



HAL
open science

Allumage et Combustion de Particules d'Aluminium Enrobées de Nickel

E Shafirovich, A Mukasyan, L Thiers, A Varma, P Escot Bocanegra, B
Legrand, C Chauveau, I Gökcalp

► **To cite this version:**

E Shafirovich, A Mukasyan, L Thiers, A Varma, P Escot Bocanegra, et al.. Allumage et Combustion de Particules d'Aluminium Enrobées de Nickel. *Combustion*, 2004, 2, pp.275 - 293. hal-02015667

HAL Id: hal-02015667

<https://hal.science/hal-02015667>

Submitted on 28 Jul 2023

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

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

ALLUMAGE ET COMBUSTION DE PARTICULES D'ALUMINIUM ENROBÉES DE NICKEL

E. SHAFIROVICH^{a*}, A. MUKASYAN^b, L. THIERS^b, A. VARMA^b,
P. ESCOT BOCANEGRA^a, B. LEGRAND^a, C. CHAUVEAU^a et
I. GÖKALP^a

^a *Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs
Centre National de la Recherche Scientifique
1C, avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2, France*

^b *Department of Chemical Engineering and Center for Molecular Engineered Materials
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556, USA*

Résumé

La combustion de particules d'aluminium enrobées de nickel est étudiée en lévitation et dans différents milieux gazeux. Les caractéristiques d'explosion thermique d'échantillons obtenus à partir de ces particules compactées sont également étudiées. Il est montré que les particules d'Al/Ni peuvent brûler non seulement dans des milieux oxydants (O₂, CO₂, air), mais également en environnement inerte (Ar), grâce à la seule interaction métal-métal. Une fine couche d'enrobage de nickel diminue considérablement le temps de chauffage de la particule d'Al. La température d'allumage des particules d'aluminium enrobées de nickel est beaucoup plus basse que pour l'aluminium pur. Il est également prouvé que leur mécanisme de combustion dépend de la nature du milieu ambiant. Plus précisément, la combustion de telles particules dans l'air implique deux étapes successives, avec une structure de flamme inversée (cœur clair-flamme sombre puis cœur sombre-flamme claire).

Mots-clés : Combustion des métaux ; particules enrobées ; aluminium ; lévitation.

Abstract

Combustion of single nickel clad aluminum particles suspended ("levitated") in different gas environments is investigated. Thermal explosion characteristics of samples compacted from such particles are also studied. It is shown that clad Al/Ni particles can burn not only in oxidizing (O₂, CO₂, air) but also in inert (Ar) atmospheres, solely owing to gasless metal-metal interaction. Thin Ni coating dramatically decreases the ignition delay time of Al particles. Ignition temperature of clad particles is much lower than for aluminum. It is also shown that their combustion mechanisms depend on the nature of ambient atmosphere. Specifically, burning of such particles in air involves two stages, with inverse images of flame (bright core-dark flame and dark core-bright flame).

Keywords : metal combustion ; clad particles ; aluminum ; levitation.

* Correspondant principal ; shafirovich@cnsr-orleans.fr

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'étude de la combustion de particules métalliques complexes constituées d'un cœur d'aluminium enrobé d'une couche de nickel. L'utilisation de telles particules dans des applications de propulsion spatiale, offre une agglomération réduite et une température d'allumage plus basse comparativement à l'aluminium pur. Il a été prouvé expérimentalement que le fait de recouvrir des particules d'aluminium d'un fin film (0,01-0,1 μm) de métal, ayant une haute température de fusion (e.g. nickel, cuivre, fer), réduit l'agglomération des particules pendant la combustion des propergols métallisés (Breiter *et al.*, 1988). La vitesse de propagation de la flamme dans un mélange particule/air a également été mesurée pour des particules d'aluminium enrobées de nickel (Yagodnikov et Voronetskii, 1997). Il a été observé que le front de flamme se propageait à une vitesse 4 fois supérieure à celle de l'aluminium pur, expliqué par la réduction du temps d'allumage. Dans ces études antérieures, la principale motivation d'enrober des particules métalliques avec un fin film de nature différente était de réduire l'influence du film d'oxyde sur les caractéristiques d'allumage et de combustion. Cependant, il est important de noter que la réaction chimique fortement exothermique entre le cœur d'aluminium et la couche externe de nickel (e.g. $\Delta H_{f, NiAl}^0 = -28,3$ kcal/mol) peut aussi contribuer au procédé d'allumage et de combustion.

En plus des applications de propulsion, la combustion de particules complexes d'Al/Ni peut constituer une méthode intéressante de production de composés intermétalliques. Actuellement, les méthodes de synthèse par combustion en mode discontinu utilisent des mélanges de poudres d'aluminium et de nickel (*cf.* Varma et Mukasyan, 1998 ; Varma *et al.*, 1998 ; Varma, 2000) et un procédé continu constituerait un progrès significatif. Dans ce cas, les réactifs initiaux (*i.e.* les particules d'aluminium enrobées de nickel) pourraient être introduits dans la chambre de combustion créant une flamme stabilisée comme dans un brûleur à gaz classique. Un tel procédé a été utilisé pour la combustion de particules métalliques dans un oxydant gazeux (e.g. O_2) et ainsi de précieux oxydes ultra-fins ont été produits (Zolotko *et al.*, 1996). De fructueuses expériences de combustion avec des nuages de particules métalliques enrobées (Mukasyan *et al.*, 1997a, 1997b, 2002 ; Merzhanov *et al.*, 1999) suggèrent qu'une méthode similaire, utilisant des particules métalliques complexes, pourrait être employée pour la synthèse de poudres métalliques. Un avantage supplémentaire de la technique proposée est la possibilité de produire des poudres ayant la même morphologie que les particules réactives initiales (e.g. sphériques). Notez que dû à leur comportement isotrope, les poudres sphériques sont utilisés comme des renforts efficaces dans des matériaux composites, et qu'il est difficile de les synthétiser en utilisant les méthodes habituelles (Shackelford et Alexander, 1994). La combustion de particules d'aluminium enrobées de nickel est donc

intéressante du point de vue de la propulsion, mais aussi du point de vue de la synthèse de matériaux. Cependant, la cinétique et le mécanisme des réactions entre les différents métaux à l'intérieur de la particule et les milieux oxydants ne sont pas complètement connus et doivent être étudiés car les caractéristiques sont critiques pour l'utilisation de telles particules.

Dans cet article, nous étudions la combustion de particules d'Al/Ni isolées en lévitation dans des milieux gazeux stationnaires, oxydants et inertes. Les caractéristiques d'explosion thermique (températures d'allumage et températures maximales, vitesse de chauffage, transformations microstructurales, etc.) d'échantillons compactés à base de ces poudres ont également été étudiées. Des expériences comme celles-ci sont nécessaires pour déterminer les caractéristiques de la combustion de particules métalliques complexes dans les conditions rencontrées dans les applications préalablement mentionnées.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Des expériences de combustion de particules d'Al/Ni isolées dans différents milieux oxydants (air, O₂, CO₂) et inertes (Ar) ont été effectuées grâce à un appareil unique de lévitation électrodynamique. Le protocole et le dispositif expérimental ont été préalablement décrits (Marion *et al.*, 1996 ; Legrand, 2000). L'appareil de lévitation électrodynamique (voir Figure 1) permet de maintenir en lévitation une particule de métal de diamètre initial variant entre 30 et 150 µm. Le dispositif de lévitation est placé à l'intérieur d'une chambre hermétique équipée d'un système d'injection de particules qui permet de faire des expériences dans différents environnements et à différentes pressions (jusqu'à 60 atm). Toutes les expériences de cette étude ont été effectuées à pression atmosphérique.

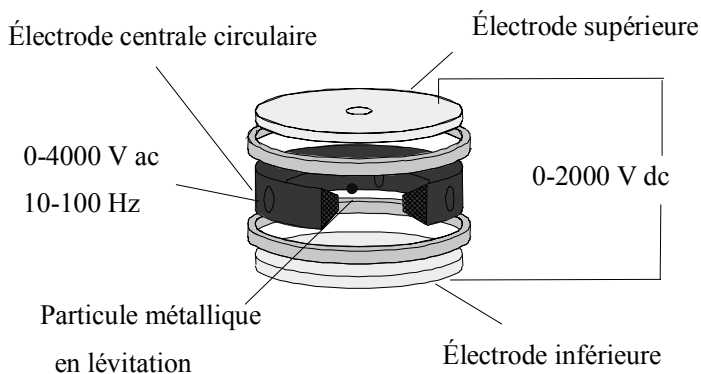


FIGURE 1 Appareil de lévitation électrodynamique.

La figure 2 montre un schéma du montage utilisé pour l'allumage, l'observation et les mesures. L'allumage des particules en lévitation est assuré par un laser CO₂ 50 W (Synrad 48).

Le faisceau est divisé et focalisé sur les deux côtés opposés de la particule assurant ainsi une symétrie parfaite du chauffage. Avant l'allumage, une caméra vidéo et un télescope (Questar QM100) sont utilisés pour ajuster la position de la particule en lévitation au centre du lévificateur.

Le laser est interrompu juste au début de l'allumage de la particule, ce qui permet d'obtenir le procédé de combustion autonome désiré. L'intensité de la lumière émise par la combustion de la particule est alors mesurée par des photomultiplicateurs.

Une caméra 35 mm (CORDIN 350) est utilisée pour suivre la combustion des particules. Les signaux des photomultiplicateurs, le pulse laser et le déclenchement de la caméra sont enregistrés par un système d'acquisition à 100 kHz (DAS-50). Les films sont ensuite numérisés avec un scanner (Nikon LS-1000) pour analyser les images obtenues.

Dans cette étude nous utilisons des particules sphériques d'aluminium enrobées de nickel (36-63 μm de diamètre), contenant 51 % en masse de nickel (Westaim Corp., Canada), ce qui correspond à une couche de nickel d'environ 2 μm . Il est important de noter que des particules ayant une telle quantité de nickel ont un intérêt direct pour la synthèse des matériaux, alors que pour la propulsion, de plus petites quantités de nickel sont nécessaires. Cependant ces études permettent de comprendre les mécanismes fondamentaux communs à ces deux applications.

De plus, Technion-Israeli Institute of Technology a fourni des particules d'aluminium avec une quantité d'enrobage de nickel moins importante ; les échantillons de poudres contenant une fraction massique de nickel de 1, 2, 3, 5, 10 et 15 % ont été produites utilisant une poudre de particules d'aluminium de taille moyenne de 32-40 μm de diamètre (The Metal Powder Company Ltd., Madurai, India). Selon les données de spectroscopie Auger, l'épaisseur d'enrobage était de 50 nm pour des particules contenant une fraction massique de 5 % de nickel.

Les caractéristiques de l'explosion thermique d'échantillons compactés à partir de particules d'aluminium enrobées de nickel (51 % Ni) ont également fait l'objet d'une étude.

Un schéma du dispositif expérimental est présenté Figure 3.

Les échantillons ont été compactés à froid dans un moule uni-axial pour obtenir de petits cylindres ($\varnothing 10 \times 7$ mm) ayant une densité relative variant entre 70 et 90 % de la valeur théorique.

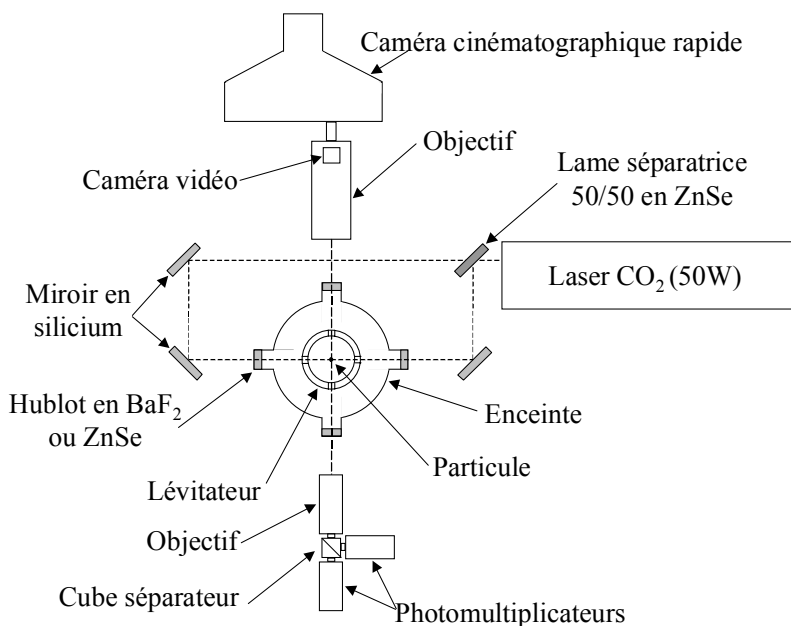


FIGURE 2 Représentation schématique de l'appareillage expérimental utilisé pour l'étude de combustion de particules.

Le préchauffage des échantillons, qui sont placés dans des creusets en nitrure de bore, est réalisé à l'aide d'un four en tantale (R. D. Mathis Co., $\varnothing 12,7 \times 16$ mm) installé dans la chambre de réaction, permettant d'obtenir des vitesses de chauffage entre 200 et 800 K/min. La chambre est remplie d'argon à plusieurs reprises puis dépressurisée, et toutes les expériences sont conduites sous vide ($\sim 10^{-2}$ atm). Deux thermocouples tungstène-rhénium (type C; 250 μm ; Omega) sont utilisés pour mesurer la température pendant le procédé. L'un d'eux est fixé sur la face ouverte de l'échantillon, alors que l'autre est inséré à l'intérieur. Les signaux des thermocouples sont numérisés grâce à un système d'acquisition (InstruNet), permettant d'obtenir 10^3 points par seconde.

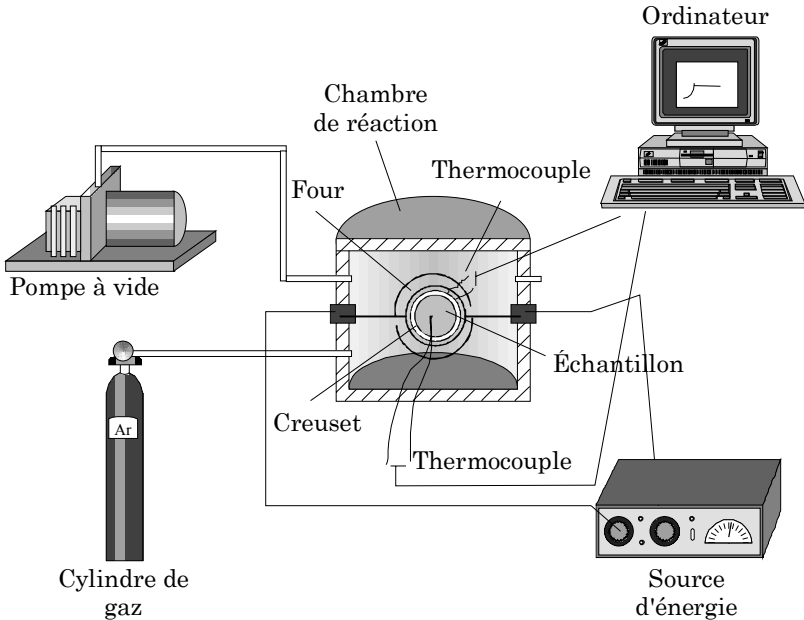


FIGURE 3 Représentation schématique de l'appareillage expérimental utilisé pour l'explosion thermique d'échantillons denses de particules d'Al/Ni.

Pour comprendre l'évolution de la formation des produits pendant le chauffage de l'échantillon, la composition des phases et leur microstructure ont été identifiées en analysant des échantillons chauffés puis refroidis à différents stades du procédé d'explosion thermique. Cette caractérisation a été effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage (JEOL 6400), ainsi qu'un spectroscope à rayons X à énergie dispersée (KEVEX), et un diffractomètre à rayons X (Scintag X-1).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Allumage et Combustion de Particules en Lévitiation

La figure 4 montre une séquence d'images de la combustion d'une particule d'Al/Ni brûlant dans de l'oxygène pur. Nous pouvons observer une flamme sphérique, moins lumineuse que la surface de la particule. La taille de la flamme reste globalement constante pendant la combustion, alors que la taille de la particule diminue graduellement. Après l'extinction de la flamme, le résidu condensé est désintégré (voir photo 17, Figure 4).

ALLUMAGE ET COMBUSTION DE PARTICULES D'ALUMINIUM

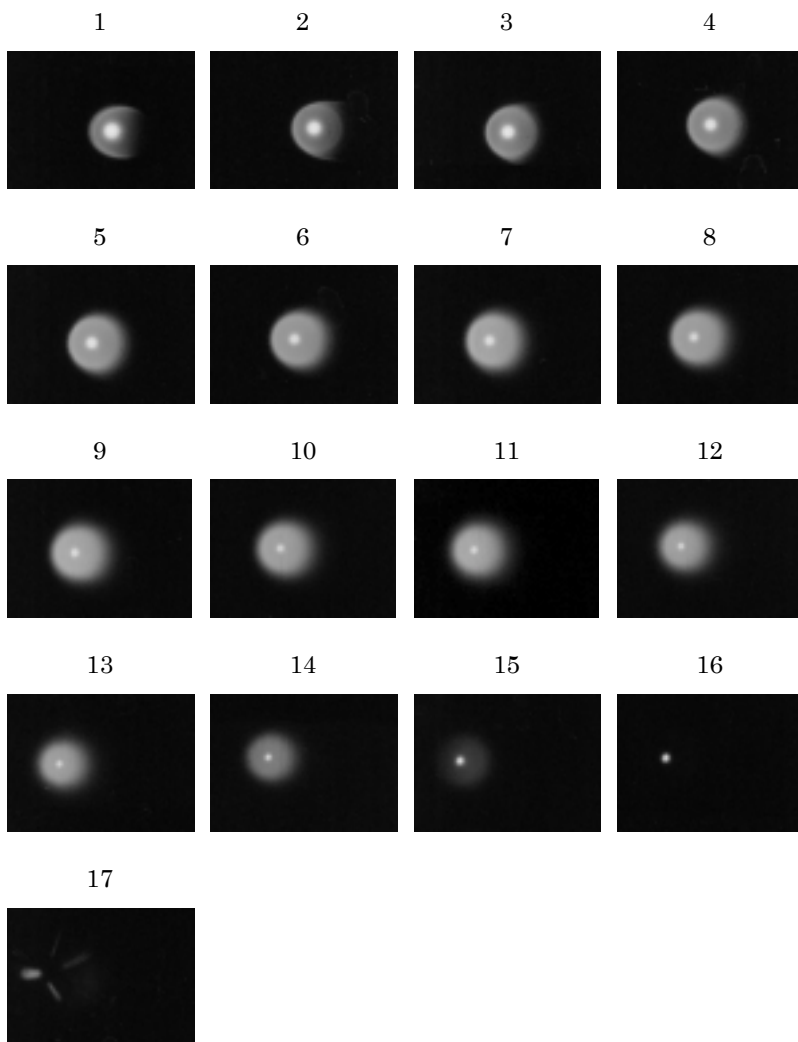


FIGURE 4 Combustion d'une particule d'Al/Ni (51% Ni) dans l'oxygène. 125 μ s entre deux images, fenêtre 1236 \times 921 μ m.

La combustion dans du CO_2 (Figure 5) est caractérisée par une flamme plus petite et moins lumineuse que dans O_2 , et par des phénomènes de micro-flashes et d'éjection de fragments (voir photos 4-8). La taille et la luminosité de la flamme diminuent progressivement pendant la combustion de la particule.

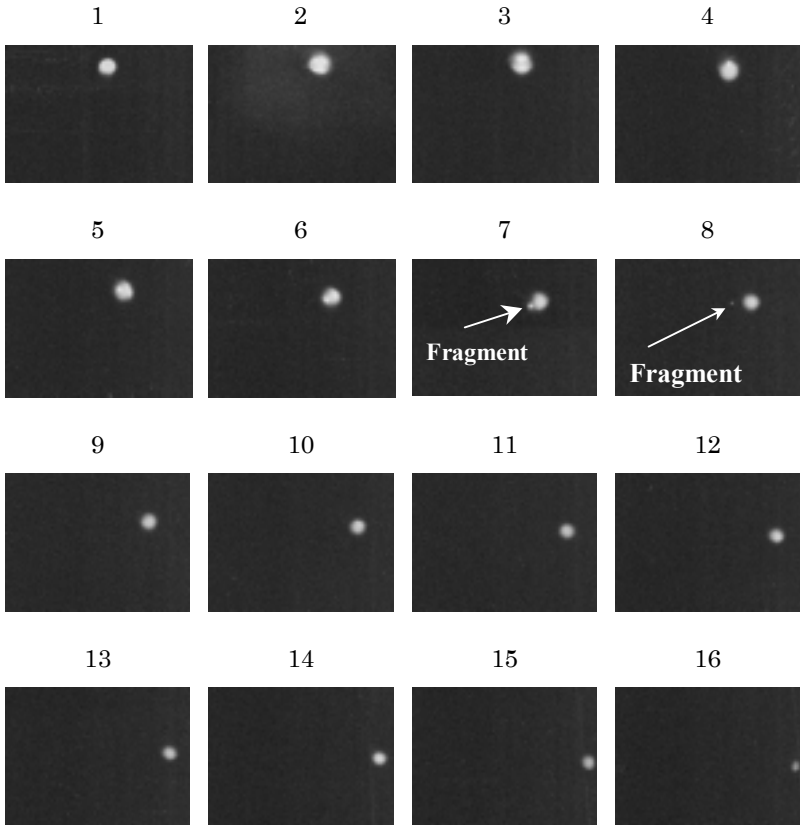


FIGURE 5 Combustion d'une particule d'Al/Ni (51% Ni) dans CO_2 . 250 μs entre deux images, fenêtre $1236 \times 921 \mu\text{m}$.

Il est intéressant de noter que la combustion des particules d'Al/Ni dans l'air est un procédé à deux étapes (voir Figure 6). La première étape (photos 1-11) est similaire au cas de l'oxygène pur, mais la taille et la luminosité de la flamme sont moindres. De plus, et contrairement à la combustion dans l'oxygène pur, la taille de la particule est pratiquement constante pendant la combustion, alors que celle de la flamme diminue peu à peu. Des micro-flashes ont également été

observés (voir les photos 3 et 6). Durant la seconde étape (photos 12 - 22), une flamme lumineuse apparaît et sa taille croît, mais la luminosité de la particule est faible.

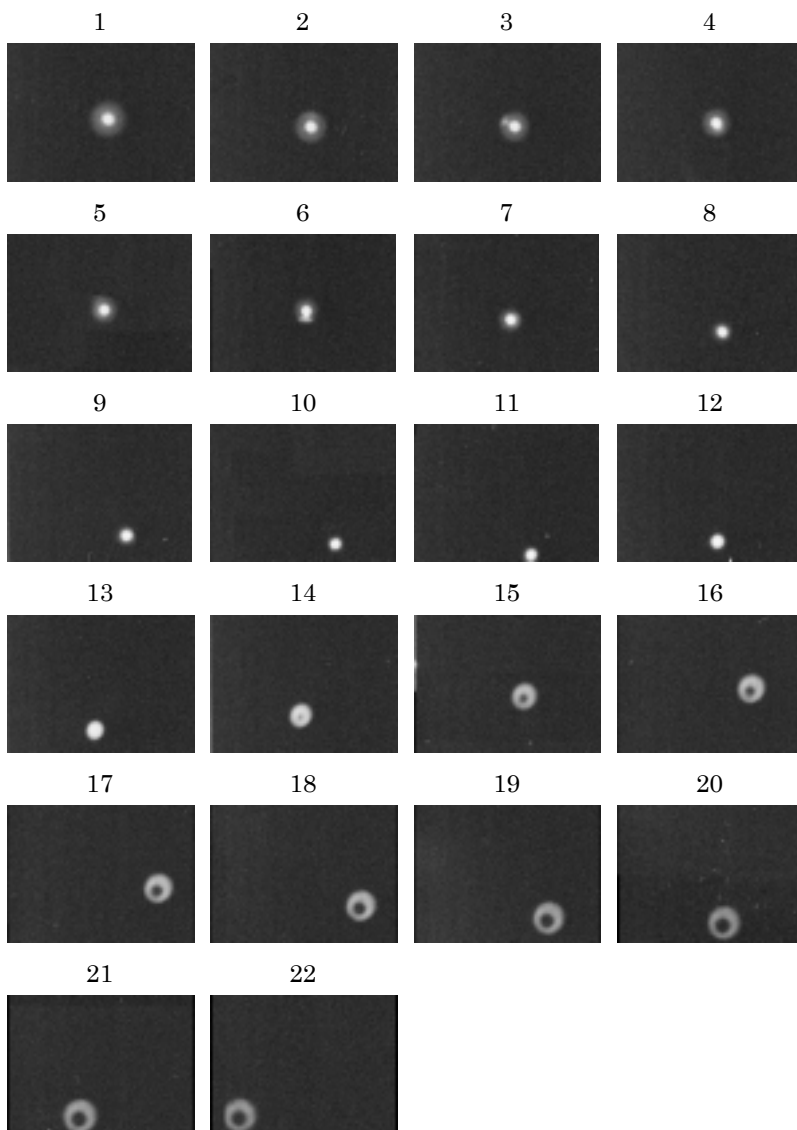


FIGURE 6 Combustion d'une particule d'Al/Ni (51% Ni) dans l'air. 650 μ s entre deux images, fenêtre 1236 \times 921 μ m.

Il est important de noter qu'un tel mode de combustion à deux étapes avec des photos inversées de la flamme (cœur clair-flamme sombre et cœur sombre-flamme claire) n'avait jamais été observé auparavant dans le cas de particules d'aluminium pur (Marion *et al.*, 1996 ; Marion *et al.*, 1997 ; Legrand *et al.*, 2001).

La figure 7a,b montre des courbes typiques d'intensité de la lumière émise pendant la combustion de particules d'Al/Ni en milieux oxydants (air et CO₂). Une analyse quantitative de ces profils indique que le temps moyen d'allumage des particules enrobées avec 51% de nickel dans tous les milieux oxydants est identique et égal à $1,3 \pm 0,7$ ms alors que les temps de combustion varient : $1,7 \pm 0,5$, $8,2 \pm 2,0$ et $14,8 \pm 4,2$ ms respectivement dans O₂, CO₂ et dans l'air. Des expériences dans l'argon ont montré que même si le temps d'allumage est plus long que dans les milieux oxydants, les particules d'aluminium enrobées de nickel peuvent brûler dans des environnements inertes (voir Figure 7c).

L'étude de l'influence de la fraction massique d'enrobage de nickel sur le temps de chauffage de la particule a été effectuée en utilisant des particules d'aluminium avec des fractions massiques de nickel variable de 0-15%. La figure 8 montre que les temps de chauffage mesurés dans l'air sont fonction de la quantité de nickel. La courbe représentant le temps de chauffage de la particule décroît significativement avec l'augmentation de 0 à 3% de la fraction massique de nickel enrobé alors que pour des fractions massiques plus importantes les temps de chauffage ne changent que très peu. Les données de la zone de transition, les particules contenant 1 et 2% de nickel, sont caractérisées par une grande dispersion des résultats. Cela implique que ces poudres peuvent contenir des particules enrobées ou non, ou des particules dont l'enrobage ne couvre pas toute la surface de la particule. En effet, il est très difficile d'obtenir une très bonne qualité d'enrobage pour de faibles quantités de matière à enrober. D'autre part, les données expérimentales permettent d'identifier deux valeurs caractéristiques de temps de chauffage de la particule, la première pour les particules originelles et la seconde pour les particules enrobées de nickel avec des fractions massiques de nickel de 3 à 15%.

Explosion Thermique d'Échantillons Compactés

La figure 9 montre une courbe typique de l'évolution de la température en fonction du temps pendant le chauffage d'un échantillon compacté de particules d'aluminium enrobées de nickel (51%). Grâce à des mesures expérimentales, le critère de Biot, qui représente le rapport des pertes de chaleur par convection sur le flux de chaleur dans l'échantillon par conduction, a été estimé entre 0,03 et 0,1 pour différentes conditions expérimentales. La distribution de température à l'intérieur de l'échantillon peut donc être négligée pour nos expériences (Merzhanov *et al.*, 1996).

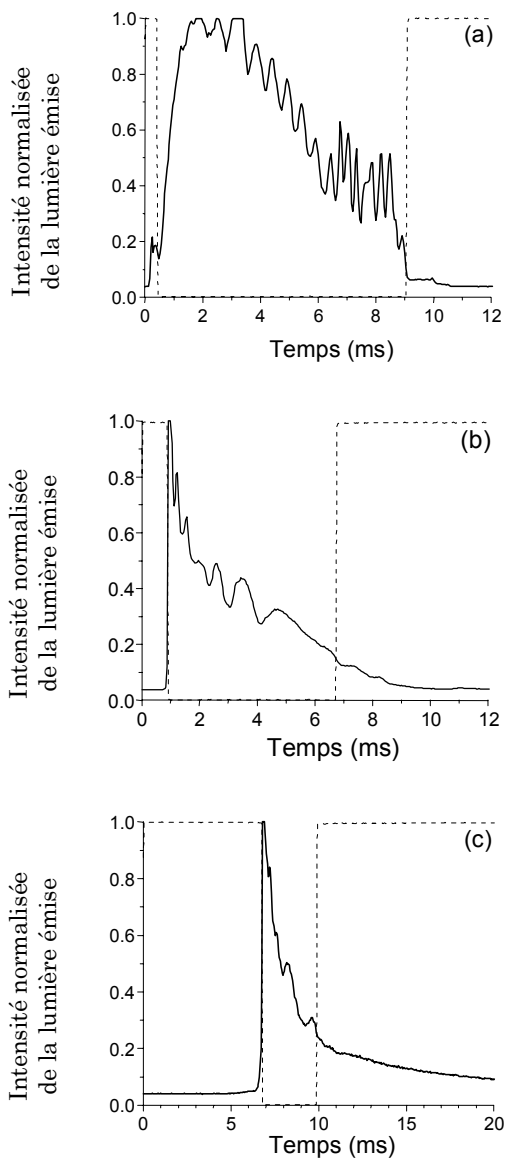


FIGURE 7 Émission de lumière pendant la combustion d'une particule d'Al/Ni (51% Ni) dans (a) l'air, (b) CO₂, (c) Ar. La ligne en pointillé indique l'interruption du laser (0 = éteint, 1 = allumé).

Dans la figure 9, les paramètres suivants caractérisent le procédé. La vitesse de chauffage, ω , représente la pente de la courbe $T = f(t)$ pendant la phase initiale appelée « préchauffage inerte » (habituellement jusqu'à 870 K). La température à laquelle la réaction chimique commence à participer au procédé de chauffage, T_r , est le premier point d'inflexion de la courbe de température en fonction du temps. La température d'allumage, T_{all} , correspond au point auquel la température de l'échantillon commence à augmenter fortement. Du fait de la fréquence d'échantillonnage élevée (10^3 points par seconde), cette température a pu être déterminée avec précision. Enfin, la température maximale, T_m , atteinte durant le procédé d'explosion thermique a également été déterminée. Notez que nous éteignons le four dès que l'allumage survenait.

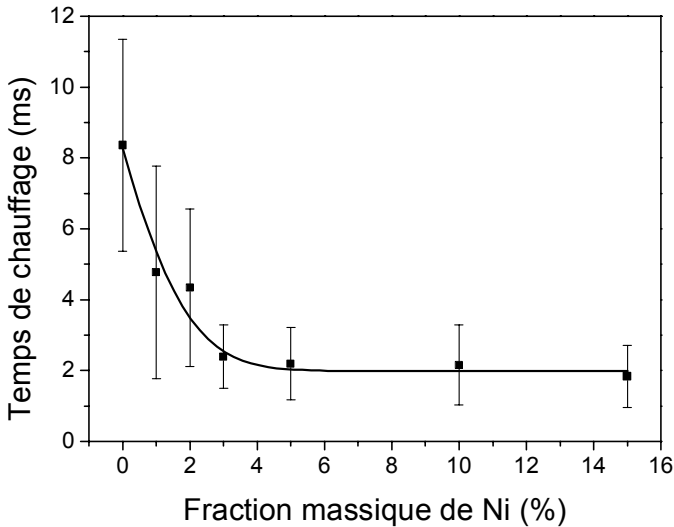


FIGURE 8 Temps de chauffage des particules d'Al enrobées de Ni en fonction de la fraction massique de Ni.

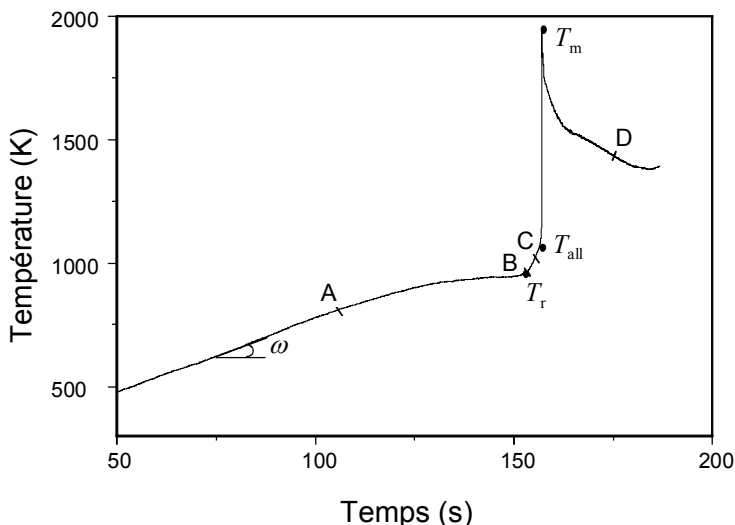


FIGURE 9 Température en fonction du temps pendant l'explosion thermique d'un échantillon pressé de particules de Al enrobées de Ni (51% Ni).

Quelques données caractéristiques obtenues pour différentes vitesses de chauffage et une densité initiale, ρ_0 , de l'ordre de 80 %, apparaissent dans le Tableau 1. Une analyse statistique des résultats obtenus pour les différentes valeurs de ρ_0 et ω donne $T_r = 947 \pm 13$ K. Ceci nous permet de conclure que la réaction chimique débute aux alentours du point de fusion de l'aluminium (933 K). Cependant, il apparaît que T_{all} est plus élevée et varie entre 1050 et 1240 K. Il a également été observé que T_{all} augmentait lorsque la vitesse de chauffage diminuait. Enfin, la valeur moyenne déterminée de $T_m = 1878 \pm 125$ K ne dépend ni de ρ_0 , ni de ω . Notez que la température de combustion adiabatique calculée grâce à un programme informatique de thermodynamique (Shiryayev, 1995), pour les conditions expérimentales explorées ($T_0 = 933$ K ; Ni:Al = 1:2) est de 1870 K. Les valeurs expérimentales et théoriques sont donc cohérentes, puisque des erreurs relatives de l'ordre de 8 % sont courantes pendant les mesures de températures dans des systèmes de synthèse par combustion (Maslov *et al.*, 1978).

ω K/min	T_r K	T_{all} K	T_m K
250	947 ± 14	1250 ± 62	1976 ± 139
425	933 ± 13	1148 ± 57	1973 ± 130
550	943 ± 14	1127 ± 55	1882 ± 128

TABLEAU 1 Quelques températures caractéristiques en fonction de la vitesse de chauffage, ω .

L'extinction du four à différents stades (voir Figure 9, points A-D) et l'analyse des échantillons résultants par diffraction à rayons X nous a permis d'obtenir la séquence de transformation des phases pendant le procédé d'explosion thermique (voir Tableau 2). Il a été montré que le produit de la première réaction (Al_3Ni) apparaît aux environs du point de fusion de l'aluminium. Plus tard mais toujours avant l'allumage, Al_3Ni_2 est formé, mais les réactifs initiaux Al et Ni sont toujours présents. Les produits finaux (après l'explosion thermique) consistent principalement en Al_3Ni_2 et Al_3Ni .

	Al	Ni	Al_3Ni	Al_3Ni_2
Point A	++	++	-	-
Point B	++	++	+	-
Point C	++	++	+	+
Point D	-	-	+	++

TABLEAU 2 Séquence de formation des phases pendant le procédé d'explosion thermique.

DISCUSSION

La combustion de particules isolées d'Al/Ni en lévitation et en milieux inertes (i.e. Ar) a pu être observée grâce à la réaction exothermique entre l'aluminium et le nickel, avec la formation de phases riches en aluminium. Les résultats obtenus lors des expériences d'explosion thermique montrent que la réaction débute au point de fusion de l'aluminium (~ 933 K) et que la température d'allumage des particules d'aluminium enrobées de nickel est considérablement inférieure au point de fusion de l'alumine (2327 K). L'existence de deux points d'inflexion sur les profils de température en fonction du temps (i.e. T_r et T_{all}), les différentes dépendances de T_r et T_{all} en fonction de la vitesse de chauffage, ainsi que les changements de phases observés suggèrent le mécanisme d'interaction suivant : lorsque la température atteint le point de fusion de l'aluminium en surface, la réaction débute à l'interface entre l'aluminium et le nickel solide. Il y a formation d'un composé solide riche en aluminium (Al_3Ni) – celle-ci étant initiée par la mobilité plus importante des atomes d'aluminium fondu. À une certaine température, la différence entre les coefficients d'expansion thermique, k , de la couche externe (e.g. pour le nickel solide, $k \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) et du cœur d'aluminium fondu ($k \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) résulte dans le craquage de la couche externe. Des études microstructurales (voir Figure 10) montrent qu'à ce stade, l'aluminium fondu se répand tout autour des particules solides de nickel, augmentant ainsi la surface de contact, ce qui intensifie le taux de réaction, et finit par causer l'allumage de la particule (voir également Mukasyan *et al.*, 2002). Des vitesses de chauffage plus élevées causent des efforts mécaniques plus importants

à l'intérieur de la particule, d'où un craquage de la couche externe à une température plus basse, ce qui conduit à une réduction de T_{all} .

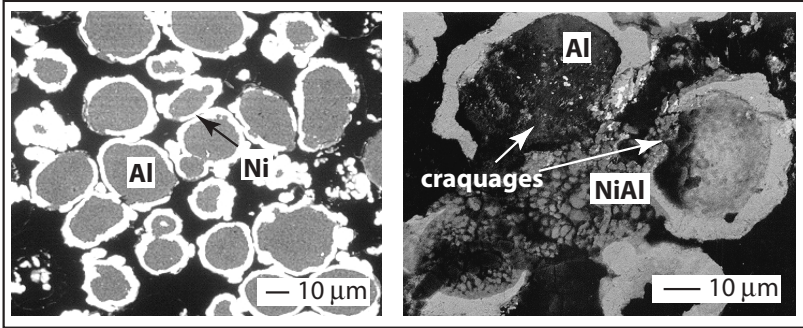


FIGURE 10 Microstructures typiques de particules de Al enrobées de Ni (51% Ni) à différents stades du procédé.

Pour justifier les analyses précédentes des résultats obtenus sur le temps de chauffage des particules d'aluminium enrobées de nickel, il est possible d'écrire une équation simplifiée d'équilibre thermique pour une particule isolée d'aluminium chauffée par deux faisceaux lasers opposés avec des caractéristiques de densité de puissance identiques

$$c_p \rho \frac{\pi d^3}{6} \frac{dT}{dt} = 2aq \frac{\pi d^2}{4} - \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \pi d^2 (T - T_\infty) \quad (1)$$

où c_p est la chaleur spécifique de l'aluminium, ρ est la densité de l'aluminium, d est le diamètre de la particule, a est l'absorptivité de la particule pour l'irradiation laser, q est la densité de puissance de chaque faisceau laser, λ est la conductivité thermique de l'air, Nu est le nombre de Nusselt et T_∞ est la température du milieu gazeux. Dans cette équation, les dégagements de chaleur dus aux réactions chimiques, l'enthalpie due à la fusion, les pertes par radiation ont été négligées. D'autre part, la taille et l'uniformité de la température de la particule sont considérées comme constantes au cours du chauffage et de la combustion de celle-ci. Les propriétés physiques de l'aluminium et de l'air sont de 0,896 J/(g·K) pour c_p , de 2,7 g/cm³ pour ρ , de 0,034 W/(m·K) pour λ . Les autres paramètres sont de 36 μm pour d , de 2 pour Nu et de 298 K pour T_∞ .

Les conditions initiales et finales sont les suivantes,

$$\text{à } t = 0, T = T_\infty \text{ et à } t = t_i, T = T_i \quad (2)$$

La solution de l'équation (1) avec les conditions (2) est

$$1 - \frac{2}{aq} \frac{Nu \lambda}{d} (T_i - T_\infty) = \exp\left(-\frac{Nu \lambda}{d} \frac{6t_i}{c_p \rho d}\right) \quad (3)$$

Deux cas peuvent être considérés. Le premier cas est l'allumage de la particule d'aluminium originelle, c'est-à-dire des particules avec un fin film d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). En supposant que la température d'allumage est égale à la température de fusion de l'alumine (Al_2O_3), $T_i = 2327$ K, et en utilisant la valeur moyenne mesurée du temps de chauffage de la particule, $t_i = 8,36$ ms, le calcul de la valeur de aq utilisé dans l'équation (3) donne $1,16 \times 10^7$ W/m². D'autre part la valeur de la densité de puissance du laser 50 W utilisé a été précédemment calculé pour chaque faisceau (Legrand, 2000), cette valeur est donc de $1,4 \times 10^{10}$ W/m². L'absorptivité est alors facilement calculable et donne $0,8 \times 10^{-3}$. Cette valeur est en accord avec les données disponibles sur l'absorption par les métaux des radiations infrarouges (Prokhorov *et al.*, 1990).

Le second cas est celui de l'allumage des particules d'aluminium enrobées de nickel. La température d'allumage de ces particules enrobées a été estimée comme étant la température de fusion de l'aluminium soit 933 K. En considérant que l'absorptivité est la même pour les particules d'aluminium originelles et pour les particules d'aluminium enrobées de nickel et que la densité de puissance était identique dans toutes les expériences, le temps de chauffage utilisé dans l'équation (3) peut être calculé. Le résultat des calculs prévoit une valeur de 1,79 ms pour le temps de chauffage des particules enrobées de nickel. Cette valeur est en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 8).

Ainsi, l'accord entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux obtenus sur les temps de chauffage des particules d'aluminium et d'aluminium enrobées de nickel confirme l'hypothèse que la température d'allumage des particules enrobées de nickel est proche de la température de fusion de l'aluminium.

Pour pouvoir expliquer les caractéristiques de la combustion des particules d'Al/Ni en milieux oxydants (O_2 , CO_2 , air), considérons, dans un premier temps, les températures attendues de la flamme et de la particule pendant la combustion. Il a été rapporté (*cf.* Pokhil, 1972 ; Price, 1984) que la température de flamme des particules d'aluminium pur brûlant dans O_2 est environ 3900 K, alors que la température de la particule est proche du point d'ébullition de l'aluminium, soit 2792 K à 1 atm (Lide, 1997). Pour les particules d'Al/Ni, la température adiabatique de flamme est environ 3800 K, donc la couche de nickel autour de la goutte d'aluminium en ébullition est également en phase liquide (les points de fusion et d'ébullition du nickel sont respectivement 1728 et 3186 K). Ainsi, pendant la combustion des particules d'Al/Ni dans O_2 pur, la température de la particule est probablement proche du point d'ébullition du nickel, de façon à ce qu'il

y ait évaporation simultanée de l'aluminium et du nickel, causant ainsi la combustion énergétique de la phase gazeuse observée sur les images (voir Figure 4). Les points de fusion de Al_2O_3 et de NiO sont respectivement 2327 et 2228 K, et la plus haute température de phase solide pour des composés intermétalliques Al-Ni n'est que 1911 K (Massalski, 1990). Une couche solide ne peut donc pas exister pendant la combustion, et cela explique la diminution observée de la taille de la particule pendant la combustion dans O_2 .

Dans du CO_2 , la température adiabatique de flamme pour une particule d'aluminium pur est environ 3200 K (Legrand *et al.*, 2001 ; Yetter, 2001), alors que la température de la particule est encore une fois proche du point d'ébullition de Al, c'est-à-dire 2792 K à 1 atm. L'écart relativement faible entre les températures de la flamme et de la particule entraîne vraisemblablement la petite taille de la flamme pour des particules d'aluminium pur dans CO_2 (Legrand, 2001 ; Yetter, 2001). Des caractéristiques semblables sont également observées pour les particules d'Al/Ni. Dans ce cas, la taille relativement petite de la flamme favorise l'accumulation de produits condensés (e.g. oxydes métalliques et composés intermétalliques) sur la surface de la particule, ce qui conduit aux phénomènes hétérogènes observés, tels que des micro-flashes et l'éjection de fragments.

La température adiabatique de flamme de l'aluminium pur dans l'air est supérieure à 3500 K, mais la température de la particule est plus basse que le point d'ébullition de Al à 1 atm, correspondant à une plus faible pression partielle de Al aux alentours de la surface de la particule dans l'air (l'azote est considéré comme diluant). Cela signifie que la température de la particule peut être proche des points de fusion de Al_2O_3 et NiO . À de telles températures (2200-2400 K), la tension de vapeur de Ni est dix fois moindre que celle de Al (Chase, 1998), ce qui signifie que pratiquement seul l'Al brûle pendant la première étape de la combustion. De plus, la faible tension de vapeur du métal favorise l'accumulation d'oxydes métalliques sur la surface de la particule, et ceux-ci peuvent être solides, formant une couche solide à la surface, comme par exemple ce qui a été observé pour des particules de Mg brûlant dans CO_2 (Shafirovich et Goldshleger, 1992). Ceci explique la taille apparemment constante de la particule pendant la combustion. Par la suite, après la combustion complète de Al, la réaction de Ni avec l'oxygène a lieu, ce qui explique la seconde étape de la combustion. Puisque la chaleur de réaction de Ni avec O_2 est beaucoup plus faible que celle de Al, les températures de la flamme et de la particule sont moindres pendant la seconde étape, et c'est pour cette raison que la particule est moins lumineuse. Cependant, la luminosité relativement élevée de la flamme pendant cette étape peut être associée aux différentes caractéristiques radiatives des particules de Al_2O_3 et NiO qui se sont formées dans la flamme.

Il est important de noter que la combustion en trois étapes de particules d'aluminium pur en chute libre dans l'air a été rapportée

auparavant (Dreizin, 1996). Cette étude était basée sur des observations de la particule en combustion grâce à un photomultiplicateur. Cependant, les images inversées de la flamme (cœur clair-flamme sombre et cœur sombre-flamme claire) obtenues pendant nos expériences avec les particules d'Al/Ni (voir Figure 6), n'avaient jamais été observées auparavant. De plus, comme il l'a été préalablement mentionné, de telles images n'avaient jamais été observées même lors de nos expériences précédentes avec des particules d'aluminium pur en lévitation (Marion *et al.*, 1996 ; Marion *et al.*, 1997 ; Legrand *et al.*, 2001). Nous pensons donc que l'observation de ce nouveau phénomène observé pour des particules d'aluminium enrobées de nickel résulte de la présence de deux éléments (Al et Ni) dans le système.

CONCLUSION

Ce travail décrit, pour la première fois dans la littérature, des réactions de particules métalliques complexes isolées, en milieux inertes et en milieux oxydants. Il est étonnant que des particules isolées puissent brûler même dans un environnement inerte, seulement grâce aux réactions intermétalliques. Dans l'air, le temps de chauffage des particules d'aluminium enrobées de nickel est beaucoup plus court que celui des particules d'aluminium originelles, évidemment du à la faible température d'allumage de telles particules. Les études d'explosion thermique effectuées sur des échantillons compactés de particules d'aluminium enrobées de nickel ont apporté quelques éclaircissements sur les mécanismes d'allumage possibles pour de telles particules. Un certain nombre de phénomènes intéressants ont été observés et expliqués qualitativement. Ces travaux suggèrent que d'autres études sont nécessaires pour clarifier les mécanismes en détail, et un projet est actuellement en cours dans cette direction.

Remerciements

Ce travail a été financé par la 'National Science Foundation' (Grant CTS-9900357), la 'National Aeronautics and Space Administration' (Grant NAG 3-2133), l'Agence Spatiale Européenne (Contrat 17505/03/NL/PA), le Centre National d'Études Spatiales et le Conseil Régional du Centre. Les auteurs remercient V. Rosenband et A. Gany de Technion – Israeli Institute of Technology pour leur avoir fourni les échantillons de poudres.

Références

- Breiter, A.L., Mal'tsev, V.M. et Popov, E.I. (1988) Means of modifying metallic fuel in condensed systems. *Combust. Explos. Shock Waves*, **26**: 86-92.
- Chase, M.W. (1998) NIST-JANAF thermochemical tables, 4th ed. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. **9**.

- Dreizin, E.L. (1996) Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air. *Combust. Flame*, **105**: 541-556.
- Legrand, B. (2000) Étude de la combustion de particules d'aluminium et de magnesium: influence de la composition du mélange gazeux et de la pression, Thèse, Université d'Orléans, Orléans.
- Legrand, B., Marion, M., Chauveau, C., Gökalp, I. et Shafirovich, E. (2001) Ignition and combustion of levitated magnesium and aluminum particles in carbon dioxide. *Combust. Sci. Technol.*, **165**: 151-174.
- Lide, D.R. (Ed.) (1997) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Marion, M., Chauveau, C. et Gökalp, I. (1996) Studies on the ignition and burning of levitated aluminum particles. *Combust. Sci. Technol.*, **115**: 369-390.
- Marion, M., Legrand, B., Chauveau, C. et Gökalp, I. (1997) Studies on the burning of levitated aluminum particles: effects of CO₂ and pressure. Présenté à la 33^e AIAA Joint Propulsion Conference and Exhibit, 6-9 Juillet 2001, Seattle, WA, AIAA Paper 97-2704.
- Maslov, V.M., Borovinskaya I.P. et Merzhanov A.G. (1978) Experimental definition of maximum temperatures in SHS-processes. *Fizika Goreniya i Vzryva*, **14**: 79-85.
- Massalski, T.B. (Ed.) (1990) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM, Materials Park, OH.
- Merzhanov, A.G., Barzykin, V.V. et Abramov, V.G. (1996) The theory of thermal explosion: from N.N. Semenov to present day, *Chem Phys. Reports*, **15**: 793-837.
- Merzhanov, A.G., Rogachev, A.S. et Sytchev A.E. (1999) Gasless SHS in particle clouds under microgravity: experiments aboard the Mir space station. In *5th International Microgravity Combustion Workshop*, NASA-CP208917, 153-156.
- Mukasyan, A.S., Pelekh, A., Varma, A., Rogachev, A.S. et Jenkins, A. (1997a) The effects of gravity on combustion synthesis in heterogeneous gasless systems. *AIAA J.*, **35**: 1821-1828.
- Mukasyan, A.S., Pelekh, A. et Varma, A. (1997b) Combustion synthesis in gasless systems under microgravity conditions. *J. Mater. Synth. Proc.*, **5**: 391-400.
- Mukasyan, A.S., Lau, C. et Varma, A. (2002) Gasless combustion of aluminum particles clad by nickel. *Combust. Sci. Technol.*, **170**: 67-85.
- Pokhil, P.F., Belyaev, A.V., Frolov, Yu.V., Logachev, V.S. et Korotkov, A.I. (1972) *Combustion of Powdered Metals in Active Media*. Nauka, Moscow [Engl. Transl., Rept FTD-MT-24-551-73, Foreign Technology Div., Wright-Patterson AFB, OH].
- Price, E.W. (1984) Combustion of metallized propellants. In Kuo, K. and Summerfield, M. (Ed.) *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*. Progress in Aeronautics and Astronautics, AIAA, New York, Vol. 90, p. 479-513.
- Prokhorov, A.M., Kono, V.I., Ursu, I. and Mihailescu, I.N. (1990) *Laser Heating of Metals*, Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics, IOP Publishing, Bristol.
- Shackelford, J.F. et Alexander, W. (Ed.) (2001) *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Shafirovich, E.Ya. et Goldshleger, U.I. (1992) The superheat phenomenon in the combustion of magnesium particles, *Combust. Flame* **88**: 425-432.
- Shiryaev, A.A. (1995) Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. SHS*, **4**: 351-362.
- Varma, A. et Mukasyan, A.S. (1998) Combustion synthesis of advanced materials. *ASM Handbook*, **7**: 523-540.
- Varma, A., Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S. et Hwang, S. (1998) Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications. *Adv. Chem. Eng.*, **24**: 79-226.
- Varma, A. (2000) Form from fire. *Sci. Amer.*, **283**: 58-61.
- Yagodnikov, D.A. et Voronetskii, A.V. (1997) Experimental and theoretical study of the ignition and combustion of an aerosol of encapsulated aluminum particles. *Combust. Explos. Shock Waves*, **33**: 49-55.
- Yetter, R.A. et Dryer, F.L. (2001) Metal particle combustion and classification. In Ross, E.D. (Ed.) *Microgravity Combustion: Fire in Free Fall*. Academic Press, San Diego, CA, pp. 419-478.
- Zolotko, A.N., Vovchuk, Ya.I., Poletayev, N.I., Florko, A.V. et Al'tman, I.S. (1996) Synthesis of nanooxides in two-phase laminar flames. *Combust. Explos. Shock Waves*, **32**: 262-269.