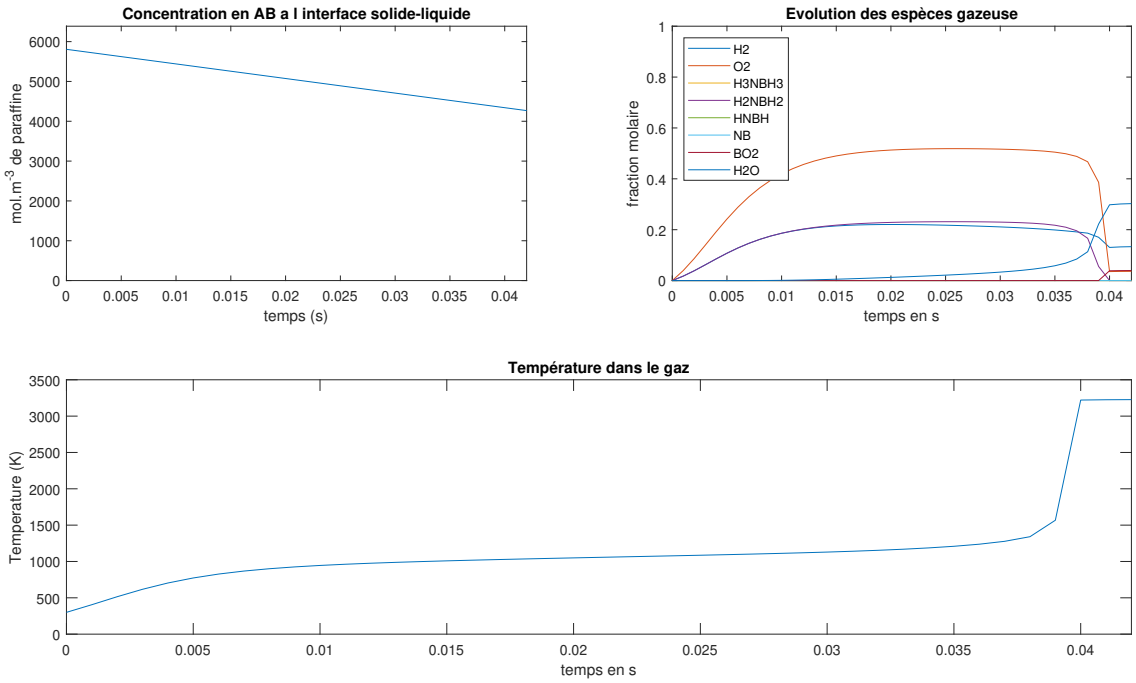


Figure 5.2 Simulation temporelle de l'expérience de délai d'allumage

cette dépendance avec des temps d'allumage du bon ordre de grandeur, mais de façon moins prononcée que dans les expériences.

5.1.3 ID en fonction de la viscosité, pour plusieurs valeurs de D

Elzein et al. ont ensuite effectué les mêmes tests de délai d'allumage que précédemment, pour différentes plages de diamètres moyens des grains d'AB d_{AB}. Pour la simulation, la valeur moyenne de chaque plage de valeur est utilisée. Les entrées utilisées pour obtenir les résultats numériques sont présentées dans le tableau 5.2

Tableau 5.2 Paramètres utilisés pour établir les fig. 5.4 et 5.5

H_{chim}	j_{chim}	L_{liq}	Y_{AB}
350 $kJ.mol^{-1}$	30 $mol.m^{-2}.s^{-1}$	0.2 mm	0.2

Sur la fig.5.4 est représentée l'évolution du délai d'allumage en fonction de la concentration en alpha-oléfine, pour plusieurs valeurs de diamètre moyen d_{AB} des grains d'AB. Les résultats expérimentaux et simulés y sont comparés. Les résultats numériques ne montrent aucun allumage pour des tailles de grains d'AB de 0.423 mm et 0.3025 mm, contrairement aux résultats expérimentaux. Pour des grains de diamètre de 0.550 mm, les résultats numériques sont supérieurs aux résultats expérimentaux, mais sont assez proches et semblent avoir la même

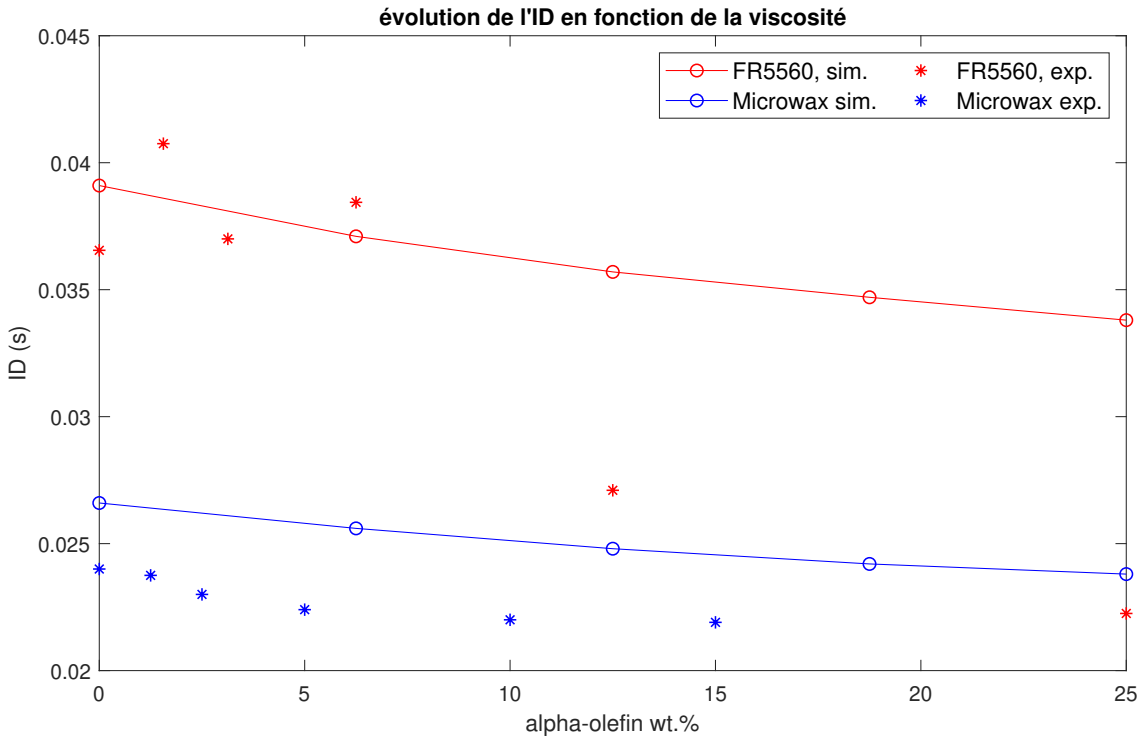


Figure 5.3 Evolution de la durée d'allumage en fonction de la viscosité

dépendance en fonction de la concentration en AO. Pour des grains de diamètre 0.655mm, l'écart entre les résultats expérimentaux et simulés est plus grand. La courbe issue des résultats numériques est complètement aplatie, les délais d'allumage simulés sont indépendants de la concentration en AO. Plus le diamètre des grains d'AB est grand, moins la concentration en AO a d'impact sur la valeur de l'ID.

La figure 5.5 représente quant à elle l'évolution du délai d'allumage en fonction du diamètre moyen d_{AB} des grains d'AB, pour différentes concentrations en alpha-oléfine. Le graphique précédent montre que le modèle proposé sous-estime l'effet de la concentration en AO sur le délai d'allumage. Ce graphique-ci montre maintenant que le modèle surestime l'effet de la taille des grains d'AB sur l'ID. Ce modèle numérique ne permet pas d'observer d'allumage pour des tailles de grains de 0.5 mm ou moins, alors que l'expérience montre que des grains de diamètre 0.3 mm, et même jusque 0.1 mm peuvent produire un allumage hypergolique. De plus, quand il y a allumage, le délai d'allumage diminue grandement lorsque le diamètre moyen des grains d'AB augmente. Dans la réalité il est difficile de maîtriser complètement la taille des grains d'AB. Cette taille est contrôlée par tamisage, les grains obtenus ne sont donc pas tous de la même taille.

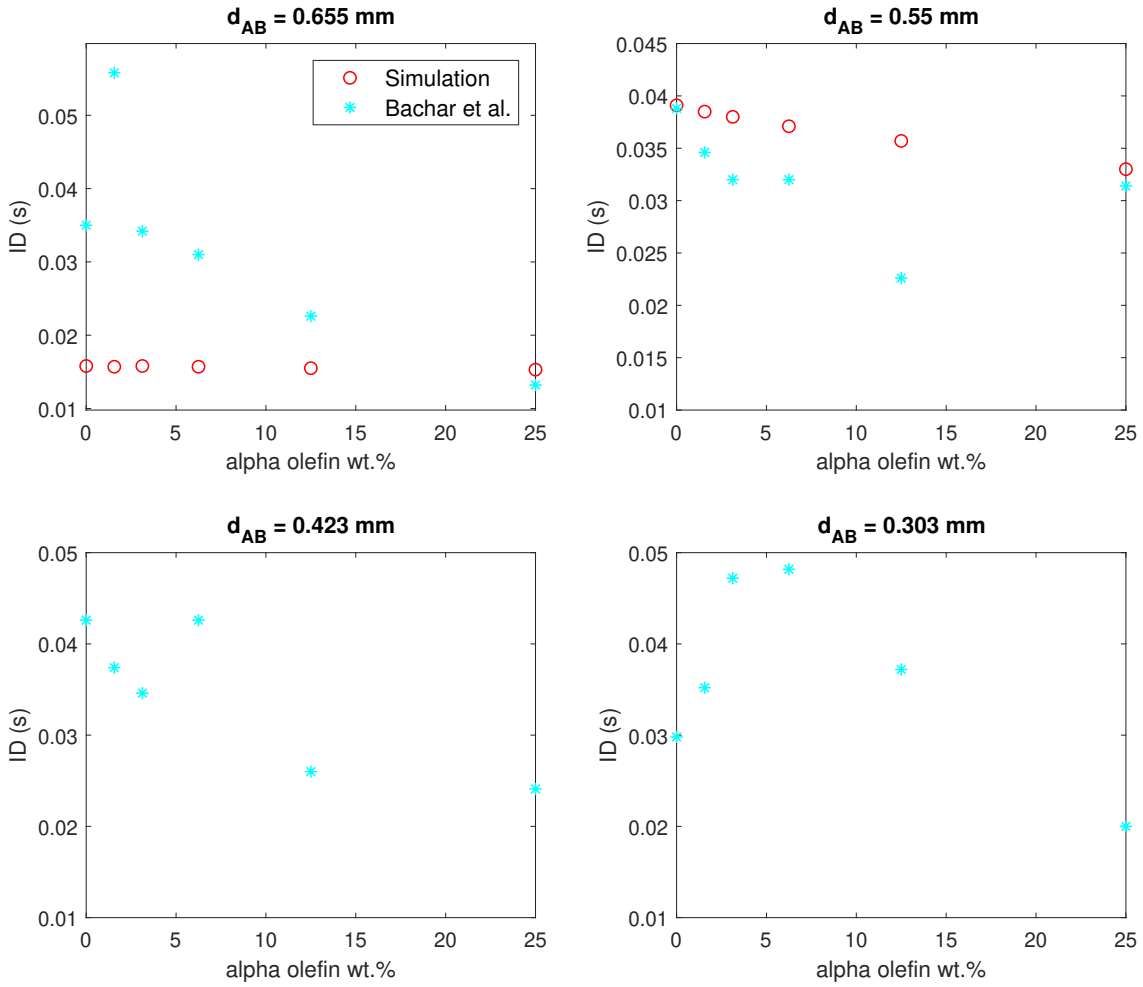


Figure 5.4 Evolution de l'ID en fonction de la viscosité, pour plusieurs valeurs de d_{AB}

5.1.4 Influence de la hauteur de la phase liquide

La hauteur de la phase liquide a été initialement prise de façon approximative, égale à un cinquième de millimètre. Il est compliqué de mesurer cette hauteur expérimentalement : les vibrations de la goutte et les bulles de gaz produites vont déformer l'interface liquide/atmosphère, et les bulles de gaz peuvent aussi éjecter une partie de l'acide hors de la pastille de paraffine. Il serait pertinent de regarder l'influence de la hauteur initiale de la phase liquide L_{liq} sur le délai d'allumage. Plusieurs simulations ont été effectuées pour une hauteur initiale allant de 0.1 mm à 0.3 mm. Les entrées utilisées pour obtenir les résultats numériques sont présentées dans le tableau 5.3.

Durant les simulations, l'allumage ne se produisait plus à partir d'une hauteur de 0.29 mm. La figure 5.6 montre l'évolution du délai d'allumage en fonction de L_{liq}. Le délai d'allumage est croissant selon la hauteur en WFNA, car plus celle-ci est grande, plus la durée d'interaction

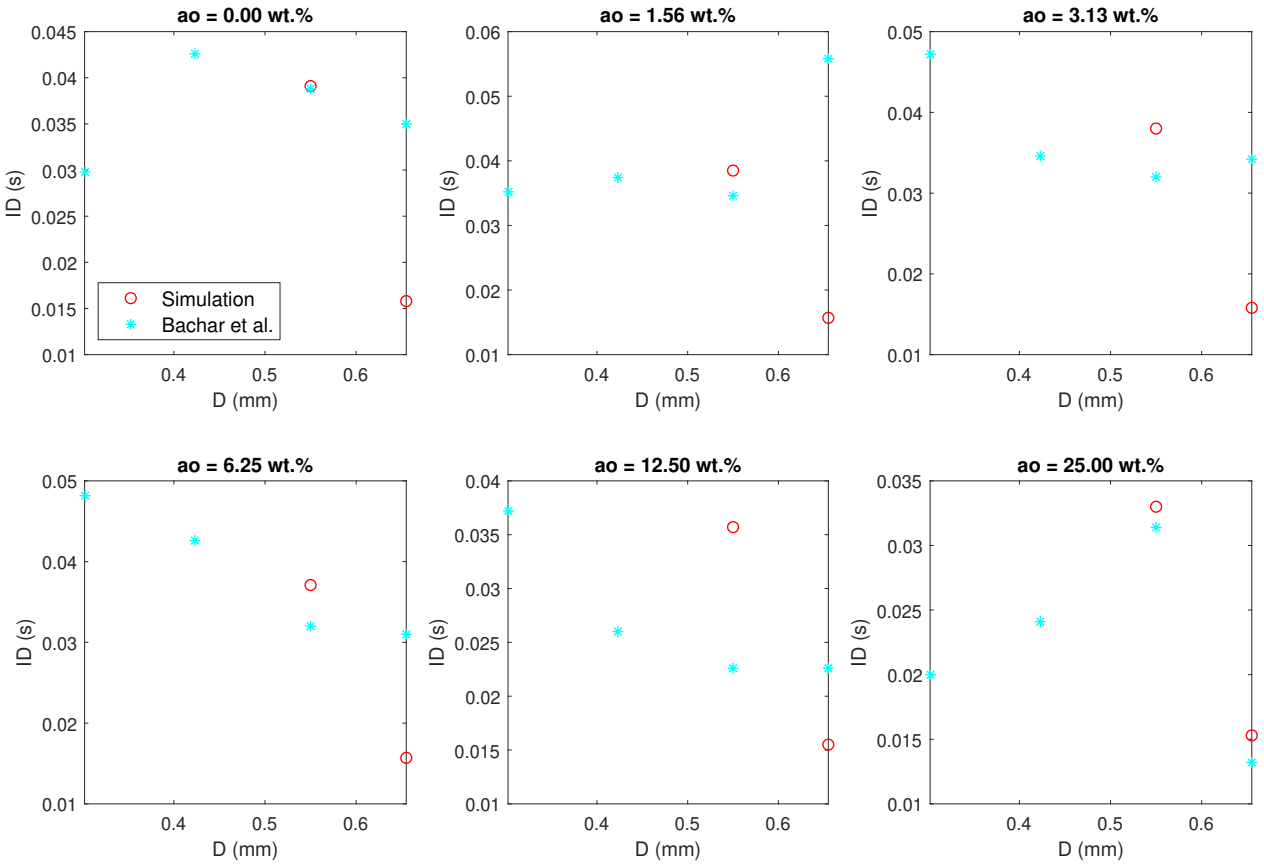


Figure 5.5 Evolution de l'ID en fonction du diamètre d_{AB}, pour plusieurs valeurs de concentration massique en alpha-oléfine

Tableau 5.3 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.6

d_{AB}	H_{chim}	j_{chim}	L_{liq}	Y_{AB}	AO wt.%
650μm	350 $kJ.mol^{-1}$	$30 mol.m^{-2}.s^{-1}$	0.2mm	0.2	0

entre les bulles et la couche liquide est grande, et donc plus le gaz se refroidit à la sortie, et un gaz plus froid entraîne un délai plus long. Pour des faibles valeurs de L_{liq}, allant de 0.1 mm à 0.2 mm, l'ID semble évoluer linéairement et faiblement, seulement une variation de 10 ms. En revanche, pour L_{liq} allant de 0.2 mm à 0.3 mm, cette évolution est clairement accélérée, avec une variation de 40 ms sur le temps d'allumage.

Il est clair que l'influence de L_{liq} sur le délai d'allumage est notable, car celui-ci varie de plus de 30 ms pour une hauteur de liquide variant de 0.25 mm à 0.29 mm.

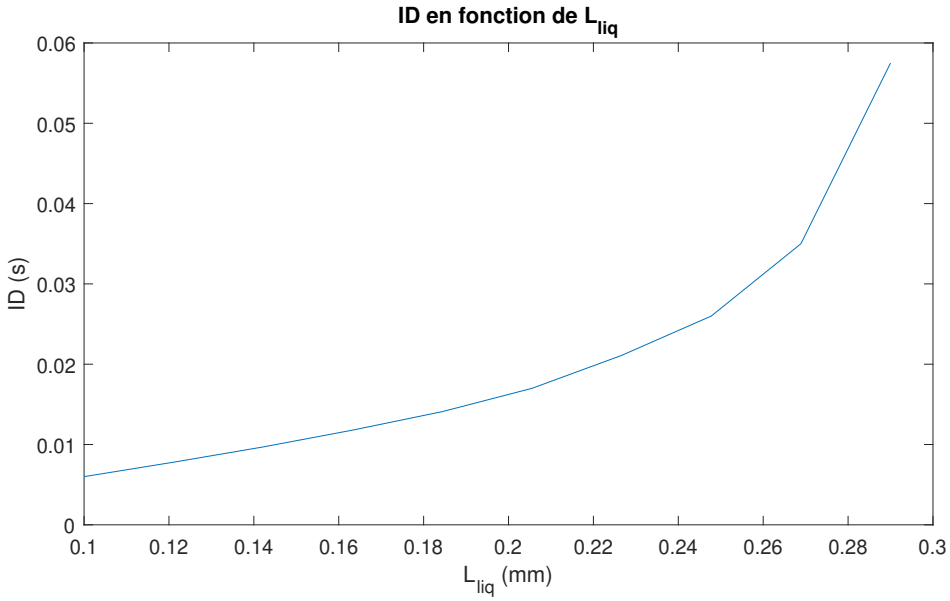


Figure 5.6 Evolution de l'ID en fonction de la hauteur de la phase liquide

5.1.5 Influence de la fraction massique en AB

Une dernière variable ayant une influence sur le délai d'allumage d'une pastille de paraffine est la concentration massique en AB Y_{AB}. L'évolution du délai d'allumage a été déterminée pour des valeurs de Y_{AB} allant de 2% à 48%, qui est la limite théorique de ce modèle, déterminée précédemment. Les entrées utilisées pour obtenir les résultats numériques sont présentées dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.7

d_{AB}	H_{chim}	j_{chim}	L_{liq}	Y_{AB}	L_{liq}
600μm	350 $kJ.mol^{-1}$	$30 mol.m^{-2}.s^{-1}$	0.2mm	0.2	0.2mm

Selon les résultats présentés fig.5.7, les pastilles s'enflamment à partir d'une concentration massique de 2%, ce qui est extrêmement faible. Cela est expliqué par le fait que la simulation proposée s'arrête tout de suite après l'allumage initial, mais ne permet pas de déterminer si cette flamme est suffisante pour provoquer la combustion de la paraffine. En effet, plus Y_{AB} est faible, plus le volume de paraffine entourant un grain d'AB est grand. Donc plus l'énergie fournie par le grain d'AB doit être grande pour faire fondre et chauffer la paraffine entourant le grain, afin d'entamer la combustion de la paraffine et mettre l'AB des couches inférieures en contact avec l'acide. Donc même si la simulation révèle un allumage pour $Y_{AB} = 2\%$, cette flamme dans la réalité n'existe que quelques millisecondes et ne fournit pas assez d'énergie

pour provoquer la combustion efficace de la paraffine. Un tel allumage ne serait donc pas comptabilisé comme un test d'allumage réussi dans la réalité.

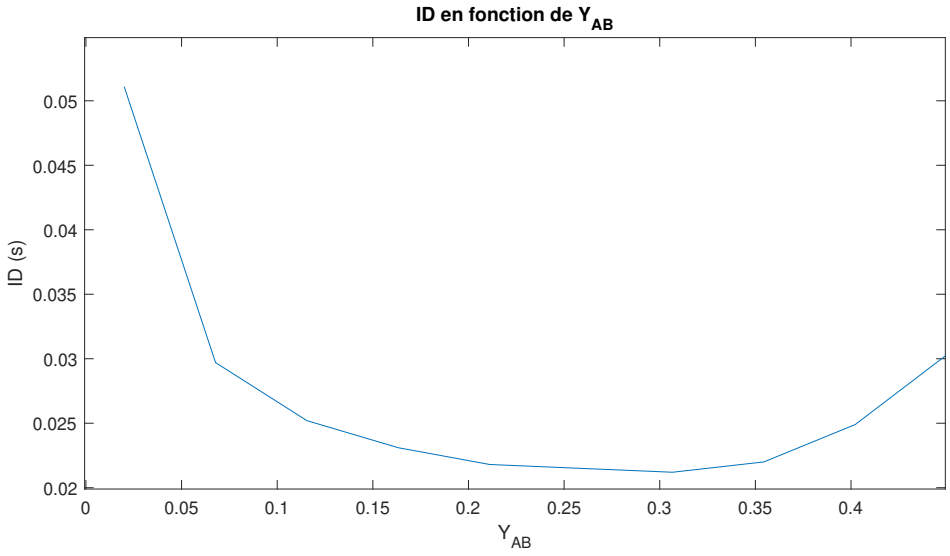


Figure 5.7 Evolution de l'ID en fonction de la concentration massique en AB

Il est observé que l'ID diminue jusqu'à atteindre un minimum pour une concentration en AB Y_{AB} d'environ 30%. Ensuite, l'ID croît en fonction de Y_{AB}, jusqu'à une valeur de 45% au-delà de laquelle il n'y a plus d'allumage. Cela est expliqué ainsi : plus la concentration Y_{AB} est grande, plus le flux j_{mean} calculé précédemment est grand, favorisant l'allumage, mais plus la quantité de paraffine fondue lors de l'allumage est aussi importante. En effet, selon l'expression 3.51, l'énergie thermique cédée par les gaz chauds aux phases liquide et solide pendant le pas dt dépend directement de j_{mean}. Donc plus j_{mean} est grand, plus cette énergie est grande, donc plus la quantité de paraffine fondue est grande. Cela entraîne une augmentation de la taille de la couche liquide, et donc une augmentation du temps d'allumage. Au final, la quantité de paraffine fondue devient si importante que les bulles de gaz sont trop refroidies, empêchant l'allumage. Le fait que la quantité de paraffine fondue est croissante selon Y_{AB} est cohérent avec les observations de Weismiller [3], observant que le taux de régression des pastilles de paraffine augmente avec la concentration en AB.

5.1.6 Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité a été effectuée pour comprendre l'influence des nombreuses hypothèses simplificatrices qui ont dû être effectuées pour rendre ce modèle possible. Les résultats obtenus sont montrés fig.5.8. Les principaux paramètres étudiés sont : le diamètre moyen des grains d'AB d_{AB}, l'énergie de réaction entre le WFNA et l'AB solide H_{chim} et sa cinétique

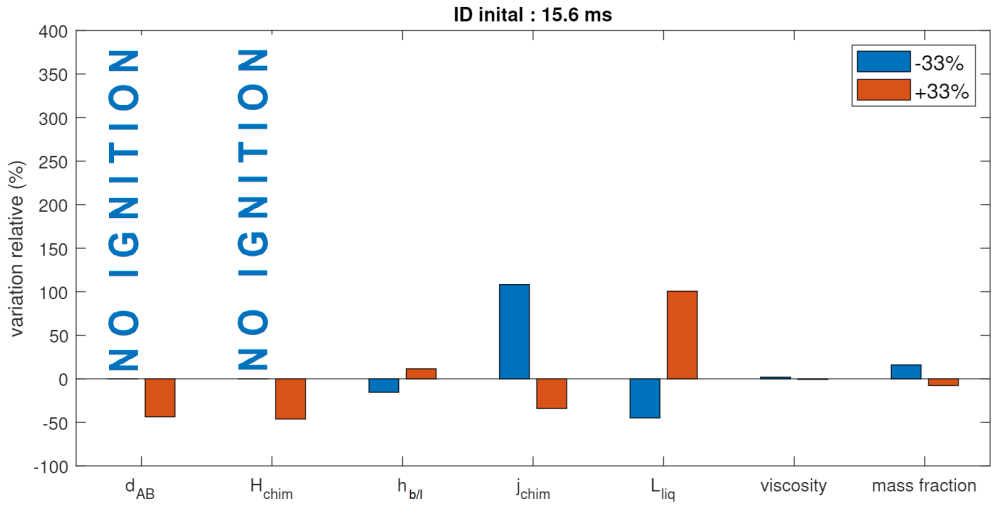


Figure 5.8 Effet de la variation de certains paramètres sur l'ID

j_{chim}, le coefficient de transfert thermique $h_{b/l}$ entre les bulles et la couche liquide, la hauteur initiale de la phase liquide L_{liq}, la viscosité η de la paraffine ainsi que la fraction massique en AB Y_{AB}. Le tableau suivant récapitule les valeurs utilisées pour calculer la valeur de l'ID, valeur de base utilisée pour faire la fig.5.8.

Tableau 5.5 Paramètres utilisés pour établir la fig.5.8

d_{AB}	H_{chim}	j_{chim}	L_{liq}	η	Y_{AB}
650 μm	350 $kJ.mol^{-1}$	30 $mol.m^{-2}.s^{-1}$	0.2 mm	20 $mPa.s$	0.2

Comme le coefficient de transfert thermique $h_{b/l}$ est une valeur calculée à partir des autres grandeurs du problème, cette valeur n'apparaît pas dans le tableau.

Les durées d'allumage dépendent fortement de l'énergie de la réaction AB solide + WFNA H_{chim}, ainsi que de la cinétique de cette réaction caractérisée par le flux j_{chim}. Concernant H_{chim}, cette valeur a été déterminée très approximativement en se basant sur les différentes énergies de réactions présentes dans la littérature. La valeur de j_{chim} quant à elle a été déterminée par le biais de l'expérience simple d'immersion d'un grain d'AB dans le WFNA. Le fait que les durées d'allumage dépendent autant de H_{chim} et de j_{chim} indique qu'il n'est pas possible de se contenter de valeurs approchées.

Pour la phase liquide, la hauteur initiale de la phase liquide L_{liq} a elle aussi un impact non négligeable sur la valeur du délai d'allumage. Cette forte dépendance montre qu'il est important de modéliser précisément la phase liquide, l'éclatement des bulles de gaz, ainsi que

l'acide éjecté hors de la pastille. Le coefficient de transfert thermique $h_{b/l}$ entre les bulles de gaz et la couche liquide, en revanche, a un impact moins marqué sur les durées d'allumage. Il est délicat de dire précisément si le coefficient choisi est raisonnable ou non car en plus de ce coefficient, les transferts thermiques font appel à la géométrie des bulles ainsi qu'à la durée d'interaction entre les bulles et la couche liquide. Or, ces deux dernières grandeurs doivent être mieux prises en considération en modélisant avec plus de précision les phases liquide et gazeuse.

Concernant le diamètre des grains d'AB d_{AB}, il a déjà été remarqué que le modèle proposé surestime grandement son effet par rapport aux résultats expérimentaux. Ce paramètre doit donc mieux être pris en compte pour améliorer le modèle proposé, en modélisant par exemple plus précisément les interactions entre les phases solide et liquide.

Pour la viscosité de la paraffine, contrôlée par l'ajout en AO dans la matrice solide, son impact sur les durées d'allumage caclulées est trop faible par rapport à l'expérience. En effet, une variation de +/- 33% de la valeur de la viscosité entraîne une variation de l'ordre du pourcent, alors que cela donnerait une variation de l'ordre de 10% expérimentalement.

L'étude de sensibilité montre qu'une variation de 33% de la concentration en AB Y_{AB} provoque une variation d'environ 20% de la durée d'allumage. Comme les travaux de Elzein et al. [1] n'ont pas étudié l'influence de la fraction massique en AB dans la matrice de paraffine, il est difficile de comparer cette variation observée numériquement avec des résultats expérimentaux. Cependant, les hypothèses faites sur Y_{AB} ne semblent pas être totalement raisonnables. En effet, selon le graphique précédent 5.7, après avoir atteint un minimum, le délai d'allumage augmente jusqu'à une valeur critique de Y_{AB} de 45%, au-delà de laquelle l'allumage n'est plus observé. Or plus la fraction en AB augmente, plus l'échantillon s'apparente à de l'AB pur et donc plus les durées d'allumage devraient se rapprocher de ceux de l'AB pur.

5.2 Discussion

Le modèle présenté ici permet de capturer les effets de la concentration en alpha-oléfine dans la paraffine (limité à son impact sur la viscosité de la paraffine fondue), de la concentration massique en AB, de la taille des grains d'AB, ainsi que de la hauteur de la phase liquide. Les résultats numériques obtenus sont assez différents des résultats expérimentaux.

Le modèle numérique ne présente d'allumage que pour des grains d'AB ayant une taille moyenne supérieure à 0.550mm, alors qu'expérimentalement l'allumage est observé pour des grains d'AB de diamètre moyen 0.15 mm. Cela peut être expliqué car dans la réalité, la taille

des grains d'AB n'est pas la même pour tous les grains, mais elle est comprise dans une plage de valeurs, centrée autour d'un diamètre moyen. Au-delà de cet aspect, la taille des grains a un impact sur les interactions entre la phase solide et le WFNA, via les réactions hétérogènes de surface. Pour mieux prendre en compte d_{AB}, il faudrait à la fois connaître avec plus de précision le mécanisme à basse température entre l'AB solide et le WFNA, et modéliser précisément l'interface solide/liquide.

Concernant le mécanisme à basse température entre l'AB et le WFNA, décrit par j_{chim} et H_{chim}, l'étude de sensibilité montre que les incertitudes sur ces valeurs entraînent une très grande incertitude sur les valeurs numériques des délais d'allumage. Pour établir un modèle précis, il est nécessaire de caractériser avec précision la réaction hétérogène entre l'AB solide et le WFNA. Cela n'est pas étonnant car cette réaction constitue le mécanisme à basse température, la première étape menant à l'allumage hypergolique, et donc le mécanisme de base de ce projet.

Pour la viscosité de la paraffine contrôlée par l'ajout en AO, ce modèle semble bien prendre en compte son influence concernant la paraffine microwax, la plus visqueuse, et pour la FR5560 à des faibles concentrations en AO, comme le montre la fig. 5.3. Cependant, la brusque décroissance de la durée d'allumage pour une concentration en AO de plus de 5% pour la FR5560 n'est pas mise en évidence avec ce modèle. De plus, la figure 5.4 montre que généralement l'influence de l'AO est trop sous-estimée dans ce modèle numérique. Le seul effet pris en compte faisant intervenir cette viscosité est dans le calcul du coefficient de transfert thermique $h_{b/l}$ entre les bulles et la couche liquide. Pour établir un modèle plus précis, l'effet de l'AO devrait être mieux pris en compte, comme par exemple prendre en considération l'effet de recouvrement des grains d'AB par de la paraffine fondue, qui devrait être impacté par sa viscosité.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Ce projet consiste en l'étude du comportement d'un carburant pour fusée hybride dont l'ergol solide est à base de paraffine contenant un additif métallique, l'AB, en contact avec un ergol liquide, du WFNA. Comme l'AB est une molécule relativement nouvelle, des travaux sont encore publiés chaque année pour porter la lumière sur les différentes réactions la mettant en jeu. Il y a donc de nombreuses inconnues concernant la cinétique de la réaction entre l'AB solide et le WFNA, sa thermochimie, ainsi que les différents produits gazeux apparaissant dans le milieu. Le tableau 6.1 liste les principales hypothèses simplificatrices établies dans l'élaboration de ce modèle.

Le projet porte sur l'allumage hypergolique d'une pastille de paraffine avec de l'AB comme ergol solide, en contact avec le WFNA pour ergol liquide. Dans les grandes lignes, une goutte de WFNA est déposée sur la pastille de paraffine. Une fois le WFNA en contact avec l'AB, une réaction exothermique conduit à la production de gaz chaud, remontant la phase liquide. Au bout d'un certain temps, un allumage est observé dans la phase gazeuse, juste au-dessus du liquide.

Il est donc crucial de bien caractériser la réaction entre l'AB solide et le WFNA, quels sont les produits, la cinétique ainsi que les énergies de réactions. Les réactions en phase gazeuse doivent aussi être connues afin de pouvoir déterminer l'instant de l'allumage. Pour répondre à ces questions, deux bancs d'essai ont été mis en place. Le premier banc a pour but de faire des tests de délai d'allumage, afin d'observer l'évolution de la pastille de paraffine en contact avec du WFNA, et aussi pour obtenir diverses valeurs de délai d'allumage en faisant varier certains paramètres comme la viscosité de la paraffine, la taille moyenne des grains d'AB ainsi que la concentration massique en AB dans la paraffine. Le second banc d'essai consiste en un bain d'acide dans lequel un grain d'AB y est inséré à l'aide d'une tige métallique. L'objectif de ce banc est d'apporter des réponses concernant la cinétique de la réaction entre l'AB solide et le WFNA. Une valeur approximative du flux de gaz émanant d'un grain d'AB en contact avec le WFNA a ainsi pu être déterminée. Les produits de la réaction entre le WFNA et l'AB ont pu être approximés grâce à la littérature, en supposant que seules les espèces gazeuses H2NBH2 et H2 étaient produites initialement.

La littérature a ensuite fourni un mécanisme complet des réactions des dérivés de l'AB en phase gazeuse conduisant à l'allumage, grâce aux travaux de Weismiller et al. [3]. Les

Tableau 6.1 Tableau récapitulatif des hypothèses simplificatrices

	Hypothèse
1	La réaction de surface entre l'AB solide et le WFNA est approximée par une réaction globale $AB_{(s)} = H_2BNH_2 + H_2$.
2	L'enthalpie de la réaction de surface entre l'AB solide et le WFNA est -350kJ/mol.
3	La cinétique de la réaction de surface entre l'AB solide et le WFNA est approximée par un flux surfacique de gaz émanant des grains d'AB j_{chim}. L'énergie d'activation de cette réaction est donc supposée être assez faible pour être considérée comme nulle.
4	La surface réactive de la réaction entre l'AB solide et le WFNA est supposée être constante et égale à la surface d'une demi-sphère de grain d'AB.
5	Pour avoir la température des gaz sortant de la couche liquide, l'équation de la chaleur a été numériquement résolue pour une bulle en 1D en coordonnées sphériques. Le transfert thermique à l'interface bulle/liquide est supposé convectif, avec $h_{b/l}$ comme coefficient. Le temps d'interaction entre la bulle et la couche liquide est égal au temps que met un grain d'AB à produire la quantité de gaz présent dans la bulle modélisée.
6	Le coefficient de transfert thermique entre la bulle et la phase solide est supposé être le même qu'entre la bulle et la couche liquide. Les fractions d'énergie thermique cédées par les bulles aux phases liquide et solide sont dans ce cas égales aux fractions des surfaces de contact.
7	L'absence des propriétés de transport de l'AB et ses dérivés en phase gazeuse a poussé à modéliser la phase gazeuse en 0D, et donc à modéliser une flamme prémélangée et non une flamme de diffusion.
8	La pastille de paraffine est supposée être composée de la répétition d'une maille cubique élémentaire, pour prendre en compte l'influence de Y_{AB} et d_{AB}.
9	La viscosité de la phase liquide (le mélange diaphasique paraffine fondue et WFNA) est considérée être la moyenne des viscosités, pondérée par la hauteur de chaque phase.
10	Les transferts thermiques atmosphère-liquide et liquide-solide ont été déterminés dans le cadre d'un régime de convection forcée entre un fluide et une plaque plane.

transferts thermiques convectifs entre les différentes phases y sont aussi détaillés. Une fois que toutes les grandeurs importantes du problème sont quantifiées, il est possible d'établir une simulation numérique. Les délais d'allumage issus de la simulation pourront ainsi être directement confrontés aux valeurs expérimentales.

Une modélisation numérique a ainsi pu être établie, permettant de calculer numériquement des valeurs de délais d'allumage en fonction de la viscosité de la paraffine (qui est le principal paramètre modifié par l'ajout d'alpha-oléfine), du diamètre moyen d_{AB} des grains d'AB, et de la concentration massique en AB Y_{AB}. D'autres variables ont aussi été rajoutées comme la hauteur de la phase liquide ainsi que l'énergie de réaction entre l'AB solide et le WFNA,

afin de faire des analyses de sensibilité.

6.2 Contributions

Ce projet de recherche propose le premier modèle multiphysique d'allumage hypergolique liquide/solide. Comme la situation modélisée est complexe, de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été établies. Ce modèle est donc le premier d'une longue lignée, voué à être amélioré grâce à différents projets de recherche, ou grâce aux informations concernant l'AB dans la littérature devenant chaque année plus nombreuses et précises.

Les durées d'allumage calculées par ce modèle ont le même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement, entre 10ms et 20ms. De plus, les délais d'allumage sont décroissants selon la viscosité de la paraffine, contrôlée par l'ajout en AO dans la matrice solide, comme le montre les résultats expérimentaux de Elzein et al. [1]. Le modèle proposé ici est en accord concernant les résultats expérimentraux obtenus avec la paraffine microwax, la plus visqueuse utilisée par ce groupe, pour toute concentration en AO, et la FR5560, moins visqueuse, pour des concentrations en AO entre 0% et 5%. La brusque variation du délai d'allumage avec la paraffine FR5560 pour des concentrations en AO au delà de 5% n'est en revanche pas mise en valeur dans ce modèle. Concernant le diamètre moyen des grains d'AB d_{AB}, la taille critique des grains est de 0.55mm, ce qui est trop élevé par rapport aux observations expérimentales où l'allumage est observé pour des grains de diamètre moyen 0.15 mm.

Ces différents résultats, ainsi que les difficultés rencontrées dans l'élaboration de ce modèle, ont permis de déterminer les priorités pour l'amélioration de ce modèle. Premièrement, la principale difficulté rencontrée est le manque de données sur le mécanisme à basse température de notre projet, celui concernant la réaction entre l'AB solide et l'acide nitrique fumant blanc. Ce manque de données sur la thermochimie et la cinétique de cette réaction a poussé à déterminer des valeurs approximatives, en se basant sur une expérience simple et sur les ordres de grandeur présents dans la littérature. Cependant, cette réaction est l'étape de base de ce projet, il est impératif de la déterminer avec précision pour garantir un modèle précis et viable, comme le prouve l'étude de sensibilité 5.8. Ensuite, la modélisation de la phase fluide, comprenant la couche liquide et les bulles de gaz, doit aussi être grandement améliorée afin de mieux prendre en compte les phénomènes physiques. Or, modéliser précisément ce genre de fluide, son interaction avec la paraffine solide, la réaction hétérogène de surface avec les grains d'AB produisant des bulles de gaz avec une brusque variation de température, représente un véritable défi.

6.3 Limitations du modèle proposée

La simulation numérique tend à donner des valeurs de délai d'allumage inférieures à celles déterminées expérimentalement. La simulation capture bien l'observation expérimentale que les ID sont en général décroissants avec la concentration en alpha-oléfine dans la paraffine. Cependant, son impact sur la variation du délai d'allumage est beaucoup plus faible que dans les expériences, comme illustré fig.5.4. Or, le seul effet concernant l'alpha-oléfine pris en compte dans ce projet concerne la viscosité influençant les transferts thermiques entre les bulles et la couche liquide. Cela semble donc indiquer qu'en réalité l'alpha-oléfine impacte grandement le délai d'allumage d'une autre manière qu'en influençant les transferts thermiques, mais agit surtout sur la forme des bulles, ou favorise/empêche le recouvrement des grains d'AB par le WFNA. Comme de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été énoncées pour construire ce modèle, il pourrait être pertinent de travailler sur les effets de la viscosité, par exemple en élaborant un modèle 2D de la phase liquide et de la nucléation des bulles afin d'utiliser directement les lois fondamentales de la thermodynamique et mécanique des fluides pour gagner en précision. Mais globalement, ce modèle ne semble pas convenir pour caractériser efficacement l'impact de l'alpha-oléfine sur le délai d'allumage de ce carburant hypergolique.

Cependant, concernant l'influence du diamètre moyen d_{AB}, la taille critique des grains à partir de laquelle l'allumage est observé numériquement est de 0.55mm, ce qui est assez élevé car expérimentalement l'allumage est observé pour des diamètres moyens de 0.15 mm. Cela peut être expliqué car expérimentalement les grains d'AB ne sont pas des sphères de même diamètre. Les grains sont selectionnés par tamisage, leur taille fluctue autour d'une valeur moyenne. Toutefois, comme le montre la fig.5.5, l'influence de d_{AB} semble être grandement surestimée dans ce modèle, car lorsqu'il y a allumage, la durée d'allumage diminue drastiquement avec d_{AB}. De plus, dans le modèle proposé, plus d_{AB} est élevé, moins la viscosité de la paraffine a d'influence sur le délai d'allumage, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement par Elzein et al. [1].

Enfin, ce modèle ne permet pas de dire si la flamme produite est stable et permettra d'enchaîner sur une combustion de la paraffine. En effet, avec une concentration Y_{AB} de 2%, la simulation annonce un allumage au bout de 50ms. Cependant dans la réalité, un test d'allumage, dans de telles conditions, ne s'allume probablement pas. Dans le meilleur des cas, une petite flamme est produite durant à peine quelques millisecondes, mais ne provoque pas la combustion de la paraffine.

6.4 Améliorations futures

Ce projet demande de modéliser les transferts thermiques entre des phases solide, liquide et gazeuse, le tout dans une situation complexe et particulière. Or, les corrélations disponibles dans la littérature ont parfois été utilisées ici pour modéliser ces échanges dans des conditions différentes d'où elles ont été développées, soulevant ainsi des questions légitimes sur leurs limites d'applications. Compte tenu de l'envergure du projet, l'évaluation de l'influence de ces corrélations sur les résultats du modèle et le développement de corrélations plus adaptées à la configuration étudiée devra être effectuée lors de travaux futurs. La principale amélioration pouvant être apportée au modèle est de faire une simulation 2D ou 3D de la phase fluide, comprenant la couche liquide ainsi que la phase gazeuse, où se produit l'allumage. De cette manière, les transferts thermiques entre les bulles, le liquide et le solide pourront être déterminés plus précisément. Cela permettra de prendre en compte plus précisément les gradients de température dans la bulle et le liquide, et aussi de déterminer plus précisément la géométrie de la bulle, via l'effet des tensions de surface, forces de pression, et des forces de cisaillement subies par la bulle. La fonte locale de la paraffine autour d'un grain d'AB pourra ainsi être plus précisément prise en compte, ce qui est la limite majeure de la simulation 1D proposée. Le passage en 2D de la phase liquide permettra aussi une description plus détaillée de la réaction chimique entre l'AB solide et le WFNA, en prenant en compte le recouvrement d'un grain d'AB par de la paraffine fondue par exemple, et ainsi avoir précisément la surface de contact entre l'AB et le WFNA. Cependant cela représente un véritable défi, car la réaction étant extrêmement rapide et exothermique, avec en plus l'apparition d'une phase gazeuse à l'interface solide liquide, cela rend la simulation très complexe et coûteuse à mettre en place. L'établissement d'un modèle 2D pour la phase liquide demande aussi de connaître avec précision la cinétique et thermochimie de la réaction entre l'AB solide et le WFNA, les valeurs approximatives déterminées dans ce projet ne sont pas suffisantes.

La deuxième amélioration prioritaire concerne la cinétique et l'énergie de réaction de l'AB solide avec le WFNA. Dans les modélisations de l'allumage hypergolique de l'hydrazine et ses dérivés [28, 30], l'importance du mécanisme à basse température, expliquant d'où viennent les espèces réactives et pourquoi le milieu monte en température, est mis en valeur. Or ces mécanismes sont beaucoup mieux documentés pour l'hydrazine et ses dérivés que pour l'AB solide avec le WFNA. Pour établir un modèle précis, il est primordial de caractériser la cinétique et la thermochimie de la réaction hétérogène entre l'AB solide et le WFNA liquide. Faute de moyens et de temps, la valeur déterminée dans ce projet est trop approximative et grossière, un autre banc d'essai doit être mis en place. Un simple calorimètre peut en théorie déterminer les énergies de réaction mises en jeu. L'idéal serait de mettre la paraffine en

contact avec l'AB sans que l'allumage ne se produise. Pour cela il est possible de remplacer le WFNA par un autre acide fort, et/ou en faire varier sa concentration. Cependant, s'il est impossible de déterminer cette énergie de réaction sans provoquer d'allumage dans le calorimètre, comme le mécanisme de réaction de l'AB en phase gaz est connu grâce aux travaux de Weismiller et al. [3], il serait donc possible d'isoler l'énergie de réaction de l'AB solide avec WFNA de l'énergie de combustion.

Déterminer quelles sont précisément les autres propriétés de la paraffine affectées par l'alpha-oléfine serait aussi très pertinent. Pour cela, il serait intéressant de faire une étude de la capacité thermique, enthalpie de fusion, conductivité thermique de la paraffine en fonction de l'ajout d'alpha-oléfine. Elzein et al. [1] ont déterminé l'impact du module de compression de la paraffine en fonction de la concentration en alpha-oléfine, il serait pertinent de trouver comment incorporer ce module de compression dans le modèle établi afin de l'affiner. Il serait aussi probable que l'ajout en alpha-oléfine modifierait le recouvrement du grain d'AB par de la paraffine fondue, ce qui pourrait modifier la surface de contact entre l'acide et l'AB, et ainsi influencer le délai d'allumage.

RÉFÉRENCES

[1] Bachar Elzein, Olivier Jobin, and Etienne Robert. Reducing the ignition delay of hypergolic hybrid rocket fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 37(1) :77–85, 2021.

[2] Felix Baitalow, J Baumann, Gert Wolf, Klaus Jaenicke-Rößler, and Gert Leitner. Thermal decomposition of b–n–h compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. *Thermochimica Acta*, 391(1-2) :159–168, 2002.

[3] Michael Weismiller. *Characterization of ammonia borane for chemical propulsion applications*. Theses, Pennsylvania State University, 2012.

[4] Sachin Srivastava, Antonella Ingenito, and Roberto Andriani. Numerical and experimental study of a 230 n paraffin/n 2 o hybrid rocket. In *EUCASS 2019 - 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences*, 07 2019.

[5] Maxime Bouyges. *Instabilités dans les moteurs à propergol solide : influence de la géométrie étoilée et étude numérique de la transition laminaire-turbulent*. Theses, Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE) ; Université de Toulouse, November 2017.

[6] Arif Karabeyoglu, Greg Zilliac, Brian J Cantwell, Shane DeZilwa, and Paul Castellucci. Scale-up tests of high regression rate paraffin-based hybrid rocket fuels. *Journal of propulsion and power*, 20(6) :1037–1045, 2004.

[7] Paweł Surmacz and Grzegorz Rarata. Hybrid rocket propulsion development and application. *Progress in Astronautics*, 01 2009.

[8] Arif Karabeyoglu, Brian Cantwell, and David Altman. Development and testing of paraffin-based hybrid rocket fuels. In *37th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, page 4503, 2001.

[9] Keith Javier Stober, Brian J Cantwell, and Raja AL Otaibi. Hypergolic ignition of lithium–aluminum–hydride-doped paraffin wax and nitric acid. *Journal of Propulsion and Power*, 36(3) :435–445, 2020.

[10] Travis Sippel, Steven Shark, Matthew Hinkelman, T. Pourpoint, Steven Son, and S. Heister. Hypergolic ignition of metal hydride-based fuels with hydrogen peroxide. In *5th US Combustion Meeting*, pages 1–15, 01 2011.

[11] Stephen Davis and Nadir Yilmaz. Advances in hypergolic propellants : Ignition, hydrazine, and hydrogen peroxide research. *Advances in Aerospace Engineering*, 2014 :1–9, 09 2014.

[12] Scott Miller, Scott Henderson, Ron Portz, Frank Lu, Kim Wilson, David Krismer, L. Alexander, Jack Chapman, and Chris England. Performance optimization of storable bipropellant engines to fully exploit advanced material technologies, 01 2007.

[13] Brian Nufer. A summary of nasa and usaf hypergolic propellant related spills and fires. In *SpaceOps 2010 Conference*.

[14] Mark A Pfeil, Ameya S Kulkarni, P Veeraraghavan Ramachandran, Steven F Son, and Stephen D Heister. Solid amine–boranes as high-performance and hypergolic hybrid rocket fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 32(1) :23–31, 2016.

[15] Gilson da Silva and Koshun lha. Hypergolic Systems : A Review in Patents. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 4 :407 – 412, 12 2012.

[16] Ayhan Demirbaş. Hydrogen and boron as recent alternative motor fuels. *Energy Sources*, 27(8) :741–748, 2005.

[17] David Castaneda, Samuel Hassid, and Benveniste Natan. Modeling the hypergolic ignition of hydrogen peroxide with polyethylene. *Journal of Propulsion and Power*, 35 :1–4, 11 2018.

[18] Manisha B. Padwal, David A. Castaneda, and Benveniste Natan. Hypergolic combustion of boron based propellants. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(4) :6703–6711, 2021.

[19] Zhenyu Zhang, Zirui Zhao, Binshen Wang, and Jiaheng Zhang. Boron based hypergolic ionic liquids : A review. *Green Energy Environment*, 2020.

[20] Veeraraghavan Ramachandran, Hitesh Mistry, Ameya S. Kulkarni, and Pravin D. Gagare. Ammonia-mediated, large-scale synthesis of ammonia borane. *Dalton Trans.*, 43 :16580–16583, 2014.

[21] Veeraraghavan Ramachandran, Ameya S Kulkarni, Mark A Pfeil, Jacob D Dennis, Jared D Willits, Stephen D Heister, Steven F Son, and Timothée L Pourpoint. Amine–boranes : green hypergolic fuels with consistently low ignition delays. *Chemistry–A European Journal*, 20(51) :16869–16872, 2014.

[22] Haixiang Gao and Jean'ne M. Shreeve. Ionic liquid solubilized boranes as hypergolic fluids. *J. Mater. Chem.*, 22 :11022–11024, 2012.

[23] Mark A Pfeil. *Solid amine-boranes as high performance hypergolic hybrid rocket fuels*. Theses, Purdue University, August 2014.

[24] Soojong Kim, Jungpyo Lee, Heejang Moon, Honggye Sung, Jinkon Kim, and Jungtae Cho. Effect of paraffin-ldpe blended fuel on the hybrid rocket motor. 07 2010.

[25] Jean-Yves Lestrade. *Modélisation de la régression des combustibles liquéfiables dans un moteur hybride*. Theses, Université de Toulouse, December 2012.

[26] Jean-Etienne Durand. *Développement et validation expérimentale d'une modélisation numérique pour la simulation d'un moteur-fusée hybride*. Theses, Université de Toulouse, December 2019.

[27] Forman A. Williams. Simplified theory for ignition times of hypergolic gelled propellants. *Journal of Propulsion and Power*, 25(6) :1354–1357, 2009.

[28] Swanand Sardeshmukh, Steve Heister, Guoping Xia, C. Merkle, and Venkateswaran Sankaran. Kinetic modeling of hypergolic propellants using impinging element injectors. 07 2012.

[29] William Anderson, Michael McQuaid, Michael Nusca, and A. Kotlar. A detailed, finite-rate, chemical kinetics mechanism for monomethylhydrazine-red fuming nitric acid systems. page 36, 02 2010.

[30] Hiroumi Tani, Hiroshi Terashima, Yu Daimon, Mitsuo Koshi, and Ryoichi Kurose. A numerical study on hypergolic combustion of hydrazine sprays in nitrogen tetroxide streams. *Combustion Science and Technology*, 190(3) :516–534, 2018.

[31] Bi-Ren Gu, Raghunath Putikam, Gary Cheng, Yen-Sen Chen, JS Wu, and Ming-Chang Lin. Kinetic modeling of hypergolic ignition of n2h4-nto mixtures at low temperatures and the sawyer-glassman experiment on reactions of n2h4 with nox(x=1,2) at high temperatures. volume 14. Begell House Inc., 06 2014.

[32] L B Zuwg, E A Tkachencko, and B P Breen. A basic study on the ignition of hypergolic liquid propellant. Technical report, National Aeronautics and Space Administration, 1960.

[33] Huizhen Li, Qiuyu Yang, Xuenian Chen, and Sheldon G Shore. Ammonia borane, past as prolog. *Journal of Organometallic Chemistry*, 751 :60–66, 2014.

[34] Frances H Stephens, Vincent Pons, and R Tom Baker. Ammonia–borane : the hydrogen source par excellence ? *Dalton Transactions*, (25) :2613–2626, 2007.

[35] Anne Staubitz, Alasdair PM Robertson, and Ian Manners. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chemical reviews*, 110(7) :4079–4124, 2010.

[36] Umit Bilge Demirci. Ammonia borane : An extensively studied, though not yet implemented, hydrogen carrier. *Energies*, 13(12) :3071, 2020.

[37] Shang Hsiung et al. Hydrogen fuel cell engines and related technologies. Technical report, 2001.

[38] Salvador M Aceves, Francisco Espinosa-Loza, Elias Ledesma-Orozco, Timothy O Ross, Andrew H Weisberg, Tobias C Brunner, and Oliver Kircher. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3) :1219–1226, 2010.

[39] Todd B Marder. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia–borane ? *Angewandte Chemie International Edition*, 46(43) :8116–8118, 2007.

[40] David Maligne, Armelle Cessou, and Denis Stepowski. Chemiluminescence of bo2 to map the creation of thermal no in flames. *Combustion and Flame*, 156(2) :348–361, 2009.

[41] Shi Huang, Xiujuan Qi, Tianlin Liu, Kangcai Wang, Wenquan Zhang, Jianlin Li, and Qinghua Zhang. Towards safer rocket fuels : Hypergolic imidazolylidene-borane compounds as replacements for hydrazine derivatives. *Chemistry–A European Journal*, 22(29) :10187–10193, 2016.

[42] Keith Javier Stober, Anna Thomas, Brian J Evans, and Brian J Cantwell. Investigation of green hypergolic propellants for hybrid rockets. In *52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, page 4991, 2016.

[43] Yu V Kondrat'ev, AV Butlak, IV Kazakov, and AY Timoshkin. Sublimation and thermal decomposition of ammonia borane : Competitive processes controlled by pressure. *Thermochimica Acta*, 622 :64–71, 2015.

[44] V Sit, RA Geanangel, and WW Wendlandt. The thermal dissociation of nh3bh3. *Thermochimica Acta*, 113 :379–382, 1987.

[45] Melanie C Denney, Vincent Pons, Travis J Hebden, D Michael Heinekey, and Karen I Goldberg. Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 128(37) :12048–12049, 2006.

[46] Ahmad Al-Kukhun, Hyun Tae Hwang, and Arvind Varma. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *International journal of hydrogen energy*, 38(1) :169–179, 2013.

[47] Myrna H Matus, Daniel J Grant, Minh Tho Nguyen, and David A Dixon. Fundamental thermochemical properties of ammonia borane and dehydrogenated derivatives (bnh n, n= 0- 6). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(37) :16553–16560, 2009.

[48] Binayak Roy, Animesh Hajari, Vinit Kumar, Joydev Manna, and Pratibha Sharma. Kinetic model analysis and mechanistic correlation of ammonia borane thermolysis under dynamic heating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(22) :10386–10395, 2018.

[49] Tanusree Chatterjee and Stefan T. Thynell. Development of a reaction mechanism for liquid-phase decomposition of ammonia borane. *Thermochimica Acta*, 682, 2019.

[50] Felix Baitalow, J Baumann, G Wolf, and F.P Hoffmann. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of b-n-h compounds. *Thermochimica Acta*, 343 :19–25, 01 2000.

[51] Minh Tho Nguyen, Vinh Son Nguyen, Myrna H Matus, G Gopakumar, and David A Dixon. Molecular mechanism for h2 release from bh3nh3, including the catalytic role of the lewis acid bh3. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(4) :679–690, 2007.

[52] Michael J Baier, P Veeraraghavan Ramachandran, and Steven F Son. Characterization of the hypergolic ignition delay of ammonia borane. *Journal of Propulsion and Power*, 35(1) :182–189, 2019.

[53] Taylor B. Groom, Michael P. Drolet, Jason Gabl, and Timothee L. Pourpoint. Organic acid–promoted hydrolysis of ammonia borane under strained conditions. In *2018 International Energy Conversion Engineering Conference*.

[54] Hyun Tae Hwang and Arvind Varma. Effect of boric acid on thermal dehydrogenation of ammonia borane : Mechanistic studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(4) :1925–1931, 2013.

[55] Seunghun Shin, Joon-Hyung Jin, and Jihoon Jung. Sugar acid–assisted thermolysis of all-solid-state ammonia borane hydrogen fuel. *Energy Technology*, 8, 01 2020.

[56] Frances H Stephens, R Tom Baker, Myrna H Matus, Daniel J Grant, and David A Dixon. Acid initiation of ammonia–borane dehydrogenation for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5) :746–749, 2007.

[57] Umit B Demirci. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage. *International Journal of hydrogen energy*, 42(15) :9978–10013, 2017.

[58] Vikas K Bhosale, Junyeong Jeong, and Sejin Kwon. Ignition of boron-based green hypergolic fuels with hydrogen peroxide. *Fuel*, 255, 2019.

[59] Wu Zhou, Frederick Dryer, RA Yetter, Herschel A Rabitz, R.C. Brown, and C.E. Kolb. Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles. *Combustion and Flame*, 117(1) :227–243, 1999.

[60] Merrill K King and Andrej Macek. Studies of the ignition and combustion of boron particles for air-augmented rocket applications. Technical report, atlantic research corp alexandria va combustion and physical science dept, 1974.

[61] Henry B. Hass and Edward B. Hodge. Process of nitrating paraffin hydrocarbons and product thereof, 1933.

[62] James Welty, Gregory L Rorrer, and David G Foster. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2020.

[63] Warren M Rohsenow, James P Hartnett, and Young I Cho. *Handbook of heat transfer*, volume 3. McGraw-Hill New York, 1998.

[64] Sadık Kakaç, Ramesh K Shah, and Wing Aung. *Handbook of single-phase convective heat transfer*. Wiley, 1987.

[65] Craig Hulet, Patrice Clement, Patrice Tochon, Daniel Schweich, Nicolas Dromard, and Jerome Anfray. Literature review on heat transfer in two-and three-phase bubble columns. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1), 2009.

[66] Yixiang Liao and Dirk Lucas. Evaluation of interfacial heat transfer models for flashing flow with two-fluid cfd. *Fluids*, 3, 6 2018.

[67] Nail Suleiman Khabeev. A method of describing heat transfer between a gas bubble and a liquid. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 90 :353–356, 3 2017.