

N° d'ordre : 157

N° c.n.r.s. : A.O. 5977

# THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

pour obtenir

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert BOURIANNES



## 1<sup>ère</sup> THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COMBUSTION DE L'ALUMINIUM

*dans les mélanges oxygène-argon  
dans l'azote et dans l'air*

## 2<sup>ème</sup> THÈSE

Propositions données par l'Université

*Soutenues le 30 Juin 1972 devant la commission d'examen.*



## ~ JURY ~

*Président :* M. N. MANSON, Université de Poitiers  
*Examineurs :* MM. M. BARRERE, O.N.E.R.A. Paris  
J. CRABOL, Université de Paris (X)  
H. CORDIER, Université de Poitiers  
A. HARDY, Université de Poitiers

N° d'ordre : 157

N° C.N.R.S. : A.O. 5977

# THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

pour obtenir

**LE GRADE DE  
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Robert BOURIANNES**



## **1<sup>ère</sup> THÈSE**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COMBUSTION DE L'ALUMINIUM

*dans les mélanges oxygène-argon  
dans l'azote et dans l'air*

## **2<sup>ème</sup> THÈSE**

Propositions données par l'Université

*S.T4/4132*

*Soutenues le 30 Juin 1972 devant la commission d'examen.*



## **~ JURY ~**

**Président :** M. N. MANSON, Université de Poitiers

**Examineurs :** MM. M. BARRERE, O.N.E.R.A. Paris  
J. CRABOL, Université de Paris (X)  
H. CORDIER, Université de Poitiers  
A. HARDY, Université de Poitiers

UNIVERSITE DE POITIERS

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES - SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES  
 INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
 ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE  
 CENTRE D'ETUDES AERODYNAMIQUE ET THERMIQUE

DOYENS HONORAIRES ET ANCIENS DOYENS

MM. E. PATTE Professeur de Paléontologie  
 P. BROUSSE Professeur de Mécanique  
 N. MANSON Professeur de Physique  
 J. FORT Professeur de Mathématiques

DIRECTEURS HONORAIRES ET ANCIENS DIRECTEURS

MM. H. PONCIN Professeur de Mécanique  
 N. MANSON Professeur de Physique  
 P. LAURENT Professeur de Mécanique

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. FRECHET Professeur honoraire à la Sorbonne,  
 Membre de l'Institut  
 GARNIER Professeur honoraire à la Sorbonne,  
 Membre de l'Institut  
 BRULIGAND Professeur honoraire à la Sorbonne,  
 Correspondant de l'Académie des Sciences  
 SULEILLET Professeur à la Sorbonne  
 ABELOOS Professeur à la Faculté des Sciences  
 de Marseille  
 PUNICIN Professeur à la Sorbonne

MM. AMIEL Professeur à la Sorbonne  
 COTTE Professeur à la Sorbonne  
 Mme DUBREUIL- Professeur à la Sorbonne  
 JACOTIN  
 MM. MAZET Professeur à la Sorbonne  
 LESIEUR Professeur à la Sorbonne  
 CORABOEUF Professeur à la Sorbonne  
 ZOLCKERMANN Professeur de Physique  
 BROUSSE Professeur à la Sorbonne  
 PATTE Professeur de Paléontologie

DIRECTEURS DES UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

MM. E. GRAY U.E.R. Sciences exactes et naturelles  
 J. FORT U.E.R. Sciences fondamentales et appliquées  
 R. MAUREL U.E.R. Institut des sciences et techniques  
 M. CORDIER U.E.R. Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique  
 R. GOETHALS U.E.R. Centre d'Etudes Aérodynamique et Thermique

PROFESSEURS ET MAITRES DE CONFERENCES

MM. VALENSI Professeur de Chimie  
 CHARTIER Professeur de Physique  
 GAUJOUAN Professeur de Botanique  
 TABOURY Professeur de Chimie  
 LEGRAND Professeur de Biologie Animale  
 MATHIEU Professeur de Géologie et Minéralogie  
 GRAY Professeur de Physique  
 RIVAULT Professeur de Physique  
 ROSENBERG Professeur de Chimie Biologique  
 LAURENT Professeur de Mécanique  
 DOLBEAULT Professeur de Mathématiques  
 MANSON Professeur de Physique  
 THOMASSIN Professeur de Chimie  
 VAUTHILH Professeur de Physique  
 GARGOUIL Professeur de Physiologie Animale  
 FORDIER Professeur de Mécanique  
 MATHURIN Professeur de Mécanique  
 EZRA Professeur de Mathématiques  
 DASTÉ Professeur de Microbiologie  
 GUTH Professeur de Paléontologie  
 BOSCHER Professeur de Mécanique  
 GUTHALM Professeur de Mécanique  
 MAUREL Professeur de Chimie  
 LAGARDE Professeur de Mécanique  
 BERNARD Professeur de Chimie  
 de FOUQUET Professeur de Physique - E.N.S.M.A.  
 BATAILLER Professeur de Physique - I.U.T.  
 BLANCHARD Professeur de Chimie - I.U.T.  
 FORT Professeur de Mathématiques  
 FAISSO Professeur de Physique  
 BOURJIT Professeur de Mécanique  
 DUPUIS Professeur de Pédologie  
 PEUBE Professeur de Mécanique  
 PEYRE Professeur de Physiologie Animale  
 LUNC Professeur Associé de Mécanique - E.N.S.M.A.  
 RACHMAN Professeur Associé de Physique  
 Mlle ROUSSEL Professeur sans chaire - Physiologie  
 Cellulaire  
 M. PIMIENTA Professeur sans chaire - Géologie  
 Mme DOLBEAULT Professeur sans chaire - Mathématiques  
 MM. MICHON Professeur sans chaire - Biologie Animale  
 DEVRIES Professeur sans chaire - Géologie  
 JACQUESSON Professeur sans chaire - Physique  
 BERNAT Professeur sans chaire - Mathématiques  
 HARDY Professeur sans chaire - Chimie  
 Mme HIGINIAC Professeur sans chaire - Chimie  
 M. PAYEN de la Professeur sans chaire - Physique  
 GARANDERIE

MM. GALAND Professeur sans chaire - Physiologie  
 MORIN Professeur sans chaire - Physique I  
 RENAULT Professeur sans chaire - Mathématique  
 GOMEL Professeur sans chaire - Chimie  
 GRILUK Professeur sans chaire - Physique  
 NAYROLES Professeur sans chaire - Mécanique  
 MARTINET Maître de conférences - Chimie  
 HIGINIAC Maître de conférences - Mathématique  
 CAUBET Maître de conférences - Chimie Biologique  
 LUBOCHINSKY Maître de conférences - Physique  
 Mlle CORCUFF Maître de conférences - Mécanique I  
 MM. GASC Maître de conférences - Chimie Inorganique  
 JACQUESY Maître de conférences - Chimie  
 COINTOT Maître de conférences - Physique  
 MOINE Maître de conférences - Biologie  
 SCHREVEL Maître de conférences - Physique  
 LE ROY Maître de conférences - Mathématique  
 Mlle MOULIS Maître de conférences - Mathématique  
 MM. SOUCHEZ Maître de conférences - E.N.S.M.A.  
 ALZIARY de Maître de conférences - Informatique  
 ROQUEFORT Mécanique Appliquée  
 Mme BARTHELEMY Chargée d'enseignement - Mathématique  
 Mme PAGE Chargée d'enseignement - Mathématique  
 MM. UNTERBERGER Chargé d'enseignement - Mathématique  
 SOLOMON Maître de conférences associé - Mathématique  
 LOC Maître de conférences associé - Mathématique  
 TORDION Maître de conférences associé - Mathématique

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX  
 SCIENCES EXACTES ET NATURELLES - SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES  
 INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
 ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET AÉROTECHNIQUE  
 CENTRES D'ÉTUDES AÉRODYNAMIQUE ET THERMIQUE

DÉYENS HONORAIRES ET ANCIENS DÉYENS

MM. F. PATTE      Professeur de Paléontologie  
 P. BROUSSE      Professeur de Mécanique  
 N. MANSON      Professeur de Physique  
 J. FORT          Professeur de Mathématiques

DIRECTEURS HONORAIRES ET ANCIENS DIRECTEURS

MM. H. PONCIN      Professeur de Mécanique  
 N. MANSON      Professeur de Physique  
 P. LAURENT      Professeur de Mécanique

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. FRECHET      Professeur honoraire à la Sorbonne,  
                     Membre de l'Institut  
 GARNIER          Professeur honoraire à la Sorbonne,  
                     Membre de l'Institut  
 BOULIGAND      Professeur honoraire à la Sorbonne,  
                     Correspondant de l'Académie des Sciences  
 SOLÉILLET      Professeur à la Sorbonne  
 ABELOOS        Professeur à la Faculté des Sciences  
                     de Marseille  
 PONCIN          Professeur à la Sorbonne

MM. AMIEL          Professeur à la Sorbonne  
 COTTE            Professeur à la Sorbonne  
 Mme DUBREUIL-  
 JACOTIN          Professeur à la Sorbonne  
 MM. MAZET        Professeur à la Sorbonne  
 LESIEUR        Professeur à la Sorbonne  
 CORBIEUX      Professeur à la Sorbonne  
 ZOLCKERMAN    Professeur de Physique  
 BROUSSE        Professeur à la Sorbonne  
 PATTE            Professeur de Paléontologie

DIRECTEURS DES UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

MM. E. GRAY      U.E.R. Sciences exactes et naturelles  
 J. FORT          U.E.R. Sciences fondamentales et appliquées  
 R. MAUREL      U.E.R. Institut des sciences et techniques  
 H. CORDIER     U.E.R. Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique  
 R. GOETHALS    U.E.R. Centre d'Etudes Aérodynamique et Thermique

PROFESSEURS ET MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. VALENSI      Professeur de Chimie  
 CHARTIER        Professeur de Physique  
 GAUVDAN        Professeur de Botanique  
 TABOURY        Professeur de Chimie  
 LEGRAND        Professeur de Biologie Animale  
 MATHIEU        Professeur de Géologie et Minéralogie  
 GRAY            Professeur de Physique  
 RIVAULT        Professeur de Physique  
 ROSENBERG     Professeur de Chimie Biologique  
 LAURENT        Professeur de Mécanique  
 DOLBEAULT     Professeur de Mathématiques  
 MANSON        Professeur de Physique  
 THOMASSIN     Professeur de Chimie  
 VAUTHIER      Professeur de Physique  
 GARGOUIL      Professeur de Physiologie Animale  
 CORDIER        Professeur de Mécanique  
 MATHURIN      Professeur de Mécanique  
 EZRA            Professeur de Mathématiques  
 DASTE          Professeur de Microbiologie  
 GUTH            Professeur de Paléontologie  
 BOSCHER        Professeur de Mécanique  
 GOETHALS      Professeur de Mécanique  
 MAUREL        Professeur de Chimie  
 LAGARDE        Professeur de Mécanique  
 BERNARD       Professeur de Chimie  
 de FOUQUET    Professeur de Physique - E.N.S.M.A.  
 BATAILLER     Professeur de Physique - I.U.T.  
 BLANCHARD     Professeur de Chimie - I.U.T.  
 FORT            Professeur de Mathématiques  
 CAISSO        Professeur de Physique  
 BOURROT       Professeur de Mécanique  
 DUPUIS        Professeur de Pédologie  
 PELUBE        Professeur de Mécanique  
 PEYRE         Professeur de Physiologie Animale  
 LUNC           Professeur Associé de Mécanique - E.N.S.M.A.  
 RACHMAN       Professeur Associé de Physique  
 Mlle DOUSSEL   Professeur sans chaire - Physiologie  
                     Cellulaire  
 M. PIMIENTA    Professeur sans chaire - Géologie  
 Mme DOLBEAULT Professeur sans chaire - Mathématiques  
 MM. MICHON     Professeur sans chaire - Biologie Animale  
 DEVRIES        Professeur sans chaire - Géologie  
 JACQUESSON    Professeur sans chaire - Physique  
 BERNAT        Professeur sans chaire - Mathématiques  
 HARDY         Professeur sans chaire - Chimie  
 Mme MIGINIAC   Professeur sans chaire - Chimie  
 M. PAYEN de la Professeur sans chaire - Physique  
 GARANDERIE

MM. GALAND      Professeur sans chaire - Physiologie Animale  
 MORIN           Professeur sans chaire - Physiologie  
 RENAULT        Professeur sans chaire - Mathématiques  
 GOMEL          Professeur sans chaire - Chimie  
 GRILHE         Professeur sans chaire - Physique  
 MAYROLÉS      Professeur sans chaire - Mécanique  
 MARTINET      Maître de Conférences - Mécanique  
 MIGINIAC      Maître de Conférences - Chimie  
 CAUBET        Maître de Conférences - Mathématiques  
 LUBOCHINS-  
 KY              Maître de Conférences - Chimie Biologique  
 Mlle CORCUFF   Maître de Conférences - Physique  
 MM. GASC        Maître de Conférences - Mécanique  
 JACQUESY      Maître de Conférences - Chimie  
 COINTOT        Maître de Conférences - Chimie  
 MOINE          Maître de Conférences - Physique  
 SCHREVEL      Maître de Conférences - Zoologie  
 LE ROY         Maître de Conférences - Physique  
 Mlle MOULIS    Maître de Conférences - Mathématiques  
 MM. SOUCHE    Maître de Conférences - Mathématiques  
                     E.N.S.M.A.  
 ALZIARY de    Maître de Conférences - Informatique et  
 ROQUEFORT    Mécanique Appliquée  
 Mme BARTHELEMY Chargée d'enseignement - Mathématiques  
 Mme PAGE      Chargée d'enseignement - Mathématiques  
 MM. UNTERBERGER Chargé d'enseignement - Mathématiques  
 SOLOMON       Maître de Conférences associé - Mécanique  
 LOC            Maître de Conférences associé -  
                     Mathématiques  
 TORDION       Maître de Conférences associé - Mécanique



*Cette étude a été effectuée au Laboratoire d'Energétique de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique, sous la direction de Monsieur le Professeur N. MANSON.*

*Après m'avoir proposé le sujet de ma thèse, il n'a cessé de me guider et de me conseiller dans son développement.*

*Je tiens à lui en exprimer ma très profonde et très respectueuse gratitude.*

*Que Monsieur M. BARRERE, Directeur-Adjoint à l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales, veuille bien trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et les encouragements qu'il m'a constamment prodigués.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur J. CRABOL qui, après avoir bien voulu s'intéresser à mon travail, m'a fait le plaisir de venir le juger.*

*Que Monsieur le Professeur R. VICHNIEVSKY qui m'a fait l'honneur de me parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique veuille bien croire à ma vive reconnaissance.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur H. CORDIER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique qui a accepté, malgré ses nombreuses charges, de participer à mon Jury et à Monsieur le Professeur A. HARDY pour l'aide qu'il m'a accordée et pour la bienveillance qui m'a été témoignée dans son laboratoire à l'occasion de cette étude.*

*Il m'est enfin très agréable d'exprimer mon amitié et mes remerciements à tous ceux qui, au Laboratoire d'Energétique et, plus généralement, à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique, ont contribué à la réalisation de ce travail et m'ont permis de le mener à bien.*

- TABLE DES MATIERES -

|  | pages |
|--|-------|
| <u>NOTATIONS</u>   | v     |
| <u>CHAPITRE I : INTRODUCTION.</u>                                | 1     |
| I.1 - <u>Généralités</u>   | 1     |
| I.2 - <u>Les métaux considérés comme carburants</u>              | 1     |
| I.3 - <u>Les caractères généraux de la combustion des métaux</u> | 2     |
| I.4 - <u>Le cas particulier de l'aluminium</u>                   | 3     |
| I.5 - <u>Les étapes du présent travail.</u>                      | 5     |
| <br>   |       |
| <u>CHAPITRE II : LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.</u>                 | 7     |
| II.1 - <u>Principe</u>   | 7     |
| II.2 - <u>Schéma général</u>                                     | 8     |
| II.3 - <u>La chambre d'expérience</u>                            | 8     |
| II.4 - <u>Le dispositif d'inflammation</u>                       | 12    |
| II.4.1 - Généralités   |       |
| II.4.2 - Forme et rendement de la self                           |       |
| II.4.3 - Fréquence de fonctionnement du générateur de courant    |       |
| II.4.4 - Puissance induite dans la sphère d'aluminium.           |       |
| II.5 - <u>L'aluminium et les mélanges comburants</u>             | 21    |
| II.6 - <u>La mesure des températures</u>                         | 25    |
| II.6.1 - Les dispositifs de mesure des températures              |       |
| II.6.2 - Détermination des températures vraies.                  |       |
| II.7 - <u>Les appareils enregistreurs</u>                        | 28    |
| II.8 - <u>L'analyse des produits de combustion.</u>              | 29    |

|   |    |
|---|----|
| <u>CHAPITRE III : DELAI D'INFLAMMATION ET PRESSION LIMITE DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM.</u> | 33 |
| III.1 - <u>Généralités</u>  | 33 |
| III.2 - <u>Déroulement d'une expérience</u>   | 33 |
| III.3 - <u>Combustion autonome ou entretenue de l'aluminium</u>                             | 34 |
| III.3.1 - Définitions   |    |
| III.3.2 - Mesure du délai $\tau_0$  |    |
| III.3.3 - Pression limite $p^x$ de combustion autonome totale.                              |    |
| III.4 - <u>Cas des mélanges oxygène-argon</u>   | 35 |
| III.4.1 - Détermination du délai $\tau_0$   |    |
| III.4.1.1 - Les mesures   |    |
| III.4.1.2 - Interprétation  |    |
| III.4.2 - Pression de combustion autonome totale.   |    |
| III.5 - <u>Cas de l'azote</u>   | 41 |
| III.5.1 - Détermination du délai $\tau_0$   |    |
| III.5.1 - Pression de combustion autonome totale.   |    |
| III.6 - <u>Cas de l'air.</u>  | 45 |
| <br>  |    |
| <u>CHAPITRE IV : COMBUSTION DE L'ALUMINIUM DANS LES MELANGES OXYGENE-ARGON.</u>             | 49 |
| IV.1 - <u>Introduction</u>  | 49 |
| IV.2 - <u>Combustion autonome de l'aluminium</u>  | 49 |
| IV.2.1 - Généralités  |    |
| IV.2.2 - Aspect de la combustion pour $p > p^x$   |    |
| IV.2.3 - Aspect de la combustion pour $p < p^x$   |    |
| IV.2.4 - Les fumées   |    |
| IV.2.5 - Les explosions   |    |
| IV.2.6 - Résumé   |    |

|   |    |
|---|----|
| IV.3 - <u>Combustion entretenue de l'aluminium</u>                        | 54 |
| IV.3.1 - Aspect de la combustion  |    |
| IV.3.2 - Diamètre de la flamme.   |    |
| IV.4 - <u>Température de la sphère</u>                                    | 57 |
| IV.4.1 - Généralités  |    |
| IV.4.2 - Analyse des enregistrements                                      |    |
| IV.4.2.1 - Combustion autonome  |    |
| IV.4.2.2 - Combustion entretenue  |    |
| IV.4.2.3 - Remarque sur certaines particularités des enregistrements      |    |
| IV.4.3 - La constante de combustion                                       |    |
| IV.4.4 - La sphère d'oxyde creuse   |    |
| IV.5 - <u>Schémas de combustion de l'aluminium</u>                        | 72 |
| IV.5.1 - Résumé des observations effectuées                               |    |
| IV.5.2 - Les schémas théoriques de combustion                             |    |
| IV.6 - <u>Diamètre de la flamme en combustion entretenue</u>              | 76 |
| IV.6.1 - Calcul du diamètre de la flamme                                  |    |
| IV.6.2 - Vérification expérimentale                                       |    |
| IV.6.2.1 - Evolution du diamètre en fonction du temps                     |    |
| IV.6.2.2 - Influence de $P_{i0}$ , $p$ et $X$ sur $d_f$ à $t$ donné.      |    |
| <br>  |    |
| <u>CHAPITRE V : COMBUSTION DE L'ALUMINIUM DANS L'AZOTE ET DANS L'AIR.</u> | 83 |
| V.1 - <u>Introduction</u>   | 83 |
| V.2 - <u>Aspect de la combustion dans l'azote</u>                         | 83 |
| V.2.1 - Combustion autonome   |    |
| V.2.2 - Combustion entretenue   |    |
| V.3 - <u>Température de l'aluminium en combustion dans l'azote</u>        | 85 |
| V.3.1 - Généralités   |    |
| V.3.2 - Analyse des enregistrements                                       |    |

|  |     |
|--|-----|
| V.4 - <u>Aspect de la combustion dans l'air</u>                                  | 90  |
| V.4.1 - Combustion autonome  |     |
| V.4.2 - Combustion entretenue  |     |
| V.4.3 - Résidus de combustion  |     |
| V.5 - <u>Température de l'aluminium en combustion dans l'air</u>                 | 93  |
| V.6 - <u>Discussion et conclusion</u>  | 95  |
| V.6.1 - Influence de l'alumine   |     |
| V.6.2 - Formation de l'oxynitride d'aluminium $\gamma$ .                         |     |
| <br>   |     |
| <u>CHAPITRE VI</u> : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS.                                    | 97  |
| <br>   |     |
| <u>ANNEXE I</u> : MODELE THEORIQUE DE LA COMBUSTION D'UNE SPHERE<br>D'ALUMINIUM. | 103 |
| <br>   |     |
| <u>ANNEXE II</u> : SPECTRES DE POUDRE DEBYE-SCHERRER.                            | 113 |
| <br>   |     |
| <u>BIBLIOGRAPHIE.</u>  | 125 |

- NOTATIONS -

|              |   |
|--------------|---|
| $C_{pj}$     | Chaleur spécifique à pression constante de l'espèce $A_j$ |
| $D_j$        | Coefficient de diffusion                                  |
| $D_s$        | Diamètre de la self                                       |
| $H$          | Enthalpie (par mole)                                      |
| $I$          | Flux total de matière (moles/sec)                         |
| $K$          | Constante de combustion                                   |
| $L$          | Longueur de la self                                       |
| $L_i$        | Coefficient de self-induction                             |
| $L_m$        | Chaleur latente de fusion du métal                        |
| $P_s$        | Puissance H.F. aux bornes de la self                      |
| $P_i$        | Puissance H.F. induite dans la charge ( $P_{i0}$ initial) |
| $Q$          | Flux de chaleur rayonné                                   |
| $R$          | Constante du gaz parfait                                  |
| $T$          | Température (degrés Kelvin)                               |
| $V$          | Tension (volts)   |
| $X$ ou $X_o$ | Concentration molaire en oxygène                          |
| $X_m$        | Concentration molaire en métal vapeur                     |

-oOo-

|               |  |
|---------------|--|
| $d = 2 r_m$   | Diamètre de la sphère de métal ( $d_o$ initial)              |
| $d_f = 2 r_f$ | Diamètre de la flamme  |
| $f$           | Fréquence du courant électrique                              |
| $h$           | Longueur de la charge  |
| $k$           | Fraction des produits de combustion se déposant sur le métal |
| $p$           | Pression   |
| $r$           | Abscisse radiale   |
| $r_m$         | Rayon de la sphère de métal                                  |
| $r_f$         | Rayon de la flamme   |

-oOo-

|          |                                 |
|----------|---------------------------------|
| $\alpha$ | Proportion d'aluminium imbrûlé  |
| $\delta$ | Profondeur de pénétration       |
| $\eta$   | Rendement                       |
| $\theta$ | Température lue (degrés Kelvin) |



|             |   |
|-------------|---|
| $\lambda_j$ | Coefficient de conductibilité thermique de l'espèce $A_j$ |
| $v_j$       | Coefficient stoechiométrique relatif à l'espèce $A_j$     |
| $\rho$      | Nombre de moles par unité de volume                       |
| $\rho_r$    | Résistivité ( $\Omega.cm$ )                               |
| $\tau$      | Durée de fonctionnement du générateur H.F.                |
| $\tau_0$    | Délai d'inflammation                                      |
| $\phi$      | Fraction des produits de combustion en phase vapeur.      |

-oOo-

Indices Inférieurs -

|       |   |
|-------|---|
| cond. | Condensé                                  |
| e     | Extérieur (entre flamme et l'infini)      |
| eb.   | Ebullition                                |
| f     | Flamme                                    |
| i     | Intérieur (entre métal liquide et flamme) |
| j     | Caractérise une espèce                    |
| m     | Métal ou carburant                        |
| o     | Oxydant                                   |
| pr    | Produit de combustion ou oxyde            |
| -     | Infini.                                   |

-oOo-

- CHAPITRE I -

INTRODUCTION

I.1 - GENERALITES -

Peu d'études avaient été faites avant ces vingt dernières années sur la combustion des métaux dans une atmosphère gazeuse, ce phénomène n'ayant guère été utilisé que pour l'obtention de sources lumineuses brèves mais intenses (lampes à éclairage par exemple).

Les propriétés réductrices de l'aluminium étaient cependant connues (soudure aluminothermique à partir du mélange  $Al + Fe_2O_3$  appelé thermite) de même que son affinité pour l'azote (addition de l'aluminium dans les aciers de nitruration / 7/).

Les premiers travaux concernant la combustion des métaux avaient essentiellement comme objectif la prévention des détonations des poussières métalliques / 47/ et les quelques études plus fondamentales / 79/ / 30/ / 80/ semblent être restées sans suite.

Ce n'est qu'à partir de 1950 que la possibilité d'obtenir des températures élevées, c'est-à-dire supérieures aux températures de fusion des réfractaires usuels (chalumeau à Oxygène-Aluminium / 48/) a suscité les premières recherches / 22/ / 44/ sur les caractères spécifiques de la combustion des métaux.

Le développement de la propulsion par fusée et notamment l'usage des propergols solides a ensuite provoqué un regain d'intérêt par l'emploi des métaux en tant que carburants du fait de leurs propriétés énergétiques élevées.

I.2 - LES METAUX CONSIDERES COMME CARBURANTS -

L'impulsion spécifique théorique d'un propergol est d'autant plus grande que sa température de combustion est élevée et que la masse molaire des produits éjectés est faible. Les métaux sont particulièrement intéressants à ce point de vue et s'il est peu réaliste, du fait de l'existence de produits de combustion solides, d'envisager de les employer seuls, leur addition à un carburant classique peut être avantageuse.

Le calcul des performances théoriques des poudres métallisées /22/ /62/ /8/ /76/ montre que l'introduction de Lithium, Beryllium et Bore dans un hydrocarbure ou de Lithium, Beryllium, Bore, Zirconium, Sodium, Aluminium et Magnesium dans un propergol solide /43 bis/ /4/ /29/ /87/ peuvent en améliorer l'impulsion spécifique d'environ 5 à 8% entre 250 et 300 secondes.

Ces mêmes métaux sont utilisés, du fait de leurs températures de combustion élevées, et de la présence de produits condensés chauds, dans les dispositifs d'allumage des poudres propulsives /2/ généralement constitués d'un perchlorate d'ammonium ou de potassium comportant jusqu'à 40 à 60% en poids de métal.

Enfin, l'addition de fines particules métalliques à une poudre solide fait généralement disparaître les instabilités de combustion à haute fréquence qui nuisaient à son bon fonctionnement.

Cependant, si l'emploi des métaux s'est assez largement développé en propulsion, les améliorations des performances prévues théoriquement n'ont pas toujours été obtenues /18/ /23/.

Les causes principales de ce désaccord semblent devoir être attribuées à des lacunes dans la connaissance des valeurs des constantes thermodynamiques des métaux et de leurs composés à haute température, à une cinétique de combustion mal connue et à la présence de particules solides dans les gaz brûlés.

### I.3 - LES CARACTERES GENERAUX DE LA COMBUSTION DES METAUX -

Les premiers travaux systématiques ont été le fait d'une part de GROSSE et CONWAY /44/, d'autre part de GLASSMAN /41/ et GORDON /43/.

GROSSE et CONWAY ont dégagé les critères qui permettent de juger des qualités d'un métal en tant que carburant, à savoir : chaleur de réaction élevée, grande stabilité et faible pression de dissociation de l'oxyde à haute température, faible capacité calorifique des produits brûlés.

Un examen de la classification périodique des éléments fait ressortir que les métaux les plus intéressants de ce point de vue (Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ti, Zr) ont des oxydes réfractaires. Il s'en suit que la température d'ébullition de l'oxyde est une valeur limite supérieure de la température de combustion.

GLASSMAN, en comparant les températures de fusion et d'ébullition du métal et de son oxyde, a énoncé /41/ /42/ un critère de combustion qui sera précisé plus tard par BRZUSTOWSKI et GLASSMAN /21/ et selon lequel : une condition nécessaire pour que la combustion ait lieu en phase vapeur est que la température d'ébullition de l'oxyde soit supérieure à celle du métal (ce qui est le cas de l'aluminium à la pression atmosphérique). De même la condition suffisante pour que la combustion ait lieu en surface est que la température d'ébullition du métal soit supérieure à celle de son oxyde.

Après observation de la combustion de divers métaux dans une flamme Hydrogène/Oxygène, GORDON /43/ propose un classement des métaux voisin de celui auquel aboutissent, de leur côté, BRZUSTOWSKI et GLASSMAN :

- a) les métaux volatils (Li, Na, Mg) s'enflamment et brûlent aisément ;
- b) les métaux non volatils
  - à oxyde soluble dans le métal (Ti, Zr) s'enflamment aisément et brûlent lentement ;
  - à oxyde insoluble, non volatil (Al, Be) s'enflamment difficilement ;
  - à oxyde volatil (Bore).

#### I.4 - LE CAS PARTICULIER DE L'ALUMINIUM -

L'aluminium est un métal dont la combustion a été particulièrement étudiée, tant du fait de son intérêt énergétique (température de combustion et impulsion spécifique élevées) que de son intérêt pratique (métal courant, stockable, non toxique).

Les expériences ont tout d'abord porté sur la combustion de particules d'aluminium de quelques dizaines de microns de diamètre brûlant dans la flamme d'un brûleur alimenté en propane et oxygène /38/, en gaz naturel et oxygène /6/, en hydrogène et oxygène /34/, ou en oxyde de carbone - azote - oxygène /31/, ainsi que sur la combustion de fils d'une fraction de millimètre de diamètre chauffés par effet Joule /21/ /51/ /50/ /58/ enfin sur la combustion des particules de métal incorporées dans une poudre propulsive /64/ /17/ /39/. Le déroulement de la combustion était observé par photographie, et les résidus recueillis, figés sur une paroi froide /34/.

L'ensemble de ces travaux a permis de constater que la température d'inflammation de l'aluminium, proche de celle de fusion de l'oxyde, variait très peu avec la concentration en oxygène /38/. Le délai d'inflammation était proportionnel au carré du diamètre de la sphère de métal, quand celle-ci était

chauffée par la flamme d'un brûleur, l'inflammation étant caractérisée, sur les enregistrements cinématographiques, par l'apparition brusque d'une trace lumineuse.

Les résidus obtenus par les techniques de prélèvement et de figéage /34/ comportaient notamment de fines particules creuses d'oxyde ainsi qu'une goutte d'alumine, apparue pendant la combustion, à la surface de la sphère d'aluminium. La combustion était souvent accompagnée d'une explosion, ou fragmentation, de la sphère initiale.

Des revues bibliographiques très complètes des observations effectuées avant 1962 sur la combustion des métaux, et avant 1964 en ce qui concerne l'aluminium, ont été effectuées respectivement par MARKSTEIN /60/ et CHRISTENSEN, KNIPE, GORDON /24/.

Pour décrire la combustion de l'aluminium, compte tenu des résultats expérimentaux que nous venons de résumer, 2 schémas théoriques ont été envisagés.

Selon BARTLETT et ses collaborateurs /6/, la goutte d'aluminium liquide est entourée de sa vapeur puis d'une pellicule d'alumine liquide, à travers laquelle le métal doit diffuser pour rencontrer l'oxygène, la combustion se faisant au contact de cette pellicule.

Selon BRZUSTOWSKI et GLASSMAN /21/ au contraire, la combustion se fait dans une flamme de diffusion, détachée de la goutte de métal, c'est-à-dire selon un schéma qui ne diffère de celui adopté pour expliquer la combustion des gouttes d'hydrocarbures que par la présence de produits de combustion liquides et solides.

Les équations qui, dans le cadre de cette dernière théorie, lient les paramètres caractéristiques de la combustion de l'aluminium, se déduisent directement, (du fait de la similitude des modèles adoptés) des équations établies pour les hydrocarbures et ne s'en différencient que par la présence dans les bilans de matière et d'énergie, de termes supplémentaires tenant compte de la formation dans la flamme de produits condensés.

Les résultats expérimentaux obtenus, ne permettent cependant pas, du fait de leur nature essentiellement qualitative, d'opter pour l'une ou l'autre de ces deux théories, d'autant plus que DREW /73/ /74/ /33/, à partir d'enregistrements cinématographiques de la combustion, et l'examen des produits brûlés, émet l'hypothèse que la flamme de diffusion disparaît au fur et à mesure que la quantité d'oxyde augmente, et que BRULARD /17/, après observation de la combustion d'un propergol solide chargé en aluminium, estime que les deux modes

de combustion envisagés (soit en phase gazeuse, soit à la surface de l'oxyde) coexistent.

Enfin MARKSTEIN /61/ examine d'un point de vue plus fondamental l'existence possible, dans une combustion métal-oxygène, des réactions hétérogènes à la surface de l'oxyde condensé et des réactions homogènes, en phase vapeur suivies de la condensation de l'oxyde formé.

### 1.5 - LES ETAPES DU PRESENT TRAVAIL -

Il nous est apparu, à l'examen des résultats que nous venons d'exposer, que seules des expériences reproductibles, au cours desquelles plusieurs paramètres seraient mesurés, pourraient permettre une confrontation plus approfondie avec les modèles théoriques existants.

Pour atteindre cet objectif, nous avons pensé qu'il fallait, en particulier, observer la combustion d'une seule particule d'aluminium, brûlant en atmosphère contrôlée, après inflammation par un apport d'énergie connu.

Notons que des solutions analogues ont été proposées par NELSON /65/ /66/ et WILSON /88/ qui ont construit des montages permettant d'observer une sphère d'aluminium, de 1/10 mm environ, brûlant en chute libre, après inflammation soit par une lampe à éclair soit par un laser.

Pour notre part, nous avons jugé qu'il serait plus efficace d'étudier la combustion de sphères d'aluminium de taille relativement importante (3 mm environ) et immobiles, plutôt que des particules de 1/10 à 1/100 mm tombant en chute libre.

Le montage expérimental que nous avons réalisé en fonction de ces impératifs est décrit dans le deuxième chapitre du présent mémoire.

Dans le troisième chapitre, nous précisons les conditions expérimentales (taille des sphères d'aluminium, pression et composition du mélange comburant) dans lesquelles la combustion autonome peut se développer.

Les expériences réalisées nous ont montré que la combustion de l'aluminium dans les mélanges oxygène-argon d'une part, oxygène-azote et air d'autre part présentaient des différences marquantes et qu'en particulier l'azote ne se comportait pas comme un inerte.

Aussi nous exposons dans le quatrième chapitre les résultats de nos expériences concernant l'aspect de l'aluminium en combustion, l'évolution de sa température et la nature des produits brûlés dans les mélanges oxygène-argon et, dans le cinquième chapitre, les résultats se rapportant à des combustions



dans l'azote et dans l'air.

Les conclusions auxquelles nous avons abouti sont résumées dans le sixième et dernier chapitre.

Enfin nous présentons en annexes d'une part un modèle de combustion des métaux auquel il est fait appel dans le chapitre IV et d'autre part les spectres de poudre DEBYE-SCHERRER des produits que nous avons analysés par radio-cristallographie.

- CHAPITRE II -

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.1 - PRINCIPE -

Nous avons réalisé un montage expérimental permettant de porter une sphère d'aluminium de 1,6 à 4 mm de diamètre à sa température d'inflammation (2300°K environ dans l'oxygène).

Nous avons choisi des sphères de diamètre relativement grand de manière à permettre à la fois leur observation par cinématographie avec une caméra ordinaire et la mesure de leur température avec un pyromètre optique simple (surface de visée de quelques mm<sup>2</sup>) ou avec des thermocouples.

L'inflammation de l'aluminium a été obtenue grâce à un apport extérieur d'énergie contrôlé et la combustion réalisée dans une atmosphère de composition et de pression bien définies.

Pour faciliter les visées optiques et pyrométriques, nous avons voulu que la sphère d'aluminium soit immobile pendant la combustion. Cette méthode a en outre l'avantage d'éliminer les phénomènes de convection forcée, générateurs de dyssymétrie dans la combustion.

Le principal problème qui s'est posé, a donc été celui du maintien de la sphère.

Divers dispositifs sont proposés dans la littérature. Outre le contact avec un support solide soit par gravité (creuset) soit par capillarité (suspension à un fil), on peut en particulier envisager de faire supporter la sphère par un jet gazeux ou de la maintenir en place par un champ de vibrations acoustiques /46/, ou encore par un champ de forces électromagnétiques /68/.

La méthode la plus simple et la plus sûre nous a paru être la première citée. La sphère est donc posée sur un support, choisi en tungstène pour des raisons exposées ci-après (cf. II.3). Le chauffage jusqu'à la température d'inflammation est assuré par induction de courants électriques à haute fréquence. C'est une méthode de chauffage "propre", grâce à laquelle le métal est chauffé uniformément (résultat difficile à obtenir avec un laser), sa durée peut être déterminée avec précision et sa puissance modulée aisément.

Il ne faut évidemment pas méconnaître les limitations de la méthode choisie : le support n'est pas rigoureusement neutre du point de vue chimique, la symétrie sphérique du phénomène observé est légèrement altérée, enfin l'inflammation se fait en présence de champs magnétiques (dûs au fonctionnement du générateur à induction haute fréquence). Cependant nous avons estimé ces dernières limitations suffisamment faibles pour être tolérées.

## II.2 - SCHEMA GENERAL -

Les différentes parties du montage (fig. II-1 et II-2) sont :

- la chambre d'expérience proprement dite,
- le dispositif d'inflammation,
- les réservoirs de préparation et stockage du mélange comburant gazeux,
- les instruments de mesure des températures,
- les appareils enregistreurs,
- le dispositif d'analyse des produits de combustion.

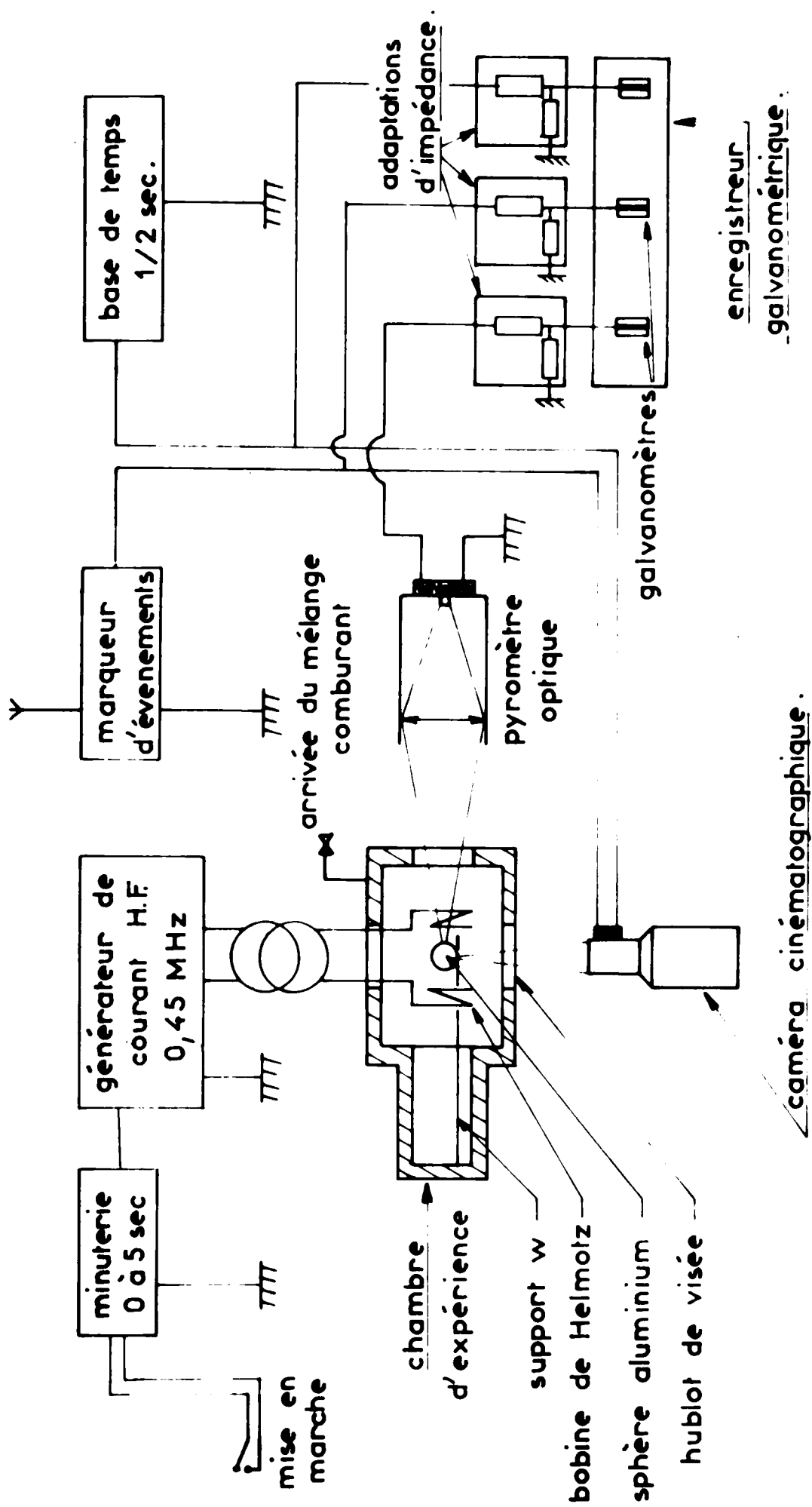
## II.3 - LA CHAMBRE D'EXPERIENCE -

La chambre d'expérience est en acier, et son volume intérieur est de  $300 \text{ cm}^3$ . Elle est éprouvée à 150 bars en vue d'une utilisation jusqu'à 100 bars.

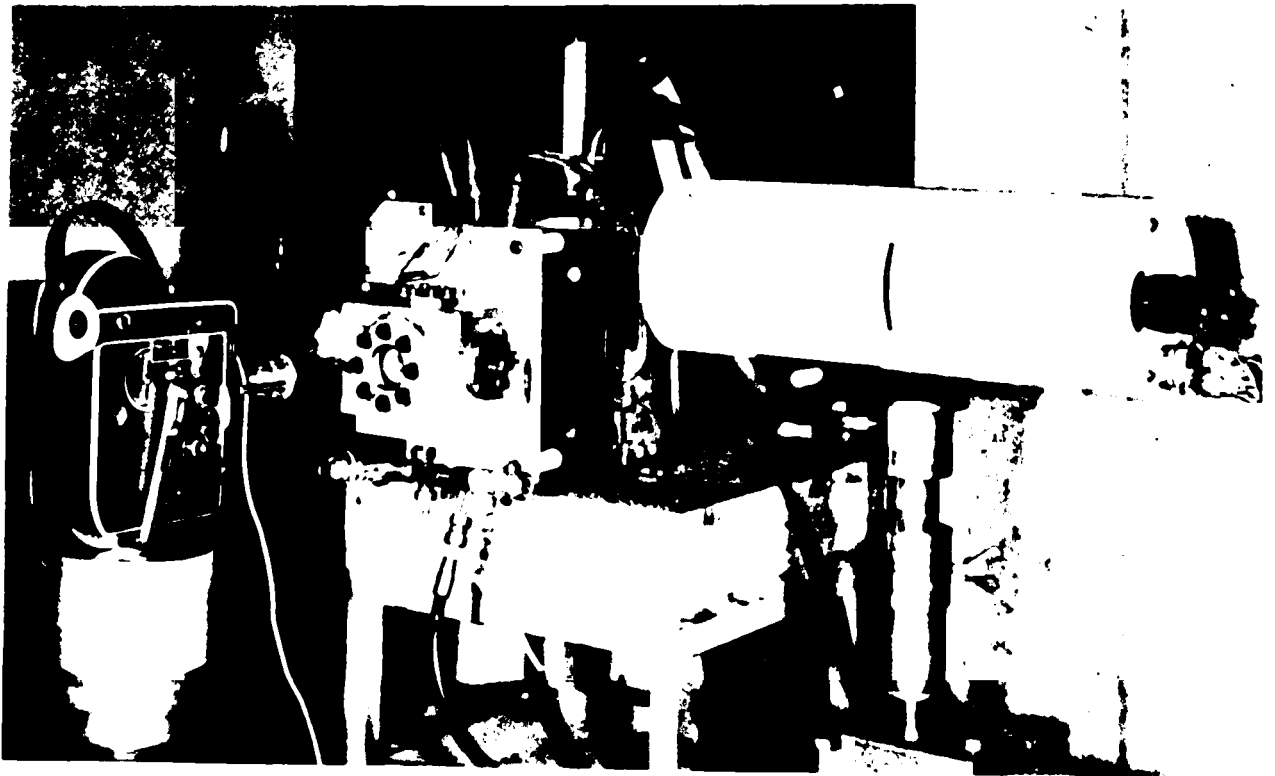
Une première chambre d'expérience /10/ avait été réalisée en "Altuglas", matériau non conducteur de l'électricité, pour éviter que la self de chauffage H.F. ne provoque par induction un échauffement des parois de la chambre. La résistance mécanique relativement faible de l'Altuglas limitant à 12 bars la pression de service, il est apparu que l'utilisation de l'acier était inévitable. En fait, nous avons pu constater que l'élévation de température de la chambre en métal est tout à fait négligeable en usage normal, le générateur H.F. ne fonctionnant que quelques secondes toutes les 15 minutes environ.

Cette chambre en acier a été percée de divers orifices pour :

- le passage des conducteurs de courant H.F., eux-mêmes refroidis par circulation d'eau ;
- l'introduction de la sphère d'aluminium ;
- l'introduction et l'évacuation des gaz comburants ;
- les hublots (en Altuglas ou fluorine) pour les visées cinématographiques ou pyrométriques.



- Fig II 1 - Schéma du montage expérimental.



\_ Fig II 2 \_ Une vue de l'installation ( chambre d'expérience;  
caméra; pyromètre optique .)



**\_ Fig II 3 \_ La sphère d'aluminium (  $\varnothing$  3 mm )  
sur son support en tungstène ( fil de  $\varnothing$  0,8 mm )  
(grandissement 5 environ.)**



La sphère d'aluminium est posée sur un support en tungstène. Ce support doit pouvoir résister à une température de 3500°K environ, pendant la combustion du métal. Divers creusets en oxyde réfractaire (Zircone - Glucine - Thorine) ont été essayés, mais ont fondu pendant l'expérience, soit que leurs températures de fusion respectives (3000°K - 2800°K - 3600°K) aient été inférieures à la température de combustion de l'aluminium, soit qu'ils aient formé, avec l'alumine, un composé /55/ à point de fusion beaucoup plus faible que celui du corps pur. Leur résistance au choc thermique est, de plus, médiocre. Un creuset en Nitrure de Bore a donné toute satisfaction, tant du point de vue résistance au choc thermique que stabilité chimique, mais du fait de sa conductibilité thermique élevée, il refroidit d'une façon excessive la charge en aluminium.

Finalement, un support constitué par un fil de tungstène (de diamètre sensiblement égal au quart de celui de la sphère d'aluminium étudiée) façonné en forme d'anneau (fig. II-3) a donné satisfaction malgré une légère oxydation du tungstène et la possibilité de formation, à chaud, de divers alliages Aluminium-Tungstène /26/. De ce fait, l'anneau de tungstène est consommable et doit être renouvelé à chaque expérience.

Ce support en tungstène est solidaire d'un chariot, réglable dans les trois directions de l'espace, de manière à placer la sphère d'aluminium au centre de la self de chauffage avec une précision de l'ordre de 2/10 mm.

## II.4 - LE DISPOSITIF D'INFLAMMATION -

### II.4.1 - Généralités -

Un générateur de courants électriques à haute fréquence alimente une self placée à l'intérieur de la chambre d'expérience. La sphère d'aluminium constitue la "charge" dans laquelle la self induit des courants H.F.. Le générateur utilisé, de la "Société d'Electronique Française", type G.I.7000, est susceptible de débiter un courant de puissance utile comprise entre 5 et 7 KVA, sous une tension de 2200 V, à des fréquences de 0,45/0,6/1 et 1,35 MHz. Une minuterie (0 à 6 sec. à 1/100 sec.) commande son fonctionnement. Les instants de mise en marche et d'arrêt de la H.F. sont repérés grâce à un "marqueur d'évènements", constitué par un récepteur de radiofréquences, réalisé au laboratoire, qui détecte le début et la fin de l'émission des signaux H.F. émis par le générateur et qui délivre, à ces deux instants, une impulsion électrique recueillie par un appareil enregistreur. Le courant H.F. à 2200 V est ramené à 170 V

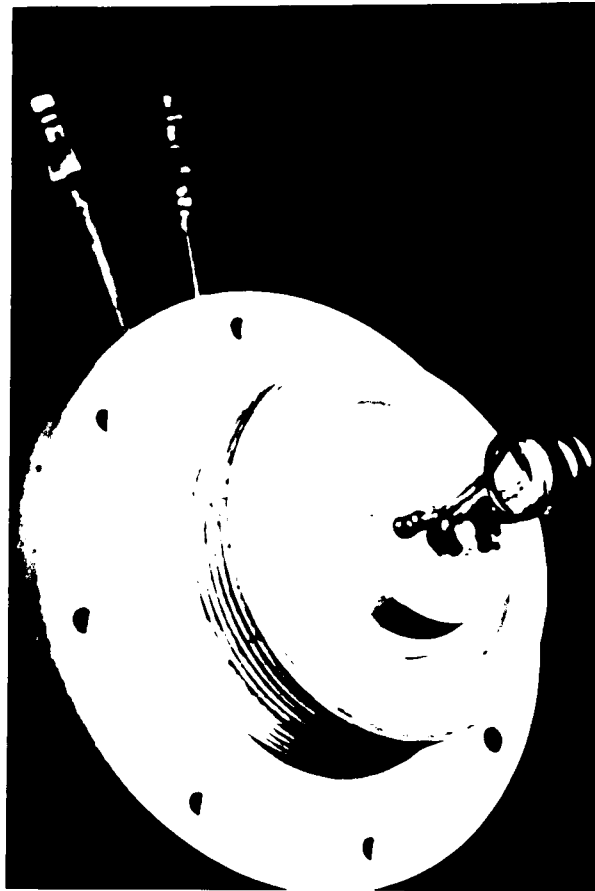
par un transformateur à air, puis deux conducteurs creux (tubes laiton ;  $d = 4 \times 2 \text{ mm}$ ) refroidis par circulation d'eau, et qui pénètrent dans la chambre en traversant un support isolant en "Lucoflex" (fig. II-4) l'amènent jusqu'à la self, réalisée à partir de tubes en cuivre de  $2 \times 1,6 \text{ mm}$  de diamètre et, elle aussi, refroidie par eau.

Les paramètres à fixer pour déterminer les conditions d'emploi du générateur et de la self (fréquence du courant, forme et dimensions de la self, ne sont pas indépendants les uns des autres ; de plus, plusieurs données sont variables dans le temps (propriétés physiques de l'aluminium dont la température va s'élever de  $2000^\circ$  en trois secondes) ou d'une expérience à l'autre (diamètre de la charge). Des formules /9//77//55/, le plus souvent semi-empiriques, permettent d'obtenir un ordre de grandeur de ces paramètres, les valeurs définitives devant ensuite être déterminées expérimentalement. Dans le cas présent, ce sont des considérations d'ordre pratique (champ optique notamment), bien plus que la recherche d'un rendement élevé, qui ont conditionné le choix final de la géométrie de la self.

#### II.4.2 - Forme et rendement de la self -

La self entoure la sphère d'aluminium, placée au centre de la chambre. Les courants induits sont à l'origine de forces électromagnétiques qui tendent à chasser l'aluminium hors de la zone de champ maximum. Ces forces sont nulles quand le champ électromagnétique est constant dans l'espace.

Un tel champ peut être obtenu en réalisant une "bobine de HELMHOLTZ", c'est-à-dire une self constituée de deux bobines identiques, de diamètre  $D_s$ , coaxiales et distantes l'une de l'autre de  $L = D_s/2$ . On montre /36/ que le champ induit par une telle self est constant, à  $1/200$  près, dans un domaine situé à moins de  $D/8$  du centre de la self. En outre ce dispositif a pour nous l'avantage, sur le solénoïde à spires jointives, d'autoriser l'observation dans des directions perpendiculaires à l'axe de la self. Les calculs qui nous ont permis d'obtenir un ordre de grandeur des caractéristiques géométriques et électriques de la self ont été effectués dans l'hypothèse simplificatrice d'un solénoïde à spires jointives, que nous avons effectivement réalisé, puis ce solénoïde a été remplacé par la bobine de HELMHOLTZ définitive, de mêmes dimensions extérieures, c'est-à-dire de longueur utile  $L$  et de diamètre  $D_s = 2L$  (fig. II-5).



— Fig II 4 — La bobine de Helmholtz sur son support en "lucoflex"

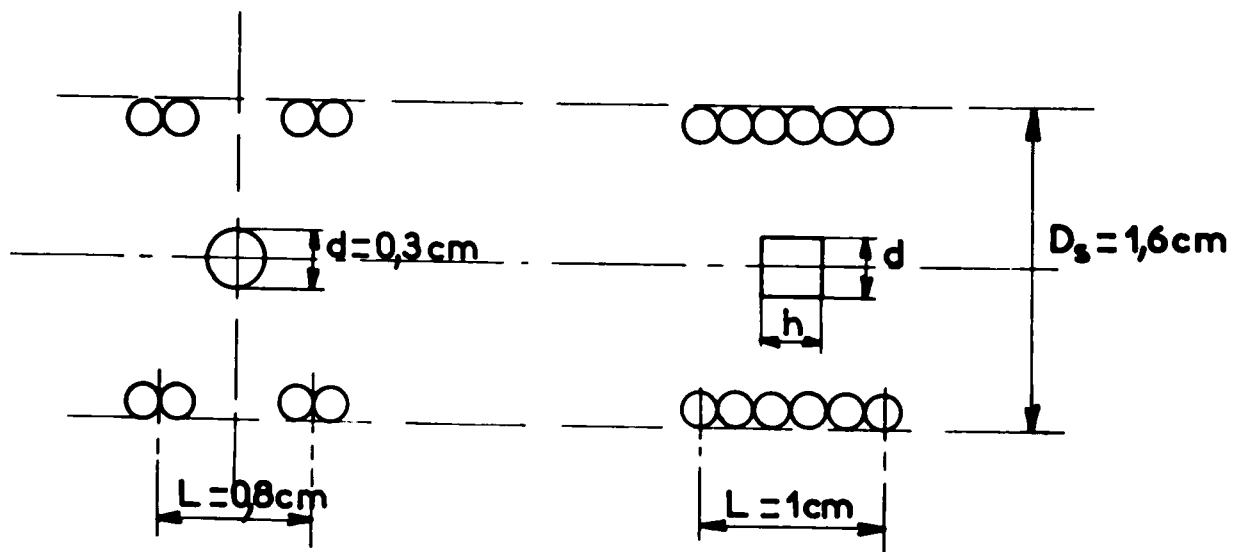


Schéma de la bobine de Helmholtz.

Schéma du solénoïde équivalent.

— Fig II 5 —

La sphère d'aluminium (la "charge") de diamètre  $d$  est assimilée à un cylindre de longueur  $h$  égale à son diamètre  $d$ . Soient  $\rho_r$  la résistivité de la charge en aluminium et  $\rho'_r$  celle du solénoïde en cuivre.

Dans le cas usuel où le diamètre  $D_s$  du solénoïde est supérieur à  $d$  et  $L$  à  $h$ , le rendement électrique  $\eta$  du système solénoïde/charge est (cf. /9/) :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1}{C} \frac{D_s L}{d h} \sqrt{\frac{\rho'_r}{\rho_r}}} \quad (2-1)$$

où  $C = 1 + 1,15 \frac{d}{h}$  (2-2)

est un facteur de forme qui, pour  $d = h$ , est égal à 2,15. Ce rendement atteint sa valeur maximum <sup>alc</sup> :

$$\eta_m = \frac{1}{1 + \frac{1}{2,15} \sqrt{\frac{\rho'_r}{\rho_r}}} \quad (2-3)$$

quand  $D_s = d$  et  $L = h$ .

La résistivité  $\rho'_r$  de la self en cuivre, maintenue à la température ambiante par une circulation d'eau reste égale à  $1,72 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  /16/ /1/ ; celle de la charge s'élevant au fur et à mesure que l'aluminium s'échauffe, le rendement maximum  $\eta_m$  varie avec la température.

A  $300^\circ\text{K}$ , la résistivité de l'aluminium est  $\rho_r = 2,82 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , et le rendement maximum :

$$\eta_m^{300} = 0,73.$$

- Lorsque la température de la sphère atteint  $2300^\circ\text{K}$ , sa résistivité est de l'ordre de  $\rho_r = 25 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  /78/ et le rendement maximum :

$$\eta_m^{2300} = 0,89$$

Dans le but d'obtenir un champ optique suffisant et aussi pour éviter que la sphère d'aluminium ne brûle dans un espace trop confiné, nous avons été conduits à réaliser un solénoïde de dimension sensiblement supérieure à la charge, vérifiant :

$$D_s = 1,6 \text{ cm} \quad \text{et } L = 1 \text{ cm}$$

puis une bobine de HELMHOLTZ de même encombrement. Dans ce cas et toujours avec  $d = h = 0,3 \text{ cm}$ , le rendement calculé de l'ensemble solénoïde/charge devient à  $300^\circ\text{K}$  et  $2300^\circ\text{K}$  :

$$\eta^{300} = 0,134 \quad \text{et} \quad \eta^{2300} = 0,315$$

Le rapport des intensités du champ magnétique au centre de la bobine de HELMHOLTZ et du solénoïde de même encombrement est de 0,68. Nous admettons que les rendements respectifs des ensembles solénoïde/charge et bobine/charge varient dans les mêmes proportions. Dans ces conditions, le rendement calculé  $\eta_b$  de la bobine varie avec la température de la charge de :

$$\eta_b^{300} = 0,09 \quad \text{à} \quad \eta_b^{2300} = 0,215.$$

#### II.4.3 - Fréquence de fonctionnement du générateur de courant -

La quantité de chaleur dissipée par effet Joule dans la charge croît avec la racine carrée de la fréquence. Il n'est cependant pas souhaitable d'élever indéfiniment celle-ci car, la quantité de chaleur perdue, dans le solénoïde croît avec cette fréquence. En fait, le rendement passe par un maximum pour une fréquence  $f_{\text{opt}}$  donnée par une relation semi-empirique dont les coefficients varient d'ailleurs légèrement selon les auteurs.

La profondeur de pénétration<sup>(x)</sup>  $\delta$  (en cm) étant reliée à la fréquence  $f$  (en Hertz) et à la résistivité  $\rho$  de la charge (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) par la relation /77/ /55/ :

$$\delta = 5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\rho r}{f}} \quad (2-4)$$

On montre /9/ que l'efficacité du chauffage est optimum<sup>q/c</sup> pour une fréquence  $f_{\text{opt}}$  telle que la profondeur  $\delta_{\text{opt}}$  de pénétration du courant soit égale à :

$$\delta_{\text{opt}} = \frac{d}{8} \quad (2-5)$$

---

(x) - Profondeur de pénétration  $\delta$  = profondeur à laquelle l'intensité du courant est égale à l'intensité à la surface divisée par  $e = 2,718...$

et qu'elle est pratiquement nulle au-dessous d'une fréquence minimale  $f_{\min} = 1/4 f_{\text{opt}}$ , à laquelle correspond une profondeur de pénétration  $\delta_{\min} = \frac{d}{4}$

Il est donc souhaitable que la fréquence de fonctionnement soit comprise entre ces deux valeurs  $f_{\min}$  et  $f_{\text{opt}}$ , et que, de même la profondeur de pénétration  $p$  vérifie :

$$\frac{d}{8} < \delta < \frac{d}{4} \quad (2-6)$$

Dans le cas d'une charge constituée par une sphère d'aluminium de diamètre  $d = 3 \text{ mm}$ , on obtient :

$$0,0375 \text{ cm} < \delta < 0,075 \text{ cm}$$

ce qui correspond aux fréquences suivantes :

|            |                               |                                    |
|------------|-------------------------------|------------------------------------|
| - à 300°K  | $f_{\min} = 12,5 \text{ KHz}$ | $f_{\text{opt}} = 50 \text{ KHz}$  |
| - à 2300°K | $f_{\min} = 250 \text{ KHz}$  | $f_{\text{opt}} = 900 \text{ KHz}$ |

Les essais que nous avons effectués ont montré que le chauffage le plus rapide d'une sphère de 3 mm était obtenu pour :

$$f = 450 \text{ KHz}$$

c'est-à-dire pour une valeur concordante avec celles des fréquences optimales calculées.

Les profondeurs de pénétration correspondantes sont, respectivement à 300°K et 2300°K :

$$\delta^{300} = 0,0125 \text{ cm} = \frac{d}{24} \quad \delta^{2300} = 0,0527 \text{ cm} = \frac{d}{5,7}$$

et encadrent bien la valeur  $\delta = d/8$  de profondeur optimale.

#### II.4.4 - Puissance induite dans la sphère d'aluminium -

Une estimation de la puissance induite par un solénoïde peut être obtenue en utilisant la relation semi-empirique (cf /77/) :



$$P_i = \frac{10^{+5}}{4\pi} \left(\frac{d}{D_s}\right)^3 \frac{\sqrt{P_f}}{r^2} \frac{v^2}{L_i^2} \quad (2-7)$$

dans laquelle les diamètres  $d$  et  $D_s$  sont exprimés en cm, la fréquence  $f$  en Hertz, l'inductance  $L_i$  en Henrys, et la puissance en watts.

La valeur du coefficient de self-induction  $L_i$  est donnée par la formule approchée (cf. /35/) :

$$L_i = 10^{-8} \frac{m^2 D_s}{0,46 + \frac{L}{2}} \quad (2-8)$$

dans laquelle  $m$  est le nombre total de spires de l'enroulement.

Dans le cas du solénoïde de même encombrement que la bobine de HELMHOLTZ considérée, c'est-à-dire pour  $L = 1$  cm,  $D_s = 1,6$  cm et  $m = 4$  :

$$L_i = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ H.}$$

Le solénoïde étant alimenté sous 170 volts, à la fréquence de 450 KHz, la puissance induite  $P_i$ , calculée à l'aide de la relation (2-8) est, la charge étant respectivement à 300°K et 2300°K :

$$P_i^{300} = 35 \text{ W} \quad \text{et} \quad P_i^{2300} = 104 \text{ W.}$$

Nous avons vu que la bobine de HELMHOLTZ a un rendement inférieur de 32% à celui du solénoïde. La puissance calculée  $P_i$  induite dans la sphère d'aluminium peut donc être estimée, pour les deux températures extrêmes considérées, à :

$$P_i^{300} = 24 \text{ W} \quad \text{et} \quad P_i^{2300} = 71 \text{ W.}$$

Ce résultat obtenu, soulignons-le, à partir des formules semi-empiriques, doit être considéré comme approché. De plus, la bobine effectivement réalisée ne peut être parfaitement identique au modèle théorique, tel qu'il est représenté fig. II-5, quel que soit le soin apporté à sa réalisation.

Aussi nous avons jugé utile de mesurer la puissance effectivement induite dans la sphère d'aluminium par la bobine utilisée pour nos expériences.

Dans ce but, nous avons effectué une série d'essais en l'absence de combustion, en chauffant la sphère d'aluminium de 3 mm dans une atmosphère

neutre (argon) à basse pression ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  torr). Au cours de ces expériences nous avons d'une part enregistré à l'aide d'un thermocouple Tungstène-Rhénium placé au centre de la sphère (fig. II-6), l'évolution de la température de l'aluminium au cours du temps et d'autre part mesuré, par pesée (à  $\pm 0,1$  mgr) avant et après l'expérience, la quantité de métal évaporée en fonction de la durée de chauffage.

Les résultats (fig. II-7) (qui, sauf en ce qui concerne les températures au-dessus de  $2500^{\circ}\text{K}$ , se sont avérées être très reproductibles), ont permis le calcul de la puissance moyenne induite dans l'aluminium. L'origine des temps  $t$  étant prise au début du chauffage, nous avons noté que pour :

$0 < t < 0,9$  s. , la température de l'aluminium s'élève de  $300^{\circ}\text{K}$  à  $900^{\circ}\text{K}$ ,

$0,9 < t < 1,35$  s. , la température reste constante. Ce palier correspond à la fusion de l'aluminium ( $900^{\circ}\text{K}$  sous  $10^{-1}$  torr , au lieu de  $930^{\circ}\text{K}$  à la pression atmosphérique / /),

$1,35 < t < 2,3$  s. , la température croît jusqu'à la température d'ébullition de l'aluminium ( $1630^{\circ}\text{K}$  sous  $10^{-1}$  torr ) et d'un début d'évaporation ( $0,8$  mgr) se manifeste à  $t = 2,3$  s.

$2,3$  s.  $< t$  , les indications du thermocouple deviennent peu reproductibles mais le débit d'évaporation est remarquablement constant et égal à  $3,8$  mgr/s.

A partir de ces résultats, et en négligeant (compte tenu de la faible valeur de la pression) les transferts de chaleur par convection, nous avons calculé pour chacun de ces intervalles, la puissance moyenne induite  $P_i$ . En écrivant le bilan de puissance sous la forme :

$$P_i = P_{Al} + C + R$$

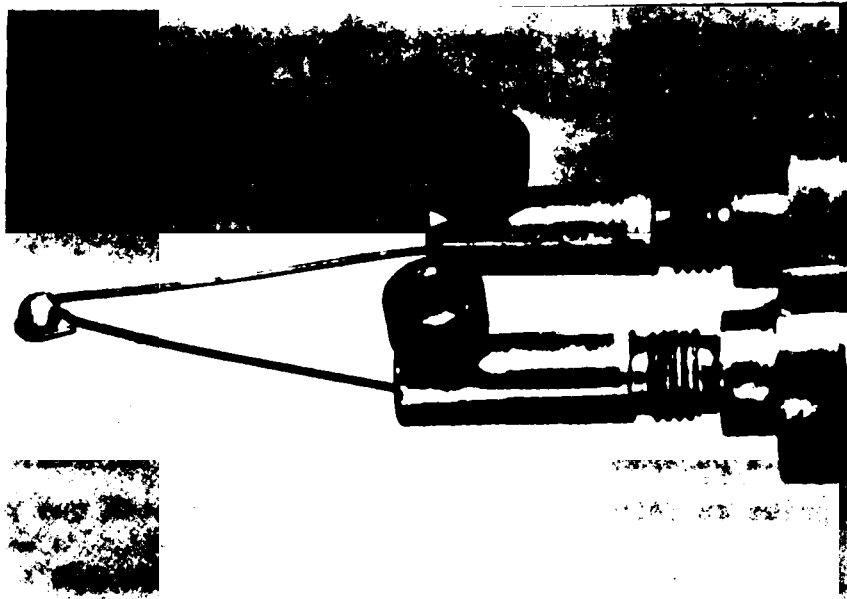
avec  $P_{Al}$  = puissance absorbée par l'aluminium

$C$  = puissance dissipée par conduction le long du support en tungstène (2 fils de  $\phi = 0,5$  mm ayant un coefficient de conductivité  $1,2\text{W/cm}^{\circ}\text{K}$  à  $1000^{\circ}\text{K}$ )

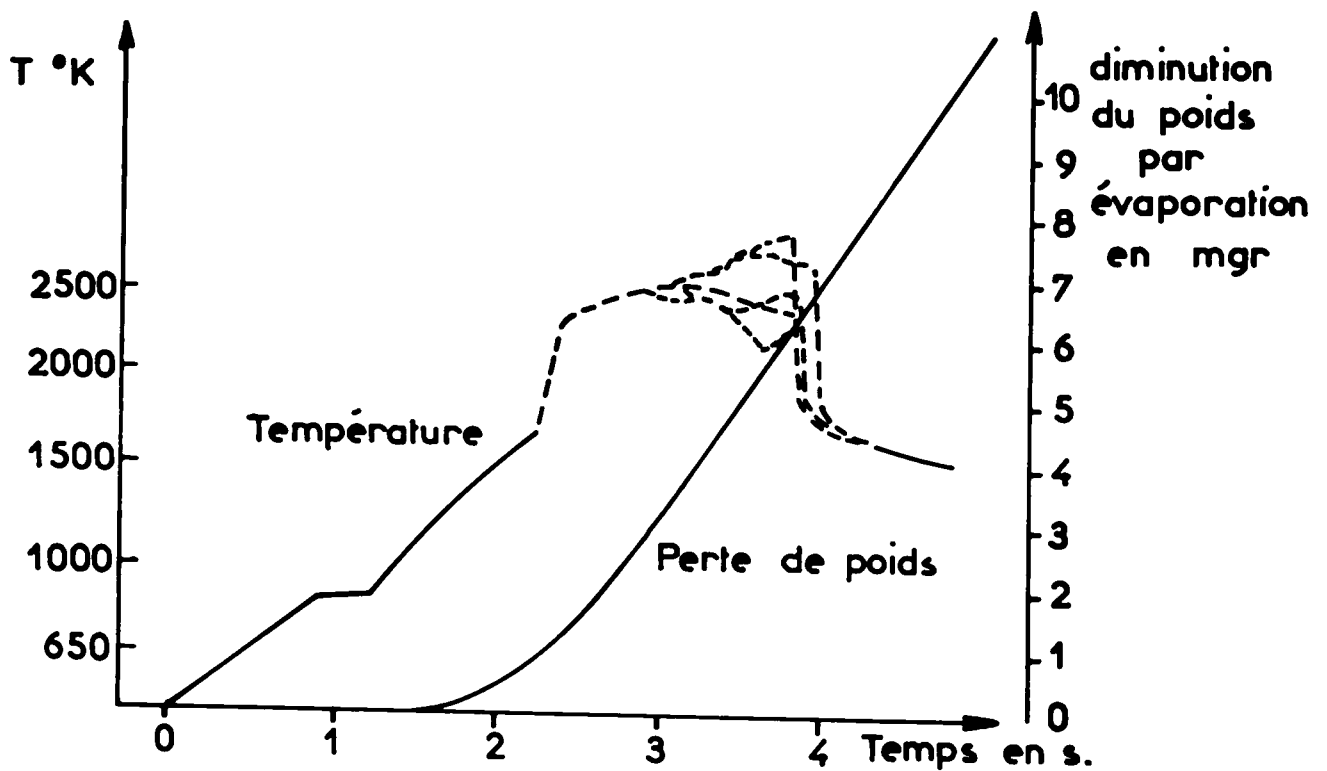
$R$  = puissance dissipée par rayonnement en admettant pour l'aluminium un facteur total d'émission de  $0,3$ ,

nous avons trouvé que :

pour  $0 < t < 0,5$  s. ,  $300^{\circ}\text{K} < T < 900^{\circ}\text{K}$  :  $P_i = 27,8$  watts,  
 $0,9 < t < 1,35$  s. ,  $T = 900^{\circ}\text{K}$  :  $P_i = 36$  watts,  
 $1,35 < t < 2,3$  s. ,  $900^{\circ}\text{K} < T < 1630^{\circ}\text{K}$  :  $P_i = 41,8$  watts.



— Fig II 6 — La sphère d'aluminium et les thermocouples Tungstène - Rhénium.



— Fig II 7 — Variation de la température et diminution du poids de la sphère d'aluminium  $\varnothing$  3 mm pendant chauffage dans l'argon à  $10^{-1}$  Torr.

La puissance induite  $P_i$  est donc une fonction croissante de la température de l'aluminium. Ces conclusions sont d'ailleurs en accord avec celles auxquelles on aboutit à l'examen de (2-1).

En effet, pour les faibles valeurs du rendement que nous avons rencontrées cette expression peut s'écrire sous la forme :

$$\eta = C \frac{d^2}{D_s L} \sqrt{\frac{\rho_r}{\rho_r^T}} \quad (2-9)$$

A géométrie constante, le rendement  $\eta$ , donc la puissance induite  $P_i$ , est fonction de la résistivité  $\rho_r$  de l'aluminium. Cette résistivité variant avec la température /16/ :

$$\rho_r = 2,82 \cdot 10^{-6} (1 + 4 \cdot 10^{-3} (T - 273)) \quad (2-10)$$

la puissance induite croît avec celle-ci selon la loi :

$$P_i(T) = P_i^{300} \sqrt{1 + 4 \cdot 10^{-3} (T - 273)} \quad (2-11)$$

Comme on peut le constater en examinant la fig. II-8, où nous avons représenté, en fonction de la température de la sphère, les valeurs de :

- a) la puissance induite calculée (d'après 2-7),
- b) la puissance induite moyenne  $\bar{P}_i$  déduite des mesures de température en fonction du temps sur les intervalles (300°K - 900°K) et (900°K - 1630°K) ainsi qu'au point  $T = 900^\circ\text{K}$ ,
- c) la puissance  $P_i$  en fonction de la température (d'après 2-11), avec  $P_i^{900} = 36 \text{ W.}$ ,

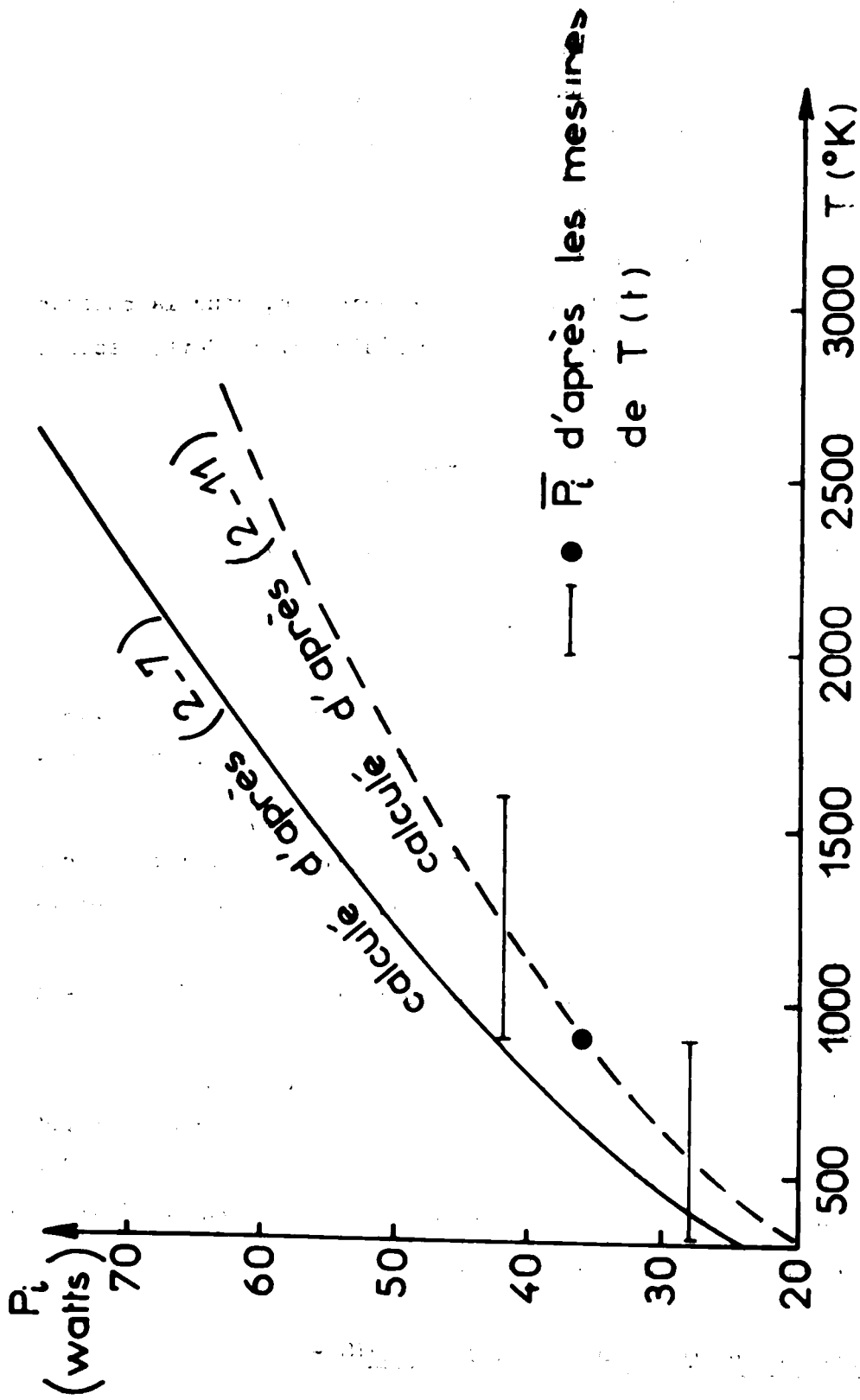
il existe un écart de 20% entre ces groupes de valeurs.

Cet écart paraît très acceptable compte-tenu des hypothèses faites (bobine de HELMHOLTZ assimilée à un solénoïde à spires jointives) et nous retiendrons qu'à 2500°K la puissance induite dans une sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre est de l'ordre de 60 watts.

## II.5 - L'ALUMINIUM ET LES MELANGES COMBURANTS -

L'aluminium, de qualité  $A_5$  (moins de 0,5% d'impuretés) d'après le fournisseur<sup>(\*)</sup>, a été généralement utilisé sous forme de sphères de 3 mm de

(\*) - Quelques expériences, effectuées avec un aluminium de qualité supérieure (moins de 0,01% d'impuretés) ont conduit à des résultats identiques.



— Fig II 6 — Puissance  $P_i$  induite dans une sphère d'Al de  $d = 3$  mm.

diamètre dont la pureté a été contrôlée par analyse radiocristallographique (cf. tableau AII-1). Exceptionnellement, pour déterminer l'influence des dimensions géométriques de la sphère d'aluminium, nous avons utilisé des sphères de  $d = 1,58 / 2,38 / 2,5 / 3$  et  $3,96$  mm.

Les mélanges comburants ont été obtenus en introduisant et en stockant sous une pression totale de 200 bars les constituants initiaux dans quatre réservoirs d'une capacité unitaire de 6 litres, et éprouvés à 300 bars.

L'appareillage (fig. II-9) comportait :

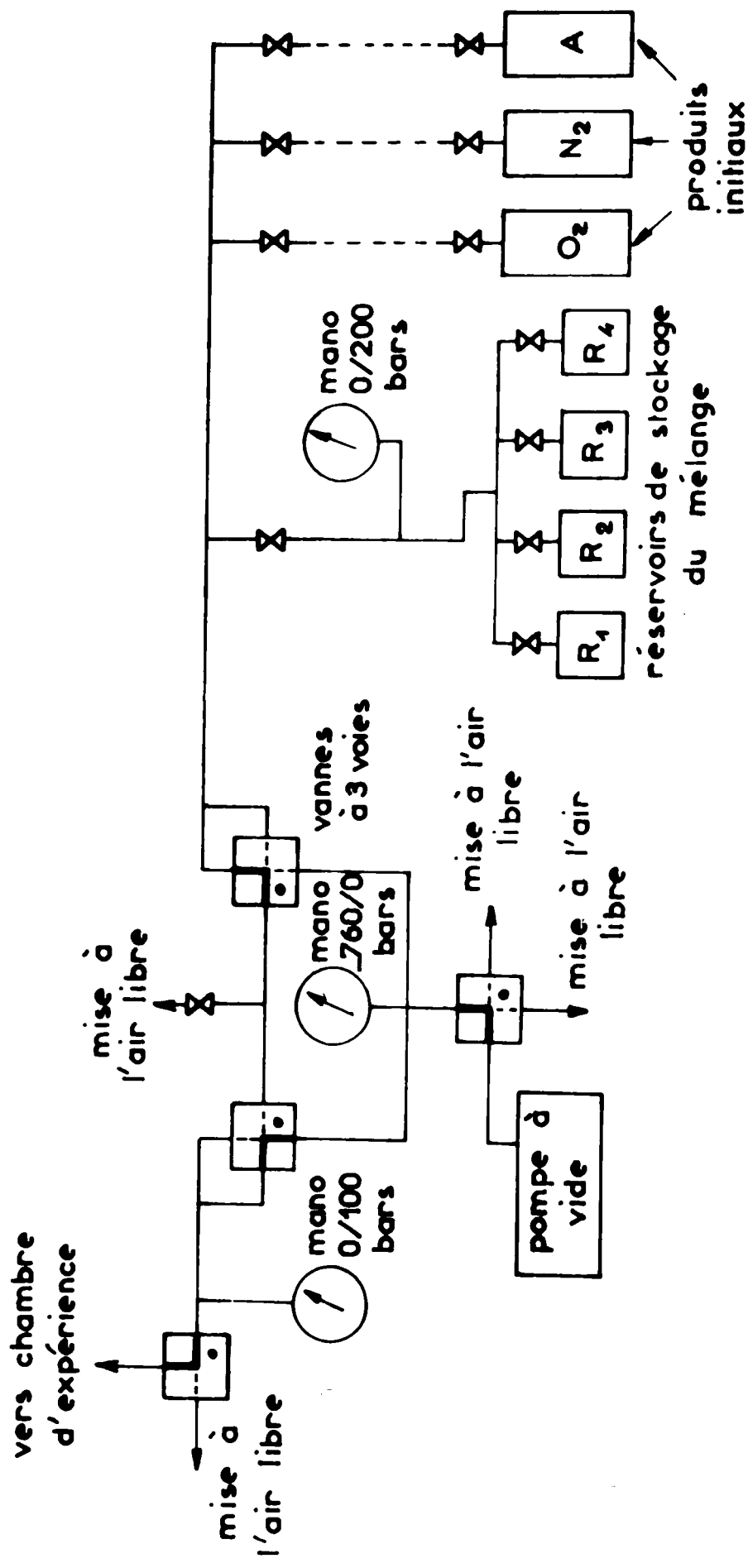
- les 4 réservoirs,
- une pompe à vide à palettes, à 2 étages, permettant d'obtenir un vide de  $10^{-1}$  torrs dans l'ensemble de l'installation,
- trois manomètres "Blondelle" à lame d'acier ayant respectivement pour plages de mesure : 0 à 200 bars,  
0 à 100 bars  
- 760 à 0 torr,
- les bouteilles contenant les constituants initiaux, fournis par la société "Air Liquide" :
  - Oxygène industriel - pureté 99,5%,
  - Argon Nertal - pureté 99,99%,
  - Azote type R ( $(O_2) < 10 \text{ v.p.M.}^x$  ;  $(H_2O) < 10 \text{ v.p.M.}^x$ ),
  - un ensemble de tuyauteries (fig. II-9) réunissant ces éléments et montées selon deux circuits (haute et basse pression) rendus indépendants grâce à la présence de vannes "Arelco" à 4 voies, de manière à rendre impossible une fausse manoeuvre telle que l'admission de gaz sous pression dans les circuits à vide, incident trop fréquent sans cela.

Compte tenu des pressions de stockage utilisées (200 bars) et de l'emploi de manomètres industriels à  $\pm 2$  bars, la composition du mélange oxygène-argon, pour  $0,2 < X < 0,5$  était connue à 3-6% près.

On notera en outre que la pression  $p$  et la concentration  $X$  en oxygène diminuaient en cours d'expérience, au fur et à mesure que l'aluminium et l'oxygène se transformaient en alumine. Cependant, lors de la combustion d'une sphère d'aluminium de  $d = 3$  mm, pour  $p > 8$  bars et  $0,2 < X < 0,5$ , la chambre d'expérience ayant un volume de  $300 \text{ cm}^3$ , la diminution de la pression était inférieure à 1% et celle de la concentration de 1 à 4%.

---

(x) - v.p.M, volume par Million.



— Fig II 9 — Schéma de l'appareillage de préparation des mélanges

## II.6 - LA MESURE DES TEMPERATURES -

### II.6.1 - Les dispositifs de mesure des temperatures -

La température de la sphère d'aluminium pendant la combustion a été mesurée à l'aide d'une part des thermocouples, d'autre part d'un pyromètre optique, les deux mesures pouvant d'ailleurs être effectuées simultanément.

D'après leur fournisseur (Société A.F.E.), les thermocouples que nous avons choisis (tungstène avec 3 et 25% de rhénium) étaient utilisables jusqu'à des températures de 700°K.

Le premier fil (tungstène à 3% de rhénium) servait de support à la sphère d'aluminium (fig. II-6) le deuxième (tungstène à 25% de rhénium) pénétrant jusqu'à son centre ; les thermocouples mesuraient donc une température moyenne entre la surface et l'intérieur de la sphère. Les fils de jonction du couple pénétraient dans la chambre d'expérience au moyen de deux passages étanches, en laiton, places sur l'un des hublots en Altuglass, modifié en conséquence (ce qui limitait à 50 bars la pression d'utilisation de la chambre pendant ces mesures) et les thermocouples étaient fixes aux bornes de ces passages étanches, qui tenaient lieu de soudure froide.

Les thermocouples étaient oxydés peu après l'inflammation (en milieu oxydant) ou soudés au produit brûlé (en atmosphère d'azote). Ils étaient donc à renouveler après chaque expérience.

Pour les mesures optiques, nous disposions d'un pyromètre infrarouge ( $6,5\mu < \lambda < 20\mu$ ) "Barnes Engineering" ayant un temps de réponse de 1/40 sec. Avec ce pyromètre, nous avons visé la surface de la sphère d'aluminium à travers un hublot en fluorine<sup>(x)</sup> situé sur une paroi, soit latérale, soit supérieure, de la chambre d'expérience, un miroir plan ramenant dans ce dernier cas, le faisceau lumineux à l'horizontale.

Nous avons vérifié que les résultats des mesures étaient indépendants de la position du pyromètre.

Un "corps noir" de la Société "Infrared Industries" nous a permis d'étalonner ce pyromètre entre 450°K et 1700°K dans les conditions géométriques exactes d'emploi, qui n'ont jamais varié. La courbe obtenue (signal de sortie du pyromètre, en volts, en fonction de la température du corps noir), très lé-

---

(x) - La pression admissible dans la chambre n'était plus alors que de 40 bars, du fait de la résistance mécanique limitée de la fluorine.



gèrement incurvée entre 450° et 1700°K, a été extrapolée jusqu'à 2800°K selon une loi parabolique (fig. II-10).

L'emploi de la fluorine limitait à  $6,5 \mu < \lambda < 10 \mu$  la plage de longueurs d'onde utilisée, avec un maximum du produit "transmission de la fluorine x réponse du pyromètre" à  $\lambda = 8 \mu$ . Aussi, pour calculer les températures vraies à partir des températures lues, nous avons assimilé notre pyromètre à un pyromètre monochromatique, centré sur la longueur d'onde  $\lambda = 8 \mu$ .

### II.6.2 - Détermination des températures vraies -

Connaissant, sur l'enregistrement de température en fonction du temps, les températures vraie  $T_A$  et lue  $\theta_A$  d'un point A remarquable (par exemple un changement de phase), nous avons calculé le facteur monochromatique normal d'émission  $e_{\lambda T_A}$  de la surface visée à cet instant :

$$\log e_{\lambda T_A} = \frac{C_2}{\lambda} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{\theta_A} \right) \quad (2-12)$$

avec  $C_2 = 14387 \mu^\circ K$  et  $\lambda = 8 \mu$ .

En supposant que la valeur du facteur d'émission n'a pas changé entre ce point A et un autre point B, de la courbe, c'est-à-dire que :

$$e_{\lambda T_A} = e_{\lambda T_B} \quad (2-13)$$

on peut déterminer la température vraie  $T_B$  en ce point B, à partir de la température lue  $\theta_B$ , puisque :

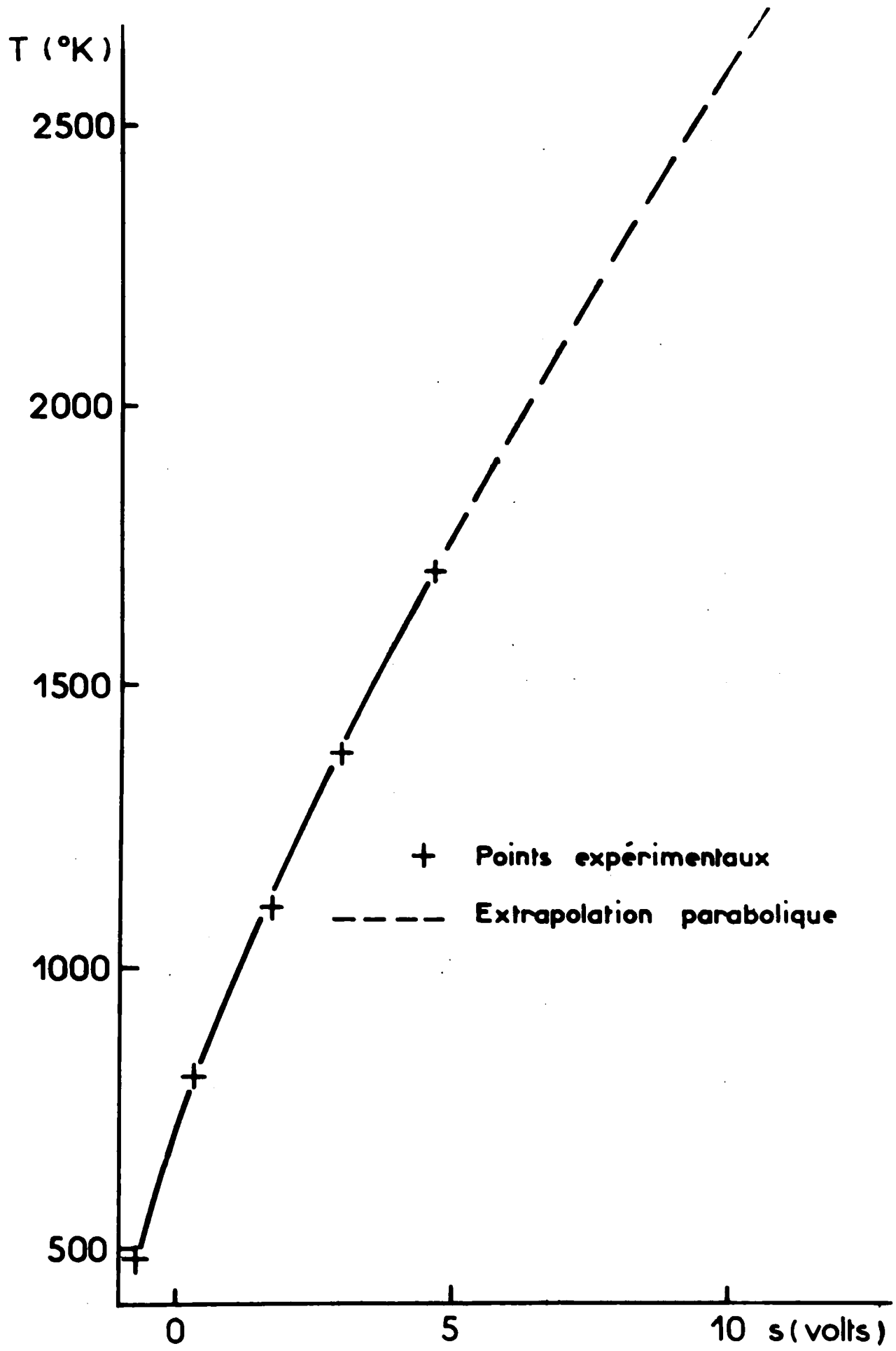
$$\log e_{\lambda T_B} = \frac{C_2}{\lambda} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{\theta_B} \right) \quad (2-14)$$

d'où 
$$\frac{1}{T_B} = \frac{1}{\theta_B} + \frac{1}{T_A} - \frac{1}{\theta_A} \quad (2-15)$$

En admettant une même erreur de lecture  $\Delta\theta$  sur  $\theta_A$  et  $\theta_B$ , l'erreur relative sur la détermination ainsi effectuée de  $T_B$  est :

$$\frac{\Delta T_B}{T_B} = T_B \left( \frac{1}{\theta_B^2} + \frac{1}{\theta_A^2} \right) \Delta\theta \quad (2-16)$$

Cette erreur est d'autant plus grande que  $\theta_A$  est petit. La température remarquable la plus faible que nous ayons utilisée est celle du point



\_ Fig II 10 \_ Courbe d'étalonnage du pyromètre optique.

de fusion de l'aluminium ( $T_A = 932^\circ\text{K}$ ). Dans ce cas particulièrement défavorable et compte tenu d'une imprécision  $\Delta\theta = \pm 10^\circ\text{K}$  sur la lecture des températures  $\theta_A$  et  $\theta_B$ , l'erreur relative sur la détermination d'une température  $T_B = 2000^\circ\text{K}$  est de :

|                               |                                |                                 |                                |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| - Pour $e_{\lambda T} = 0,3$  | $\theta_A = 575^\circ\text{K}$ | $\theta_B = 856^\circ\text{K}$  | $\frac{\Delta T_B}{T_B} = 9\%$ |
| - Pour $e_{\lambda T} = 0,95$ | $\theta_A = 908^\circ\text{K}$ | $\theta_B = 1893^\circ\text{K}$ | $\frac{\Delta T_B}{T_B} = 3\%$ |

### II.7 - LES APPAREILS ENREGISTREURS -

Les expériences ont été cinématographiées sur film de 16 mm avec une caméra "Paillard", munie d'un objectif de 75 mm, monté sur une bague-rallonge de 40 mm, de manière à obtenir, avec un grandissement de 0,5, un champ de 13 x 18 mm. La combustion étant particulièrement lumineuse, pour assurer un éclairage correct de la pellicule, nous avons dû employer un filtre neutre (Kodak n°2) ayant selon le fournisseur un coefficient de transmission de 1%.

Nous avons utilisé des films négatifs "Eastmann Plus X.7231" que nous pouvions développer nous-même, et plus rarement, des films couleurs "Kodachrome II A".

Les prises de vue ont été réalisées à la cadence de 32 im./sec., éventuellement 64 im/sec - et examinées vue par vue ainsi qu'en projection à 16 im/sec.

La caméra Paillard a été équipée par une lampe montée sur la bague-rallonge, et commandée par une base de temps réalisée au Laboratoire. Cette lampe fournit, toutes les demi-secondes, un signal bref qui impressionne une vue sur la pellicule. Une autre lampe, commandée par le "marqueur d'évènements" (cf. II.4.1) impressionne 3 vues successives de la pellicule aux instants de mise en marche et d'arrêt du système de chauffage par hautes fréquences.

Les signaux de sortie des capteurs de température (thermocouples - pyromètres optiques) étaient recueillis par un enregistreur galvanométrique "Sedeme type 10.200" à papier photosensible. En outre étaient enregistrés sur ce même appareil les signaux de la base de temps et du "marqueur d'évènements". Il nous a ainsi été possible d'une part de reconstituer la chronologie de chaque expérience, d'autre part de synchroniser les enregistrements de température et cinématographiques.

Signalons ici que le générateur de courants à haute fréquence

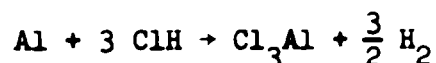
étant une source de parasites électriques extrêmement puissante, nous avons dû pour transmettre ces différents signaux à l'enregistreur, utiliser des câbles coaxiaux, blinder et mettre très soigneusement à la masse les montages électroniques, pyromètres, galvanomètres et base de temps.

## II.8 - ANALYSE DES PRODUITS DE COMBUSTION -

Le produit de la combustion de l'aluminium dans un gaz à base d'oxygène ou d'azote est un solide, que nous avons été amenés à analyser soit pour déterminer la proportion d'aluminium qui, éventuellement, n'aurait pas brûlé, soit pour connaître la nature chimique du produit final obtenu.

Ces deux types d'analyse font appel à des méthodes différentes.

La détermination de la proportion d'aluminium imbrûlé a été faite en utilisant une méthode gazométrique. Le produit de combustion, traité par l'acide chlorhydrique dégage un volume d'hydrogène proportionnel à la masse de l'aluminium contenu sous forme métallique. La réaction :



est favorisée par la présence d'anions  $\text{Cl}^-$  et de cuivre /69/, aussi nous avons attaqué le produit brûlé par de l'acide normal, mélangé à un volume égal d'une solution de chlorure de cuivre à 1 gr. par litre.

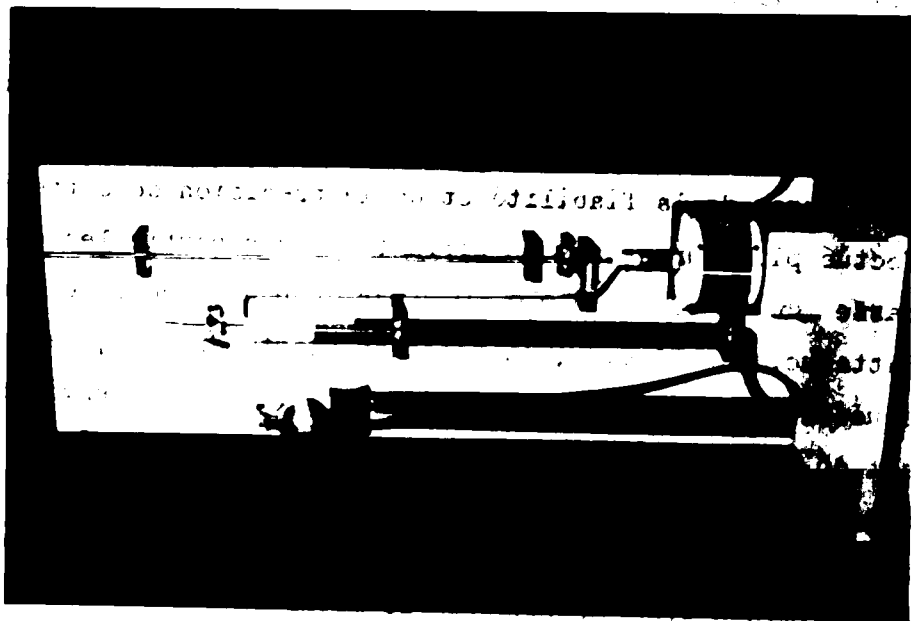
L'appareil que nous avons réalisé pour cette mesure est en "Pyrex" soudé, de manière à éviter toute fuite d'hydrogène et comporte un agitateur magnétique pour assurer un bon brassage du mélange (fig. II-11).

Pour juger de la fiabilité et de la précision de cette méthode, nous avons effectué plusieurs analyses portant sur des particules d'aluminium à 99,99%, de masse  $38 \pm 0,2$  mgr à  $0,9 \pm 0,2$  mgr. Une demi-heure environ après le début de l'attaque, par l'acide, la réaction étant terminée, la quantité d'hydrogène recueillie était, dans tous les cas, inférieure d'environ 5% à celle qui aurait dû théoriquement se former (respectivement  $50,8 \text{ cm}^3$  et  $1,2 \text{ cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$  pour 38 mgr et 0,9 mgr d'aluminium).

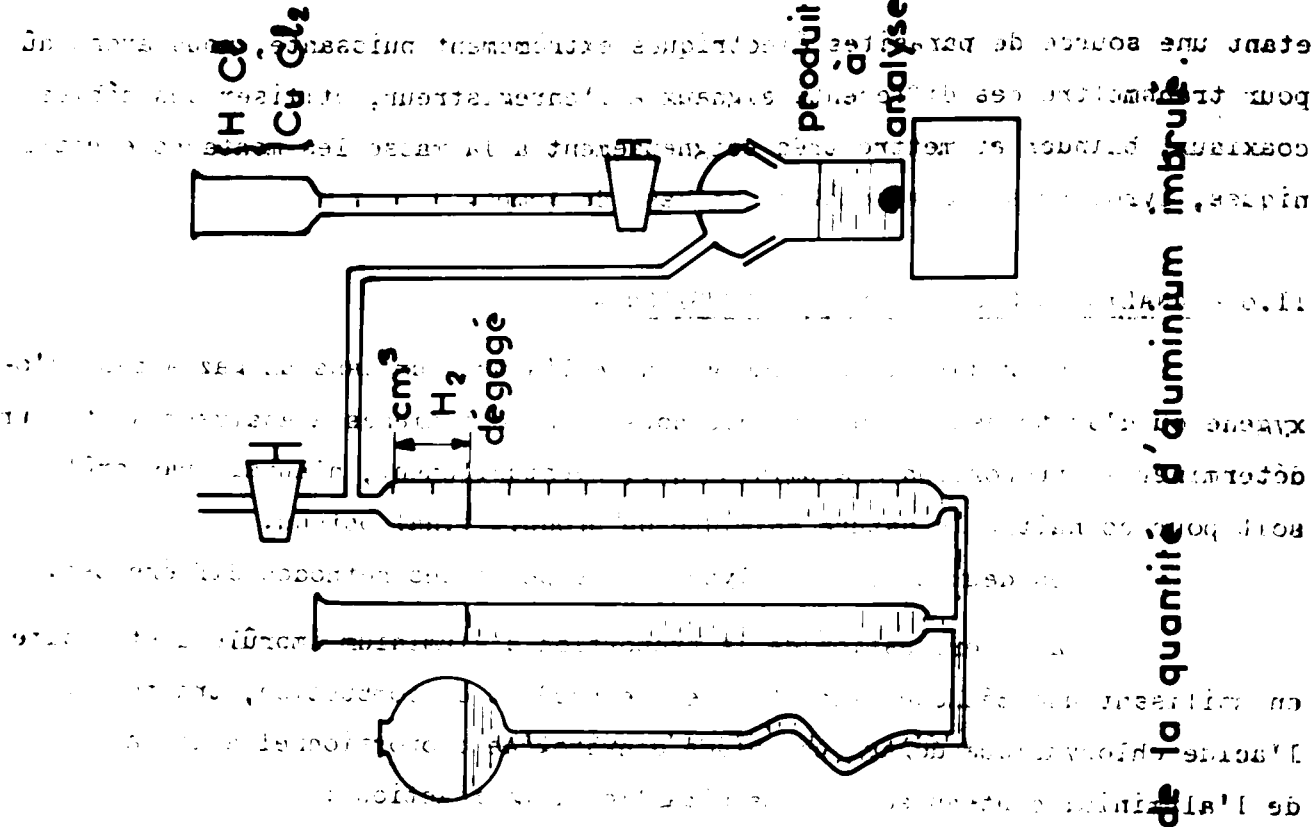
La valeur relative de l'erreur étant toujours de l'ordre de 5%, sa valeur absolue diminue avec la quantité de métal imbrûlé. Elle est inférieure à 0,045 mgr pour une quantité initiale d'aluminium de 0,9 mgr, masse la plus faible sur laquelle ont porté nos expériences de contrôle.

De ce fait, nous pouvons estimer que la quantité d'imbrûlés qui

De ce fait, nous pouvons estimer que la quantité d'impuretés la plus faible sur laquelle ont porté nos expériences de contrôle.



— Fig II 11 — Appareillage de mesure de la quantité d'aluminium imbrusé.



etant une source de pertes accidentelles expérimentales, nous avons pour déterminer les quantités d'aluminium imbrusé, nous avons corrigé l'erreur en mesurant la masse des impuretés.

peut être décelée avec cette méthode est au moins égale à 0,045 mgr et que la proportion  $\alpha$  d'imbrûlés, à partir d'une sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre est mesurable tant qu'elle est supérieure à :

$$\alpha_{\min} = \frac{0,045}{38} < 0,0012$$

La valeur de ce minimum augmente quand la taille de la sphère diminue. Elle n'est plus, pour une sphère de 1,58 mm de diamètre, pesant 6 mgr, que :

$$\alpha_{\min} = \frac{0,045}{6} < 0,008.$$

L'analyse qualitative des produits brûlés a été effectuée par radio-cristallographie X, en étudiant les diagrammes de poudre de ces produits, obtenus par la méthode de DEBYE-SCHERRER /45/.

Pour réaliser ces diagrammes, nous avons utilisé :

- un générateur de rayons X, équipé d'un tube à anticathode de cuivre et filtre en nickel, permettant d'isoler la raie  $K\alpha$  du cuivre  
( $\lambda_{Cu.K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ )
- une chambre à montage Straumanis, de 360 mm de circonférence.

Les temps de pose, en général de l'ordre de 24 h. ont varié selon les échantillons.

Les spectres obtenus ont été analysés par référence aux fichiers J.C.P.D.S. /49/.

- CHAPITRE III -

DELAI D'INFLAMMATION ET PRESSION LIMITE  
DE  
COMBUSTION DE L'ALUMINIUM

III.1 - GENERALITES -

Le dispositif expérimental décrit au chapitre précédent a été utilisé pour observer la combustion de sphères d'aluminium dans les mélanges d'oxygène et d'azote, dans le gaz carbonique  $CO_2$ , dans le monoxyde d'azote  $NO$  et dans le peroxyde d'azote  $NO_2$ . Cependant les expériences systématiques accompagnées d'analyses quantitatives et qualitatives des résidus ainsi que de mesures de la température de combustion n'ont été effectués que dans :

a) des mélanges oxygène-argon, définis par leur pression totale  $p$  et leur concentration molaire  $X$  en oxygène :

$$X = \frac{\text{pression partielle en oxygène}}{\text{pression totale}}$$

b) l'azote,

c) l'air.

III.2 - DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE -

Les opérations de préparation et d'exécution d'une expérience étaient généralement les suivantes :

- Préparation -

- Introduction dans la chambre de la sphère d'aluminium sur son support en tungstène,

- Vidange de l'air (moins de  $10^{-1}$  torrs) et introduction du mélange comburant gazeux à la pression  $p$ ,

- Affichage de la durée de fonctionnement du générateur H.F. (minuterie)

- Mise en marche de la base de temps, de l'enregistreur galvanométrique et, le cas échéant, du pyromètre optique.

- Exécution -

- Mise en marche, éventuellement, de la caméra, suivie immédiatement après, de la mise en service du générateur de courants H.F.
- Les enregistrements cinématographiques et de température de la combustion sont alors effectués, et les instants de mise en marche (manuelle) et d'arrêt (automatique) du générateur H.F. repérés. Cette période dure de 10 à 30 sec.
- Récupération du résidu pour analyse.
- Vérification de la durée effective  $\tau$  de marche du générateur.

III.3 - COMBUSTION AUTONOME OU ENTRETENUE DE L'ALUMINIUM -

III.3.1 - Définitions -

Le dispositif de chauffage par H.F. permet de porter l'aluminium à une température telle que la combustion s'amorce. On peut alors soit maintenir en fonctionnement le générateur de courants H.F. en tant que chauffage auxiliaire, soit l'arrêter.

Dans le premier cas, la combustion est dite entretenue.

Dans le deuxième cas, elle est dite autonome et elle peut soit s'arrêter avant que tout le métal soit brûlé, soit se poursuivre jusqu'à ce que tout le métal soit consommé ; dans ce dernier cas nous dirons qu'elle est autonome totale.

Pour obtenir la combustion autonome, nous avons arrêté le chauffage à induction aussitôt l'inflammation apparue. Le temps  $\tau_0$  pendant lequel doit fonctionner le générateur pour réaliser ces conditions d'inflammation a été mesuré lors des expériences préliminaires dans les mélanges comburants oxygène-argon puis azote et air. Nous avons ensuite déterminé, pour chacun de ces gaz, les conditions d'obtention de la combustion totale.

III.3.2 - Mesure du délai  $\tau_0$  -

Une première valeur  $\tau'_0$  approchée du délai  $\tau_0$  (à 10% pour  $\tau_0 = 3$  sec) a été obtenue en filmant la combustion, le générateur H.F. étant maintenu en fonctionnement, et en notant l'instant où, sur les enregistrements, apparaissait une intense luminosité, caractéristique de l'inflammation.

Une valeur plus précise de ce délai  $\tau_0$  a été ensuite déterminée en opérant à des pressions suffisamment élevées (déterminées lors des expériences)



ces précédentes) pour que, dans le cas où l'inflammation est obtenue, l'aluminium brûle totalement d'une manière autonome. Au cours de ces expériences, nous avons fait varier, grâce à la minuterie de commande, le temps  $\tau$  de fonctionnement du générateur de 1/10 s. en 1/10 s. au voisinage de  $\tau'_0$ .

Ces essais conduisaient, ou ne conduisaient pas, à l'inflammation suivie d'une combustion totale. En analysant les résidus de combustion, nous avons constaté qu'ils comportaient plus de 90% d'imbrûlés si la durée de chauffage était inférieure à  $\tau_0$  et moins de 1% d'imbrûlés dans le cas contraire. D'où le délai  $\tau_0$  à 1/10 s. près. Il est important de remarquer que ce délai  $\tau_0$  est essentiellement fonction de la puissance transmise par induction H.F.. Toute modification des caractéristiques du dispositif de production du champ électromagnétique H.F. et en particulier le remplacement, du fait de sa destruction accidentelle, de la self de chauffage par une autre self, même peu différente de la précédente, oblige à une nouvelle détermination du délai. En principe,  $\tau_0$  pouvait varier de 2/10 à 3/10 s. (pour  $\tau_0 = 3$  s.) selon la self utilisée.

Nous avons toujours pu cependant, effectuer avec une même self des séries d'expériences systématiques, en particulier celles qui ont permis de déterminer les conditions de combustion autonome totale.

### III.3.3 - Pression limite $p^x$ de combustion autonome totale -

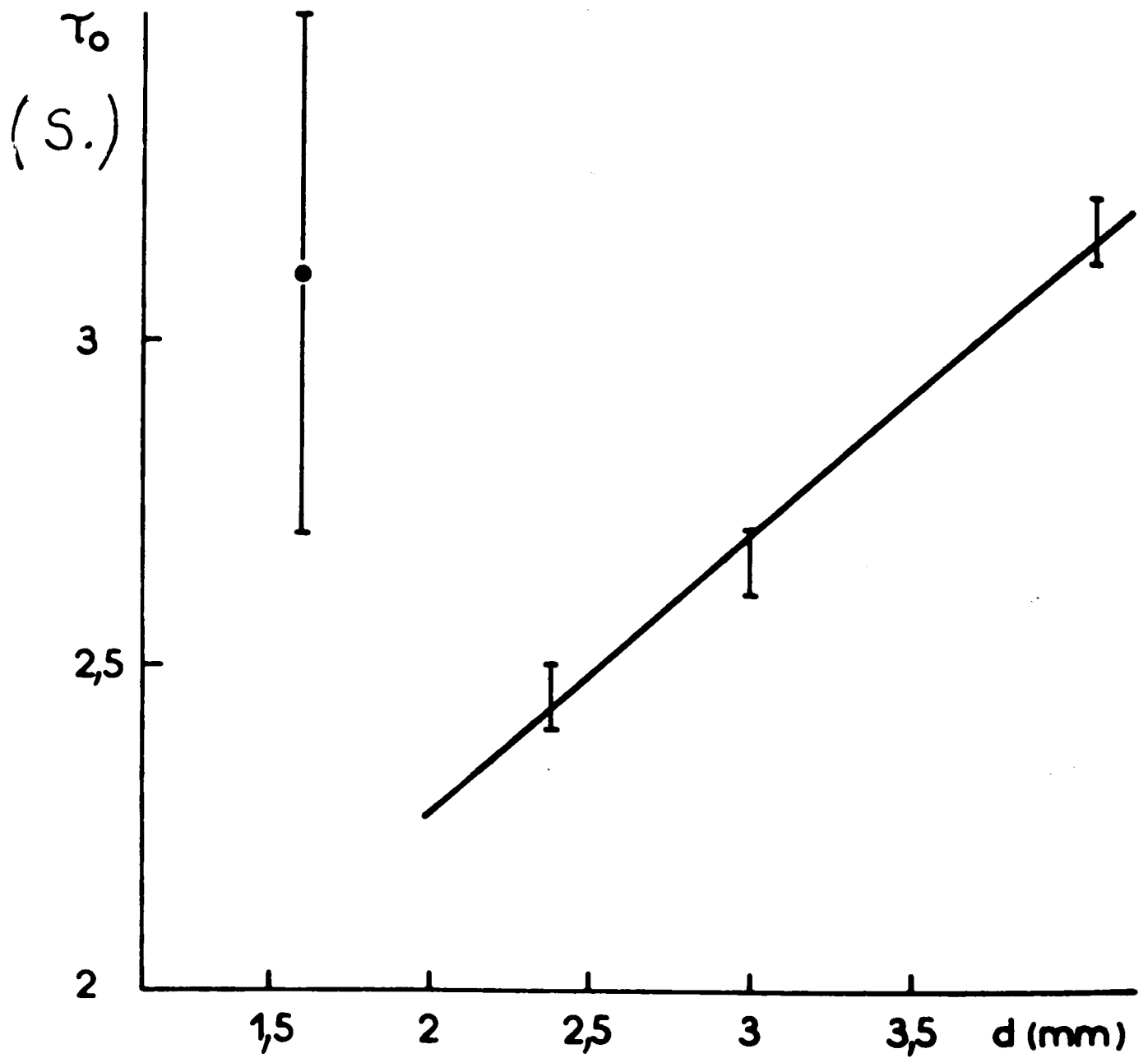
Connaissant le délai  $\tau_0$ , nous avons pu réaliser des combustions autonomes de l'aluminium. En faisant varier le diamètre  $d$  de la sphère de métal, la pression  $p$  et la nature du mélange comburant, nous avons constaté qu'il existait une pression  $p = p^x$ , fonction du diamètre de la sphère d'aluminium et de la nature du mélange comburant, telle que pour  $p > p^x$  la combustion était totale, et pour  $p < p^x$ , elle était incomplète.

### III.4 - CAS DES MELANGES OXYGENE-ARGON -

#### III.4.1 - Détermination du délai $\tau_0$ -

III.4.1.1 - Les mesures - Les expériences, effectuées pour  $0,5 < p < 70$  bars et  $0,15 < X < 0,5$  avec des sphères de diamètre  $1,58 < d < 3,96$  mm, ont montré que (pour un réglage du générateur et une bobine de HELMHOLTZ donnés) le délai  $\tau_0$  (fig. III-1) :

- passe par un minimum lorsque le diamètre  $d$  croît de 1,58 à 3,96 mm,
- diminue légèrement quand la concentration  $X$  et la pression  $p$  augmentent (variation de 3% pour  $0,2 < X < 0,5$  et de 8% pour  $1 < p < 40$  bars).



— Fig III 1— Delai d'inflammation  $\tau_0$  en fonction du diamètre  $d$  de la sphère d'aluminium.

III.4.1.2 - Interprétation - Nous verrons (cf. chap. IV) qu'en milieu oxydant, l'aluminium ne commence à s'oxyder qu'après la fusion (2310°K) de l'alumine qui le recouvre, la combustion vive ne s'amorçant qu'au moment où est atteinte une température voisine de celle d'ébullition du métal (2750°K à 1 bar). Le générateur H.F. est alors arrêté.

En négligeant en première approximation la variation de la température  $T_{eb, Al}$  d'ébullition de l'aluminium avec la pression et la quantité de chaleur éventuellement dégagée par l'oxydation de l'aluminium, nous pouvons écrire que pendant cette période de durée  $\tau_0$  précédant l'inflammation, l'énergie totale  $E_{HF}$  induite par H.F. dans la sphère d'aluminium, est égale à l'énergie totale  $E_r$  rayonnée par la surface du métal plus l'énergie totale  $E_a$  nécessaire pour élever la température du métal de  $T_m = 300^\circ K$  à sa température d'ébullition  $T_{eb, Al}$ , soit :

$$E_{HF} = E_r + E_a \quad (3-1)$$

Notant que :

a)  $E_{HF}$  est proportionnel à la durée  $\tau_0$  de chauffage et au rendement  $\eta$  de l'ensemble self-sphère (la puissance  $P_s$  délivrée par le générateur au niveau de la self étant constante)

$$E_{HF} = \eta P_s \cdot \tau_0 \quad (3-2)$$

et, le rendement étant proportionnel (formule 2-9) au carré du diamètre de la sphère :

$$\eta = C_{HF} \cdot d^2 \quad (C_{HF} = \text{Cte}) \quad (3-3)$$

$$E_{HF} = C_{HF} \cdot P_s \cdot \tau_0 \cdot d^2 \quad (3-4)$$

b)  $E_r$  est proportionnel à la surface de la sphère, donc au carré de son diamètre.

$$E_r = \sigma (T_{eb, Al}^4 - T_m^4) \tau_0 \cdot d^2 \quad (3-5)$$

$\sigma$  étant le coefficient de rayonnement du corps noir.

c)  $E_a$  n'est fonction, entre  $T_m$  et  $T_{eb, Al}$ , que de la masse de la sphère, donc du cube de son diamètre.

$$E_a = \left( \int_{T_m}^{T_f} C_{p_m} dT + L_m + \int_{T_f}^{T_{eb, Al}} C_{p_m} dT \right) \rho_m \cdot \pi \frac{d^3}{6} \quad (3-6)$$

nous trouvons en portant (3-4), (3-5) et (3-6) dans (3-1) :

que :

$$\tau_0 = \frac{\pi \rho_m}{6} \frac{\left( \int_{T_\infty}^{T_f} C_{Pm} dT + L_m + \int_{T_f}^{T_{eb.Al}} C_{Pm} dT \right)}{C_{HF} P_s \tau_0 - \sigma (T_{eb.Al}^4 - T_\infty^4)} d \quad (3-7)$$

c'est-à-dire que le délai d'inflammation est : a) proportionnel au diamètre de la sphère d'aluminium ;

b) indépendant de la pression  $p$  et de la concentration  $X$  en oxygène.

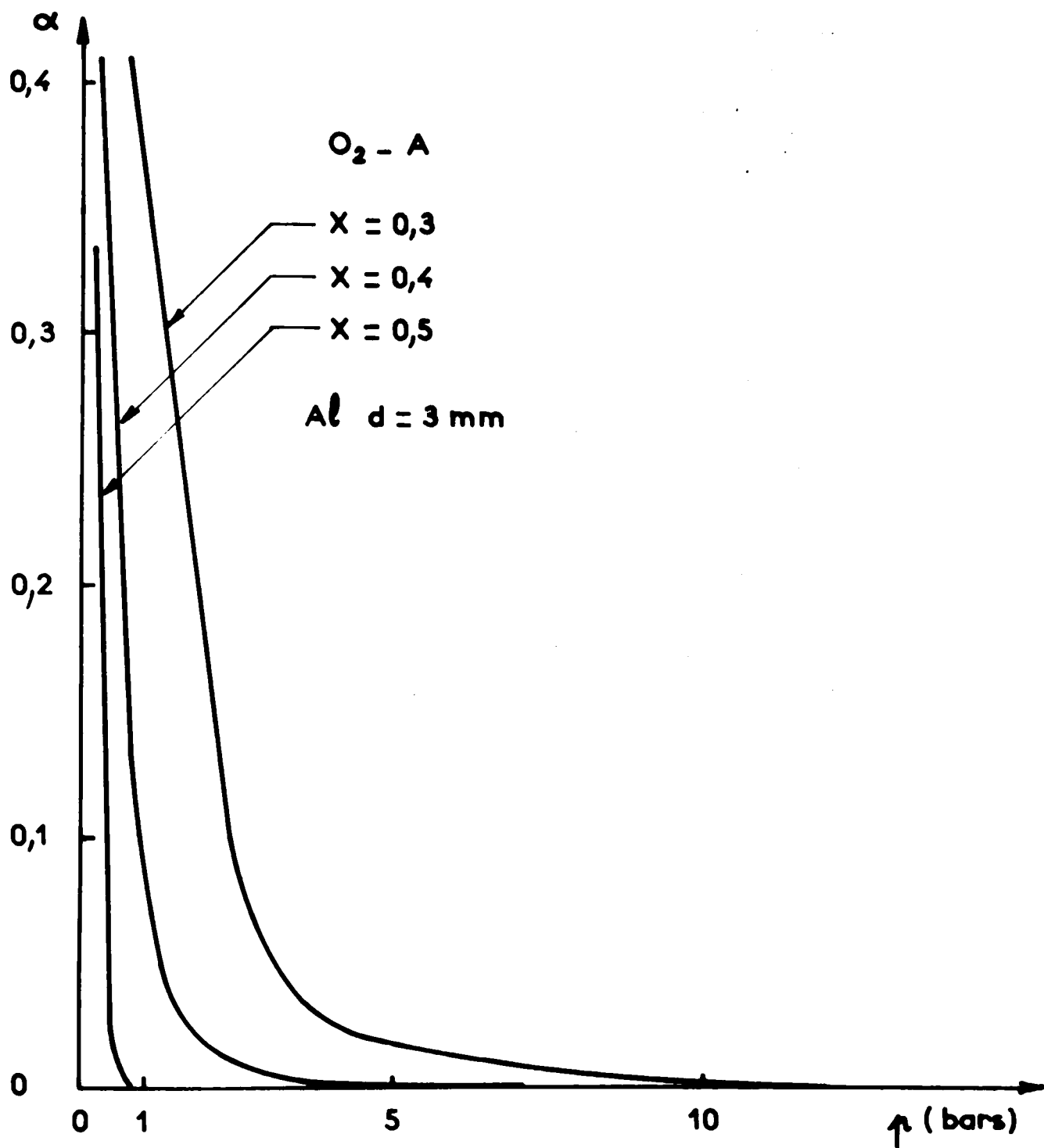
En ce qui concerne l'influence du diamètre, cette constatation est en bon accord avec l'expérience lorsque  $d > 2$  mm (fig. III-1) ; par contre, pour  $d < 2$  mm, le délai mesuré est nettement plus grand que celui que l'on calcule par la relation (3-7) en extrapolant les résultats expérimentaux obtenus pour  $d > 2$  mm. Cela tient au fait que la formule (2-9) donnant le rendement de l'ensemble self/charge est en défaut pour les petits diamètres. En effet, le rendement  $\eta$  a été calculé (cf. chap. II) en assimilant la bobine de HELMHOLTZ à un solénoïde à spires jointives. Cette approximation n'est acceptable que dans la mesure où l'espace interspire n'est pas sensiblement supérieur au diamètre de la charge. Cette condition n'est plus remplie et le rendement réel, pour la sphère de 1,58 mm, est très inférieur au rendement calculé.

Le fait que, selon la relation (3-7), le délai  $\tau_0$  serait indépendant de  $X$  et  $p$ , alors qu'en réalité une augmentation de  $X$  et  $p$  entraîne une diminution de  $\tau_0$  (respectivement de 3% pour  $0,2 < X < 0,5$  et de 8% pour  $1 < p < 40$  bars) peut s'expliquer par les hypothèses simplificatrices faites. Nous avons en effet supposé que la température d'ébullition  $T_{eb.Al}$  de l'aluminium était constante alors qu'elle croît avec la pression et par ailleurs il n'est pas exclu que le début d'oxydation qui se manifeste entre la fusion de l'alumine et l'ébullition du métal soit fonction de  $X$  et  $p$ .

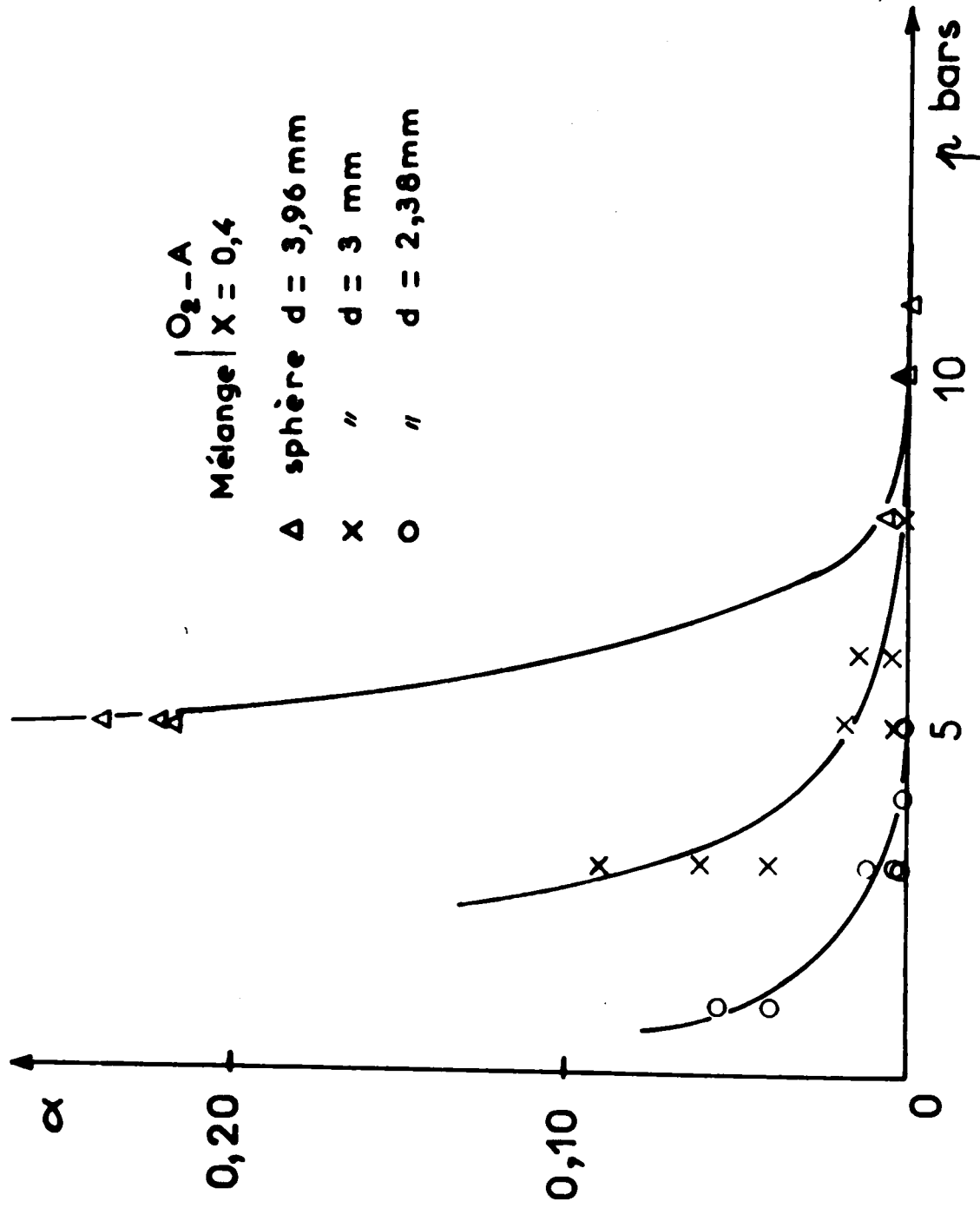
#### III.4.2 - Pression de combustion autonome totale -

Ayant fait brûler de façon autonome, sous diverses pressions ( $0,2 < p < 80$  bars) dans les mélanges  $O_2$ -A de concentration  $0,17 < X < 0,5$ , des sphères de diamètre  $d = 1,58$  à  $3,96$  mm et dosé la quantité  $\alpha$  d'aluminium imbrûlé, nous avons constaté que :

- la proportion  $\alpha$  de métal imbrûlé décroît quand la pression croît, à  $d$  et  $X$  constants (fig. III-2 et III-3),
- au-delà d'une certaine pression  $p = p^x$ , fonction de  $X$  et  $d$ , la combustion est totale.



- Fig III 2 - Proportion  $\alpha$  d'aluminium imbrulé en fonction de la pression (à  $d = Cte$ )



— Fig III 3 — Proportion  $\alpha$  d'aluminium imbrulé en fonction de la pression  
 (à  $X = Cte$ ).

Cette pression  $p^x$  est déterminée graphiquement par l'intersection de la droite  $\alpha = 0$  avec la courbe représentant la variation de  $\alpha$  en fonction de  $p$ . La courbe  $\alpha(p)$  tend vers la droite  $\alpha = 0$  ; de plus  $\alpha(p)$  est mesurable tant qu'il est supérieur à 0,0012 ou 0,008 selon le diamètre (3,96 ou 1,58 mm) de la sphère d'aluminium expérimentée (cf. II.8). En conséquence :

- d'une part, le point  $p = p^x$  d'intersection de la courbe  $\alpha(p)$  et de la droite  $\alpha = 0$  est déterminé avec une précision faible, en général 5%, parfois 20%,
- d'autre part, une proportion déjà très petite (bien que non nulle), d'imbrûlés, est obtenue pour des pressions sensiblement inférieures à  $p^x$ .

Par exemple, une sphère de 3,96 mm brûle totalement dans le mélange  $O_2-A$  ;  $X = 0,4$  pour une pression  $p^x = 11 \pm 1$  bars, et déjà à 90% pour une pression de 6 bars, soit sensiblement  $0,5 p^x$ .

Comme le montrent le tableau III-1 et les figures III-4 et III-5 représentant respectivement la variation de  $p^x$  en fonction de  $X$  pour  $d$  donné et en fonction de  $d$  pour  $X$  donné :

- à  $d$  donné, lorsque  $X$  croît,  $p^x$  décroît et tend vers zéro pour  $X = 0,5$
- à  $X$  donné,  $p^x$  est une fonction croissante et sensiblement linéaire du diamètre  $d$  de la sphère.

### III.5 - CAS DE L'AZOTE -

#### III.5.1 - Détermination du délai $\tau_0$ -

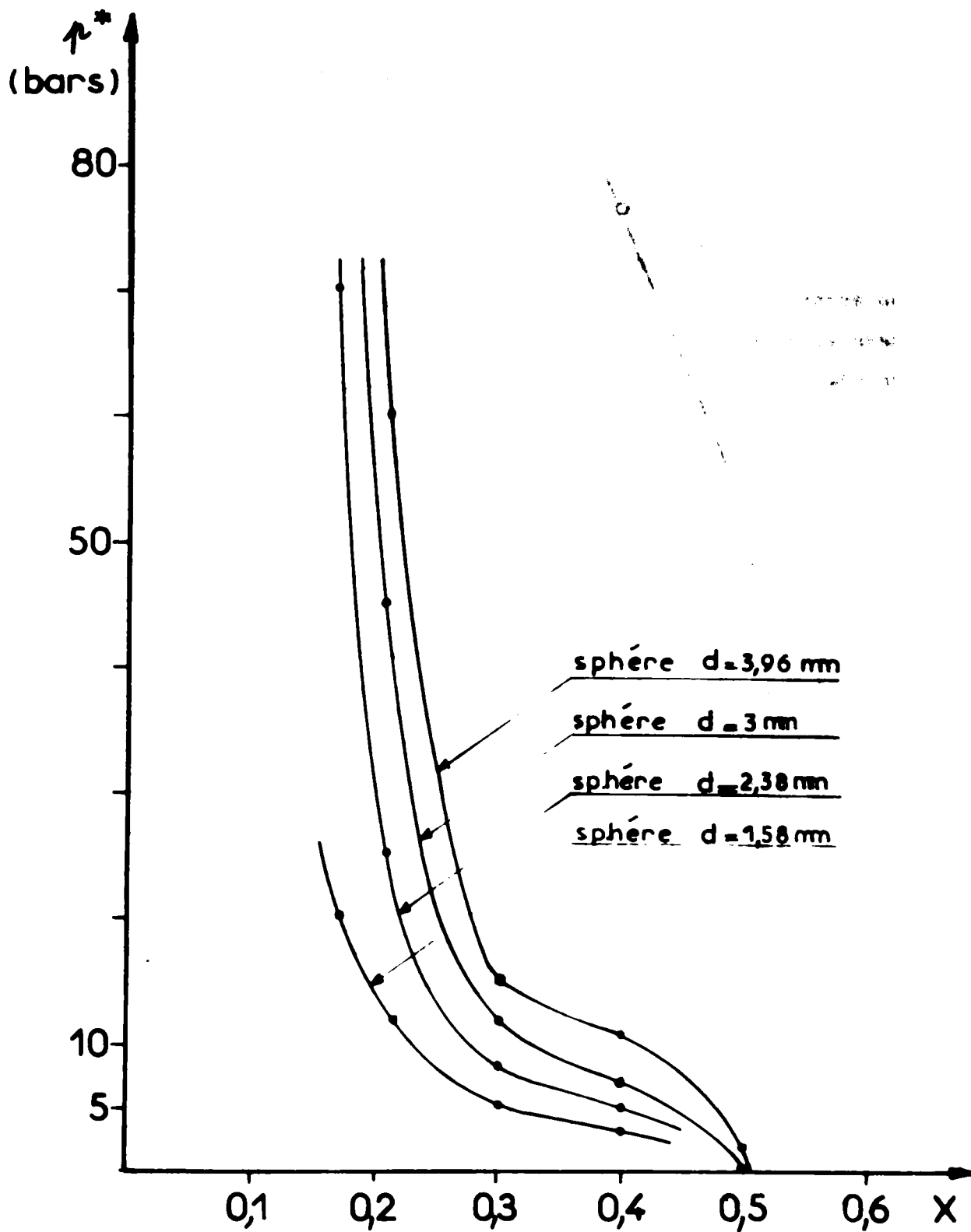
Les expériences effectuées pour  $10 < p < 80$  bars avec des sphères de diamètre 1,58 / 2,38 / 2,5 / 3 et 3,96 mm ont montré que :

- la reproductibilité est nettement moins bonne dans l'azote que dans les mélanges oxygène-argon,
- le délai  $\tau_0$  peut varier de 10 à 20% d'une expérience à l'autre. Sa valeur est fonction du diamètre du fil de tungstène employé comme support aussi les expériences ont été effectuées en utilisant des fils de tungstène de diamètre proportionnel au diamètre des sphères d'aluminium,
- la sphère de  $d = 1,58$  mm n'a pu être enflammée,
- l'influence du diamètre initial de la sphère d'aluminium sur la valeur du délai  $\tau_0$  (cf. tableau III-2), compte tenu de la précision de nos mesures, n'a pu être mise en évidence.

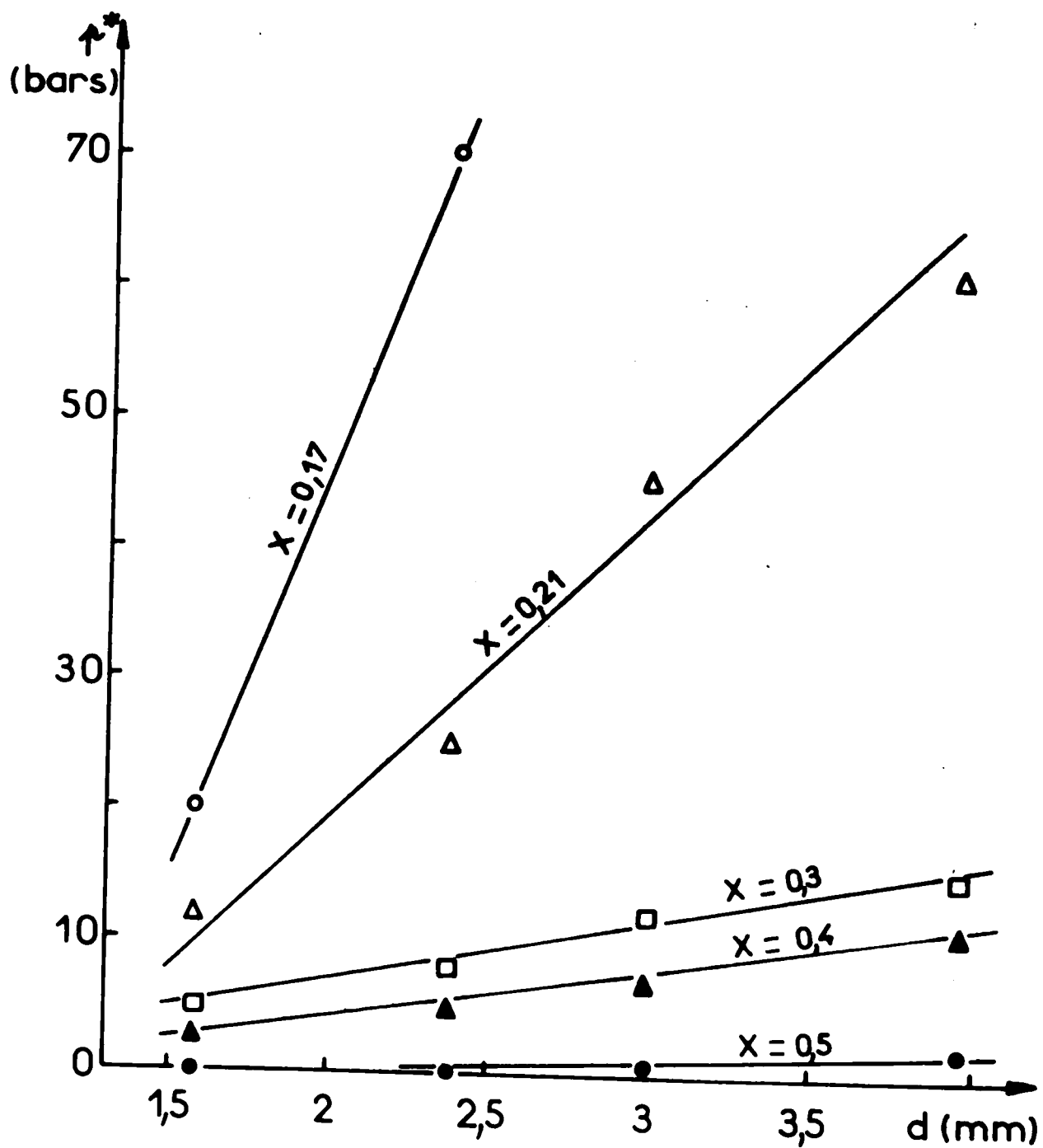
| $\frac{x}{d}$ | 0,17 | 0,21           | 0,3 | 0,4 | 0,5   |
|---------------|------|----------------|-----|-----|-------|
| 1,58 mm       | 20   | 12             | < 5 | 3   | < 0,2 |
| 2,38 mm       | 70   | $25^{+5}_{-0}$ | 8   | 5   | < 0,2 |
| 3 mm          | /    | $45 \pm 5$     | 12  | 7   | 0,86  |
| 3,96 mm       | /    | $60 \pm 10$    | 15  | 11  | 1,8   |

— Tableau III 1 — Pression  $p^*$  de combustion autonome totale —





— Fig III 4 — Pression  $p^*$  de combustion autonome totale en fonction de  $X$  à  $d$  donné.



— Fig III 5 — Pression  $p^*$  de combustion autonome totale en fonction de  $d$ , à  $X$  donné.

- Tableau III-2 -

|                |      |      |     |     |      |
|----------------|------|------|-----|-----|------|
| d (mm)         | 1,58 | 2,38 | 2,5 | 3   | 3,96 |
| $\tau_0$ (sec) |      | 2,7  | 2,8 | 3,1 | 2,8  |

III.5.2 - Pression de combustion autonome totale -

Ayant fait brûler de manière autonome des sphères de diamètre  $2,38 < d < 3,96$  mm sous des pressions  $p$  de 10 à 80 bars, puis ayant mesuré la proportion  $\alpha$  de métal imbrûlé, nous avons constaté (fig. III-6) que :

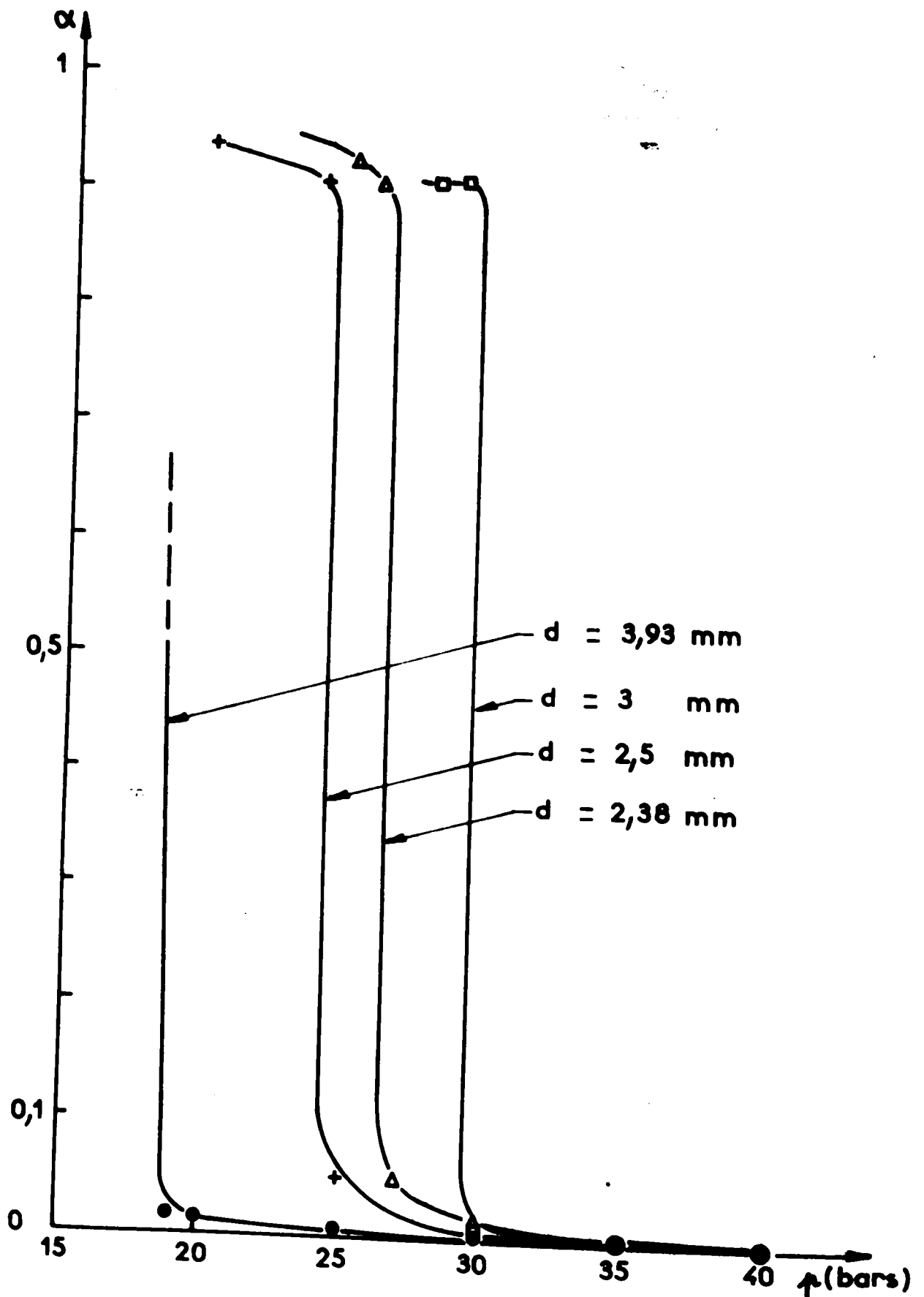
- $\alpha$  décroît quand la pression croît,
- au-delà d'une pression  $p = p^x = 35 \pm 5$  bars, indépendante du diamètre de la sphère,  $\alpha = 0$  et la combustion est totale.

III.6 - CAS DE L'AIR -

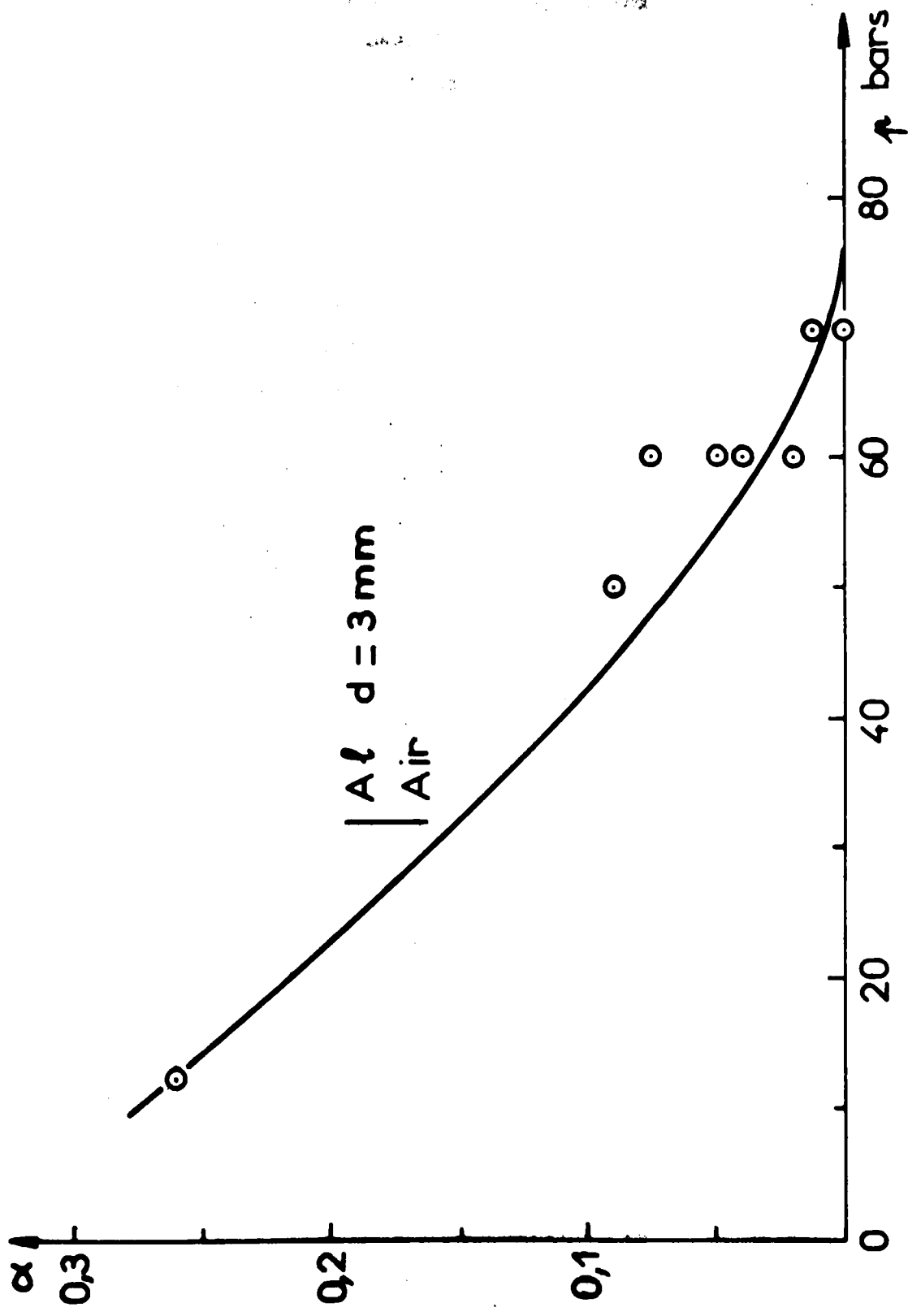
Le délai  $\tau_0$  et la pression  $p^x$  ont été déterminés /15/ dans le cas d'une sphère d'aluminium de  $d = 3$  mm brûlant dans l'air pour des pressions  $10 < p < 80$  bars.

Le délai  $\tau_0$  a été trouvé égal à 7 sec, mais avec une très large imprécision de  $\pm 20\%$ , la même sphère s'enflammant après 2,6 sec ( $\pm 4\%$ ) dans les mélanges  $O_2$ -A et 3,1 sec ( $\pm 10\%$ ) dans l'azote.

La proportion  $\alpha$  d'imbrûlés décroît régulièrement avec la pression (fig. III-7) et la pression limite est  $p^x = 70 \pm 10$  bars.



— Fig III 6 — Proportion  $\alpha$  d'aluminium imbrulé dans l'azote en fonction de la pression.



— Fig III 7— Proportion  $\alpha$  d'aluminium imbrulé dans l'air fonction de la pression.

- CHAPITRE IV -

COMBUSTION DE L'ALUMINIUM

DANS LES MELANGES

OXYGENE - ARGON

IV.1 - INTRODUCTION -

Les expériences effectuées ont porté d'une part sur la combustion autonome, totale ou incomplète, et d'autre part sur la combustion entretenue de l'aluminium. Les produits de combustion, ont été analysés et la température de la sphère d'aluminium mesurée. En outre, en combustion entretenue, nous avons pu suivre l'évolution du diamètre de la flamme en fonction du temps.

Les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne l'évolution du diamètre de la flamme, ont été interprétés en utilisant un modèle théorique de combustion postulant (comme dans le cas de la combustion de gouttes d'hydrocarbures) l'existence d'une flamme de diffusion en phase gazeuse.

IV.2 - COMBUSTION AUTONOME DE L'ALUMINIUM -

IV.2.1 - Généralités -

L'ensemble de nos observations, et plus spécialement celles effectuées à l'aide de la cinématographie, nous ont montré que :

- l'inflammation est suivie d'une phase de combustion vive, de quelques secondes, très lumineuse, puis d'une autre phase de durée équivalente, mais de luminosité nettement plus faible, enfin du refroidissement,
- l'aspect de l'aluminium, pendant la combustion dépend de la valeur relative de  $p$  et  $p^x$  /11/,
- les produits de la combustion, dont l'aspect est également différent selon que la pression  $p$  est supérieure ou inférieure à  $p^x$ , se composent d'une part d'un résidu solide, qui prend la place de la sphère d'aluminium initiale et d'autre part de particules plus fines, les "fumées" qui se déposent sur les parois de la chambre et sur la self.

Nous nous intéresserons essentiellement, dans ce paragraphe, à la période de combustion vive et nous discuterons l'ensemble des particularités du phénomène lorsque dans les prochains paragraphes (cf. IV.4) nous examinerons conjointement les enregistrements cinématographiques et pyrométriques.

#### IV.2.2 - Aspect de la combustion pour $p > p^x$ -

La flamme est très proche de la surface du métal.

L'ensemble est très lumineux (fig. IV-1-a) et de petites sphères (1/10 mm) translucides se déposent sur les parois de la chambre en même temps que des particules encore plus fines (cf. IV.2.4).

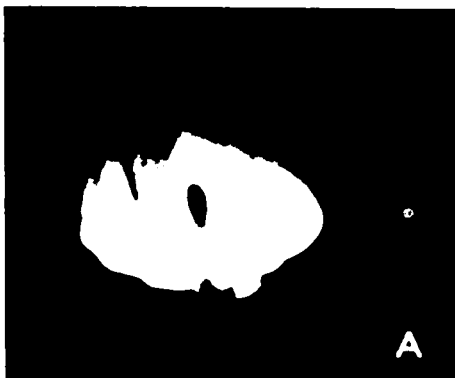
Le résidu solide, dur, creux, à parois minces et lisses, d'aspect vitrifié (fig. IV-1-b) est maintenu dans l'anneau de tungstène, très corrodé.

L'analyse radiocristallographique de ce résidu /15/ a révélé qu'il était constitué principalement d'un composé défini /85/ de formule  $2 Al_2O_3 ; 5 WO_3$  (cf. tableau AII-2), ce qui montre que, en toute rigueur, le tungstène du support ne peut être considéré comme chimiquement neutre vis-à-vis de l'aluminium et de l'oxygène.

Cependant, nous avons négligé, par la suite, cette action du tungstène car, ayant effectué des expériences avec d'autres supports (Glucine ; Thorine ; Zircone ; Nitrure de Bore), nous n'avons pas constaté de différence quant à l'aspect de la combustion. En outre, nous avons vérifié, par analyse radiocristallographique, que le résidu de combustion d'une sphère d'aluminium ayant brûlé dans un creuset en nitrure de bore était constitué d'alumine  $\alpha$  (cf. tableau AII-3).

#### IV.2.3 - Aspect de la combustion pour $p < p^x$ -

La luminosité intense, et la flamme, n'existent qu'au moment et dans la fraction de seconde qui suit l'inflammation. Elles disparaissent rapidement dès l'arrêt du chauffage H.F. (fig. IV-1-c). Le résidu se présente sous la forme d'une coquille, en général creuse, à parois épaisses, recouverte d'alumine pulvérulente (fig. IV-1-d) qui n'adhère que très mal à la paroi de la coquille. L'analyse radiocristallographique a révélé que ce résidu ne se composait que d'aluminium et d'alumine  $\alpha$  (cf. tableau AII-4). La phase  $2Al_2O_3 ; 5 WO_3$  n'apparaît pas (sans doute parce que la température ne s'est pas élevée suffisamment pour que le tungstène s'oxyde).



- |   |              |      |                 |
|---|--------------|------|-----------------|
| A | - Combustion | pour | $\rho > \rho^*$ |
| B | - Résidu     | pour | $\rho > \rho^*$ |
| C | - Combustion | pour | $\rho < \rho^*$ |
| D | - Résidu     | pour | $\rho < \rho^*$ |

— Fig IV 1— Combustion autonome d'une sphère d'aluminium ( $d = 3 \text{ mm}$ ) dans  $\text{O}_2\text{-A}$  ;  $X = 0,9$ .



#### IV.2.4 - Les fumées -

En introduisant une plaquette de verre dans la chambre avant l'expérience, nous avons recueilli des échantillons des fumées dégagées lors de la combustion puis nous les avons examinés au microscope.

Comme on peut le constater en examinant ces microphotographies au grossissement de 125 environ, le dépôt se compose soit de sphères translucides ou blanches (fig. IV-2-a) identiques d'aspect à celles observées par d'autres chercheurs [21/ /17/ /3b/ /3''], soit de telles sphères et d'un dépôt blanc, de texture beaucoup plus fine, réparti uniformément sur la surface de la plaquette (fig. IV.2.b)

L'examen de ces résidus, obtenus pour des pressions  $p$  de 1 à 20 bars, des diamètres  $d$  de sphères d'aluminium de 1,58 à 3,96 mm et divers mélanges oxydants ( $0,21 < X < 0,4$ ) a montré que les sphères translucides :

- sont obtenues quelle que soit la pression, alors que le dépôt blanc n'apparaît que pour  $p > p^x$  et croît en quantité avec le rapport  $p^x/p$ .

- ont un diamètre identique de 0,08 à 0,1 mm à quelques exceptions près, indépendamment du mélange oxydant et du diamètre initial de la sphère d'aluminium mais qui croît légèrement avec la pression.

- sont constituées d'alumine  $\alpha$ , lorsque le support utilisé est en nitrure de bore (cf. tableau AII-5), et d'oxyde de tungstène  $WO_3$ , lorsque le support est en tungstène.

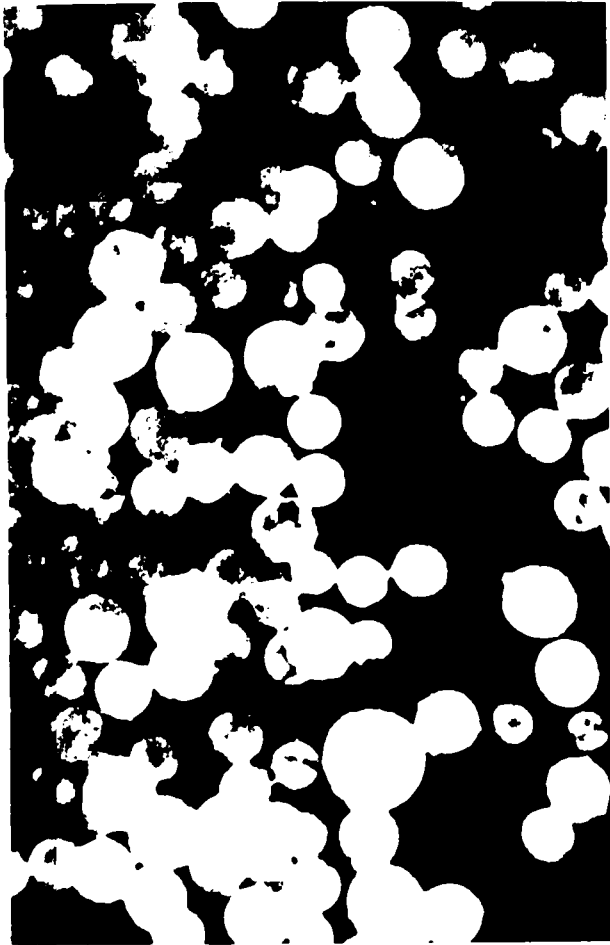
Il ressort de l'analyse des enregistrements cinématographiques que :

- pour  $p < p^x$ , les fumées apparaissent dans la zone de flamme sous forme de sphères translucides<sup>(x)</sup>, ce que d'autres chercheurs avaient d'ailleurs constaté [3/.

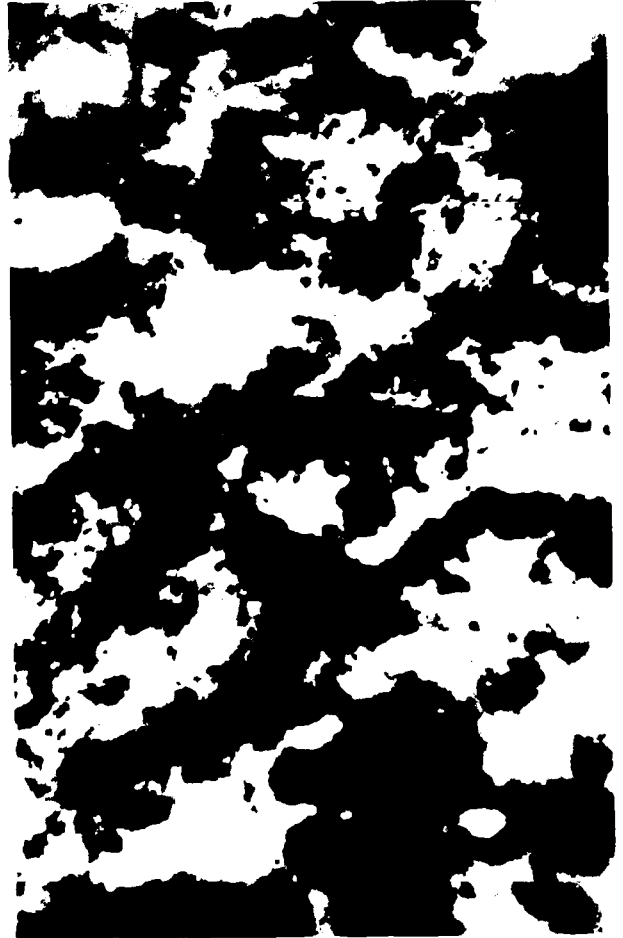
- pour  $p > p^x$ , une fraction de ces fumées apparaît encore dans la zone de flamme, mais l'autre fraction ne se retrouve à l'état condensé, en donnant le fin dépôt constaté, que sur les parois froides.

---

(x) - Ces sphères sont particulièrement bien visibles sur les enregistrements cinématographiques effectués avec des pellicules couleur Kodachrome II.A, lumière artificielle.



— a —



— b —

a — Al  $d = 2,38$  mm

$O_2 - A$  ;  $X = 0,4$  ;  $p = 4$  bars ( $p < p^*$ )

b — Al  $d = 3,96$  mm

$O_2 - A$  ;  $X = 0,4$  ;  $p = 16,5$  bars ( $p > p^*$ )

— grandissement=125 —

— Fig IV 2 — Résidus de combustion (fumées)

#### IV.2.5 - Les explosions -

Nous avons observé parfois, peu après son inflammation, l'explosion de la sphère d'aluminium. De telles explosions (fig. IV-3), signalées par les chercheurs ayant étudié la combustion de sphères d'aluminium de diamètre inférieur à 0,1 mm, sont plus fréquentes à basse pression ( $p < 1$  bar) et à concentration X en oxygène élevée ( $X > 0,4$ ), du moins pour des sphères de diamètre inférieur à 2,5 mm.

#### IV.2.6 - Résumé -

Chacun des aspects différents de l'aluminium en combustion, des résidus et des fumées, que nous venons de décrire est caractéristique respectivement de la combustion autonome totale ( $p > p^X$ ) et de la combustion autonome partielle ( $p < p^X$ ).

Comme nous le verrons (cf. IV.4), l'aluminium ayant été porté par chauffage H.F., à la température de fusion de l'alumine (2310°K), ils correspondent le premier au cas où la température, continuant à croître par l'action conjuguée de l'induction H.F. et d'un début d'oxydation, atteint puis conserve malgré l'arrêt de la H.F., une valeur voisine de celle d'ébullition de l'aluminium (2750°K) et le second au cas où la température, qui n'a que momentanément ou jamais égalé celle d'ébullition de l'aluminium, redevient inférieure à celle de fusion de l'alumine ce qui provoque l'arrêt de la combustion.

### IV.3 - COMBUSTION ENTRETENUE DE L'ALUMINIUM -

#### IV.3.1 - Aspect de la combustion -

Les expériences ont été effectuées à des pressions suffisamment faibles (de l'ordre de  $1/15 p^X$ ) pour que la sphère d'aluminium ne puisse continuer à brûler que grâce à l'apport d'énergie fourni par le chauffage à induction H.F.

La flamme qui se développe alors (fig. IV-4) autour de la sphère (déformée peu à peu en ellipsoïde d'axe confondu avec celui de la self de chauffage du fait de l'action prolongée du champ électromagnétique H.F.) a un diamètre égal, à son maximum, à 3 fois environ celui de la sphère d'aluminium.

L'alumine qui recouvre sa surface paraît immobile, et comme nous le verrons (cf. IV.4.2.3), les mesures de température montreront qu'elle est liquide. Les fumées sont très aisément visibles dans la zone de la flamme.



(Le temps augmente, du haut vers le bas, de  
 $\frac{15}{1000}$  s environ entre chaque vue.)

— Fig IV 3 — Explosion d'une sphère d'aluminium  
( $d=1,58$  mm) en combustion dans  $O_2-A$ ;  $X=0,4$ ;  $p=5$  bars.



— Fig IV 4 — Aluminium en combustion entretenue  
dans  $O_2-A$  ;  $X = 0,3$  ;  $p = 0,8$  bars .

#### IV.3.2 - Diamètre de la flamme -

Nous avons mesuré l'évolution du diamètre  $d_f$  de la flamme en fonction de la pression initiale  $p$  dans la chambre ( $p = 0,6 ; 0,8$  et  $1$  bar), de la concentration  $X$  en oxygène ( $X = 0,21 ; 0,3$  et  $0,4$ ) et de la puissance  $P_i$  induite par H.F. ( $P_i = 60 ; 47$  et  $30$  watts pour une sphère de  $d = 3$  mm à la température de  $2500^\circ\text{K}$ ).

Par contre, nous n'avons pas pu suivre l'évolution du diamètre  $d$  de la sphère de métal en raison de sa déformation, due à la présence de l'anneau de tungstène.

Le résultat des mesures du diamètre moyen de la flamme pour une sphère d'aluminium de  $3$  mm de diamètre initial (fig. IV-5 ; IV-6 et IV-7) montrent que ce diamètre :

- augmente avec la puissance  $P_i$  (transmise par H.F. (cependant que le délai d'inflammation  $\tau_0$  diminue) ;
- diminue lorsque  $X$  ou  $p$  augmentent.

#### IV.4 - TEMPERATURE DE LA SPHERE -

##### IV.4.1 - Généralités -

Les mesures de température avec des thermocouples ont été effectuées sur des sphères de  $3$  mm de diamètre brûlant dans les mélanges oxygène-argon de concentration :

- $X = 0,4$  pour  $p = 1 ; 10$  et  $15$  bars
- $X = 0,21 ; 0,3$  et  $0,4$  pour  $p = 10$  bars.

En milieu oxydant, les thermocouples étaient, à quelques rares exceptions près, détruits peu après l'inflammation. Les indications obtenues portent donc essentiellement sur la période de chauffage H.F.

Bien que le fournisseur ne garantisse ces thermocouples que pour des températures inférieures à  $700^\circ\text{K}$  en milieu oxydant, l'étude de la f.e.m. délivrée par le couple en fonction du temps pendant la combustion, a fait apparaître une reproductibilité satisfaisante à la fois en ce qui concerne l'allure générale des enregistrements que la valeur des températures indiquées (dispersion à  $2000^\circ\text{K}$  inférieure à  $30^\circ$  d'une expérience à l'autre). Aussi, nous avons estimé possible d'analyser les enregistrements, pour des températures jusqu'à  $2500^\circ\text{K}$  en nous référant à des repères de température connus,

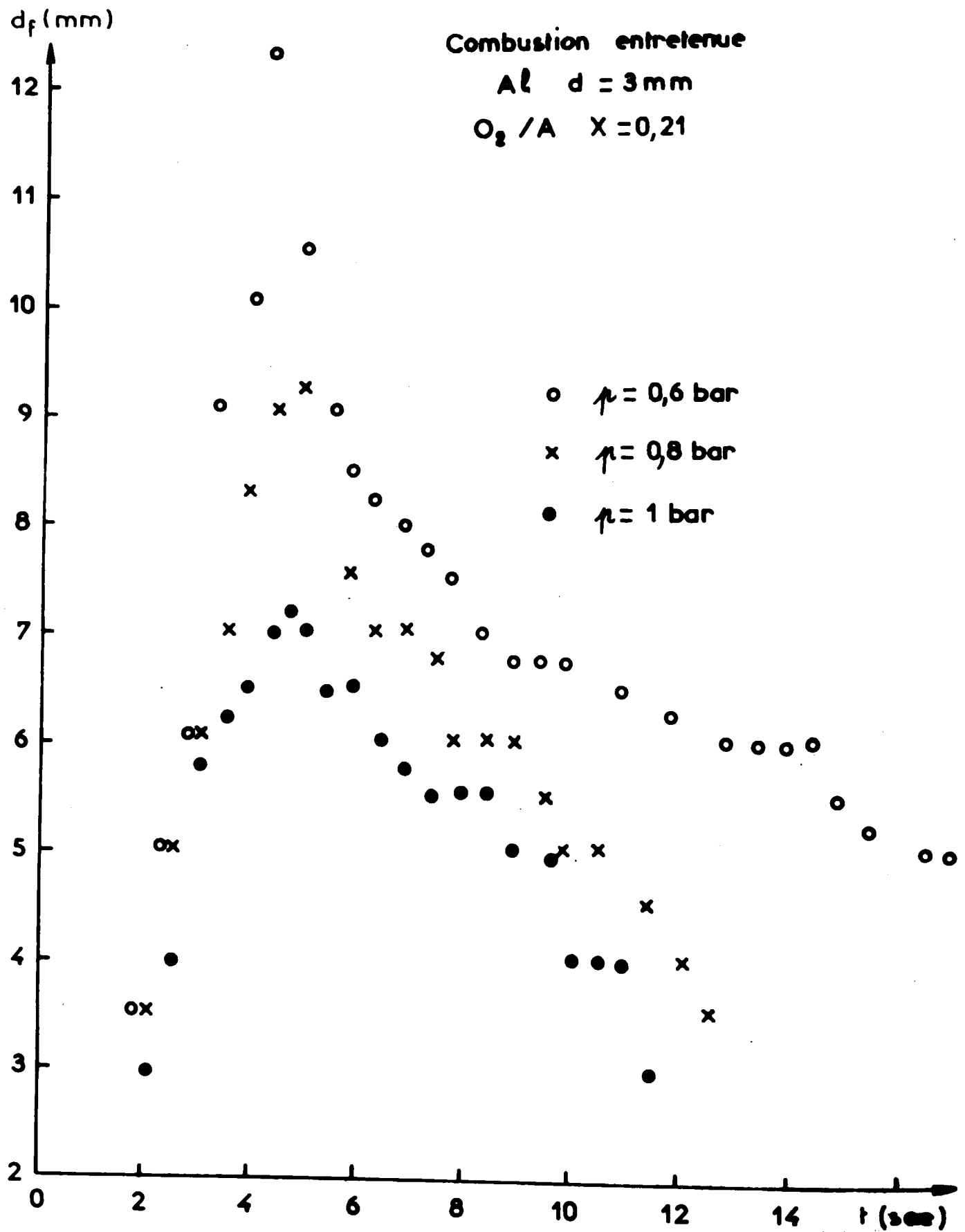


Fig IV 5. Diamètre de la flamme en fonction du temps ;  
 pression  $p$  variable .

Combustion entretenue

$A \ell$   $d = 3$  mm

$O_2 / A$   $X = 0,21$

$p = 1$  bar

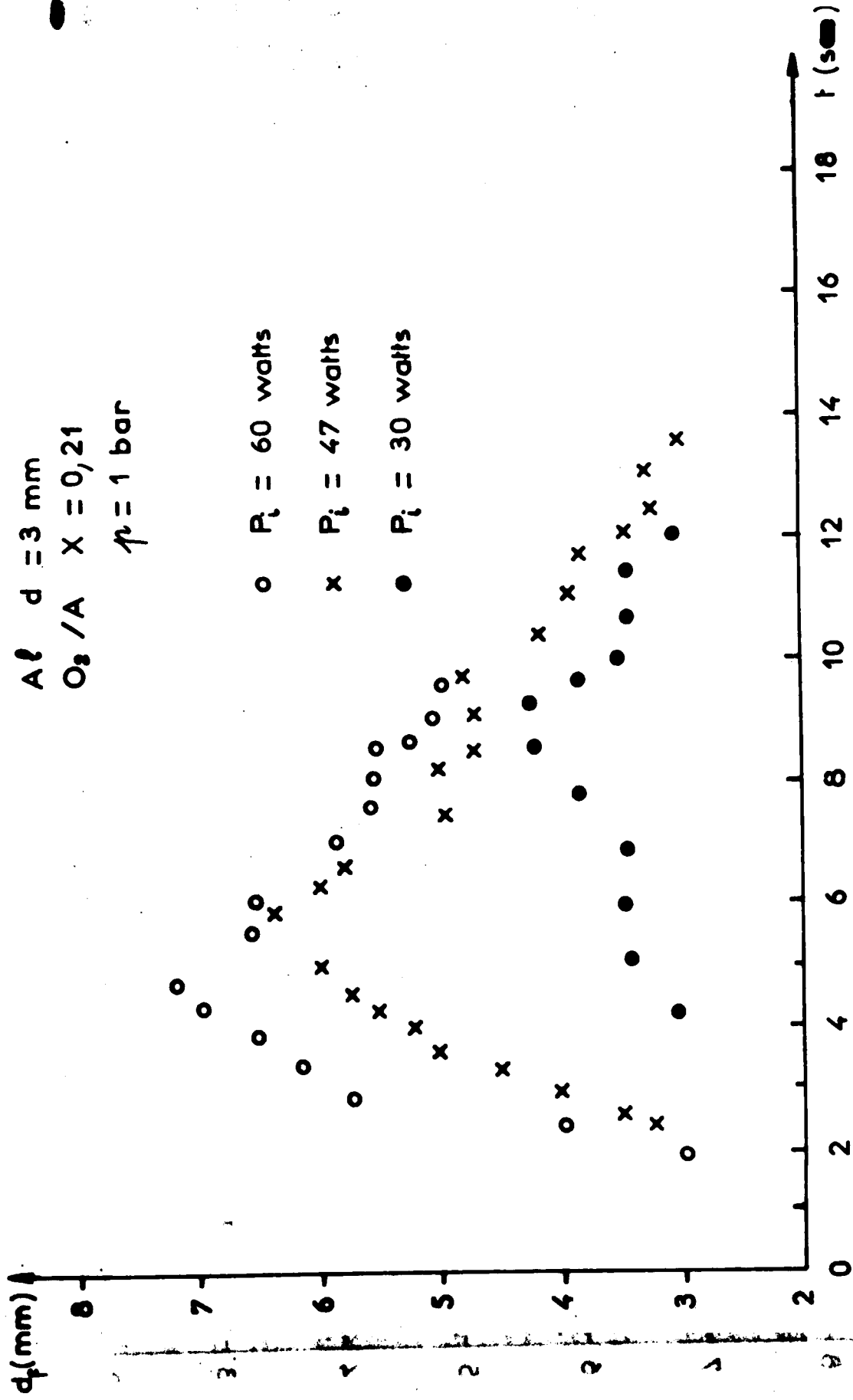


Fig IV 6 — Diamètre  $d_f$  de la flamme en fonction du temps;  $P_i$  Puissance HF variable.



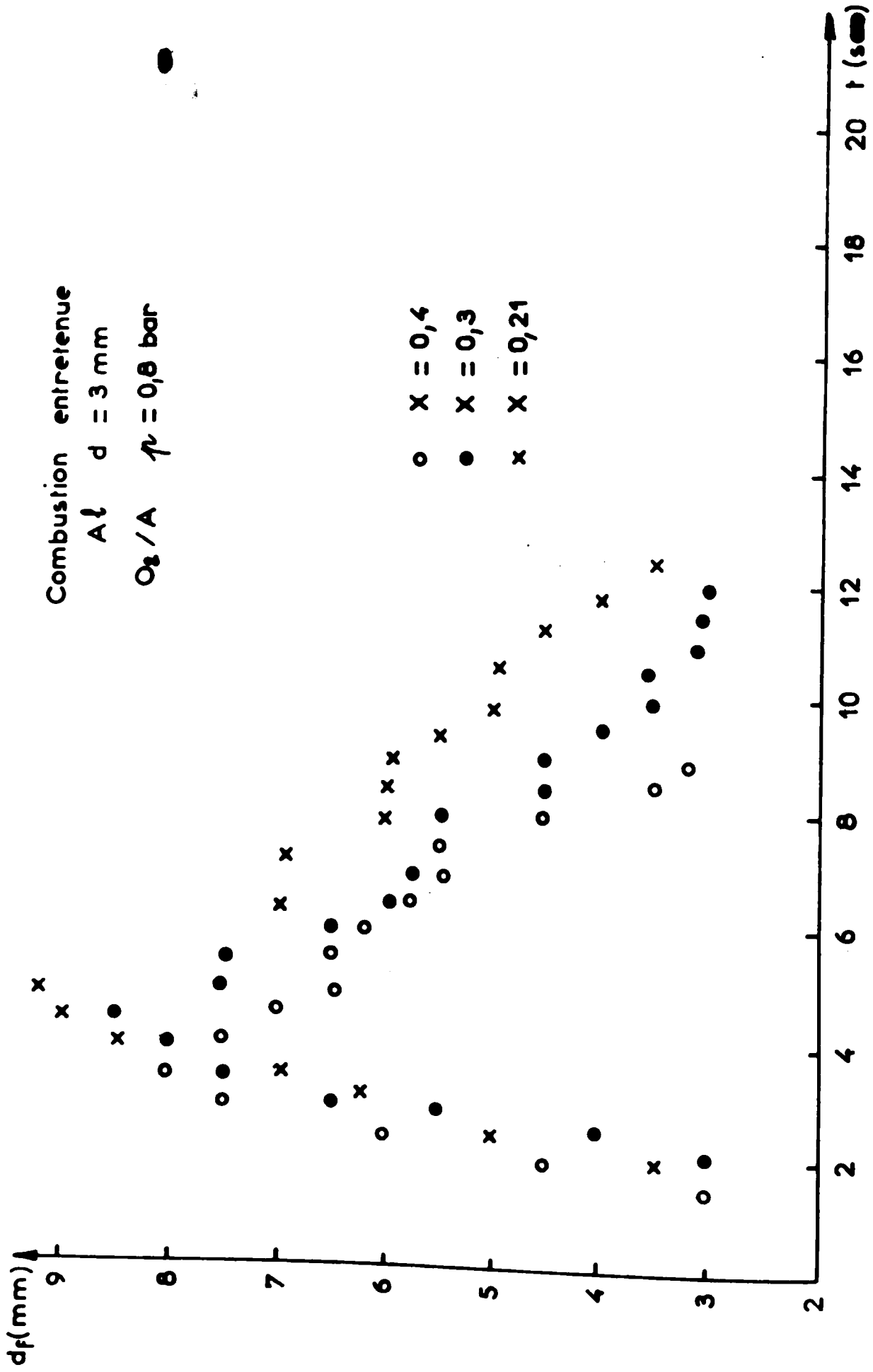


Fig IV 7 - Diamètre de la flamme en fonction du temps ; concentration X en oxygène variable.

Nous allons examiner successivement ces quatre périodes, en prenant comme exemple un enregistrement pyrométrique typique tel que celui fig. IV-8 et IV-9 .

Certains détails de la période d'inflammation seront en outre précisés à l'aide d'un enregistrement (fig. IV-10) de la température donnée par les thermocouples.

- Période d'inflammation -

Après la mise en marche du générateur H.F. (point O ; 300°K), la température  $\theta$  indiquée par le pyromètre croft, en passant successivement par les paliers A ( $\theta_A = 610^\circ\text{K}$ ), B ( $\theta_B = 960^\circ\text{K}$ ) et C ( $\theta_C = 1230^\circ\text{K}$  environ) (cf. fig. IV-9).

Nous avons attribué ces paliers respectivement à la fusion de l'aluminium (932°K), à celle de l'alumine (2310°K) et à l'ébullition de l'aluminium (3350°K à 10 bars /88/ /54/). Dans ces conditions, les facteurs d'émission monochromatiques moyens de la surface visée sont respectivement de 0,36 ; 0,34 et 0,4 (cf. tableau IV-1). A partir du point B, la température observée croît plus rapidement, du fait d'un début de combustion et la précision de lecture de l'enregistrement devient médiocre. Pour préciser la position des paliers B et C, nous avons effectué des enregistrements (tels que celui, fig. IV-11) avec une échelle de temps dilatée (27 mm/s au lieu de 8 mm/s) et où le palier C' apparaît nettement. Les températures correspondant aux paliers A', B' et C' sont respectivement  $\theta_{A'} = 670^\circ\text{K}$ ,  $\theta_{B'} = 1070^\circ\text{K}$  et  $\theta_{C'} = 1270^\circ\text{K}$  et il leur correspond des valeurs des facteurs d'émission respectivement de 0,47 ; 0,40 et 0,41.

Les températures indiquées par le thermocouple aux points A'', B'' C'', homologues de A B C et A' B' C' sont  $\theta_{A''} = 910^\circ\text{K}$ ,  $\theta_{B''} = 1970^\circ\text{K}$  ;  $\theta_{C''} = 2350^\circ\text{K}$ . Dans l'hypothèse selon laquelle ces points sont ceux de fusion de l'aluminium (932°K), de l'alumine (2310°K) et d'ébullition de l'aluminium (3480°K à 15 bars), l'erreur relative sur les f.e.m. délivrées par le thermocouple est respectivement de 4%, 15% et environ 25%, c'est-à-dire une fonction linéairement croissante de la température. L'analyse des enregistrements cinématographiques montre que si un début de combustion apparaît après la fusion de l'alumine (point B), soit après 1,9 s de chauffage H.F., cette combustion n'est pas encore autonome. Il faut maintenir le chauffage H.F. pendant encore 0,7 s

constitués notamment par les paliers de fusion de l'aluminium ( $T = 932^{\circ}\text{K}$ ) et de l'alumine ( $T = 2310^{\circ}\text{K}$ ) et repérables sur les enregistrements. En comparant ensuite les températures  $T$  ainsi déterminées aux températures  $\theta$  calculées à l'aide de la table d'étalonnage fournie par le constructeur et valable, en milieu neutre, jusqu'à  $2500^{\circ}\text{K}$ , nous avons constaté que la différence relative, exprimée en termes de f.e.m., entre  $T$  et  $\theta$  était une fonction linéairement croissante de la température.

La présence du thermocouple, si elle ne change pas la valeur des températures atteintes pendant la combustion - ce que nous avons vérifié par utilisation conjointe du pyromètre optique - modifie l'échelle des temps (vitesse de montée en température plus faible) ; de plus la mesure cesse par destruction du thermocouple, peu après le début de la combustion, aussi nous n'avons utilisé les thermocouples que pendant la période de chauffage, avant inflammation.

Les mesures par pyrométrie optique ont été réalisées par visée verticale et dans le cas de la combustion autonome de sphères d'aluminium de 3 mm pour :

- $X = 0,4$  et  $p = 1 - 5 - 10 - 15$  et 20 bars
- $X = 0,21 - 0,3 - 0,4$  et  $p = 10$  bars

et dans le cas de la combustion entretenue pour  $X = 0,3$  et  $p = 0,8$  bar.

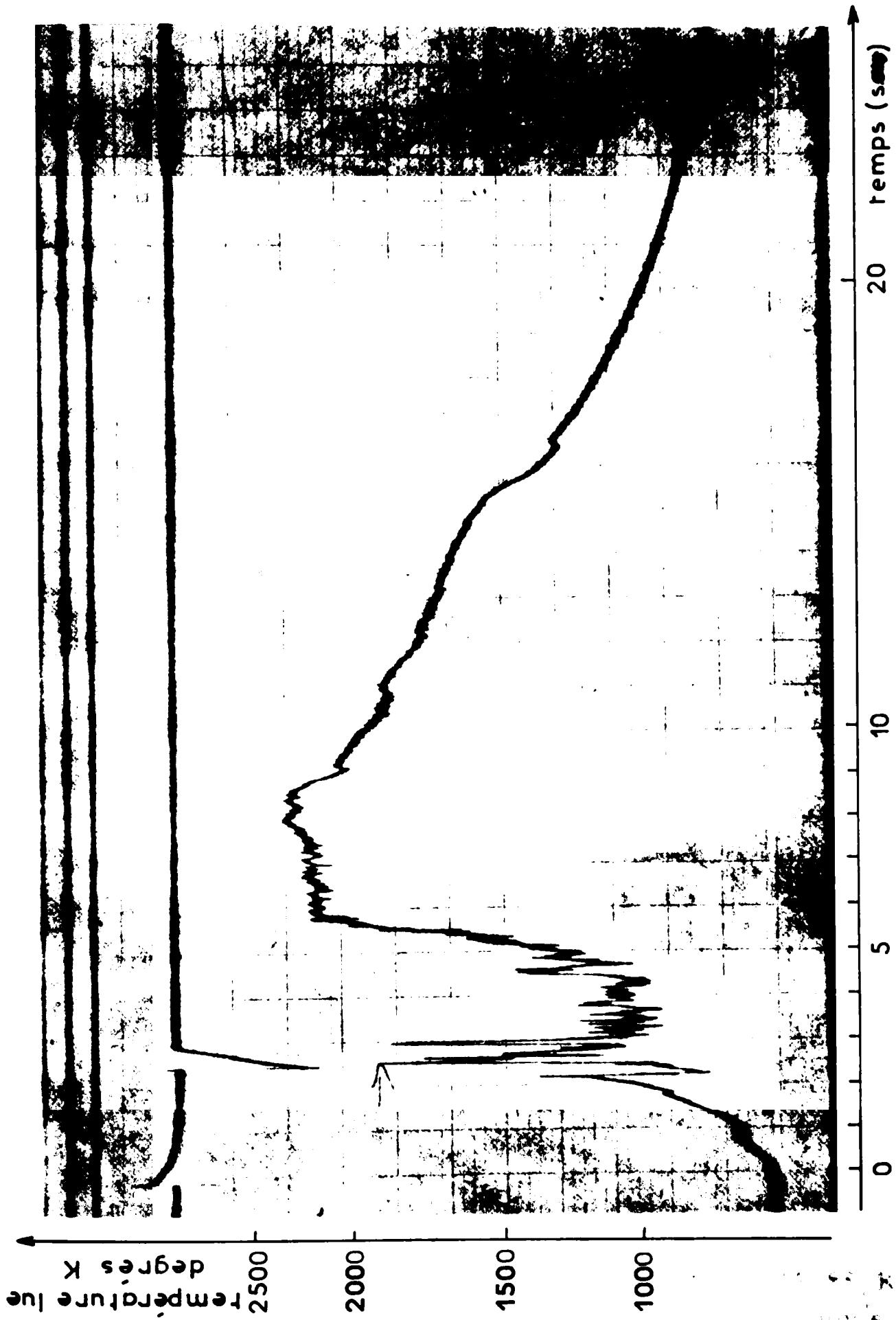
Certains enregistrements pyrométriques et cinématographiques ont été faits simultanément (pour  $X = 0,4$  et  $p = 10$  bars notamment).

#### IV.4.2 - Analyse des enregistrements -

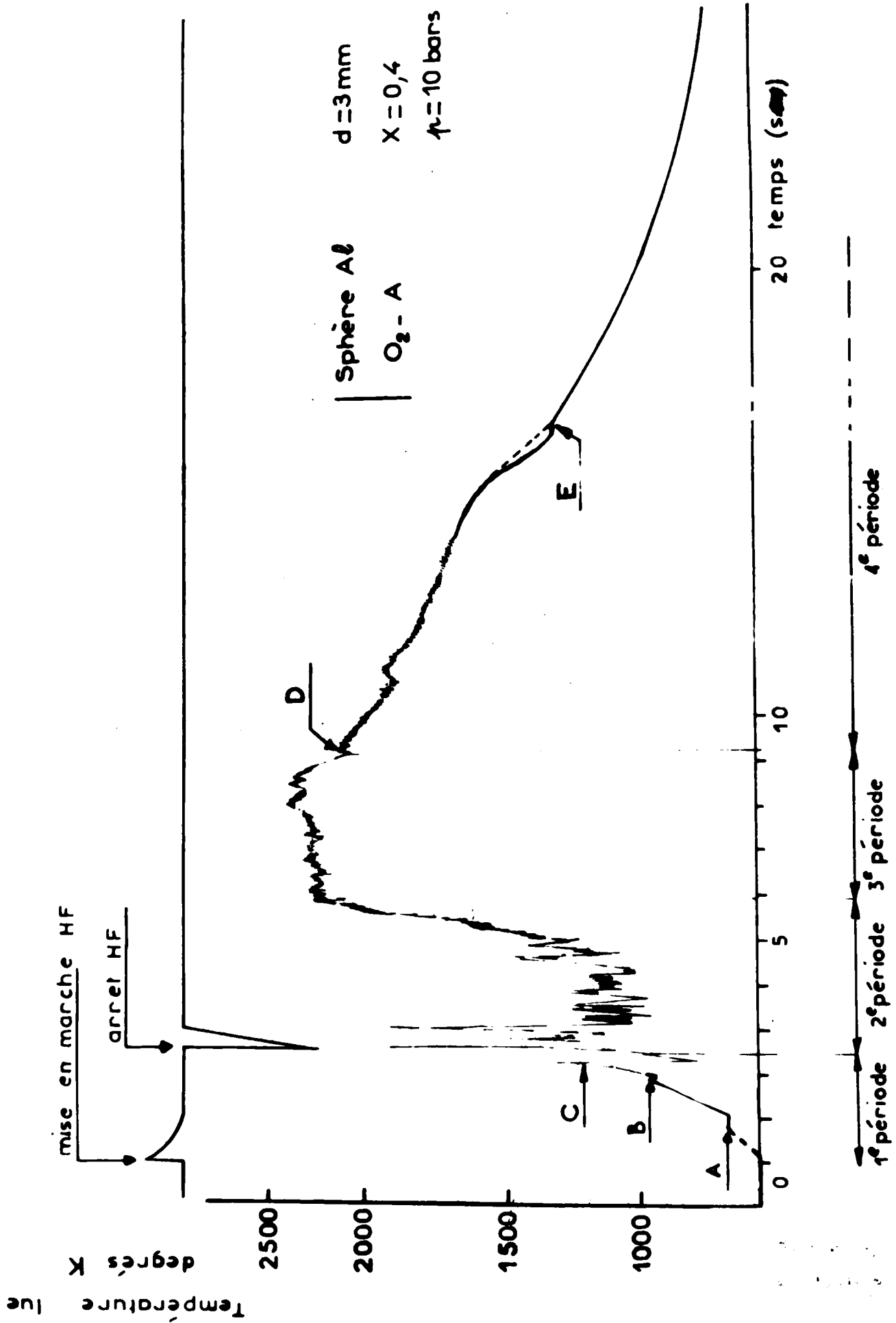
IV.4.2.1 - Combustion autonome - La reproductibilité des mesures, très bonne en début d'expérience et aux faibles pressions (en général  $p < p^X$ ) devient plus aléatoire quand la pression augmente et en fin d'expérience.

L'analyse des enregistrements de température /14/ obtenus avec les thermocouples et le pyromètre optique, ainsi que celle des enregistrements cinématographiques, permet de distinguer 4 périodes que nous désignerons :

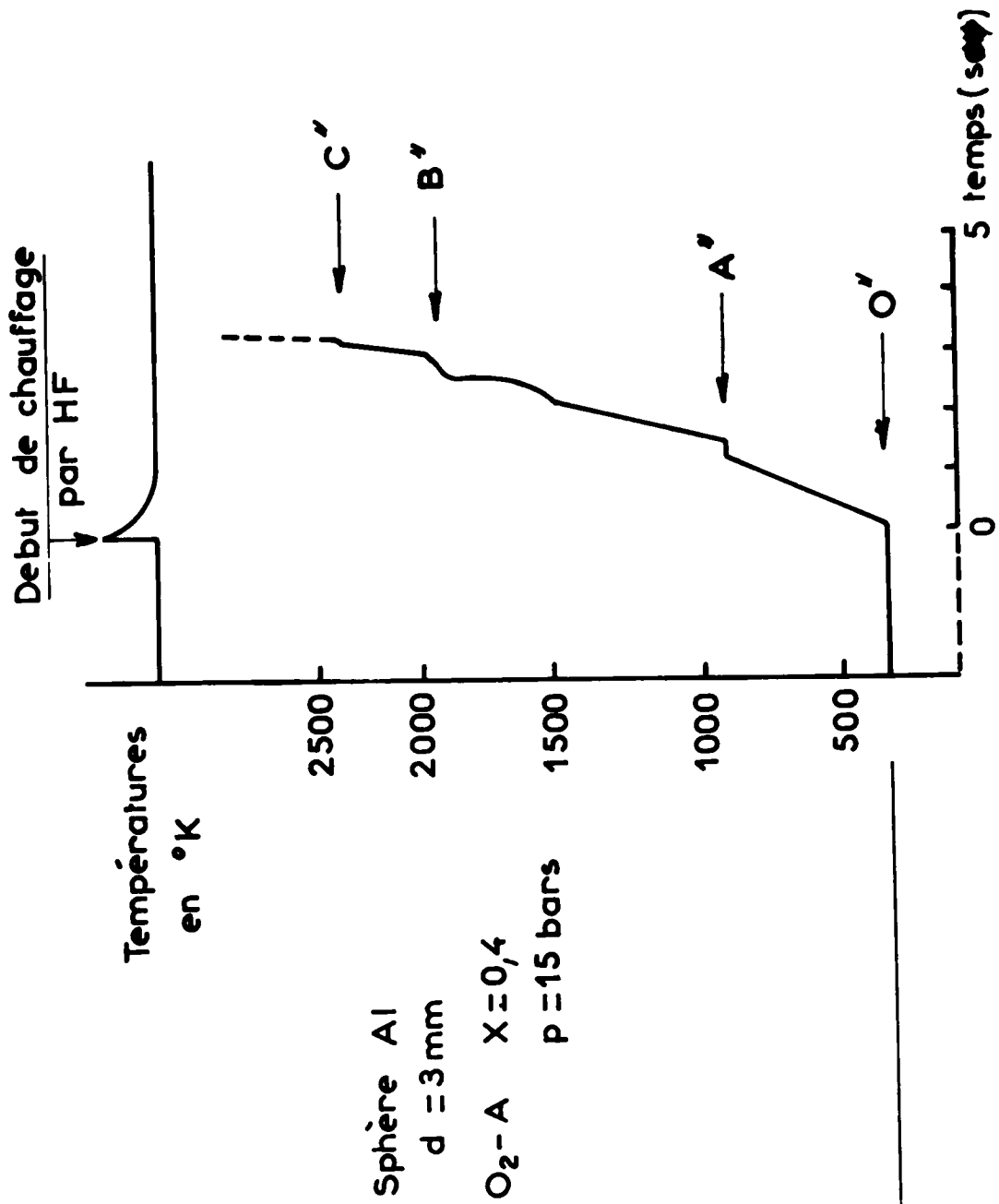
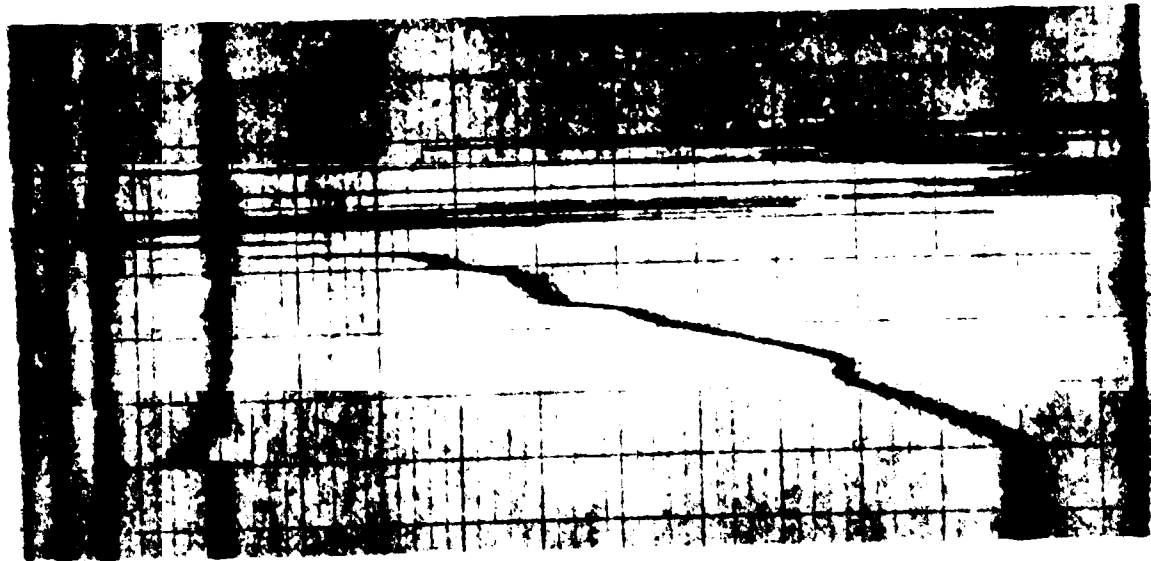
- la 1ère : d'inflammation,
- la 2ème : de combustion vive,
- la 3ème : de fin de combustion,
- et la 4ème : de refroidissement.



— Fig IV 8 — Température de surface de l'aluminium mesurée au pyromètre infra-rouge



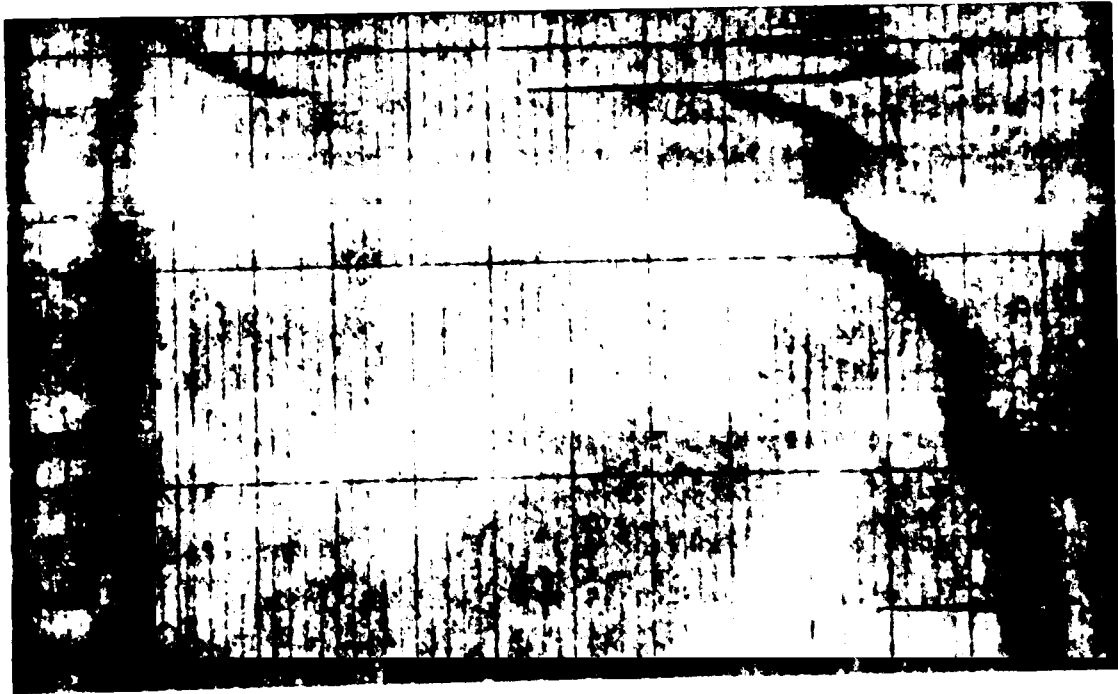
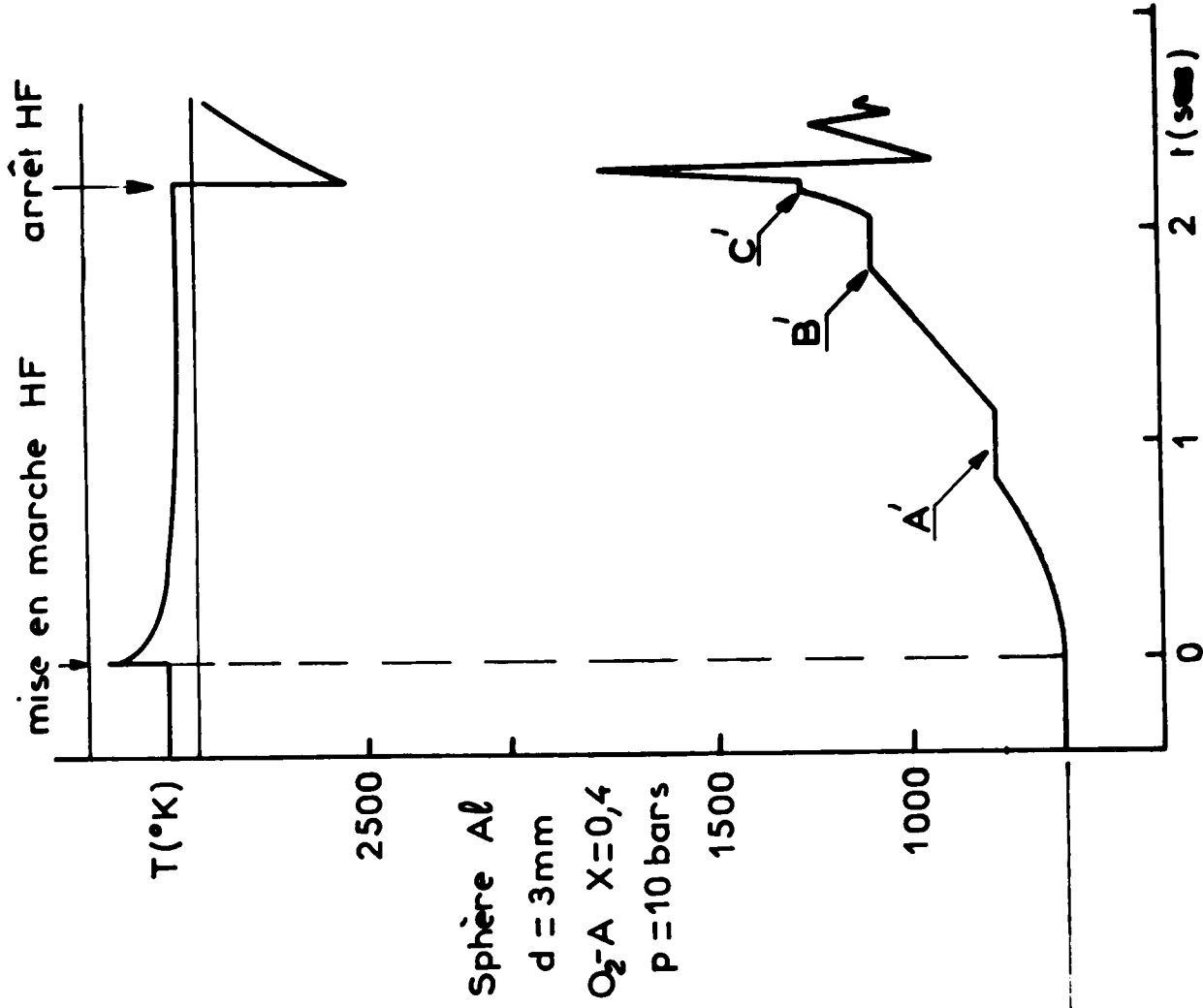
- FigIV 9 - Température de surface de l'aluminium mesurée au pyromètre infra-rouge .



— Fig IV 10 — Mesure de la température de l'aluminium par thermocouples W / Re .

| Point étudié<br>( d'après fig IV 9 )               | A                     | B                                 | C                                  | D   | E   | expérience<br>supplémentaire  |
|--|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|---|-------------------------------|
| Température $\theta$<br>lue ( $^{\circ}\text{K}$ ) | 610                   | 960                               | 1230                               | 2090                                      | 1390  | 900                           |
| Phénomène<br>supposé                               | Fusion<br>$\text{Al}$ | Fusion<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ | Ebullition<br>$\text{Al}$ (10bars) | Solidification<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ | Solidification<br>$2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5WO}_3$ | Solidification<br>$\text{Al}$ |
| Température T<br>attribuée ( $^{\circ}\text{K}$ )  | 932                   | 2310                              | 3350                               | 2310                                      | 1530  | 932                           |
| Facteur d'émission<br>$e_{\lambda T}$              | 0,36                  | 0,34                              | 0,4                                | 0,92                                      | 0,89  | 0,94                          |

— Tableau IV 1 — Facteur monochromatique ( $\lambda = \theta\mu$ ) normal d'émission  $e_{\lambda T}$   
de la surface de la sphère.



\_ Fig IV 11 \_ Température de l'aluminium mesurée au pyromètre infra-rouge ( 1<sup>ère</sup> période )



pour voir apparaître à l'ébullition du métal (point C), une flamme très lumineuse. Le chauffage peut alors être arrêté.

On remarquera que nous avons ainsi une vérification "a posteriori" de la valeur du délai  $\tau_0$ .

Nous avons vérifié dans le cas d'une combustion autonome, aux pressions  $p < p^x$ , que pendant cette première période, la température de la sphère atteignait celle de fusion de l'alumine et éventuellement celle d'ébullition de l'aluminium mais que, aussitôt le chauffage supprimé, la température redevenait inférieure à celle de fusion de l'alumine et la combustion s'arrêtait. Les trois périodes suivantes de la combustion, que nous allons examiner maintenant, ne sont donc observées que pour  $p > p^x$ , c'est-à-dire en combustion autonome totale.

#### - Période de combustion -

Pendant cette période dont la durée (5 s environ) varie avec la pression et la composition du mélange oxydant, ont lieu de brusques et importantes variations de l'amplitude du signal délivré par le pyromètre (de  $\theta = 1450^\circ\text{K}$  à  $800^\circ\text{K}$  puis à  $2000^\circ\text{K}$  en 0,5 s), assez reproductibles mais que nous ne pouvons pas expliquer.

L'amplitude moyenne de ce signal croît avec la pression. La flamme, dont l'apparition coïncide avec celle de cette brusque variation du signal pyrométrique n'est visible que pendant cette période, et on ne distingue pas toujours la surface de la sphère à travers la flamme. Par contre, on observe la "calotte d'oxyde" qui se forme au début de cette période, se déplace sur le métal et se substitue progressivement à ce dernier. Remarquons qu'une telle calotte d'oxyde n'a été observée par PRENTICE et NELSON /75/ que dans l'air, alors que nous en avons noté l'existence aussi lors de la combustion dans les mélanges oxygène-argon.

#### - Période de fin de combustion -

Cette période est caractérisée par la disparition de la flamme, le gonflement et la solidification de la goutte d'oxyde qui prend la forme d'une sphère creuse dont nous reparlerons (cf. IV.4.3). La température, de l'ordre de  $\theta = 2200^\circ\text{K}$ , décroît à la fin de cette période jusqu'à  $\theta_D = 2090^\circ\text{K}$  (point D) où commence la solidification de l'alumine ( $2310^\circ\text{K}$ ). A cette température, le facteur d'émission serait de 0,92.

- Période de refroidissement -

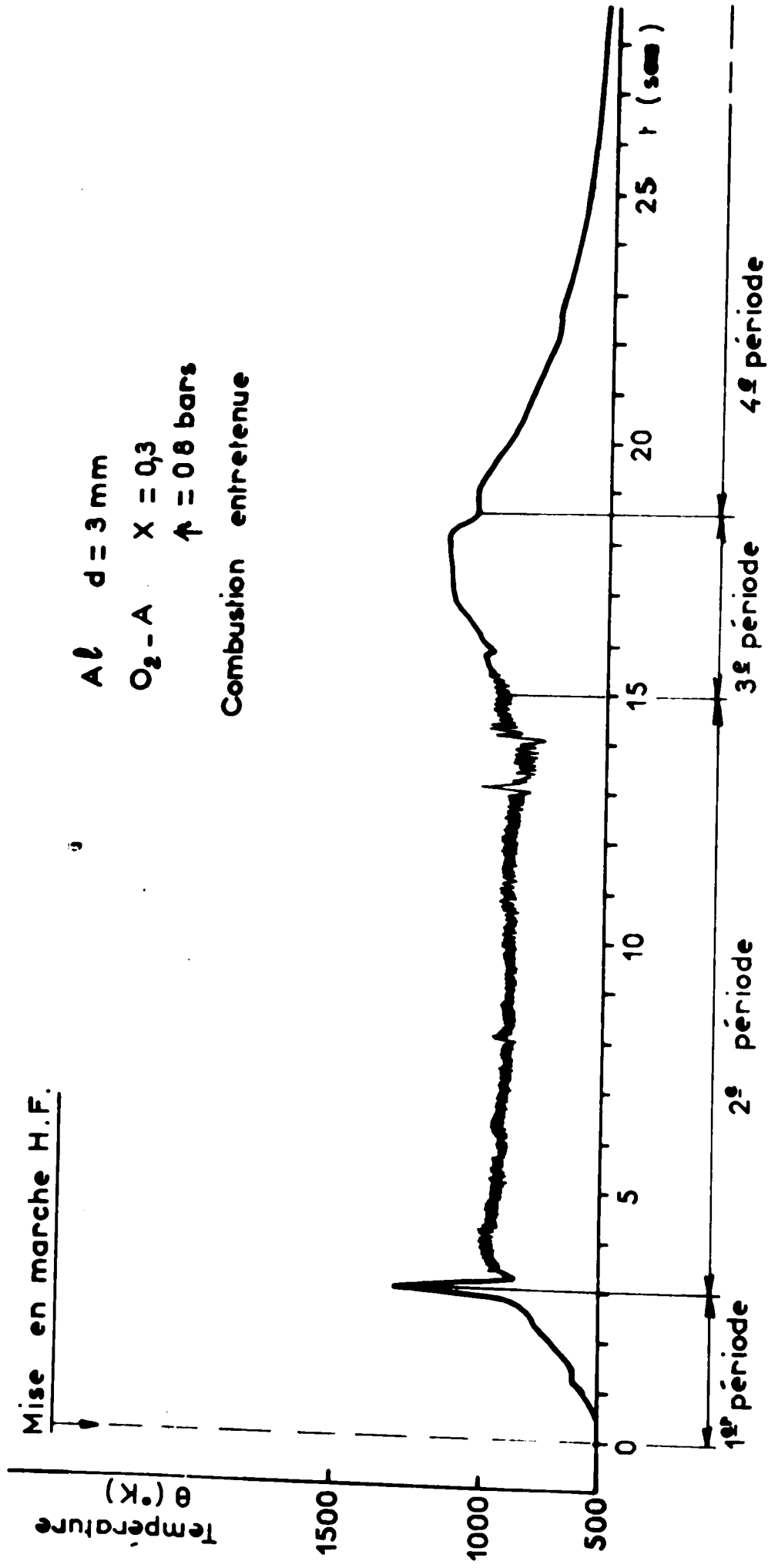
Nous avons défini la période de refroidissement comme celle pendant laquelle la température décroît de  $\theta_D = 2090^\circ\text{K}$  jusqu'à la température ambiante. Pendant cette période, se produit entre l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  et l'alumine une réaction conduisant à la formation de  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{WO}_3$  /85/. Ce composé défini apparaît comme étant le produit final de la combustion en présence du tungstène. La solidification de ce composé a lieu au point E ( $\theta_E = 1390^\circ\text{K}$ ) et comme sa température de solidification est de  $1530^\circ\text{K}$ , nous déduisons que le facteur d'émission est alors de 0,89.

D'autres enregistrements, effectués pour  $p < p^x$ , c'est-à-dire dans le cas d'une combustion incomplète, ont permis d'évaluer d'après la position du palier de solidification de l'aluminium ( $932^\circ\text{K}$ ) une troisième valeur du facteur d'émission, soit 0,94, en bon accord (cf. tableau IV-1) avec celles déjà obtenues au point D (0,92) et au point E (0,89).

IV.4.2.2 - Combustion entretenue - Dans les conditions où ont été effectuées les expériences (sphères d'aluminium de  $d = 3 \text{ mm}$  ; mélange  $\text{O}_2 - \text{Al}$  ;  $X = 0,3$  ;  $p = 0,8 \text{ bar} = \frac{1}{15} p^x$ ), la température de la sphère reste comprise entre celle de fusion de l'alumine ( $2310^\circ\text{K}$ ) et d'ébullition de l'aluminium ( $2700^\circ\text{K}$  à  $0,8 \text{ bar}$ ), sauf parfois, pendant une brève période (0,5 sec) juste après l'inflammation. On retrouve (fig. IV-12) les quatre périodes définies dans le cas de la combustion autonome totale ; pendant celle de combustion, la flamme entoure la sphère de métal et le signal pyrométrique subit d'incessantes variations d'amplitude, mais ces fluctuations sont dans le cas présent très faibles.

IV.4.2.3 - Remarque sur certaines particularités des enregistrements -

Les points A ... E, que nous avons signalés dans les précédents paragraphes existent sur tous les enregistrements. Cependant, nous avons également observé d'autres points particuliers, mais non aussi reproductibles, et dont l'origine n'a pu être établie avec rigueur. Ces points particuliers peuvent être attribués soit à des réactions de combustion, soit à des changements de phase dus à la coexistence de l'aluminium avec l'oxygène / 90 / / 69 /, le tungstène /26/, l'alumine /15bis/ ou de l'alumine avec le tungstène ou son oxyde /85/.



— Fig IV 12 — Température de surface de l'aluminium - Combustion entretenue .

IV.4.3 - La constante de combustion -

On sait que dans le cas d'hydrocarbures liquides le carré du diamètre de la goutte diminue pendant la combustion, linéairement avec le temps (cf. Annexe I, équation AI-30) :

$$d^2 = d_0^2 - Kt$$

où K est la constante de combustion fonction du diamètre initial  $d_0$  de la sphère et de la durée  $\Delta t$  de la combustion :

$$K = \frac{d_0^2}{\Delta t} \quad (4-1)$$

Bien que, a priori, cette loi ne soit pas transposable au cas de l'aluminium, nous avons calculé quelles seraient (d'après 4-1) les valeurs de K en fonction de la durée  $\Delta t$  de la période de combustion vive (2ème période) mesurée sur les enregistrements pyrométriques.

Les résultats que nous avons ainsi obtenus pour  $d_0 = 3 \text{ mm}$ , sont consignés dans le tableau IV-2.

- Tableau IV-2 -

| X   | p (bars) | $\Delta t$ (s) | k ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) |
|-----|----------|----------------|------------------------------|
| 0,4 | 10       | 3,5            | $25,7 \cdot 10^{-3}$         |
| 0,3 | 40       | 7              | $13 \cdot 10^{-3}$           |
| 0,3 | 10       | 12             | $7,5 \cdot 10^{-3}$          |

Bien que les valeurs de la durée de combustion  $\Delta t$  soient assez variables ( $\pm 20\%$ ) d'une expérience à l'autre, la comparaison des résultats du tableau IV-2 entre eux et avec ceux d'autres chercheurs /3/ qui dans le cas des sphères de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mm de diamètre brûlant sous des pressions de 1 à 5 bars, ont constaté que  $K = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , montre que la constante K croît avec la pression p et la concentration X en oxygène.

IV.4.4 - La sphère d'oxyde creuse -

La formation pendant la combustion de sphères d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  creuses a été notée par la plupart des expérimentateurs ayant observé la combustion

de l'aluminium dans une flamme propane-oxygène /38/ dans une flamme  $H_2 - O_2$  /34/, dans un mélange oxygène-argon lors de la combustion de sphères /6/ et occasionnellement de fils /21/. L'origine de ces sphères creuses est cependant encore très controversée.

BARTLETT /6/ explique leur formation en supposant que l'aluminium liquide est entouré de vapeurs d'aluminium et d'alumine liquide : la vapeur de métal gonfle alors la couche d'oxyde qui l'entoure avant de la traverser.

Ce schéma est très discuté /20/ //5/ /32/ /71/ /59/, en particulier parce qu'il ne tient pas compte de la présence de la goutte d'oxyde sur la surface du métal en fusion.

DREW et ses collaborateurs expliquent la formation de la sphère creuse par l'expansion de l'hydrogène contenu dans le métal et non par celle de la vapeur d'aluminium. Notons que des sphères creuses ayant été obtenues dans une atmosphère oxydante, exempte d'hydrogène, pour que l'explication de DREW soit correcte, il faut admettre que l'hydrogène est inclus dans l'aluminium avant l'expérience.

Pour notre part, nous avons toujours observé la formation de sphères creuses dans les mélanges  $O_2 - A$ , pendant la troisième période de fin de la combustion autonome totale, lorsque toute la sphère est recouverte d'alumine (ou du mélange alumine - oxyde de tungstène) et particulièrement pour les concentrations élevées en oxygène.

Pendant cette période, la goutte d'oxyde bouge, gonfle, parfois explose et se reforme. Nous avons observé de telles sphères creuses, en fin de combustion, aussi bien dans les mélanges  $O_2 - A$  que dans  $O_2 - N_2$ , l'air et même pendant le refroidissement de sphères d'aluminium dans l'argon à basse pression ( $p < 1$  bar). Par contre nous ne les avons jamais observées lors des expériences de combustion dans l'azote (cf. chap. V).

Ce phénomène paraît donc lié à la présence d'une couche d'alumine liquide qui recouvre toute la surface du produit de combustion.

#### IV.5 - SCHEMAS DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM -

##### IV.5.1 - Résumé des observations effectuées -

De l'ensemble de nos observations, il résulte que :

- le chauffage H.F. ayant porté la sphère d'aluminium à une température supérieure à celle de fusion de l'alumine ( $2310^\circ K$ ) puis, (un début de combus-

tion aidant) à une température de l'ordre de celle d'ébullition (2750°K sous 1 bar) de l'aluminium, l'alumine se rassemble à la surface du métal en une seule goutte isolée et le reste du métal est en contact direct avec l'oxydant.

En combustion autonome, c'est-à-dire en arrêtant le chauffage h.é. au bout du temps  $\tau_0$  (cf. chap. III), le déroulement des périodes suivantes est différent selon que la pression  $p$  est supérieure ou inférieure à la pression  $p^x$  de combustion autonome totale.

-1er cas -  $p$  supérieur à  $p^x$  - L'aluminium se maintient à sa température d'ébullition et la combustion se poursuit.

Une partie des fumées apparaît dans la flamme en phase vapeur, ce qui implique une température de flamme égale à celle d'ébullition (ou dissociation) de l'alumine. La combustion se fait avec une flamme de diffusion analogue à celle observée dans le cas des hydrocarbures (cf. Annexe AI). Une goutte d'oxyde se déplace sur le métal et croît avec le temps.

Ainsi la combustion autonome totale de l'aluminium est caractérisée par la présence d'une flamme de diffusion en phase gazeuse qui avait déjà été observée et prise en considération pour établir un schéma de combustion par certains expérimentateurs /21/ /88 /.

Ce schéma est cependant incomplet car la présence sur l'aluminium liquide d'une goutte d'oxyde qui se solidifie ensuite sous la forme d'une sphère creuse ne semble pas pouvoir s'expliquer uniquement par le transport vers la surface du métal d'une partie de l'oxyde apparu dans la flamme de diffusion.

Il faut ainsi admettre l'existence, à la surface du métal, d'une deuxième zone de combustion et, en accord avec d'autres expérimentateurs /61/ /33/ /17/ / 3 /, envisager la présence simultanée d'une part d'une combustion en phase vapeur et d'autre part d'une combustion, hétérogène ou non, à la surface du métal.

On notera cependant que la zone de cette dernière réaction est entourée par la flamme de diffusion et par conséquent peu accessible à l'observation, ce qui explique les difficultés rencontrées pour mettre en évidence les mécanismes de réaction proposés (réaction gaz-gaz au voisinage de la goutte d'oxyde ou réaction liquide-gaz à la surface de l'aluminium liquide en particulier) qui restent encore inconnus.

D'ailleurs cette formation d'oxyde à la surface du métal n'est pas prise en considération dans les schémas théoriques actuellement utilisés (cf. chap. I et Annexe I) pour établir les équations de la combustion.

- 2ème cas -  $p$  inférieur à  $p^x$  - La température de l'aluminium redevient inférieure à celle de son ébullition, l'alumine se réstale sur la sphère d'aluminium liquide et la combustion s'arrête. Les fumées se sont formées directement à l'état condensé dans la flamme dont la température était inférieure à celle d'ébullition de l'alumine.

Remarquons cependant que si nous avons pu distinguer deux modes de combustion suivant que la pression  $p$  est plus grande ou plus petite que  $p^x$ , le passage de l'un à l'autre se fait progressivement : la quantité d'imbrûlés décroît continuellement jusqu'à zéro (cf. fig. IV-13) au fur et à mesure que  $p$  se rapproche de  $p^x$  pendant que le résidu d'aspect pulvérulent fait progressivement place au résidu d'aspect lisse et vitreux (fig. IV-14).

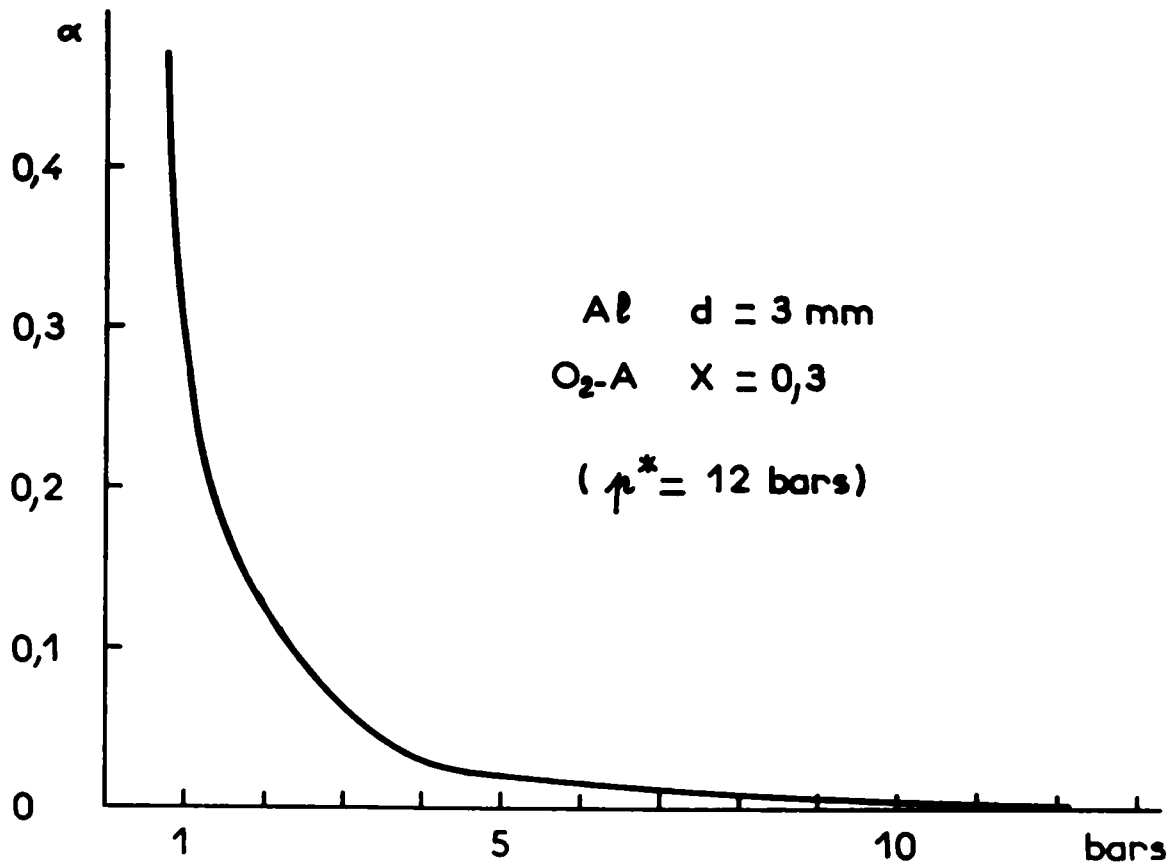
En combustion entretenue à faible pression ( $p \ll p^x$ ) la sphère d'aluminium ne se maintient à une température supérieure à celle de fusion de l'alumine, mais inférieure à celle d'ébullition de l'aluminium, que grâce à l'apport d'énergie par induction H.F. et le métal, avant de brûler, doit traverser la couche d'alumine liquide qui le recouvre.

Ce mode de combustion est à rapprocher de celui proposé par BARTLETT /6/ qui suppose, lui aussi, qu'une couche d'alumine liquide persiste autour du métal. Cependant BARTLETT admet que la combustion a lieu à la surface de l'oxyde, alors que nous avons observé une flamme mince, détachée de la surface.

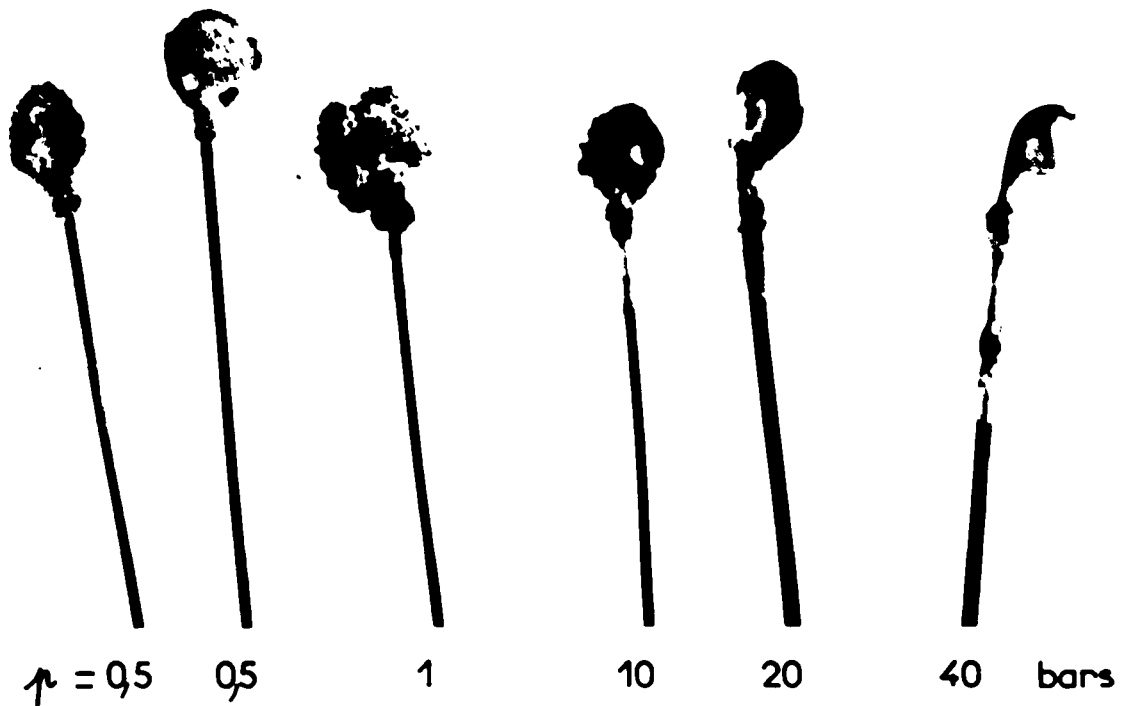
#### IV.5.2 - Les schémas théoriques de combustion -

Il ressort de cet ensemble d'observations que la combustion entretenue de l'aluminium dans les mélanges oxygène-argon peut être décrite, pendant la période de combustion vive, à l'aide d'un modèle tel que celui décrit dans l'annexe I et comportant une flamme mince, détachée, en phase gazeuse, mais dans lequel la vitesse de combustion est limitée par celle d'évaporation du métal, elle-même fonction de l'énergie apportée de l'extérieur.

Aussi, allons-nous comparer (cf. IV.6) nos résultats numériques avec ceux auxquels conduit l'adoption de ce modèle théorique, dans le cas d'une combustion entretenue, en ce qui concerne l'évolution du diamètre de la flamme.



— Fig IV 13— Proportion  $\alpha$  d'aluminium imbrulé en fonction de la pression.



— Fig IV 14 — Residus de combustion d'une sphère d'aluminium ( $d=3\text{mm}$ ) dans le mélange  $\text{O}_2\text{-A}$ ;  $X = 0,3$



Par contre, pour représenter la combustion autonome totale, un tel schéma qui ne tient pas compte de l'existence d'une combustion à la surface ne saurait convenir, car il ne décrit que partiellement la combustion vive de l'aluminium et ne rend pas compte des phénomènes observés pendant la période de fin de combustion.

#### IV.6 - DIAMETRE DE LA FLAMME EN COMBUSTION ENTRETENUE -

##### IV.6.1 - Calcul du diamètre de la flamme -

Pour calculer le diamètre de la flamme, nous avons admis, en première approximation, que :

- la goutte d'aluminium est à une température constante, comprise entre celles de fusion de l'alumine (2310°K) et d'ébullition de l'aluminium (2750°K à 1 bar) soit  $T = 2500^{\circ}\text{K}$ ,
- l'énergie libérée par la combustion et celle perdue par rayonnement sont négligeables devant celle,  $P_i$ , apportée au métal par chauffage H.F.

En conséquence, cette puissance  $P_i$  ne sert qu'à assurer l'évaporation du métal, de sorte que, si  $I_m$  est le flux (en moles/sec), de métal vaporisé et  $L_m$  la chaleur latente de vaporisation molaire de celui-ci :

$$P_i = I_m L_m \quad (4-2)$$

Nous avons vu (chap. II.4 ; relation 2-9) que le rendement  $\eta$  de l'ensemble self-charge est proportionnel au carré du diamètre  $d$  de la charge. Par conséquent, pour un réglage donné du générateur H.F., les puissances  $P_{i0}$  et  $P_i$  respectivement induites dans des sphères de diamètre  $d_0$  et  $d$  sont liées par la relation :

$$P_i = P_{i0} \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 \quad (4-3)$$

et, compte tenu de (4-2) :

$$I_m = \frac{P_{i0}}{L_m} \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 \quad (4-4)$$

Le flux  $I_m$  peut être exprimé comme étant la quantité de matière perdue par unité de temps, par la sphère :

b. L'ensemble, au point

$$I_m = - \frac{d}{dt} \left( \rho_m \pi \frac{d^3}{6} \right) \quad (4-5)$$

En identifiant (4-4) et (4-5) et en prenant l'origine des temps au moment de l'inflammation, lorsque le diamètre de la sphère d'aluminium est  $d_0$ , nous obtenons :

$$d = d_0 \left( 1 - \frac{t}{t^x} \right) \quad (4-6)$$

avec

$$t^x = \pi \frac{\rho_m L_m d_0^3}{2 P_{i0}}$$

Si nous admettons que la combustion se fait avec une flamme de diffusion infiniment mince (cf. Annexe I), nous pouvons établir une relation où apparaît le diamètre  $d_f$  de la flamme. Ce dernier, contrairement au diamètre  $d$  de la sphère, a pu être mesuré.

En tenant compte de la relation (AI-17) qui exprime la diffusion de l'oxygène vers la zone de combustion, dans le cas où l'oxyde formé est en phase condensé ( $\phi = 0$ ) :

$$I_o = 2\pi d_f \left( \frac{\bar{D} p}{RT} \right) \log \left( \frac{1}{1-X} \right) \quad (4-7)$$

et en éliminant  $I_m$  entre (4-4) et (4-7) compte tenu de la relation de stoechiométrie :

$$\frac{I_o}{v_o} = \frac{I_m}{v_m} \quad (4-8)$$

nous obtenons :

$$d_f = \frac{1}{2\pi L_m} \frac{v_o}{v_m} \left( \frac{\bar{R}T}{D} \right) \frac{P_{i0}}{p \log \left( \frac{1}{1-X} \right)} \left( \frac{d}{d_0} \right)^2 \quad (4-9)$$

soit, compte tenu de (4-6) :

$$d_f = \frac{1}{2\pi L_m} \frac{v_o}{v_m} \left( \frac{\bar{R}T}{D} \right) \frac{P_{i0}}{p \log \left( \frac{1}{1-X} \right)} \left( 1 - \frac{t}{t^x} \right)^2 \quad (4-10)$$

Compte tenu de la relation (4-6) et de la relation (4-10), on peut écrire :

c'est-à-dire avec :

$$B = A \frac{P_{i0}}{p \log\left(\frac{1}{1-X}\right)} \quad (4-11)$$

$$A = \frac{1}{2\pi} \frac{v_0}{L_m v_m} \left(\frac{\bar{RT}}{D}\right) = \text{Cte}$$

$$d_f = B \left(1 - \frac{t}{t^x}\right)^2 \quad (4-12)$$

L'examen de l'équation (4-12) ainsi obtenue montre que :

-le diamètre  $d_f$  de la flamme varie en fonction du temps selon une loi parabolique.  
Ces paraboles, d'axe vertical, ont un sommet commun de coordonnées :

$$\begin{aligned} d_f^x &= 0 \\ t^x &= \pi \frac{v_0 L_m d_0^3}{2 P_{i0}} \end{aligned} \quad (4-13)$$

-a un même instant, et pour une sphère de diamètre initial donné, le diamètre de la flamme est proportionnel à la puissance  $P_{i0}$  délivrée par H.F., inversement proportionnel à la pression  $p$  et au facteur  $\log\left(\frac{1}{1-X}\right)$ .

#### IV.6.2 - Vérification expérimentale -

##### IV.6.2.1 - Evolution du diamètre en fonction du temps -

Nous avons calculé  $t^x$ , vu (4-13), dans le cas où le chauffage F.F. induit une puissance  $P_{i0} = 60$  watts dans une sphère de diamètre  $d_0 = 0,3$  cm, et trouvé que :

$$t^x = 21 \text{ sec}$$

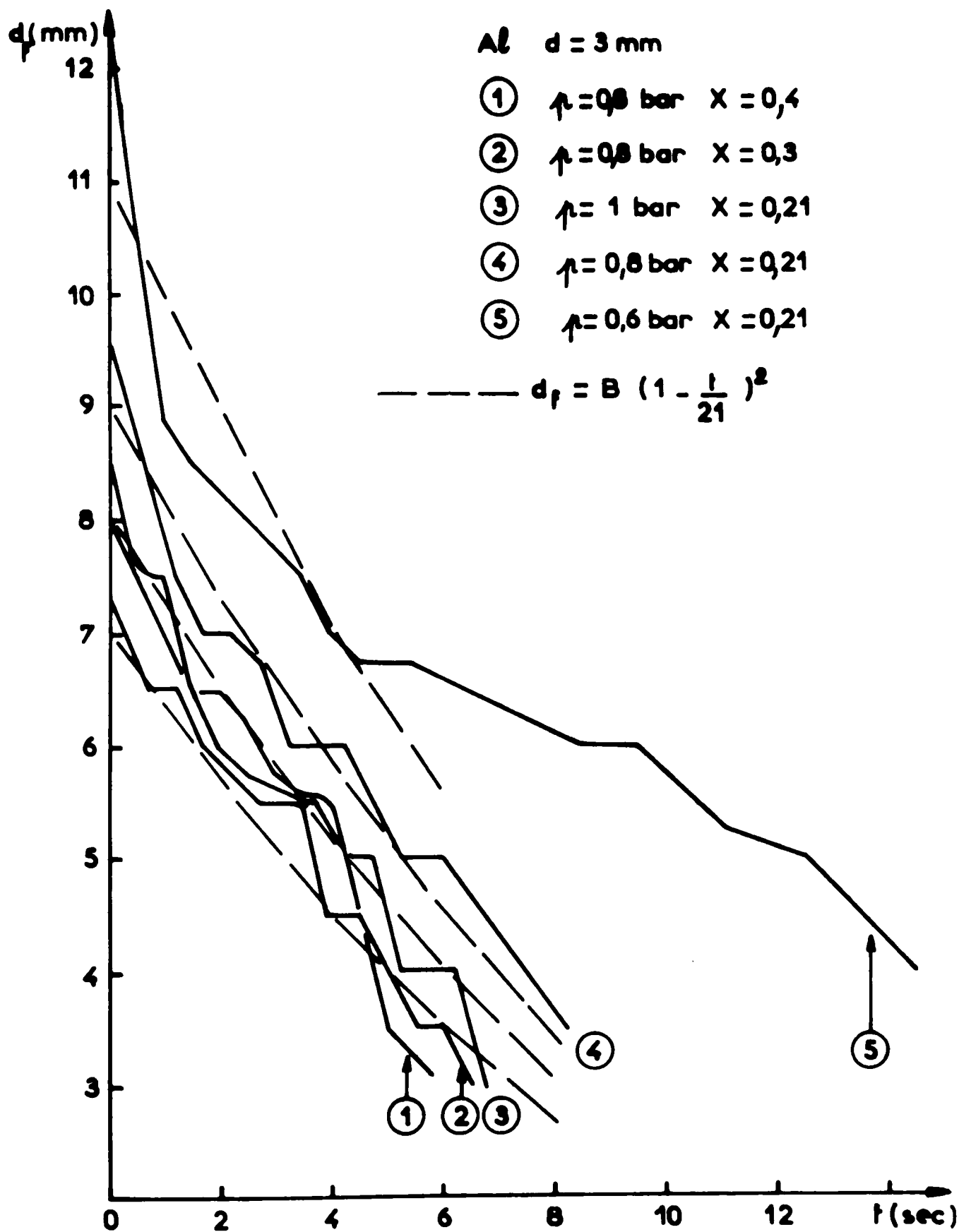
d'ou

$$d_f = B \left(1 - \frac{t}{21}\right)^2 \quad (4-14)$$

Nous avons représenté (fig. IV-15) la variation de  $d_f$  avec  $t$ , pour  $P_{i0} = 60$  watts et  $d_0 = 0,3$  cm, déterminée expérimentalement pour 5 exemples de valeurs de  $p$  et  $X$ , ainsi que 5 arcs de paraboles, définis par l'équation 4-14 pour les valeurs du paramètre  $B$  :

$$B = 11 ; 9 ; 8 ; 7,5 \text{ et } 7.$$

Compte tenu de l'imprécision ( $\pm 0,25$  mm) avec laquelle nous avons



— Fig IV 15 — Diamètre  $d_f$  de la flamme en fonction du temps ;  
 $p$  et  $X$  variable .

pu mesurer sur les enregistrements photographiques le diamètre de la flamme (cf. fig. IV-4), chacune des courbes expérimentales se superpose d'une manière assez satisfaisante, à une exception près (pour  $p = 0,6$  bar et  $X = 0,21$ , c'est-à-dire les valeurs les plus faibles de  $X$  et  $p$ ) à l'une des paraboles dont nous avons calculé l'équation.

#### IV.6.2.2 - Influence de $P_{i0}$ , $p$ et $X$ sur $d_f$ à $t$ donné -

Les produits :

$$d_f \cdot p \text{ à } P_{i0} \text{ et } X \text{ constants}$$

$$d_f \cdot \frac{1}{P_{i0}} \text{ à } p \text{ et } X \text{ constants}$$

$$d_f \cdot \log\left(\frac{1}{1-X}\right) \text{ à } p \text{ et } P_{i0} \text{ constants}$$

ont été calculés à partir des valeurs expérimentales de  $d_f$ , mesurées à un instant donné,  $t = 1$  sec (tableau IV-3) choisi de préférence à  $t = 0$  car au début de la combustion, la détermination de  $d_f$  est particulièrement peu précise.

Comme on peut le constater en examinant le tableau IV-3, quels que soient  $P_{i0}$  et  $p$ , les produits  $d_f \cdot p$  et  $d_f \cdot \frac{1}{P_{i0}}$  sont constants à mieux que 5 et 6% près, ce qui est satisfaisant étant donné les approximations faites lors de l'établissement de l'équation (4-12).

L'influence de la concentration en oxygène est, par contre, mal représentée par cette équation.

On peut penser que la cause de cette discordance réside dans l'emploi de la relation (4-7) exprimant la diffusion de l'oxygène dans le mélange et établie dans le cas d'un gaz diffusant dans un autre gaz. Son utilisation dans le cas où l'un des produits (ici l'alumine) issu de la combustion est condensé, est évidemment très discutable.

O<sub>2</sub> - A      X = 0,21      P<sub>10</sub> = 60 watts

|                             |           |     |     |
|-----------------------------|-----------|-----|-----|
| ↑ bars                      | 0,6       | 0,8 | 1   |
| d <sub>f</sub> (mm)         | 9,5       | 7,6 | 6,6 |
| d <sub>f</sub> . ↑          | 5,7       | 6   | 6,6 |
| d <sub>f</sub> . ↑<br>moyen | 6,2 ± 8 % |     |     |

O<sub>2</sub> - A      X = 0,21      ↑ = 1 bar

|   |            |      |      |
|---|------------|------|------|
| P <sub>10</sub> (watts)                   | 60         | 47   | 30   |
| d <sub>f</sub> (mm)                       | 6,5        | 5,7  | 3,5  |
| d <sub>f</sub> / P <sub>10</sub>          | 0,11       | 0,18 | 0,12 |
| d <sub>f</sub> / P <sub>10</sub><br>moyen | 0,12 ± 6 % |      |      |

O<sub>2</sub> - A      ↑ = 0,8 bars      P<sub>10</sub> = 60 watts

|                                       |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|
| X                                     | 0,21 | 0,3  | 0,4  |
| d <sub>f</sub> (mm)                   | 7,9  | 7,5  | 7    |
| d <sub>f</sub> log( $\frac{1}{1-X}$ ) | 0,19 | 0,27 | 0,36 |

— Tableau IV 3 — Diamètre d<sub>f</sub> de la flamme en combustion entretenue ( d<sub>0</sub> = 3 mm, t = 1 sec )

- CHAPITRE V -

COMBUSTION DE L'ALUMINIUM  
DANS L'AZOTE ET DANS L'AIR

V.1 - INTRODUCTION -

Comme nous l'avons déjà signalé (cf. chap. I), la combustion de l'aluminium dans l'oxygène peut présenter des différences notables selon que l'oxygène est dilué avec de l'argon ou avec de l'azote.

En effet, ce dernier gaz peut réagir directement sur l'aluminium pour donner naissance au nitrure d'aluminium AlN /69/ et la combustion de fils d'aluminium chauffés par effet Joule a été observée (cf. /3/) dans l'azote pur sous des pressions de 27 bars.

Par ailleurs, divers résultats expérimentaux /72/ permettent de penser que le produit de combustion de l'aluminium dans l'air ne serait pas nécessairement de l'alumine ou du nitrure d'aluminium.

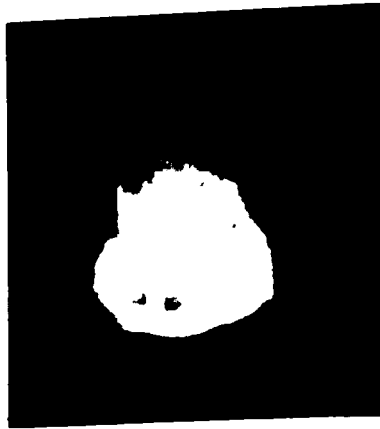
En conséquence, nous avons étudié la combustion de l'aluminium dans l'azote et dans l'air, en procédant comme lors des expériences effectuées dans les mélanges oxygène-argon.

V.2 - ASPECT DE LA COMBUSTION DANS L'AZOTE -

V.2.1 - Combustion autonome -

La combustion autonome totale a lieu pour  $p > 40$  bars. Contrairement à ce qui se passe dans de l'oxygène dilué avec de l'argon, on n'observe pas de projection de fines particules solides sur les parois de la chambre. Le métal incandescent (fig. V-1) est entouré de gaz faiblement lumineux, et on ne discerne pas de zone assimilable à une flamme de diffusion. Des filaments très fins émergent à la surface de la sphère et sont partiellement emportés par les courants de convection.

Le résidu de combustion (fig. V-2) se présente sous la forme d'un amas gris, très dur, dont émergent des filaments particulièrement nombreux près des parois froides.



— Fig V 1 — Aluminium ( $d = 3 \text{ mm}$ )  
en combustion dans l'azote.



— Fig V 2 — Résidu de combustion  
de l'aluminium dans l'azote.



L'analyse radiocristallographique du résidu (cf. tableau AII-6) et des filaments (cf. tableau AII-7) a montré que tous les deux étaient constitués de nitrure d'aluminium. En outre, on décèle dans les filaments des traces d'oxyde de tungstène  $WO_3$  et d'oxynitrure d'aluminium. L'oxygène de ces deux derniers composés provient probablement de la couche d'alumine qui recouvre le métal avant l'expérience. Le tungstène du support n'a été que faiblement attaqué par l'oxygène, pas par l'azote.

La formation des filaments de nitrure d'aluminium s'explique /70/ par la condensation, au point où ces filaments apparaissent, de gouttelettes d'aluminium. Ces gouttes, en réagissant avec l'azote, jouent le rôle de centre de cristallisation du nitrure d'aluminium.

#### V.2.2 - Combustion entretenue -

Dans l'azote, pour  $p < p^x$ , la combustion s'arrête dès que le chauffage H.F. est arrêté. Cependant, en conservant le générateur H.F. en fonctionnement on observe une combustion entretenue dont l'aspect est le même que celui d'une combustion autonome.

Ce fait différencie la combustion de l'aluminium dans l'azote de celle qui a lieu dans les mélanges oxygène-argon.

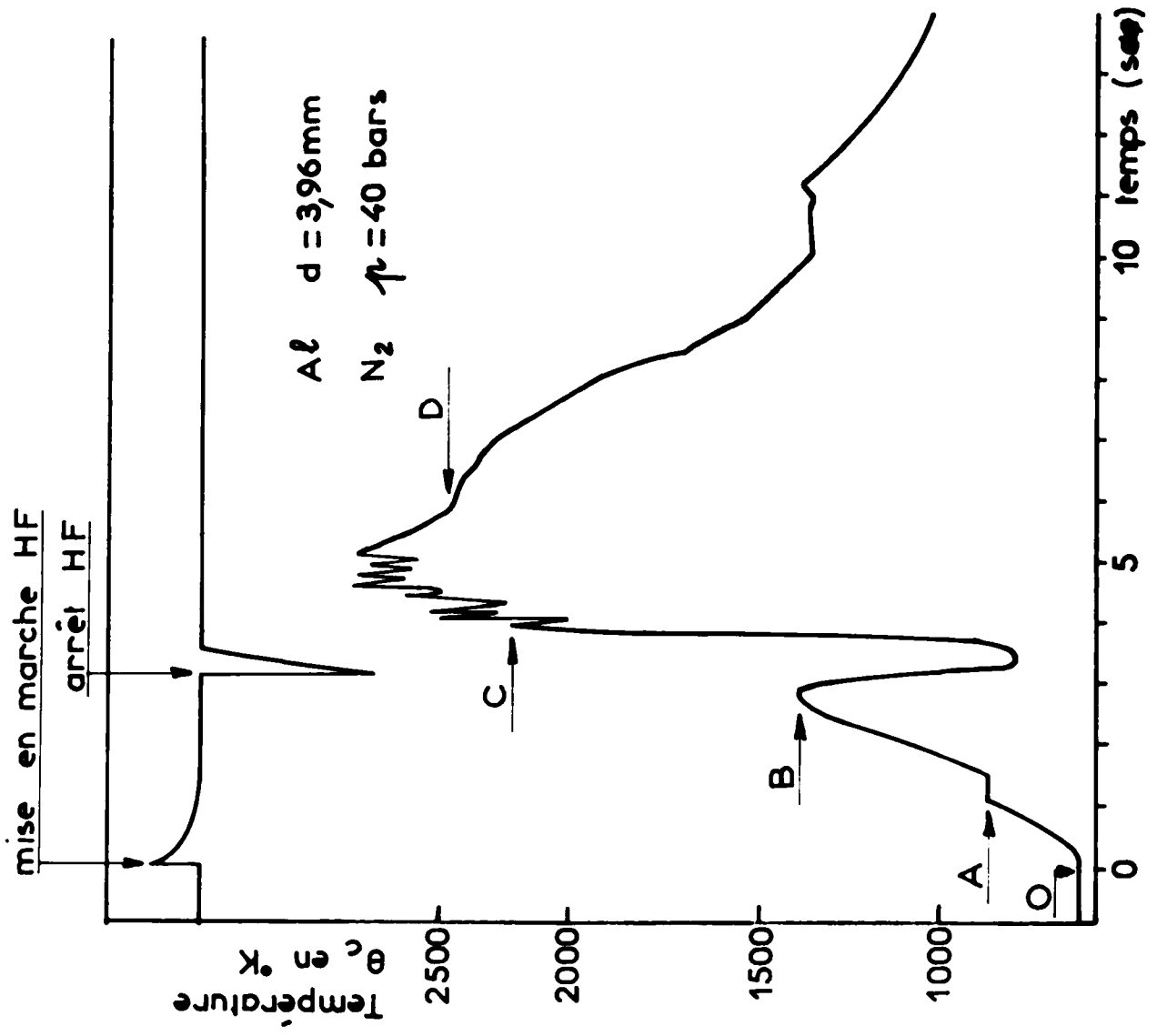
### V.3 - TEMPERATURE DE L'ALUMINIUM EN COMBUSTION DANS L'AZOTE -

#### V.3.1 - Généralités -

Dans une première série d'expériences, les mesures ont été effectuées à l'aide du seul pyromètre optique, en cinématographiant simultanément la combustion. Dans une deuxième série de mesures, afin de faciliter l'interprétation de ces enregistrements, notamment au moment de l'inflammation, nous avons utilisé des thermocouples Tungstène-Rhénium et le pyromètre optique.

Pour minimiser l'influence du corps étranger que constitue le thermocouple (en fils de  $d = 0,5$  mm) et qui ralentit la combustion, les expériences ont été faites avec des sphères d'aluminium de  $d = 3,96$  mm au lieu de  $d = 3$  mm ; en outre pour obtenir, à 40 bars, une combustion totale en présence du thermocouple, nous avons maintenu le générateur H.F. en fonctionnement.

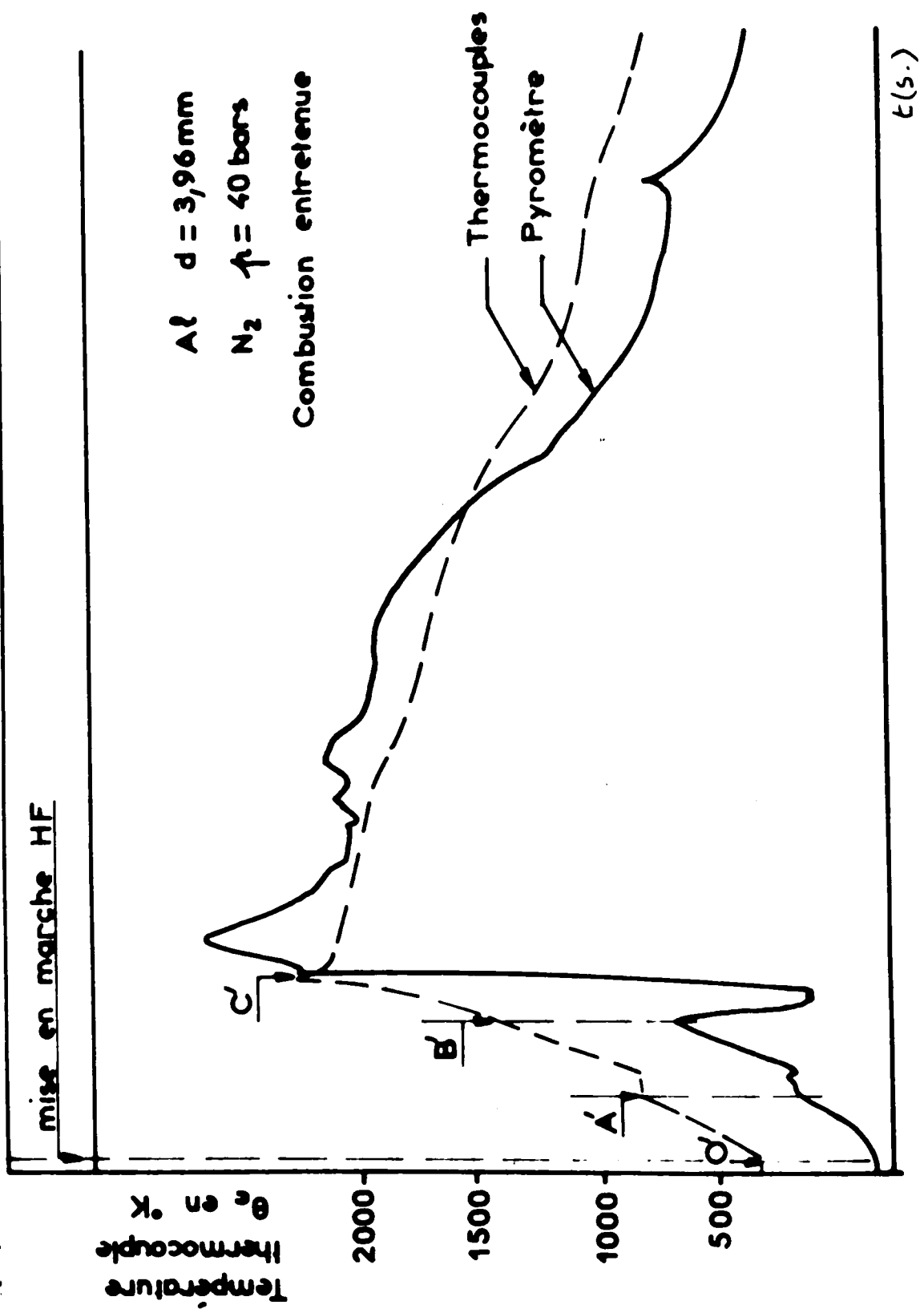
Les enregistrements pyrométriques obtenus sans (fig. V-3) et avec (fig. V-4a et 4b) thermocouples sont analogues ; les températures indiquées



— Fig V 3 — Combustion Al/N<sub>2</sub> Température de surface mesurée au pyromètre infra-rouge .



— Fig V 4a — Combustion Al/N<sub>2</sub> Pyromètre et Thermocouples .



— Fig V 4b — Combustion Al / N<sub>2</sub> - Pyromètre et Thermocouples .

en des points caractéristiques sont les mêmes (dans la limite de reproductibilité des expériences), seule l'échelle des temps est différente, la combustion étant environ 1,5 fois plus lente en présence du thermocouple et cela malgré le maintien en fonctionnement du générateur H.F.

L'aspect des enregistrements pendant les phases de chauffage et de combustion est indépendant de la pression, mais pendant le refroidissement apparaissent des paliers à des températures et pour des durées variables. On notera que ces enregistrements sont très différents de ceux obtenus dans les mélanges oxygène-argon.

### V.3.2 - Analyse des enregistrements -

Nous avons distingué trois périodes de chauffage, combustion et refroidissement.

- Période de chauffage - Après la mise en marche (point O ; 300°K) du générateur H.F., la température indiquée par le pyromètre croît jusqu'à un palier (point A ;  $\theta_A = 850^\circ\text{K}$ ) puis passe par un maximum (point B ;  $\theta_B = 1400^\circ\text{K}$ ), cependant que la température indiquée par le thermocouple croît jusqu'à un palier A' ( $\theta_{A'} = 860^\circ\text{K}$ ) puis présente en B' ( $\theta_{B'} = 1370^\circ\text{K}$ ) une inflexion, indice d'un début de réaction chimique.

A ce moment, la luminosité de la sphère augmente sensiblement, les premiers filaments apparaissent. C'est le début de la combustion.

- Période de combustion - Le signal pyrométrique subit pendant près de 1 sec. (B - C) de grandes variations d'amplitude avant de se stabiliser à environ  $\theta = 2450^\circ\text{K}$ , puis diminuer jusqu'à un court palier D ( $\theta_D = 2270^\circ\text{K}$ ) qui marque la fin de la combustion. Le signal fourni par le thermocouple a continué à croître depuis le point B' jusqu'au point C' ( $\theta_{C'} = 2330^\circ\text{K}$ ).

La majorité des filaments apparaît pendant la période C - D, sans pour autant que la luminosité ait sensiblement changé entre B et D.

- Période de refroidissement - A partir du point D, la température décroît. Pendant cette période, l'aspect des enregistrements varie beaucoup d'une expérience à l'autre.

Les paliers A et A' qui se correspondent dans le temps marquent la fusion (930°K) de l'aluminium, ce qui implique d'une part un facteur monochromatique ( $\lambda = 8 \mu$ ) d'émission de la surface visée de 0,84 et d'autre part

une erreur relative sur la mesure par thermocouples de 12,5% (par rapport à une courbe d'étalonnage établie en milieu réducteur ou neutre).

L'inflammation (points B et B') se traduit par un changement de la vitesse d'accroissement de la température et de la quantité d'énergie reçue par rayonnement par le pyromètre infra-rouge.

Si nous admettons qu'en B - B', le facteur d'émission de la surface et l'erreur sur la mesure par thermocouples sont les mêmes qu'en A-A', la température d'inflammation apparaît comme égale à 1620°K (pyromètre) ou 1520°K (thermocouples). Cette valeur est sensiblement supérieure à celle (1380°K) trouvée à 27 bars (d'après / 3 /).

En considérant que le palier D est celui de solidification (2470°K) du nitrure, après combustion, nous obtenons, en ce point, un facteur d'émission de 0,94 (donc légèrement supérieur à celui -0,84- évalué au point A). En admettant cette valeur, la température de la combustion (C-D) serait de l'ordre de 2700°K.

#### V.4 - ASPECT DE LA COMBUSTION DANS L'AIR -

##### V.4.1 - Combustion autonome -

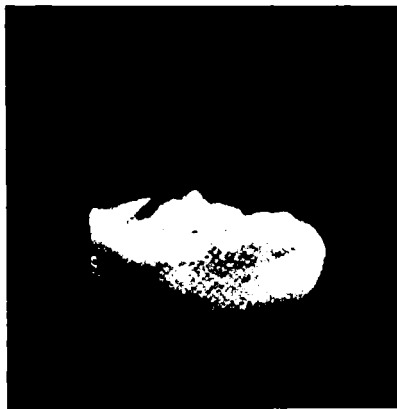
La combustion autonome totale d'une sphère d'aluminium de  $d = 3 \text{ mm}$  a lieu, dans l'air, pour  $p^x = 70 \text{ bars}$ .

L'aspect de l'aluminium en combustion est peu différent de celui observé dans l'azote, avec la présence de quelques courts filaments. On distingue (fig. V-5) cependant une flamme proche de la surface, comme dans les mélanges oxygène-argon.

Nous retrouvons donc, à la fois, certaines caractéristiques de la combustion dans l'oxygène d'une part, dans l'azote d'autre part.

##### V.4.2 - Combustion entretenue -

Pour une pression  $p < p^x$ , l'aspect est identique à celui observé dans les mélanges oxygène-argon pour  $p < p^x$ . La sphère de métal est parfaitement visible. Elle est entourée (fig. V-6) à une distance de 1 à 3 fois  $d$  par une flamme dans laquelle apparaissent des particules condensées. La couche d'alumine qui, pour  $p < p^x$ , entoure le métal, empêche la combustion de se développer librement. Ce fait, que nous avons déjà noté (cf. chap. IV)



— Fig V 5 — Sphère d'aluminium  $d=3\text{mm}$  en  
combustion autonome dans l'air ( $p=80\text{bars}$ )



**— Fig V 6 —** Sphère d'aluminium ( $d = 3 \text{ mm}$ ) en combustion entretenue dans l'air ( $p = 1 \text{ bar}$ )



est caractéristique de la combustion en mélange oxydant. Aussi longtemps que cette couche d'alumine solide recouvre le métal, elle fait obstacle à la combustion ; à l'état liquide, elle la ralentit /13/.

#### V.4.3 - Résidu de la combustion -

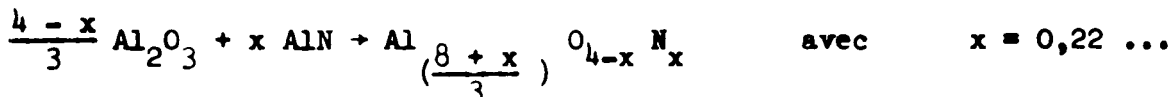
L'analyse radiocristallographique du résidu (cf. tableau AII-8), après une combustion autonome totale dans l'air, a montré /15/ que ce résidu était constitué de l'oxynitride d'aluminium de type  $\gamma$  /28/ dont l'existence a été établie par A.M. LEJUS /56/ /57/ et de composition :



la phase  $\gamma$  étant définie pour  $0,22 < x < 0,5$ .

C'est donc l'oxynitride  $\gamma$  le plus pauvre en azote.

Il peut être considéré comme résultant de la réaction :



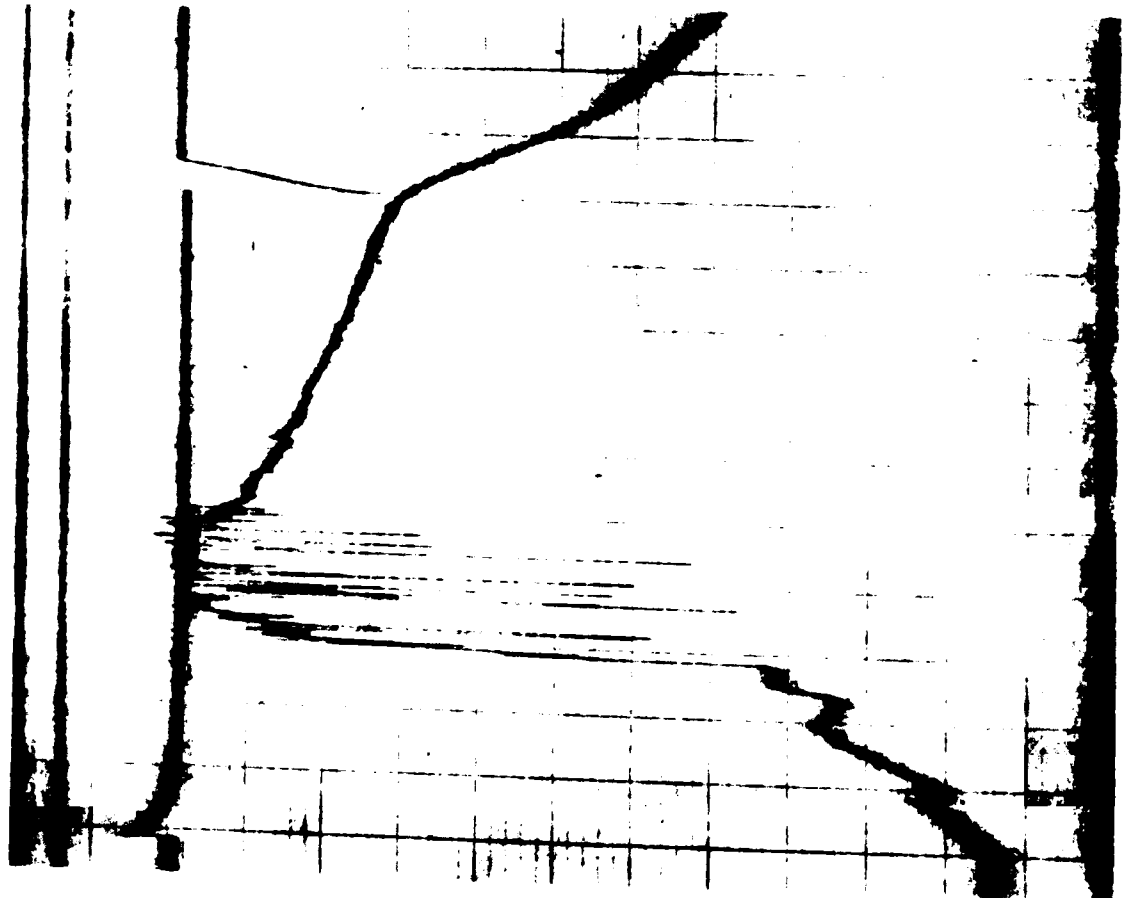
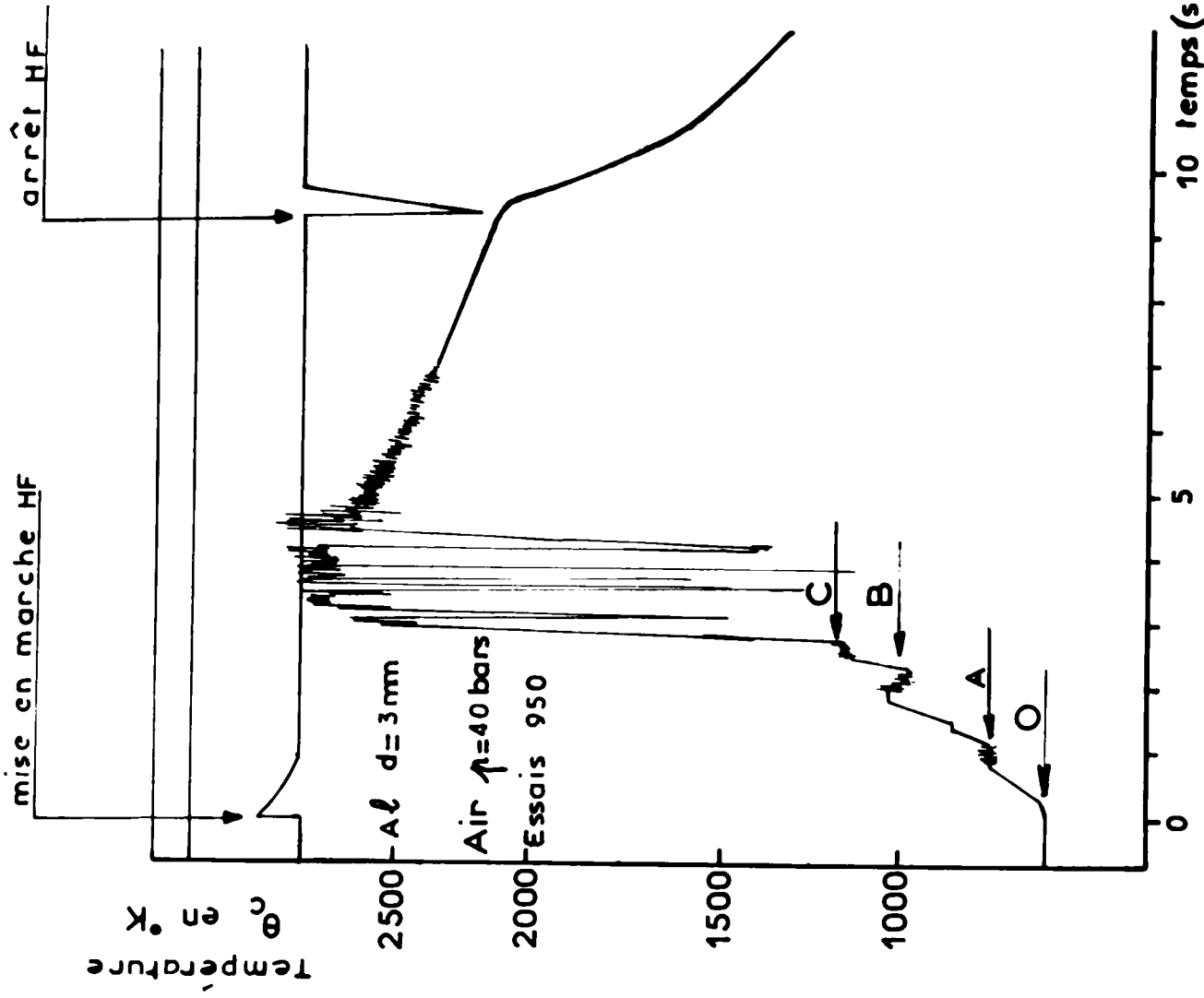
Soulignons qu'il n'y a pas d'alumine, ni de nitrure d'aluminium dans le résidu obtenu.

#### V.5 - TEMPERATURE DE L'ALUMINIUM EN COMBUSTION DANS L'AIR -

La résistance du hublot en fluorine ne permettant pas d'opérer à la pression  $p^x = 70$  bars, la mesure pyrométrique de la température d'une sphère d'aluminium de  $d = 3$  mm, en combustion dans l'air, a été effectuée pour  $p = 40$  bars.

Pendant la période qui précède la combustion vive, l'enregistrement obtenu (fig. V-7) est, dans une certaine mesure, une superposition de ceux rencontrés lors des combustions dans les mélanges  $\text{O}_2 - \text{A}$  d'une part,  $\text{N}_2$  d'autre part.

On y distingue trois paliers A, B, C pour  $\theta = 690^\circ\text{K}$ ,  $1010^\circ\text{K}$  et  $1170^\circ\text{K}$ , auxquels correspondent, en admettant un facteur monochromatique d'émission de  $0,49 \pm 0,02$ , les températures de fusion de l'aluminium ( $932^\circ\text{K}$ ), d'inflammation dans l'azote ( $1620^\circ\text{K}$ , cf. V.3) et de fusion de l'alumine ( $2310^\circ\text{K}$ ). L'augmentation brusque d'amplitude du signal pyrométrique, qui est l'indice d'un commencement de combustion, a lieu immédiatement après la fusion de



— Fig V 7 — Combustion Al-Air - Température de surface mesurée au pyromètre infra-rouge .

l'alumine (point C).

On notera que, bien que la température d'inflammation de l'aluminium dans l'azote soit très inférieure à celle d'inflammation dans l'oxygène, c'est-à-dire à celle de fusion de l'alumine, l'aluminium n'a commencé à brûler dans l'air qu'après avoir atteint cette température de fusion. Ceci est une nouvelle preuve du rôle essentiel que joue l'alumine dans l'inflammation de l'aluminium.

## V.6 - DISCUSSION-

### V.6.1 - Influence de l'alumine -

Nous venons de voir que dans l'air, comme dans les mélanges oxygène-argon, la combustion autonome et celle entretenue de l'aluminium ont des aspects différents, ce qui n'est pas le cas pour l'azote. De même, l'analyse des mesures de température nous a montré que l'inflammation de l'aluminium se faisait, dans l'air comme dans les mélanges  $O_2 - A$ , après la fusion de l'alumine, et dans l'azote à une température sensiblement inférieure.

La combustion de l'aluminium dans les mélanges avec l'oxygène est donc influencée avant tout par la présence de l'alumine qui, d'abord solide, fait obstacle à la diffusion des vapeurs de métal et d'oxygène les unes vers les autres et ensuite, liquide, ne permet qu'à une quantité limitée d'aluminium de diffuser vers l'extérieur, du moins aussi longtemps qu'elle recouvre le métal, c'est-à-dire que la température est inférieure à celle d'ébullition de l'aluminium.

Aussi l'évolution, après inflammation, de la combustion en milieu oxydant est-elle fonction de la température à laquelle le métal se maintiendra grâce à un apport de puissance soit extérieur (combustion entretenue) soit interne et dû à la réaction de combustion.

Dans l'azote, au contraire, l'aspect de la combustion est toujours le même quelles que soient la pression et la température car le nitrure d'aluminium qui se forme est un solide (jusqu'à  $2740^\circ K$  environ) poreux qui ne fait pas obstacle à la diffusion des vapeurs d'aluminium et d'azote.

V.6.2 - Formation de l'oxynitrure d'aluminium  $\gamma$  -

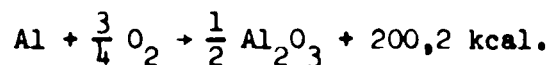
Le produit final de la combustion de l'aluminium dans l'air est l'oxynitrure du type  $\gamma$  /14/, mais ceci n'exclut pas la possibilité de l'existence momentanée de l'alumine  $\alpha$  d'une part, du nitrure d'aluminium d'autre part.

En effet, les conditions d'inflammation et l'aspect de la combustion de l'aluminium dans l'air, s'expliquent par la formation d'alumine  $\alpha$ . En outre, des filaments semblables aux filaments de nitrure obtenus par combustion dans l'azote sont parfois visibles lors de combustion dans l'air.

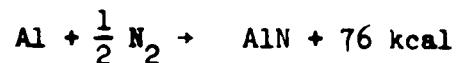
L'alumine, et éventuellement le nitrure d'aluminium, sont des intermédiaires possibles, sinon nécessaires, à la formation de l'oxynitrure qui, à notre connaissance a toujours été obtenu par action de l'air ou du nitrure sur l'alumine, soit en partant de la seule alumine, l'action de l'air conduisant à l'oxynitrure /63/, soit en partant de l'alumine et du nitrure, l'oxynitrure résultant de la combinaison de ces deux composés intermédiaires /57/.

La formation, par contre, du seul nitrure comme produit intermédiaire, paraît peu probable car il serait décomposé à chaud par l'oxygène pour donner de l'azote et de l'alumine /69/.

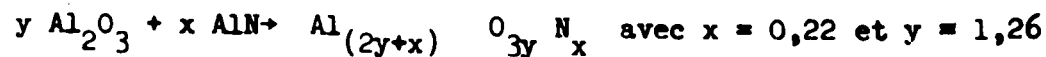
On notera que le fait que le produit final de la combustion de l'aluminium dans l'air puisse être l'oxynitrure d'aluminium  $\gamma$  et non l'alumine pourrait avoir une conséquence en ce qui concerne le bilan énergétique de la réaction puisqu'en général il n'est tenu compte que de la réaction :



Si nous envisageons, au contraire, la formation de l'oxynitrure  $\gamma$ , en tenant compte de la réaction :



et en admettant que la réaction de formation de l'oxynitrure d'aluminium  $\gamma$  a partir de l'alumine et du nitrure :



se fait avec un dégagement de chaleur négligeable, on calcule que la quantité de chaleur libérée par la formation d'oxynitrure  $\gamma$  à partir d'une mole d'aluminium, de l'oxygène et de l'azote est de 190 kcal, soit 5% de moins que quand le produit final est l'alumine /40/.

- CHAPITRE VI -

**SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS**

VI.1 - En entreprenant le travail dont les principaux résultats sont exposés dans ce mémoire, nous nous sommes proposés de préciser les conditions de l'inflammation et celles du développement de la combustion de l'aluminium en fonction de la nature et de la pression initiale du comburant gazeux, ceci dans l'espoir de pouvoir examiner ensuite dans quelle mesure les modèles théoriques proposés pour rendre compte de la combustion des gouttes d'hydrocarbures pouvaient être transposées au cas de l'aluminium.

Dans ce but, nous avons réalisé un montage qui nous a permis d'observer la combustion - après inflammation par induction de courants électriques à haute fréquence de puissance et de durée connues - de sphères d'aluminium de 2 à 4 mm de diamètre, immobiles dans des atmosphères comburantes gazeuses de composition et pression  $p$  variables ( $0,5 < p < 80$  bars), principalement dans les mélanges oxygène-argon, dans l'azote et dans l'air.

Au cours de nos expériences, effectuées d'une part en maintenant le chauffage par courants H.F. jusqu'à disparition complète du métal (combustion entretenue) et d'autre part en arrêtant le chauffage aussitôt le métal enflammé (combustion autonome), nous avons enregistré par cinématographie (à la cadence de 32 ou 64 im/s) le déroulement du phénomène, mesuré la température de l'aluminium et analysé les produits brûlés.

VI.2 - En premier lieu, nous avons déterminé le délai d'inflammation  $\tau_0$  des sphères d'aluminium en fonction de leur diamètre et de la composition de l'atmosphère comburante.

Dans les mélanges oxygène-argon, l'expérience et un calcul simple nous ont montré que, l'aluminium étant chauffé par induction de courants H.F., ce délai  $\tau_0$ , de l'ordre de 2,6 s, est une fonction linéaire du diamètre  $d$  de la sphère d'aluminium, et non de son carré comme quand la sphère est chauffée par un courant de gaz chauds /6/ /38/.

Ce délai dépend donc essentiellement du dispositif de chauffage utilisé. Nous avons cependant constaté qu'il diminue légèrement lorsque la

pression  $p$  ou la concentration  $X$  en oxygène de l'atmosphère comburante augmentent.

Dans l'azote, la reproductibilité médiocre ( $\pm 20\%$ ) des résultats des mesures de  $\tau_0$  (de l'ordre de 3 s.) ne nous a pas permis de mettre en évidence une influence du diamètre de la sphère d'aluminium ou de la pression  $p$  sur ce délai. Dans l'air, le délai  $\tau_0$  est de l'ordre de 7 s.

VI.3 - En étudiant les conditions dans lesquelles une fois engendrée, la combustion de l'aluminium se poursuivait de façon autonome jusqu'à la disparition complète du métal, nous avons constaté que, dans les mélanges oxygène-argon, cette combustion autonome totale avait lieu lorsque la pression  $p$  était supérieure à une pression  $p^x$ , fonction croissante du diamètre de la sphère d'aluminium et décroissante de la concentration en oxygène.

Dans l'azote, cette pression  $p^x$ , de l'ordre de 35 bars, est indépendante du diamètre de la sphère.

Dans l'air, la pression  $p^x$  est égale à 70 bars.

Lorsque la pression  $p$  est inférieure à  $p^x$ , la combustion autonome n'est pas totale. Elle ne peut l'être que si le chauffage H.F. est maintenu, c'est-à-dire si la combustion est entretenue.

VI.4 - L'étude de la combustion autonome de l'aluminium dans les mélanges oxygène-argon nous a montré que :

a) un début d'oxydation se manifeste quand l'aluminium atteint une température égale à celle de fusion de l'alumine (2310°K).

Cet instant est considéré comme celui de l'inflammation par les expérimentateurs qui ont observé la combustion de l'aluminium dans un écoulement de gaz chauds, donc en combustion entretenue /38/.

D'après nos observations, la combustion autonome devient possible lorsqu' est atteinte la température d'ébullition de l'aluminium (2750°K sous 1 bar).

b) pendant la combustion autonome totale, l'aluminium en ébullition est en contact direct avec l'atmosphère comburante. Une goutte d'oxyde se déplace à sa surface et de fines sphères d'oxyde (les fumées) se déposent sur les parois de la chambre d'expérience. Deux zones de réaction coexistent, l'une à la surface de l'aluminium, l'autre à une certaine distance, en phase gazeuse.

Ces observations confirment et recourent celles effectuées par

VI.7 - En étudiant la combustion de l'aluminium dans l'air, nous avons retrouvé certains des phénomènes observés soit dans les mélanges oxygène-argon soit dans l'azote. En particulier :

a) la combustion commence lorsque est atteinte la température de fusion de l'alumine (2310°K) et non la température d'inflammation de l'aluminium dans l'azote (1500/1600°K).

b) l'aspect de la combustion est différent selon qu'elle est autonome totale ou entretenue.

Alors qu'en combustion autonome totale, la sphère est plus lumineuse que les gaz qui l'entourent (cas de l'azote), en combustion entretenue, l'aluminium est entouré par une flamme mince détachée (cas de O<sub>2</sub>-A).

c) le résidu de la combustion autonome totale de l'aluminium dans l'air est de l'oxynitrure d'aluminium  $\gamma$ , c'est-à-dire un composé d'alumine et de nitrure d'aluminium dont la chaleur de formation, à partir d'une mole d'aluminium, est inférieure de 5% à celle de l'alumine.

VI.8 - En résumé, de l'ensemble de nos observations et de nos mesures, il résulte que la combustion de l'aluminium dans les mélanges d'oxygène et d'argon, dans l'azote et dans l'air en fonction de la nature et de la pression du mélange comburant est essentiellement caractérisée par :

a) l'existence lorsque la combustion est entretenue dans les mélanges oxygène-argon et dans l'air, d'une flamme localisée à une certaine distance de la couche d'alumine qui recouvre l'aluminium ;

b) la présence, lorsque la combustion est autonome totale dans ces mêmes mélanges, outre la flamme précédente, d'une deuxième zone de réaction, à la surface du métal en ébullition et non entièrement recouvert par l'alumine ;

c) l'absence de toute flamme visible lors de la combustion autonome ou entretenue dans l'azote.

La confrontation de ces constatations met en relief le rôle particulier joué par l'alumine en tant qu'obstacle au développement de la combustion : aussi longtemps que cet oxyde recouvre le métal, la combustion ne peut se faire que si elle est entretenue par un apport extérieur d'énergie. Elle ne devient autonome totale que lorsque, à l'ébullition de l'aluminium, la couche d'alumine cesse d'être continue, et cela même dans les mélanges qui, comme l'air, comportent de l'azote alors que ce dernier réagit déjà à une température (1500 à 1600°K) inférieure à celle (2310°K) de fusion de l'alumine.

d'autres expérimentateurs /3/. En outre, nos observations permettent de décomposer le processus de la combustion en 4 périodes, caractérisées chacune par une évolution spécifique des températures.

La première période - de chauffage - au cours de laquelle le métal est porté à ébullition, est suivie d'une deuxième période - de combustion - caractérisée par la présence d'une flamme en phase gazeuse dans laquelle se forment les fines sphères d'oxyde (fumées) et par l'apparition, à la surface de l'aluminium liquide, de la goutte d'oxyde de plus en plus importante et qui paraît résulter de la réaction d'oxydation en surface. C'est dans une troisième période - de fin de combustion - que la goutte d'oxyde, encore liquide, gonfle et atteint un volume parfois supérieur à celui de la sphère de métal initiale. Cette goutte d'oxyde désormais creuse se solidifie au début de la quatrième période - de refroidissement.

VI.5 - En combustion entretenue dans les mélanges oxygène-argon, à des pressions inférieures à  $0,1 p^x$ , la température d'ébullition de l'aluminium n'étant pas atteinte, la sphère de métal reste entourée par une couche continue d'alumine liquide que les vapeurs d'aluminium traversent pour brûler dans une flamme mince, en phase gazeuse.

Après combustion totale, le résidu d'alumine est creux.

Nous avons pu mesurer le diamètre de la flamme et rendre compte de son évolution en fonction du temps, de la pression et de la puissance induite par H.F. en admettant que le débit d'évaporation de l'aluminium est fonction de cette puissance induite.

VI.6 - La combustion de l'aluminium dans l'azote s'effectue selon un mécanisme très différent de celui observé dans les mélanges oxygène-argon.

L'inflammation de sphères de  $d = 3$  mm dans l'azote à 40 bars se fait à une température de l'ordre de 1500 à 1600°K. Pendant la combustion, la sphère de métal très lumineuse est entourée de gaz faiblement incandescents.

Le nitrure d'aluminium formé est un solide (jusqu'à 2740°K environ), poreux, qui ne fait pas obstacle au passage de l'aluminium ou de l'azote ; la combustion se fait dans la masse et à la surface du métal.

Aucune différence d'aspect, si ce n'est de luminosité, n'a été observée entre la combustion entretenue et celle autonome totale de l'aluminium dans l'azote.



Si nous avons pu mettre en évidence ou préciser davantage les caractéristiques de la combustion de l'aluminium dans l'air comme dans ses constituants, oxygène et azote, pris séparément, les renseignements que nous possédons actuellement ne permettent pas encore de construire un schéma satisfaisant de la combustion autonome totale de l'aluminium dans les mélanges oxygène-argon et, à fortiori, de prévoir des caractéristiques telles que les constantes de combustion par exemple.

La prévision des mécanismes de combustion de l'aluminium dans un gaz oxydant suppose donc une étude systématique des différentes zones de combustion observées et, plus généralement, une meilleure compréhension des phénomènes de combustion hétérogène des métaux.

- ANNEXE I -

MODELE THEORIQUE DE LA COMBUSTION  
D'UNE SPHERE D'ALUMINIUM

A.1 - LES MODELES PROPOSES -

A.1.1 - Introduction -

Les premiers modèles proposés pour expliquer la combustion des métaux /27/ étaient caractérisés par l'existence d'une flamme, dont la position, par rapport à la surface du métal, était fonction des vitesses de diffusion du combustible et du carburant en phase gazeuse.

Dans la mesure où il était admis que l'oxyde ne faisait pas obstacle à l'évaporation du métal c'est-à-dire où ce dernier était en contact direct avec le milieu oxydant, ces modèles se présentaient en fait comme une extension au cas de la combustion des systèmes hétérogènes, des modèles proposés pour décrire la combustion des gouttes d'hydrocarbures.

Par la suite, il a été établi qu'une telle flamme existait effectivement lors de la combustion de l'aluminium dans l'oxygène, ce que nous avons également constaté de notre côté, (cf. chap. IV).

En conséquence la plupart des études théoriques concernant la combustion des métaux dans un mélange constitué d'oxygène dilué dans un gaz neutre ont eu pour point de départ les travaux relatifs aux gouttes d'hydrocarbures et notamment ceux de SPALDING /82/ /81/ et de VARCHAVSKY /84/.

Des modifications ont ensuite été apportées au schéma initialement proposé de manière à mieux tenir compte des caractères propres à la combustion des métaux à oxyde réfractaire, tel l'aluminium.

A.1.2 - Combustion des hydrocarbures -

Pour décrire la combustion d'une goutte d'hydrocarbure, commandée par la diffusion du carburant et de l'oxydant en phase gazeuse, les hypothèses simplificatrices suivantes sont très généralement adoptées :

- la sphère de carburant liquide brûle dans un milieu gazeux à pression constante ;
- le combustible et l'oxygène diffusent l'un vers l'autre dans ce milieu gazeux supposé immobile ;
- la zone de combustion infiniment mince est une sphère de rayon  $r_f$  concentrique à la précédente ;
- le rayonnement est négligeable ;
- le nombre de Lewis  $L_e = \lambda / \rho C_p D$  est égal à l'unité, c'est-à-dire que le transport d'énergie par conduction et par diffusion de la matière sont équivalents ;
- la combustion est quasi-stationnaire, c'est-à-dire que le rayon de la goutte de combustible liquide est invariable avec le temps ou du moins que sa vitesse de régression est négligeable devant la vitesse des particules de vapeur qui la quitte /19/.

Les équations qui expriment :

- la diffusion vers la zone de combustion du carburant d'une part et de l'oxydant d'autre part,
- la conduction de la chaleur entre la zone de combustion et le combustible liquide d'une part, le milieu extérieur d'autre part,

sont établies compte-tenu de ces hypothèses. Elles peuvent être résolues, d'une manière approchée, en supposant que plusieurs paramètres et coefficients thermodynamiques sont constants. On obtient alors sous forme explicite, les débits de carburant et d'oxygène, la température et le rayon de la flamme.

#### A.1.3 - Combustion des métaux -

Les équations obtenues, présentées dans le précédent paragraphe et qui supposent, soulignons-le que les produits de combustion sont gazeux, ne conviennent plus, à première vue, au cas des métaux à oxydes réfractaires. Aussi BRZUSTOVSKI et GLASSMAN /21/ adoptent, pour expliquer la combustion des métaux, un nouveau schéma dans lequel, tout en conservant l'hypothèse d'une zone de flamme infiniment mince, ils tiennent compte de l'existence des produits condensés, notamment en introduisant, dans les bilans thermiques, les termes de transfert de chaleur par rayonnement. Ils supposent que ces produits condensés, formés dans la flamme, se dirigent en totalité vers l'extérieur,

(et non vers la goutte de métal).

Enfin ces produits apparaissant dans la flamme soit sous forme vapeur, soit sous forme condensée, la fraction  $\phi$  des produits en phase vapeur, est supposée constante et figée à la valeur  $\phi_f$  qu'elle avait dans la flamme.

Ce modèle a été amélioré par KLYACHKO /52/ qui d'une part tient compte de la possibilité, pour une fraction  $k$  des produits de combustion de se déposer sur la sphère de métal et d'autre part choisit pour valeur de la fraction  $\phi$  des produits vaporisée une valeur égale à  $\phi_f/2$ , c'est-à-dire la moyenne entre celle,  $\phi_f$ , de la zone de la flamme, et celle, nulle, à l'extérieur.

WILSON et WILLIAMS /88/ /89/ après une étude expérimentale de la combustion de l'aluminium, constatent qu'une grande incertitude règne sur les résultats tant expérimentaux que théoriques. Ils passent alors en revue les modifications apportées par différents chercheurs au schéma initial de SPALDING, dans le but de voir quels sont les modèles de combustion les plus vraisemblables.

Au cours de cette revue bibliographique, ils envisagent successivement l'influence, sur les résultats théoriques, d'hypothèses telles que :

- zone de flamme infiniment mince, ou d'épaisseur finie,
- nombre de Lewis  $L_e = 1$  ou  $L_e \neq 1$ ,
- existence de produits condensés,
- dissociation partielle de ces produits,
- rayonnement,
- possibilité de transport des produits condensés vers la goutte de métal comme vers l'extérieur.

Le manque de précision des résultats, due essentiellement à une connaissance insuffisante des constantes thermodynamiques à haute température est cependant tel qu'il est difficile de se prononcer en faveur d'un modèle théorique plutôt que d'un autre, ce qui justifie, selon WILSON, l'adoption d'un modèle de combustion simple (flamme infiniment mince ;  $L_e = 1$  ; coefficients thermodynamiques constants ; produits de combustion gazeux).

A.2 - LES EQUATIONS DE LA COMBUSTION -

A.2.1 - L'écoulement de Stéfan -

Les échanges de matière entre la zone de combustion et la surface du métal ou le milieu extérieur sont gouvernés par les lois de diffusion des gaz.

La loi de diffusion de FICK :

$$I_j = - \frac{D_j}{RT} \cdot \frac{dp_j}{dr} \quad (A-1)$$

n'est plus applicable dans le cas où, du fait de l'existence de la réaction chimique :

$$\sum v_j A_j = 0 \quad (A-2)$$

la formation et la disparition des espèces  $A_j$  provoque un mouvement de matière connu sous le nom d'écoulement de Stéfan.

Dans ces conditions, le débit  $I_j$  de l'espèce  $j$  est donné pour un mélange binaire, par la relation (cf. /37/)

$$I_j = - \frac{D_j}{RT} \left( \frac{1}{1 - (1 - \frac{v_k}{v_j}) \frac{p_j}{p}} \right) \frac{dp_j}{dr} \quad (A-3)$$

A.2.2 - Le modèle adopté par KLYACHKO/52/ -

- La goutte de métal est liquide, à sa température d'ébullition  $T_{eb,Al}$
- L'oxydant est à la température ambiante  $T_\infty$  ;
- La réaction de combustion s'écrit :



- Une fraction  $k$  des produits brûlés se dirige vers le métal ;
- Une fraction  $\phi = \phi_r/2$  des produits brûlés est en phase vapeur ;
- Dans le cas où un des constituants est en phase condensée, la loi de diffusion (A-3) est appliquée en écrivant que la pression partielle  $p_j$  de ce constituant est nulle ;
- Le processus de combustion est quasi-stationnaire<sup>(x)</sup>, c'est-à-dire

---

(x) - La validité de cette hypothèse, grâce à laquelle un modèle simple de combustion des gouttes liquides a pu être proposé a été discutée notamment par WILLIAMS /86/ et CHERVINSKY /23/.

- que le flux de vapeur de métal  $I_m$  et d'oxygène  $I_o$ , et le diamètre  $d$  sont indépendants du temps ;
- La conductibilité thermique  $\lambda$  et le produit  $Dp/RT$  sont remplacés par leurs valeurs moyennes, respectivement  $\lambda_e$  et  $(D\bar{p}/RT)_e$  dans la zone extérieure (cf. fig. A-1) et  $\lambda_i$  et  $(D\bar{p}/RT)_i$  dans la zone intérieure ;
  - Les capacités calorifiques sont indépendantes de la température et pour toute espèce  $A_j$  :

$$H_j^{T_2} = H_j^{T_1} + C_{p_j} (T_2 - T_1) \quad (A-5)$$

- La température de flamme  $T_f$  est soit égale à celle d'ébullition de l'oxyde  $T_{eb.pr}$ , et dans ce cas  $\phi_f \neq 0$ , soit inférieure et  $\phi_f = 0$ .

### A.2.3 - Les équations obtenues -

- Bilans d'énergie et de matière entre la surface de la sphère de métal et la zone de combustion ( $r_m < r < r_f$ )

a) Energie :

$$I_m (H_m^T - H_{m.cond.}^{T_m}) = Q_i + 4\pi \lambda_i r^2 \frac{dT}{dr} \quad (A-6)$$

$$+ k I_{pr} (\phi H_{pr}^T + (1 - \phi) H_{pr.cond.}^{T_m} - H_{pr.cond.}^{T_m})$$

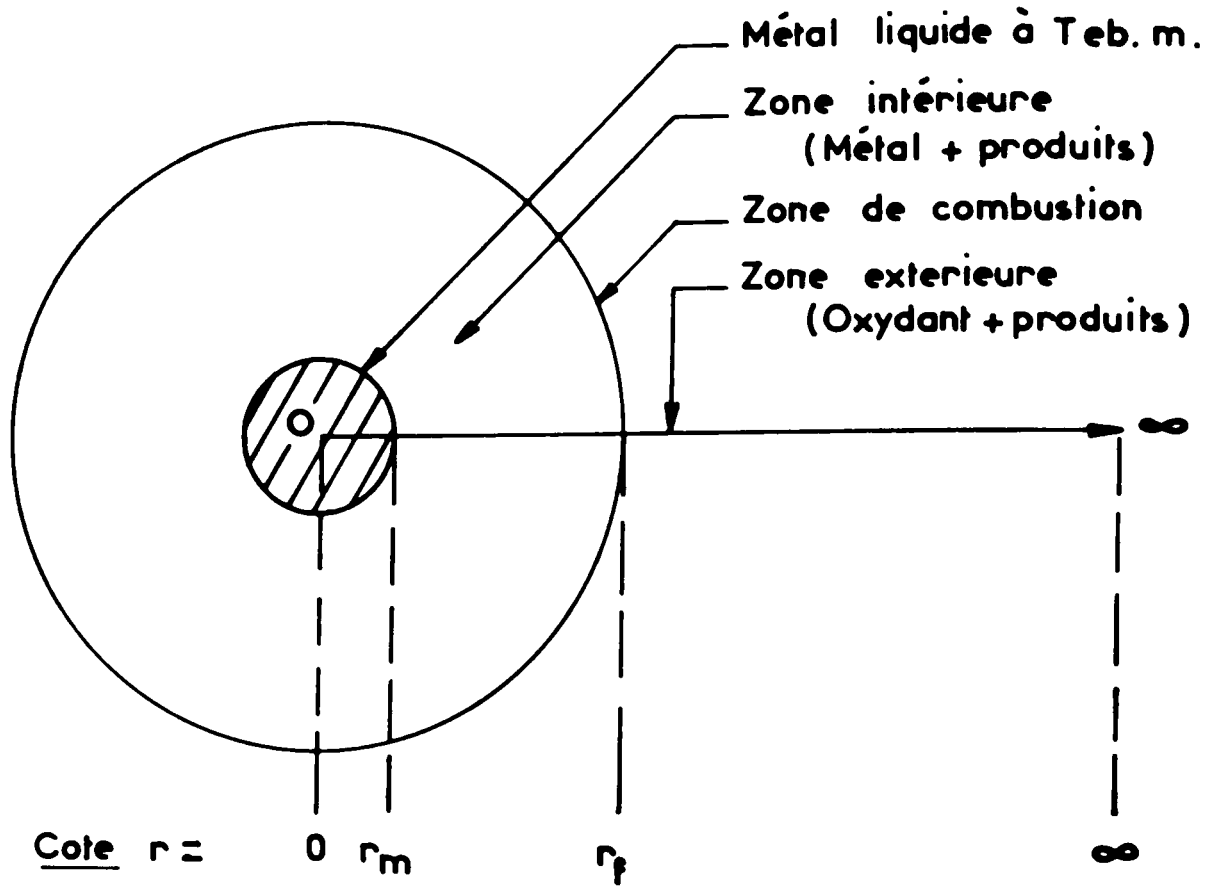
soit, en posant :

$$L^x = L_m - k \frac{\phi_f}{2} \frac{v_{pr}}{v_m} (H_{pr}^{T_m} - H_{pr.cond.}^{T_m}) \quad (A-7)$$

$$C_{p_i}^x = C_{p_m} - k \frac{v_{pr}}{v_m} \left( \frac{\phi_f}{2} C_{p_{pr}} + \left(1 - \frac{\phi_f}{2}\right) C_{p_{pr.cond.}} \right) \quad (A-8)$$

et tous les calculs effectués :

$$I_m = 4\pi \frac{r_m}{1 - \frac{r_m}{r_f}} \frac{\lambda_i}{C_{p_i}^x} \log \left( 1 + \frac{C_{p_i}^x (T_f - T_m)}{L^x - \frac{Q_i}{I_m}} \right) \quad (A-9)$$



Cote  $r =$       0       $r_m$        $r_f$        $\infty$

Temperature  $T =$   $T_{eb.m.}$        $T_f$        $T_\infty$

|                         |                   |                    |                       |
|-------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| <u>Métal</u>            | $V_m$             | 0                  | 0                     |
| <u>Oxydant</u>          | 0                 | 0                  | $V_o$                 |
| <u>Produits vapeurs</u> | $k\phi V_{pr}$    | $\phi_f V_{pr}$    | $(1-k)\phi V_{pr}$    |
| <u>Pr. condensés</u>    | $k(1-\phi)V_{pr}$ | $(1-\phi_f)V_{pr}$ | $(1-k)(1-\phi)V_{pr}$ |

Composition proportionnelle à :

— Fig A I.1—Modèle théorique de combustion d'une sphère de métal liquide.

b) Matière :

$$I_m = - \left( \frac{Dp}{RT} \right)_i \frac{1}{1 - \left( 1 - \frac{v_{pr}}{v_m} \right) k} X_m \frac{dX_m}{dr} \quad (A-10)$$

(A-11)

soit :

$$I_m = - 4 \pi \left( \frac{Dp}{Rt} \right)_i \frac{r_m}{\left( 1 - \frac{r_m}{r_f} \right) \left( 1 - \frac{f}{2} k \frac{v_{pr}}{v_m} \right)} \log \left[ \frac{1}{1 - \left( 1 - \frac{f}{2} k \frac{v_{pr}}{v_m} \right) X_m} \right]$$

- Bilan d'énergie et de matière entre la zone de combustion et "l'infini" ( $r_f < r$ ) -

a) Energie -

$$I_o (H_o^T - H_o^{T_m}) = Q_e - \lambda_e \frac{dT}{dr} 4\pi r^2 + (1 - k) I_{pr} \left( \phi H_{pr}^T + (1 - \phi) H_{pr.cond} - H_{pr.cond}^{T_m} \right) \quad (A-12)$$

soit en posant :

$$Cp_e^x = Cp_o - (1 - k) \frac{v_{pr}}{v_o} \left( \frac{f}{2} Cp_{pr} + \left( 1 - \frac{f}{2} \right) Cp_{pr}^{cond.} \right) \quad (A-13)$$

$$H_e^x = (1 - k) \frac{f}{2} \frac{v_{pr}}{v_o} (H_{pr}^{T_m} - H_{pr}^{cond. T_m}) \quad (A-14)$$

et tous calculs effectués :

$$I_o = 4 \pi r_f \frac{\lambda_e}{\theta p_e^x} \log \left( 1 + Cp_e^x \frac{(T_f - T_m)}{H_e^x - \frac{Q_e}{I_o}} \right) \quad (A-15)$$

b) Matière -

$$I_o = - \left( \frac{Dp}{RT} \right)_e \frac{1}{1 - \left( 1 - \frac{v_{pr}}{v_o} (1 - k) \right) X} \frac{dX}{dr} \quad (A-16)$$

(A-17)

soit :

$$I_o = 4 \pi r_f \left( \frac{Dp}{RT} \right)_e \frac{1}{1 - \frac{v_{pr}}{v_o} (1 - k) \frac{f}{2}} \log \frac{1}{1 - \left( 1 - \frac{v_{pr}}{v_o} (1 - k) \frac{f}{2} \right) X}$$



En outre, une relation supplémentaire est obtenue en écrivant le bilan d'énergie dans la zone de réaction

$$I_m H_m^{T_f} + I_o H_o^{T_f} = I_{pr} \left( \phi H_{pr}^{T_f} + (1 - \phi) H_{pr.cond.}^{T_f} \right) + Q \quad (A-18)$$

avec  $Q = Q_i + Q_e + 4\pi r^2 \lambda_i \frac{dT}{dr} - 4\pi r^2 \lambda_e \frac{dT}{dr}$

La combinaison des équations (A-6) et (A-18) conduit à la relation :

$$I_m \left( H_m^{T_f} - H_m^T + H_{mcond.}^T \right) + I_o H_o^{T_f} = Q_e - 4\pi r^2 \lambda_e \frac{dT}{dr} \quad (A-19)$$

$$+ I_{pr} \left( \phi \left( H_{pr}^{T_f} - k H_{pr}^T \right) + (1 - \phi) \left( H_{pr.cond.}^{T_f} - k H_{pr.cond.}^T \right) + k H_{pr.cond.}^T \right)$$

soit, en posant :

$$Cp^x = \frac{v_o}{v_m} Cp_e^x \quad (A-20)$$

$$H^x = H_m^{cond.T_m} + \frac{v_o}{v_m} H_o^{T_m} - \frac{v_{pr}}{v_m} (1 - k) \left( \phi H_{pr}^{T_m} + (1 - \phi) H_{pr}^{cond.T_m} \right) \quad (A-21)$$

et tous calculs effectués :

$$I_m = 4\pi r_f \frac{\lambda_e}{Cp^x} \log \left( 1 + Cp^x \frac{(T_f - T_m)}{H^x - \frac{Q_e}{I_m}} \right) \quad (A-22)$$

La combinaison des équations (A-9), (A-11), (A-15), (A-17) et (A-22) permet le calcul de  $T_f$ ,  $\phi_f$  et  $r_f/r_m$  en fonction de X et p.

Pour la suite des calculs, nous supposerons avec KLYACHKO /52 / que  $k = 0,5$ .

- Calcul de  $T_f$  - La combinaison de (A-15) et (A-17) donne une relation entre  $T_f$ ,  $\phi_f$  et X :

$$\frac{\lambda_e}{Cp^x} \log \left( 1 + Cp_e^x \frac{T_f - T_m}{H_e^x - \frac{Q_e}{I_o}} \right) = \left( \frac{Dp}{RT} \right)_e \frac{1}{1 - \frac{v_{pr}}{v_o} \frac{\phi_f}{4}} \log \left[ \frac{1}{1 - \left( 1 - \frac{v_{pr}}{v_o} \frac{\phi_f}{4} \right) X} \right] \quad (A-23)$$

Nous avons vu (cf. A.2.2) que cette équation a pour solution :

$$\phi_f = 0 \text{ et } T_f < T_{eb.pr} \text{ ou } \phi_f \neq 0 \text{ et } T_f = T_{eb.pr}$$

Pour résoudre, on suppose d'abord que  $\phi_f = 0$  et on calcule  $T_f$ .

Si  $T_f < T_{eb.pr}$ , le calcul est terminé,

Si  $T_f > T_{eb.pr}$ , l'hypothèse  $\phi_f = 0$  est remplacée par  $T_f = T_{eb.pr}$ ,  
ce qui permet de calculer  $\phi_f$ .

- Calcul du rapport  $r_f/r_m$  - Soit par combinaison de (A-9) et (A-15), soit par combinaison de (A-11) et (A-22). On obtient alors :

$$\frac{r_f}{r_m} = 1 + \frac{1}{L_e \left(1 - \frac{\phi_f}{4} \frac{v_{pr}}{v_m}\right)} \frac{\log \left( \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\phi_f}{4} \frac{v_{pr}}{v_m}\right) X_m} \right)}{\log \left( 1 + Cp^x \frac{T_f - T_m}{H^x - \frac{Q_e}{I_m}} \right)} \quad (A-24)$$

- Calcul du nombre de transfert  $\beta$  et de la constante de combustion  $K$  -

L'équation (A-9) peut s'écrire :

$$I_m = 4 \pi r_m \frac{\lambda_i}{Cp_i^x} \beta \quad (A-25)$$

$$\text{ce qui définit } \beta = \frac{\log \left( 1 + \frac{Cp_i^x (T_f - T_m)}{L^x - Q_i / I_m} \right)}{1 - \frac{r_m}{r_f}} \quad (A-26)$$

En écrivant l'équation de définition de  $I_m$

$$I_m = - \frac{d}{dt} \left( \rho_m \frac{4}{3} \pi r_m^3 \right) \quad (A-27)$$

et en éliminant  $I_m$  des équations (A-26) et (A-28) il vient :

$$r_m \frac{dr_m}{dt} = \frac{\lambda_i}{Cp_i^x} \frac{\beta}{\rho_m} \quad (A-28)$$

équation qui s'intègre en supposant  $\beta$  constant (\*), et qui s'écrit en fonction du diamètre :

$$d = 2 r_m \quad (A-29)$$

(\*) - Cette hypothèse étant très bien vérifiée dans le cas des gouttes d'hydrocarbures.

$$d^2 - d_0^2 = - \frac{\delta}{\rho_m} \frac{\lambda_i}{Cp_i^x} \beta t = - Kt \quad (A-30)$$

avec :

$$K = \frac{\delta}{\rho_m} \frac{\lambda_i}{Cp_i^x} \beta \quad (A-31)$$

A partir de la connaissance de cette constante de combustion  $K$ ,  
il est possible de calculer la durée  $t_2$  de la combustion :

$$t_2 = \frac{d_0^2}{K} \quad (A-32)$$

**ANNEXE II**

**SPECTRES DE POUDDRE DEBYE-SCHERRER (K $\alpha$  du cuivre)**

Nous avons réuni, sous forme de tableaux, les valeurs des distances réticulaires  $d$  et des intensités relatives  $J/J_0$  d'une part des raies relevées sur les spectres des échantillons que nous avons analysés (cf. II.8), d'autre part des raies relatives aux composés définis correspondants et figurant sur les fiches J.C.P.D.S. /49/.

Les intensités  $J$  des raies des spectres que nous avons obtenus ont été définies comme :

|     |                   |
|-----|-------------------|
| TF  | Très Forte        |
| F   | Forte             |
| m   | moyenne           |
| f   | faible            |
| tf  | très faible       |
| tff | très très faible, |

relativement à l'intensité  $J_0$  de la plus forte (TF).

| - Echantillon analysé -<br>Sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre |                    | Fiche n°4 - 0787<br>Aluminium |                                 |
|---|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| distance réticulaire<br>d(Å)                                      | Intensité relative | d (Å)                         | J/J <sub>0</sub> <sup>(x)</sup> |
| 2,60  | tff                |                               |                                 |
| 2,518   | tff                |                               |                                 |
| 2,408   | tff                |                               |                                 |
| 2,338   | TF                 | 2,338                         | 100                             |
| 2,083   | tff                |                               |                                 |
| 2,026   | F                  | 2,024                         | 47                              |
| 1,859   | tff                |                               |                                 |
| 1,714   | tff                |                               |                                 |
| 1,538   | tff                |                               |                                 |
| 1,479   | tff                |                               |                                 |
| 1,432   | F                  | 1,431                         | 22                              |
| 1,312   | tff                |                               |                                 |
| 1,263   | tff                | 1,221                         | 24                              |

(x) - J<sub>0</sub> étant pris égal à 100.

Tableau AII-1.

| <u>Echantillon analysé</u>  |                    | <u>Fiche n° 18 - 72 et réf. /85/</u>                 |                  |
|---|--------------------|--|------------------|
| Résidu de combustion de Al dans O <sub>2</sub> -A ; X = 0,3 ;<br>p = 20 bars ; support en tungstène |                    | 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5 WO <sub>3</sub> |                  |
| distance réticulaire<br>d (A)   | Intensité relative | d (A)  | J/J <sub>0</sub> |
| 6,226   | tf                 | 6,27   | 6                |
| 5,653   | tf                 | 5,70   | 14               |
| 4,4838  | tf                 | 4,49   | 6                |
| 4,2704  | m                  | 4,28   | 35               |
| 4,0356  | m                  | 4,05   | 65               |
| 3,8502  | F                  | 3,86   | 45               |
| 3,7895  | TF                 | 3,80   | 100              |
| 3,6553  | m                  | 3,67   | 14               |
| 3,4930  | m                  | 3,51   | 30               |
| 3,4076  | F                  | 3,41   | 85               |
| 3,1977  | f                  | 3,21   | 25               |
| 3,1264  | tf                 | 3,11   | 8                |
| 3,0841  | tf                 | 3,09   | 12               |
| 2,9145  | m                  | 2,913  | 20               |
| 2,8554  | f                  | 2,859  | 16               |
| 2,8010  | f                  | 2,794  | 2                |
| 2,5996  | m                  | 2,605  | 25               |
| 2,5149  | tf                 | 2,524  | 10               |
| 2,4730  | tf                 | 2,467  | 10               |
| 2,4153  | tf                 | 2,422  | 6                |
| 2,3589  | m                  | 2,364  | 20               |
| 2,2391  | tf                 | 2,247  | 8                |
| 2,1961  | f                  | 2,203  | 12               |
| 2,1759  | m                  | 2,179  | 25               |
| 2,1560  | tf                 | 2,163  | 12               |
|   |                    |  | .../...          |

|  |                                       |   |  |
|--|---------------------------------------|---|--|
| 2,1353<br>2,1104<br>2,0918<br>1,9976<br>1,9649<br>1,9313<br>1,9018<br>1,8616 | f<br>tf<br>f<br>f<br>f<br>f<br>f<br>m | 2,139<br>2,111<br>2,0918<br>1,981<br>1,968<br>1,932<br>1,903<br>1,863 | 16<br>12<br>30<br>2<br>14<br>8<br>10<br>14 |
|--|---------------------------------------|---|--|

Tableau AII-2 (Suite).

| <p style="text-align: center;"><u>Echantillon analysé</u><br/>résidu de combustion de Al dans O<sub>2</sub>-A<br/>X = 0,3 ; p = 10 bars, support en NB</p> | <p style="text-align: center;"><u>Fiche n°10 - 173</u><br/>Alumine α</p> | <p style="text-align: center;"><u>Fiche n°18-52 et réf.</u><br/><u>756/</u><br/>Oxy-nitruure d'aluminium<br/>γ</p> | <p style="text-align: center;"><u>Fiche n°4 - 0787</u><br/>Aluminium</p> |
|--|--|--|--|
| <p>distance réticulaire<br/>d(Å)</p>   | <p>d(Å)</p>  | <p>d(Å)</p>  | <p>d(Å)</p>  |
| <p>Intensité relative</p>  | <p>J/J<sub>0</sub></p>   | <p>J/J<sub>0</sub></p>   | <p>J/J<sub>0</sub></p>   |
| 6,970  |  |  |  |
| 4,561  |  | 15   |  |
| 3,7776   |  |  |  |
| 3,4796   | 75   |  |  |
| 3,3325   |  | 30   |  |
| 2,8010   |  |  |  |
| 2,6925   |  |  |  |
| 2,5725   | 90   |  |  |
| 2,5425   |  |  |  |
| 2,4584   |  |  |  |
| 2,3890   | 40   |  | 100  |
| 2,3223   |  |  |  |
| 2,2539   |  |  |  |
| 2,1709   |  |  |  |
| 2,0804   |  |  |  |
| 2,0208   |  |  |  |
| 1,9831   |  |  |  |
| 1,9539   |  |  |  |
| 1,8916   |  |  |  |
| 1,8196   |  |  |  |
| 1,7363   |  |  |  |
| 1,6006   |  |  |  |
| 1,5266   |  |  |  |
| 1,5111   |  |  |  |
| 1,4909   |  |  |  |
| 1,4393   |  |  |  |
| 1,4036   |  |  |  |
| 1,3907   |  |  |  |
| 1,3720   |  |  |  |
|  |  | 100  | 100  |
|  |  | 60   | 47   |
|  |  | 15   |  |
|  |  | 35   |  |
|  |  | 85   | 22   |
|  |  |  | 1,431  |
|  |  |  | 2,338  |
|  |  |  | 2,024  |
|  |  |  | 4,57   |
|  |  |  | 2,801  |
|  |  |  | 2,389  |
|  |  |  | 1,980  |
|  |  |  | 1,617  |
|  |  |  | 1,525  |
|  |  |  | 1,4  |
|  |  |  | 1,404  |
|  |  |  | 1,374  |

Tableau AII-2.



| Echantillon analysé<br>résidu de combustion de Al dans O <sub>2</sub> -A<br>X = 0,3 ; p = 1 bar ; support en tungstène. | Fiche n° 10-173<br>Alumine α | Fiche n°4 - 0806<br>Tungstène | Fiche n°4 - 0787<br>Aluminium |
|---|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| distance réticulaire<br>d(Å)  | Intensité relative           | d(Å)                          | d(Å)                          |
|   | J/J <sub>0</sub>             | J/J <sub>0</sub>              | J/J <sub>0</sub>              |
| 6,845   | f                            |                               |                               |
| 5,1404  | f                            |                               |                               |
| 4,8152  | f                            |                               |                               |
| 4,4339  | f                            |                               |                               |
| 3,9086  | F                            |                               |                               |
| 3,7385  | f                            | 75                            |                               |
| 3,4762  | F                            |                               |                               |
| 3,3572  | m                            |                               |                               |
| 2,9237  | m                            |                               |                               |
| 2,6273  | tf                           |                               |                               |
| 2,5477  | TF                           | 90                            |                               |
| 2,3754  | m                            | 40                            |                               |
| 2,3295  | F                            |                               |                               |
| 2,2841  | tf                           |                               |                               |
| 2,2259  | TF                           | < 1                           |                               |
| 2,1696  | f                            |                               |                               |
| 2,1390  | f                            |                               |                               |
| 2,0804  | TF                           | 100                           |                               |
| 2,0208  | m                            |                               |                               |
| 1,7368  | F                            | 45                            |                               |
| 1,5969  | TF                           | 80                            |                               |
| 1,5771  | tf                           |                               |                               |
| 1,5447  | tf                           |                               |                               |
| 1,5066  | tf                           | 4                             |                               |
| 1,4294  | f                            | 8                             |                               |
| 1,4032  | m                            | 30                            |                               |
| 1,3728  | F                            | 50                            |                               |
| 1,2869  | f                            |                               |                               |
| 1,2373  | m                            | 16                            |                               |
| 1,2200  | f                            |                               |                               |
|   |                              | 2,238                         | 2,338                         |
|   |                              | 1,582                         | 2,024                         |
|   |                              | 1,292                         | 1,431                         |
|   |                              | 1,239                         | 1,221                         |
|   |                              |                               | 100                           |
|   |                              |                               | 47                            |
|   |                              |                               | 22                            |
|   |                              |                               | 24                            |

Tableau AII-4.

| <p>Echantillon analysé<br/>Fumées. Combustion de Al dans O<sub>2</sub>-A<br/>X = 0,4 ; p = 9 bars, support NB</p> | <p>Fiche n°10-173<br/>Alumine α</p> | <p>Fiche n° 18-51<br/>Oxynitruure d'aluminium</p> |
|---|-------------------------------------|---|
| <p>distance réticulai-<br/>re d (Å)</p>   | <p>d (Å)</p>                        | <p>d (Å)</p>                                      |
| <p>Intensité<br/>relative</p>   | <p>J/J<sub>0</sub></p>              | <p>J/J<sub>0</sub></p>                            |
| 8,00  |                                     |   |
| 6,56  |                                     | 2   |
| 6,03  |                                     |   |
| 5,44  |                                     | 10  |
| 5,05  |                                     |   |
| 4,72  |                                     |   |
| 4,518   |                                     |   |
| 4,245   |                                     |   |
| 3,955   |                                     |   |
| 3,830   |                                     |   |
| 3,726   |                                     |   |
| 3,658   |                                     |   |
| 3,470   | 75                                  |   |
| 3,323   |                                     |   |
| 3,200   |                                     |   |
| 3,040   |                                     |   |
| 2,911   |                                     |   |
| 2,851   |                                     |   |
| 2,782   |                                     |   |
| 2,720   |                                     |   |
| 2,594   |                                     |   |
| 2,5425  |                                     | 35  |
| 2,4487  |                                     | 35  |
| 2,3620  |                                     | 70  |
| 2,3037  |                                     |   |
| 2,2730  |                                     |   |
| 2,1560  |                                     | 25  |
| 2,0615  |                                     |   |
|   |                                     | 2,786   |
|   |                                     | 2,578   |
|   |                                     | 2,451   |
|   |                                     | 2,278   |
|   |                                     | 2,165   |
|   |                                     | 2,085   |
|   |                                     | < 1   |
|   |                                     | 100   |
|   |                                     | ..../....   |

Tableau AII-5

|        |     |    |       |     |
|--------|-----|----|-------|-----|
| 2,0144 | ttf |    |       |     |
| 1,9811 | F   |    |       |     |
| 1,9294 | m   |    |       |     |
| 1,7368 | m   |    |       |     |
| 1,5989 | F   |    |       |     |
| 1,5418 | f   |    |       |     |
| 1,5055 | m   |    |       |     |
| 1,4036 | F   |    |       |     |
| 1,3894 | TF  |    |       |     |
| 1,3706 | m   |    |       |     |
| 1,740  |     | 45 |       |     |
| 1,601  |     | 80 |       |     |
| 1,546  |     | 4  |       |     |
| 1,514  |     | 6  |       |     |
| 1,404  |     | 30 |       |     |
| 1,374  |     | 50 |       |     |
| 1,986  |     |    | 1,986 | 100 |
| 1,392  |     |    | 1,392 | 90  |

Tableau AII-5 (Suite).

| <u>Echantillon analysé</u><br>Résidu de combustion de Al dans N <sub>2</sub> ;<br>p = 20 bars | <u>Fiche n°8 - 262</u><br>Nitruure d'aluminium | <u>Fiche n°4 - 0806</u><br>Tungstène | <u>Fiche n°4 - 0787</u><br>Aluminium |
|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| distance réticulaire<br>d   | d(A)   | d(A)                                 | d(A)                                 |
| Intensité relative  | J/J <sub>0</sub>                               | J/J <sub>0</sub>                     | J/J <sub>0</sub>                     |
| 3,92  |  |                                      |                                      |
| 3,69  |  |                                      |                                      |
| 3,34  |  |                                      |                                      |
| 2,69  | 100  |                                      |                                      |
| 2,48  | 60   |                                      |                                      |
| 2,36  | 70   |                                      |                                      |
| 2,33  |  |                                      | 100                                  |
| 2,23  |  |                                      |                                      |
| 2,184   |  |                                      |                                      |
| 1,824   |  | 2,238                                | 2,338                                |
| 1,574   | 20   |                                      |                                      |
| 1,552   | 30   | 1,582                                |                                      |
| 1,409   | 20   |                                      |                                      |
| 1,345   | 6  |                                      |                                      |
| 1,317   | 18   |                                      |                                      |
| 1,297   | 8  |                                      |                                      |
| 1,286   |  | 1,292                                |                                      |
| 1,242   |  |                                      | 1,221                                |
| 1,221   |  |                                      |                                      |
| 1,183   | 4  |                                      |                                      |
| 1,128   |  | 1,1188                               |                                      |
| 1,115   |  |                                      | 24                                   |

Tableau AII-6.

| Echantillon analysé<br>Filaments. Combustion de<br>Al dans N <sub>2</sub> ; p = 20 bars | Fiche n°8 - 262<br>Nitrure d'aluminium | Fiche n°5 - 0363<br>Oxyde de tungstène W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fiche n° 18 - 52<br>Oxynitride d'aluminium γ |
|---|--|--|--|
| distance réti- Intensity<br>culaire d (Å) relative                                      | d (Å) J/J <sub>0</sub>                 | d (Å) J/J <sub>0</sub>   | d (Å) J/J <sub>0</sub>                       |
| 5,36  | tf                                     |  |  |
| 5,20  | tff                                    |  |  |
| 3,83  | f                                      | 100  |  |
| 3,76  | tf                                     | 95   |  |
| 3,65  | f                                      | 100  |  |
| 3,49  | tf                                     |  |  |
| 3,40  | tff                                    |  |  |
| 2,694   | TF                                     | 75   |  |
| 2,623   | tff                                    | 90   |  |
| 2,491   | F                                      |  |  |
| 2,371   | F                                      |  | 100  |
| 1,977   | f                                      |  | 60   |
| 1,9179  | tff                                    |  |  |
| 1,8778  | tff                                    |  |  |
| 1,8283  | m                                      | 50   |  |
| 1,5559  | F                                      | 50   |  |
| 1,4135  | m                                      | 75   |  |
| 1,3917  | f                                      |  |  |
| 1,3470  | f                                      |  |  |
| 1,3191  | m                                      |  |  |
| 1,2999  | f                                      |  |  |
|   |  |  | 2,389  |
|   |  |  | 1,98   |
|   |  |  | 1,4  |
|   |  |  | 85   |

Tableau AII-7.

| Echantillon analysé<br>résidu de combustion de Al<br>dans l'air à 70 bars | Fiche n° 18-52 et réf /56/<br>Oxy-nitru-re d'aluminium γ | Fiche n° 4 - 0787<br>Aluminium | Fiche n° 4 - 0506<br>Turco-stène |
|---|--|--------------------------------|----------------------------------|
| distance réti- Inten-sité<br>culaire (Å) relative                         | d (Å)  | d (Å)                          | d (Å)                            |
|   | J/J <sub>0</sub>   | J/J <sub>0</sub>               | J/J <sub>0</sub>                 |
| 5,1257 f  |  |                                |                                  |
| 4,9690 f  | 15   |                                |                                  |
| 4,5811 f  |  |                                |                                  |
| 4,4394 f  |  |                                |                                  |
| 3,9001 F  |  |                                |                                  |
| 3,3479 M  |  |                                |                                  |
| 2,9237 f  | 30   |                                |                                  |
| 2,8444 F  |  |                                |                                  |
| 2,6367 tf   |  |                                |                                  |
| 2,5601 tf   |  |                                |                                  |
| 2,3905 TF   | 100  | 2,338                          | 2,238                            |
| 2,3382 tf   |  |                                |                                  |
| 2,2027 f  | 10   |                                |                                  |
| 2,2273 TF   |  |                                |                                  |
| 2,1722 tf   |  |                                |                                  |
| 2,1390 tf   |  |                                |                                  |
| 2,0219 tf   |  | 2,024                          |                                  |
| 1,9021 TF   | 60   |                                |                                  |
| 1,6188 f  | 15   |                                |                                  |
| 1,5771 tf   |  |                                |                                  |
| 1,5257 F  | 35   |                                |                                  |
| 1,401d TF   | 85   |                                |                                  |
| 1,2677 M  |  |                                |                                  |

Tableau AII-9.

- BIBLIOGRAPHIE -

- /1/ - American Institute of Physics Handbook, Mc Graw-Hill Book, Company, Inc.
- /2/ - M. BARRERE - L'allumage des propergols solides, considérations générales  
La recherche aérospatiale, n° 123 mars/avril 1958, p. 15-28.
- /3/ - M. BARRERE - Résultats expérimentaux récents sur la combustion de l'aluminium et d'autres métaux, ONERA, T.P. n°735, 1969.
- /4/ - M. BARRERE et A. MOUTET - La propulsion par fusées hybrides, XIVè Congrès d'Astronautique, 25 Septembre 1963.
- /5/ - R.W. BARTLETT - Comments on the paper "Estimating aluminium particles combustion kinetics", Comb. and Flame, v. 341-342, 1964.
- /6/ - R.W. BARTLETT, J.N. ONG Jr, W.M. FASSEL Jr and C.A. PAPP - Estimating metal particle combustion kinetics, Comb. and Flame, vol.7, n°3, Septembre 1963, pp. 227-234.
- /7/ - R. BENSIMON - Les aciers alliés, chapitre VII, Eyrolles Paris, 1956.
- /8/ - A.W. BLACKMAN et P.K. KUEHL - Use of binary light metal mixtures and alloys as additive for solid propellants, ARS Journal, USA, 1961, 31, n°9, 1265/72.
- /9/ - J.OM. BOCKRIS, J.L. WHITE et J.D. MACKENZIE - Physico-chemical measurements at high temperatures, Butterworths scientific publications, London 1959.
- /10/ - R. BOURIANNES et N. MANSON - Dispositif pour l'étude de la combustion de l'aluminium, Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract., t.5, 1968, pp. 5-11.
- /11/ - R. BOURIANNES et N. MANSON - Combustion non autonome et autonome de particules sphériques d'aluminium dans les mélanges d'oxygène et d'azote ou d'argon, Comptes-rendus Ac. Sc., Paris, t.270, série A, 1970, p. 1546.
- /12/ - R. BOURIANNES et N. MANSON - Combustion de l'aluminium dans l'azote pur, Comptes-rendus Ac. Sc. Paris, t. 272, série C, 1971, p. 561.
- /13/ - R. BOURIANNES et N. MANSON - Combustion autonome de sphères d'aluminium, Colloque d'Evian de la Sté Française de Physique, 25-29 Mai 1971, Supplément au Journal de Physique, t. 32, Fasc. 10, C5B (1971) p. 20-21.

- /14/ - R. BOURIANNES et N. MANSON - Comptes-rendus Ac. Sc. Paris (à paraître).
- /15/ - R. BOURIANNES, A. HARDY et N. MANSON - Combustion d'une sphère d'aluminium et identification des phases finales, Comptes-rendus Ac. Sc., t. 274, série C, 1972, p. 817.
- /15bis/-L. BREWER et A.W. SEARCY - The gaseous species of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, J. Am. Chem. Soc., tome 273, n°11, 1951, pp. 5408-5414.
- /16/ - G. BRUHAT - Electricité, Masson et Cie, 1967.
- /17/ - J. BRULARD - Contribution à l'étude de la combustion des particules d'aluminium, La Recherche aérospatiale, mai-juin 1967, n°118, pp. 25-49.
- /18/ - T.A. BRZUSTOWSKI - On the burning of metal additives in solid propellant rocket motors, Canadian aeronautics and space journal, may 1963, pp. 141-159.
- /19/ - T.A. BRZUSTOWSKI - Chemical and physical limits on vapor-phase diffusion flames of droplets, The Canadian journal of chemical engineering, feb. 1965, pp. 30-35.
- /20/ - T.A. BRZUSTOWSKI - Comments on the paper "Estimating aluminium particles combustion kinetics", Comb. and Flame, 1964, pp. 339-40.
- /21/ - T.A. BRZUSTOWSKI et I. GLASSMAN - Vapor phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminium, Heterogeneous Combustion, pp. 40-158, Acad. Press, New York, 1964.
- /22/ - J.M. CARTER - L'emploi des métaux et hydrures de métaux, Advanced Propulsion Syst. Proc. Symp. Los Angeles, 1957, Pergamon Press, 1959, p. 191-197.
- /23/ - A. CHERVINSKY - Transient burning of spherical symmetric fuel droplets, Israel journal of technology, vol. 7, n°1-2, 1969, p. 35-42.
- /24/ - H.C. CHRISTENSEN, R.H. KNIFE et A.S. GORDON - Survey of Al particle combustion, Pyrodynamics, vol.3, 1965, pp. 91-119.
- /25/ - HENRY CHENG and N.S. COHEN - Performance of solid propellants containing metal additives, Aerojet, General Corp. Californie, A.I.A.A. Journal, vol. 3, n°2, pp. 250-257.
- /26/ - W.D. CLARK - The aluminium tungsten equilibrium data, J. Inst. Met., n°66, 1940, p. 271.
- /27/ - K.P. COFFIN - Some physical aspects of the combustion of magnesium ribbons, 5ème Symposium international on combustion, p. 267-276, Reinhold publishing Co, New-York, 1955.



- /28/ - R. COLLONGUES - La non-stoechiométrie, Masson et Cie, Paris, 1971.
- /29/ - B. CRAMPÉL - Performances théoriques des couples hybrides, ONERA, Note technique 52/2406 E, 3, 5, 1966.
- /30/ - J. CUEILLERON et H. SCARTAZZINI - Combustion de l'aluminium dans l'oxygène, Comptes-rendus Ac. Sc. Paris, vol. 228, 1949, pp.489-490.
- /31/ - A. DAVIS - The combustion of particles of metal ingredients, Comb. and Flame, 1963, pp. 359-367.
- /32/ - C.M. DREW - Comments on "Estimating aluminum particle combustion kinetics", Comb. and Flame, vol.9, 1965, pp. 205-208.
- /33/ - C.M. DREW, R.H. KNIPE et A.S. GORDON - The morphology of aluminium particle combustion, U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, California 93557, 1966 Spring Meeting of the WSS.CI, paper 66-3.
- /34/ - C.M. DREW, A.S. GORDON and R.H. KNIPE - Study of quenched aluminium particle combustion, A.I.A.A. Preprint n°64, 487, 1963.
- /35/ - Electronique, Aide-mémoire, Dunod, Paris, 1959.
- /36/ - P. FLEURY et J.P. MATHIEU - Electrostatique, courants continus, magnétisme, Eyrolles, Paris, 1967.
- /37/ - D.A. FRANK-KAMENETSKII - Diffusion and heat exchange in chemical kinetics, translated from the Russian by N. Thon, Princeton University Press, New-Jersey, 1955.
- /38/ - R. FRIEDMAN and A. MACEK - Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases, Comb. and Flame, Mars 1962, p.0.
- /39/ - R. FRIEDMAN and A. MACEK - Combustion studies of single aluminium particles, 9th Symposium (International) on combustion, p. 703, Academic Press, New-York, 1963.
- /40/ - Janaf Thermochemical Data, The Dow Chemical Co, Midland, Michigan, USA.
- /41/ - I. GLASSMAN - Metal combustion processes, presented at the ARS, 14th Annual Meeting, 16-20 Nov. 1959.
- /42/ - I. GLASSMAN - Combustion of metals, physical considerations, ARS Progress in astronautics and rocketry, Solid Propellant Rocket Research, Academic Press, New-York, 1960, vol.1, pp. 253-7.
- /43/ - D.A. GORDON - Combustion characteristics of metal particles, ARS Progress in astronautics and Rocketry, 1960, vol.1, pp. 271-278, ed. Summerfield, Ac. Press, New-York, 1960.

- /43bis/ - L.J. GORDON et J.B. LEE - Metal as fuel in multicomponent propellants, ARS Journal, avril 1962, p. 600-606.
- /44/ - A.V. GROSSE et J.B. CONWAY - Combustion of metals in oxygen, Research Institute, Temple Univ., Philadelphia, Pa., Industrial and Engineering Chemistry, vol.50, n°4, Avril 1958, p.663.
- /45/ - A. GUINIER - Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964.
- /46/ - A.R. HANSON, E.G. DOMICH and H.S. ADAMS - Acoustical liquid drop holder, The review of scientific instruments, vol.35, n°8, pp. 1031-1034, août 1964.
- /47/ - I. HARTMANN and H.P. GREENWALD - The explosibility of metal-powder dust clouds, Mining and metallurgy, 1945, vol.26, pp. 331-335.
- /48/ - High temperature - a tool for the future, Standford Research Institute, Univ. of Calif, 1956.
- /- / - Janaf, cf. référence /40/.
- /49/ - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Parck Lane, Swarthmore, Pennsylvania, 19801.
- /50/ - D.K. KUEHL - The ignition and combustion of small diameter aluminium wires, Pyrodynamics, vol.3, 1965, pp. 65-79.
- /51/ - D.K. KUEHL - Ignition and combustion of Al and Be, A.I.A.A. Journal, vol.3, 12 Décembre 1965, pp. 2239-2247.
- /52/ - L.A. KLYACHKO - Combustion d'une particule immobile d'un métal a bas point d'ébullition, La Physique des Combustions et des Explosions, Académie des Sciences de l'URSS, Division Sibérienne, vol.5, September 1969, n°3, pp. 404-413.
- /53/ - P. KUENTZMANN - Agglomération des particules d'alumine dans l'écoulement de tuyère d'un propergol métallisé, La recherche aérospatiale, n°131, Juillet-Aout 1969, p. 35-47.
- /54/ - R.R. LAW - Vapor pressure data for various substances (a graphical presentation), Rev. Sci. Instr., tome 19, 1948, p. 920.
- /55/ - P. LEBEAU ~~et F. YROUDE~~ - Les hautes températures et leurs utilisations en chimie, Masson et Cie Paris, 1950.
- /56/ - A.M. LEJUS - Préparation par réaction à l'état solide et principales propriétés des oxynitrures d'aluminium, Bull. Soc. Chim. de France, Fasc. 11-12, Nov-Déc. 1962, p. 2123-2126.

- /57/ - A.M. LEJUS - Sur la formation à hautes températures de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées, Thèse, rev. hautes Temp. et Réfractaires, tome 1, 1964, p. 53-95.
- /58/ - C.H. LONG et H. SEBALD - The burning rate of Al and Mg wire in pure oxygen and oxygen-water vapor atmospheres at higher pressures. WSS/CI, April 1968.
- /59/ - A. MACEK - Fundamentals of combustion of single aluminium and beryllium particles, 11th Symposium International on Combustion, pp. 203-217, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1967.
- /60/ - G.H. MARKSTEIN - Combustion of metals, A.I.A.A. Journal, vol.1, Mars 1963, p. 550.
- /61/ - G.H. MARKSTEIN - Heterogeneous reaction processus in metal combustion, 11th Symposium (International) on Combustion, pp. 219-224, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1967.
- /62/ - M. MARTIN et B. SALE - Utilisation des suspensions dans les systèmes propulsifs, Revue de l'I.F.P., 1958, vol.13, n°12, p. 1666-1682.
- /63/ - D. MICHEL, M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES - Sur la formation d'oxy-nitrures au cours de la fusion à l'air de l'alumine en présence d'aluminium, Comptes-rendus Ac. Sc. Paris, t. 263, 28 Novembre 1966, pp. 1366-1368.
- /64/ - L. NADAUD - La combustion des propergols solides métallisés, La recherche aéronautique n°85, nov-déc. 1961, pp. 3-14.
- /65/ - L.S. NELSON - Combustion of metal droplets ignited by flash heating, 11th Symposium (International) on Combustion, pp. 409-416, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1967.
- /66/ - L.S. NELSON et N.L. RICHARDSON - The use of flash-heating to study the combustion of liquid metal droplets, The journal of Physical Chemistry, 68, 1964, pp. 1268-1270.
- /67/ - L.S. NELSON, N.L. RICHARDSON et J.L. PRENTICE - Apparatus for the production and ignition of metal droplets with a pulsed laser, the review of Scientific Instruments, vol.39, n°5, May 1968, pp. 744-747.

- /68/ - E.C. OKRESS, D.M. WROUGHTON, C. GOMENETZ, P.H. BRACE et J.C.R. KELLY -  
Electromagnetic levitation of solid and molten metals, J.  
of Applied Physics, vol.23, n°5, p. 545-552.
- /69/ - P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale, tome VI, p. 477, Masson  
et Cie Paris, 1961.
- /70/ - K.I. PORTNOI, V.N. GRIBKOV, A.S. ISAIKIN, B.V. SHCHETANOV, M.K. LE-  
VINSKAIA - Le rôle des gouttes liquides dans la formation des  
cristaux d'AlN semblables à des filaments, Izv. Akad. Nauk,  
SSSR, Neorg. Mater., 1970, tome 6, n°10, p. 1762-1767.
- /71/ - J.L. PRENTICE - On the combustion of single aluminium particles, Comb.  
and Flame, vol.9, June n°2, 1965, pp. 208-210.
- /72/ - J.L. PRENTICE - Combustion of pulse-heated single particles of aluminium  
and beryllium, Combustion Science and Technology, 197, vol.1,  
n°5, April 1970, pp. 385-398.
- /73/ - J.L. PRENTICE, C.M. DREW et H.C. CHRISTENSEN - High speed photography  
of aluminium particles combustion in flames, WSS/CI, pre-  
print n°64-22, October 1964.
- /74/ - J.L. PRENTICE, C.M. DREW et H.C. CHRISTENSEN - Preliminary studies of  
high-speed photography of aluminium particle combustion in  
flames, Pyrodynamics, vol.3, 1965, pp. 81-90.
- /75/ - J.L. PRENTICE and L.S. NELSON - Difference between the combustion of  
aluminium droplets in air and in an oxygen-argon mixtures,  
J. Electrochem. Soc. 115, (8), 1968, pp. 809-812.
- /76/ - D. QUENTIN - Propergols solides contenant des métaux réducteurs,  
Memorial des Poudres, tome 42, 1960, n. 297.
- /77/ - J. REBOUX - Les courants d'induction Haute Fréquence, Ingénieurs et  
techniciens, n°177, juin 1964, p. 115-125.
- /78/ - J. REBOUX - L'électrothermie haute fréquence, Ingénieurs et techni-  
ciens, n°220, mai 1968 et n° 221, juin 1968.
- /79/ - R. De SALINS - Combustion de l'aluminium dans l'air, Comptes-rendus  
Ac. Sc. Paris, t. 234, 1952, pp. 2437-2439.
- /80/ - H. SCARTAZZINI - Combustion du magnésium en poudre dans l'oxygène,  
Comptes-rendus Ac. Sc. Paris, t. 230, 1950, p. 97-98.
- /81/ - B.B. SPALDING - Combustion of liquid fuel in a gas stream - I -,  
Fuel, vol.29, 1950, pp. 2-7.

- /82/ - D.B. SPALDING - Combustion of fuel particles, Fuel, vol.30, pp. 121-130, 1951.
- /83/ - A. VAN TIGGELEN - Oxydations et combustions, vol. 2, p. 681-689, Ed. Technip, Paris 1968.
- /84/ - G.A. VARCHAVSKY - Combustion des gouttes de combustibles liquides, ed. BNT, 1945.
- /85/ - J.L. WARING - Phase equilibria in the system aluminium oxide-tungsten oxide, J. Am. Ceram. Soc., 1965.48, n°9, p. 493-494.
- /86/ - F.A. WILLIAMS - On the assumption underlying droplet vaporization and combustion theories, The Journal of Chemical Physics, vol.33, n°1, July 1960.
- /87/ - F.A. WILLIAMS; M. BARRERE and N.C. HUANG - Fundamental aspects of solid propellant rockets (AGARD 116), Published by : Technivision Services, Slough, England, 1969.
- /88/ - R.P. WILSON Jr - Studies on combustion of aluminium particles, Spring meeting WSS/CI, Paper n°69-3, 28/29 April 1969.
- /89/ - R.P. WILSON Jr, et F.A. WILLIAMS - Experimental study of the combustion of a single aluminium particle in O<sub>2</sub>-Ar, 13th Symposium (International) on combustion, p. 833-845, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (1971).
- /90/ - H. YANAGIDA, F.A. KROGER - The system Al-O, J. Am. Ceram. Soc., tome 51, n°12, 1968, pp. 700-706.

Echappé 81, 1121

Bibliothèque Univ. Poitiers.