

Titre: Caractérisation de l'allumage hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique
Title: l'acide nitrique

Auteur: William Kaprolat
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kaprolat, W. (2024). Caractérisation de l'allumage hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/59290/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/59290/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Étienne Robert
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Caractérisation de l'allumage hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique

WILLIAM KAPROLAT

Département de génie mécanique

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

Génie mécanique

Juin 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation de l'allumage hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique

présenté par **William KAPROLAT**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Bruno SAVARD, présidente

Étienne ROBERT, membre et directeur de recherche

Jean-Philippe HARVEY, membre

DÉDICACE

À Lily et Miso...

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier Étienne, mon directeur de recherche, pour son support financier au cours de mes études supérieures. Je suis reconnaissant d'avoir pu être introduit à la recherche scientifique durant mon baccalauréat par un professeur aussi passionné et dévoué. Merci pour la confiance accordée tout au long de la maîtrise et pour m'avoir permis d'évoluer au sein d'un laboratoire multidisciplinaire aussi stimulant. Les conseils, suggestions et pistes de solution partagées lors de nos discussions furent d'une grande valeur pour moi.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du laboratoire pour m'avoir tous aidés, à leur façon, techniquement ou moralement au cours de mon parcours. À tous les membres du groupe fusée, le partage d'idées, de connaissances et de temps fut essentiel à la réalisation de cette maîtrise. Alain Maschiella et Benoît Dumas, pour leur travaux qui ont accéléré et guidé le mien. Mathieu Chartray-Pronovost, pour les astuces de travail et le support, surtout lors de la rédaction. Olivier Jobin, pour m'avoir introduit à la propulsion spatiale dès le tout début de mon parcours à Polytechnique Montréal, d'abord avec Oronos, et ensuite au sein du laboratoire. J'ai énormément appris grâce à sa générosité et je serai toujours reconnaissant pour les nombreuses heures de travail partagées. Cristian Boanta et Elie Antar, pour le puits de connaissances offert dans le domaine de la spectrométrie de masse et pour les conseils avisés. Xavier Lefèbvre, Dominic Rivest, Marianne Perron et Martin Vabre, pour les discussions du midi. Toutes ces personnes ont égayées les journées de travail de par leur bonne humeur et leur humour. Merci pour les souvenirs et à bientôt !

Merci à ma famille pour le soutien indéfectible, Isabelle, André, Laurence ainsi que Claire et Werner. Ali, pour le soutien moral et les encouragements, surtout dans les périodes où la motivation se faisait rare. Un point de vue extérieur pour partager les idées, les inquiétudes, les bons coups et les moins bons, fut d'une valeur inestimable. Merci pour tout !

RÉSUMÉ

Le borazane (AB pour *ammonia borane* en anglais), outre l'intérêt qui lui est porté en tant qu'excellente source d'hydrogène, notamment dans le secteur automobile, acquiert une attention grandissante dans le domaine de la propulsion spatiale. En effet, en plus d'être relativement dense énergétiquement, l' AB (H_3NBH_3) peut former un mélange hypergolique avec certains ergols comburants comme l'acide nitrique (HNO_3) ou le peroxyde d'hydrogène concentré (H_2O_2). L'hypergolicité, c'est-à-dire la capacité d'un mélange à amorcer spontanément une réaction de combustion au simple contact des deux composés, est particulièrement recherchée pour les ergols de moteur-fusée. Cette propriété, pour certaines combinaisons d'ergols, permet d'éviter le besoin d'avoir des dispositifs dédiés à l'allumage du moteur, parfois lourds et complexes. Dans un moteur-fusée hybride classique (combustible solide et comburant liquide), le borazane aurait le potentiel de servir d'additif au combustible et ainsi réduire la complexité, la masse et le prix du système. De plus, l' AB offre une alternative plus sécuritaire aux ergols hypergoliques toxiques tels que l'hydrazine, le MMH et l'UDMH, utilisés dans certains moteurs-fusées liquides.

Dans le contexte actuel des lancements spatiaux, où la miniaturisation des satellites et le développement de constellations satellitaires sont en plein essor, l'intérêt pour des lanceurs dédiés, flexibles et peu coûteux est en constante croissance. L'utilisation d'additifs hypergoliques comme le borazane est l'une des pistes explorées pour la mise au point de la prochaine génération de lanceurs spatiaux, plus sécuritaires et économiques. Cependant, la réaction hypergolique entre l' AB et l'acide nitrique est encore mal comprise. La plupart des études concernant ce mélange visent principalement à mesurer le délai d'allumage, soit le temps nécessaire entre la mise en contact des deux ergols et l'apparition d'une flamme. Les produits de réaction, les mécanismes de réaction et les conditions d'allumage sont encore peu documentés et compris. Plusieurs études ont quantifié l'effet de certains paramètres sur le délai d'allumage (granulométrie de l'additif, pression ambiante, épaisseur de la couche d'oxydant, etc.), mais le manque de données fondamentales sur la réaction hypergolique nuit au développement d'un modèle prédictif adéquat pour le délai d'allumage entre le borazane et l'acide nitrique.

L'objectif principal de ce travail est donc de mettre au point un montage expérimental et les outils d'analyse nécessaires pour la caractérisation de l'allumage entre l' AB et l'acide nitrique. Cette caractérisation est effectuée dans l'optique d'obtenir les données requises au développement futur d'un modèle de réaction hypergolique.

Tout d’abord, un tube d’essai à écoulement continu est conçu et fabriqué pour permettre la mise en contact des deux ergols et l’observation de la réaction hypergolique. Ce tube est équipé de plusieurs thermocouples afin d’estimer la quantité d’énergie libérée et transmise à l’écoulement et à la pastille de combustible suite à la réaction. L’écoulement dans le tube est contrôlé et mesuré à l’aide de régulateurs de débit massique préalablement calibrés pour fournir un flux de gaz inerte constant. Ce flux d’argon et d’azote est utilisé pour empêcher la combustion en phase gazeuse des produits de réaction émis, permettant ainsi d’étudier le mélange d’espèces préallumage. Ce mélange de produits de réaction porté par le gaz inerte est échantillonné et analysé par spectrométrie de masse pour identifier les espèces formées ainsi que leur concentration. Les méthodes d’analyse de données nécessaires pour l’interprétation des signaux de spectrométrie de masse sont mises au point. Notamment, une méthode d’estimation de la concentration, ne nécessitant pas de calibration préalable, est utilisée pour plusieurs espèces contenant du bore. L’évaluation numérique des sections efficaces d’ionisation, nécessaire à cette méthode, est effectuée pour plusieurs espèces d’intérêt. Une série de tests utilisant ce montage et ces outils est alors réalisée, quantifiant la composition du mélange pré-allumage généré par la réaction. Les résultats montrent une fraction molaire de dihydrogène supérieure pour l’acide nitrique à 60% ($x_{\text{H}_2} = 0.239$) qu’à 90% ($x_{\text{H}_2} = 0.149$). La présence du HBO_2 , suggéré important pour l’allumage par la littérature, est aussi mesurée.

Ensuite, un modèle de cinétique chimique proposé par Weismiller et al. pour la combustion du borazane dans l’air est utilisé et adapté pour permettre de futurs travaux de modélisation de la réaction hypergolique. Les paramètres de Lennard-Jones pour les espèces du mécanisme sont estimés à l’aide de différentes méthodes, permettant l’évaluation des propriétés de transport. L’ajout de ces paramètres au modèle de cinétique chimique permet ainsi de réaliser des simulations numériques 1D avec des logiciels comme Cantera. Les données expérimentales obtenues sont alors utilisées en combinaison avec le modèle de cinétique chimique pour valider un modèle d’allumage hypergolique existant et démontrer les possibilités futures de modélisation. Les résultats préliminaires des simulations numériques montrent une bonne concordance avec les données expérimentales.

Pour conclure, ces travaux ont permis de mettre au point un montage expérimental ainsi que les outils d’analyse nécessaires pour quantifier certains paramètres fondamentaux de la réaction hypergolique entre l’AB et l’acide nitrique. Ces données sont nécessaires pour la compréhension des mécanismes menant à l’allumage et mise au point de modèles prédictifs. Les méthodes décrites dans ce travail pourront être utilisées pour des études futures sur l’allumage d’autres ergols hypergoliques et faciliter leur adoption dans le domaine de la propulsion spatiale.

ABSTRACT

Ammonia borane (AB), besides its appeal as an excellent source of hydrogen, particularly in the automotive sector, is gaining increasing attention in the field of space propulsion. Indeed, as well as being relatively energy dense, AB (H_3NBH_3) can form a hypergolic mixture with certain oxidizers such as nitric acid (HNO_3) or concentrated hydrogen peroxide (H_2O_2). Hypergolicity, i.e. the ability of a mixture to spontaneously ignite on simple contact of the two compounds, is particularly sought-after for rocket engine propellants. For some propellant combinations, this property could obviate the need for dedicated ignition devices, which can be complex and heavy. In a conventional hybrid rocket engine (solid fuel and liquid oxidizer), ammonia borane would have the potential to serve as a fuel additive, reducing the complexity, mass and cost of the system. Furthermore, AB offers a safer alternative to toxic hypergolic propellants such as hydrazine, MMH and UDMH, used in some liquid rocket engines.

In the current context of space launches, where satellite miniaturization and the development of satellite constellations are booming, the interest in dedicated, flexible, and cost-effective launchers is constantly growing. The use of hypergolic additives such as ammonia borane is one of the avenues being explored for the development of the next generation of safer, more economical space launchers. However, the hypergolic reaction between AB and nitric acid is still poorly understood. Most studies concerning this mixture primarily aim to measure the ignition delay (ID), which is the time required between the contact of the two propellants and the appearance of a flame. The reaction products, reaction mechanisms, and conditions needed for ignition are still poorly documented and understood. Several studies have quantified the effect of certain parameters on the ignition delay (additive granulometry, ambient pressure, oxidizer layer thickness, etc.), but the lack of more fundamental data on the hypergolic reaction hinders the development of an adequate predictive model for the ID between AB and nitric acid.

The main objective of this work is therefore to develop an experimental setup and the necessary analysis tools for the characterization of ignition between AB and nitric acid. This characterization is carried out with the aim of obtaining the data required for the future development of a hypergolic reaction model.

First, an atmosphere-controlled test tube is designed and manufactured to allow the observation of the hypergolic reaction. This tube is equipped with thermocouples to estimate the amount of energy released and transmitted to both the flow and the fuel pellet following the reaction. The flow in the tube is controlled and measured using mass flow controllers

previously calibrated to provide a constant flow of inert gas. This argon and nitrogen flow is used to prevent the gas-phase combustion of the released reaction products, thus allowing the study of the pre-ignition mixture. This mixture of reaction products carried by the inert gas is sampled and analyzed by mass spectrometry to identify the species formed as well as their concentration. Data analysis methods necessary for interpreting the mass spectrometry signals are used. Specifically, a method for the estimation of mole fractions requiring no prior calibration is used for several boron-containing species. The numerical evaluation of ionization cross-sections, necessary for this method, is performed for several species of interest. A series of tests using this experimental setup is then carried out in order to quantify the composition of the pre-ignition mixture generated by the reaction. The results show a higher mole fraction of H_2 for nitric acid at 60% ($x_{\text{H}_2} = 0.239$) than at 90% ($x_{\text{H}_2} = 0.149$). The presence of HBO_2 , suggested in the literature as important to the ignition process, is also measured.

Next, a chemical kinetics model proposed by Weismiller et al. for the combustion of ammonia borane in air is used and modified to facilitate future modeling work of the hypergolic reaction. The Lennard-Jones parameters for the species in the mechanism are estimated using different methods, allowing the evaluation of transport properties. Incorporating these parameters into the chemical kinetics model enables the execution of 1D numerical simulations using tools such as Cantera. The experimental data obtained are then used in conjunction with the chemical kinetics model to validate an existing hypergolic ignition model and demonstrate future modeling possibilities. Preliminary results from the numerical simulations show good agreement with experimental data.

In conclusion, these efforts have led to the development of an experimental setup and the necessary analysis tools to quantify some of the fundamental parameters of the hypergolic reaction between AB and nitric acid. This data is essential for understanding the mechanisms leading to ignition and for developing predictive models. The methods described in this work can also be applied to future studies on the ignition of other hypergolic propellants, thereby facilitating their adoption in the field of space propulsion.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Propulsion spatiale	1
1.2 Moteurs-fusées hybrides	2
1.3 Hypergolicité	5
1.4 Éléments de la problématique	6
1.4.1 Méthodes de caractérisation et limitations	6
1.4.2 Modèles numériques et limitations	7
1.5 Objectifs de recherche	7
1.6 Plan du mémoire	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Carburants hypergoliques solides	9
2.2 Propriétés du borazane	11
2.2.1 Décomposition thermique	11
2.2.2 Réaction d'oxydation	12
2.3 Caractérisation de l'allumage hypergolique	13
2.3.1 Mesures du délai d'allumage	13
2.3.2 Techniques d'imagerie multi-spectrale	13

2.3.3	Méthodes d'analyse de gaz	14
2.4	Modélisation du délai d'allumage	16
2.4.1	Modélisation thermique de la phase liquide	16
2.4.2	Modélisation multiphysique	18
2.5	Analyse critique de la littérature et besoin de recherche	19
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : CHARACTERIZATION OF THE HYPERGOLIC REAC-		
	TION BETWEEN AMMONIA BORANE AND NITRIC ACID	21
3.1	Abstract	21
3.2	Introduction	21
3.3	Methodology	23
3.3.1	Fuel sample preparation	23
3.3.2	Fuel sample imaging and analysis	23
3.3.3	Hypergolic drop tests	24
3.3.4	Mass spectrometry	26
3.3.5	Estimation of chemical and thermodynamic properties	29
3.4	Results and discussion	30
3.4.1	Fuel sample surface	30
3.4.2	Reaction products	31
3.4.3	Heat of reaction and Lennard-Jones parameters	35
3.5	Conclusion	36
CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES : CARACTÉRISATION DE		
	LA RÉACTION HYPERGOLIQUE AB/HNO ₃	38
4.1	Sections efficaces d'ionisation totales	38
4.2	Estimation des propriétés de transport	42
4.3	Quantification de la chaleur de réaction	46
4.3.1	Chaleur de réaction transmise au flux de gaz	46
4.3.2	Chaleur de réaction transmise à l'échantillon de carburant	49
4.3.3	Normalisation de la chaleur de réaction	50
CHAPITRE 5 MODÉLISATION DE LA RÉACTION AB/HNO ₃ À PARTIR DES		
	DONNÉES OBTENUES	52
5.1	Modèle de cinétique chimique	52
5.2	Oxydation du borazane dans l'air	54
5.3	Flamme 1D : produits de réaction de l'AB dans l'air	55

5.4	Modèle d'allumage hypergolique basé sur la diffusion thermique dans les phases condensées	58
CHAPITRE 6 CONCLUSION		61
6.1	Synthèse des travaux	61
6.2	Limitations de la solution proposée	61
6.3	Améliorations futures	62
RÉFÉRENCES		64
ANNEXES		75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Comparaison des trois types de moteurs-fusées à propulsion chimique [1, 2]	3
Table 3.1	Thermodynamic characteristics of the AB/HNO ₃ reaction (SD in parentheses)	35
Table 3.2	Estimated Lennard-Jones parameters	36
Tableau 4.1	Coordonnées cartésiennes des structures moléculaires optimisées pour les espèces HBO ₂ et H ₂ BNH ₂	39
Tableau 4.2	Propriétés des orbitales occupées obtenues pour les espèces HBO ₂ et H ₂ BNH ₂	41

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schémas simplifiés des trois principaux types de moteurs-fusées. La couleur bleue représente l'oxydant et la couleur verte le combustible. Reproduit avec permission [3].	1
Figure 1.2	Conception multiport en roue de wagon d'un grain de combustible solide, 38 pc. de diamètre. De gauche à droite : Avant et après le test. Reproduit avec permission [2].	4
Figure 1.3	Schéma d'un montage expérimental pour la mesure du délai d'allumage hypergolique	7
Figure 2.1	Apparence du borazane sous forme de poudre. Reproduit avec permission de ChemicalForce [4].	12
Figure 2.2	Schéma simplifié d'un spectromètre de masse utilisant un analyseur quadripolaire (<i>Quadrupole Mass Spectrometer : QMS</i>)	15
Figure 2.3	Illustration simplifiée de la section efficace d'ionisation de deux espèces (N_2 et HBO_2)	16
Figure 2.4	Schéma du modèle d'allumage hypergolique proposé par A. Maschiella [5]	18
Figure 3.1	Left : Fuel disk surface, 10% AB (w/w), treated with black dye. Right : Image analysis of fuel disk surface with zones detected as AB grains marked in red.	24
Figure 3.2	Schematic diagram of experiment setup	25
Figure 3.3	Standardized mass to charge ratio signals from sample hypergolic reaction of AB with 90% nitric acid	28
Figure 3.4	Area fraction of exposed AB in function of AB mass loading in fuel disk	31
Figure 3.5	Close-up images of dye-treated fuel disks with an AB mass loading of 15% (w/w). Each tile is 2 cm by 2 cm with AB lumps framed in red. Left: Mixed with Y-mixer. Right : Mixed manually with a spatula.	32
Figure 3.6	Mole fractions of the AB reaction products with both 60% and 90% HNO_3	34
Figure 4.1	Structures moléculaires optimisées obtenues avec le script PySCF. À gauche : HBO_2 . À droite : H_2BNH_2	39
Figure 4.2	Validation de la méthode de calcul BEB des sections efficaces d'ionisation totales pour les molécules N_2 et CO_2	42
Figure 4.3	Sections efficaces d'ionisation totales calculées pour les espèces HBO_2 et H_2BNH_2	43

Figure 4.4	Exemple d'application de la méthode de A.S. Sharipov et al. pour l'estimation du diamètre de collision (LJ) du méthane	44
Figure 4.5	Comparaison des diamètres de collision estimés avec ceux utilisés par GRI-Mech 3.0	45
Figure 4.6	Évolution de la température mesurée par les thermocouples pour un test d'allumage typique, acide à 90%	47
Figure 4.7	Évolution de la température mesurée par les thermocouples à l'entrée et sortie du tube pour un test d'allumage typique, acide à 90%	48
Figure 4.8	Simulation du profil de température dans la pastille de paraffine, 15 secondes après le début de la réaction	49
Figure 5.1	Exemple de discontinuité présente dans le modèle de Weismiller pour les propriétés thermodynamiques du $\text{H}_2\text{NBH}(\text{OH})$. Comparaisons avec les données obtenues <i>ab initio</i> avec Psi4.	53
Figure 5.2	Évolution temporelle des espèces lors de la combustion de l'AB dans l'air. À gauche : 0-2 ms. À droite : 0-80 ms.	55
Figure 5.3	Schéma de la simulation de flamme 1D	56
Figure 5.4	Profil de la composition molaire dans le domaine 1D ($T_f = 950 \text{ K}$) . .	57
Figure 5.5	Profil de température dans les flammes 1D non éteintes en fonction de T_f	58
Figure 5.6	Vitesse d'augmentation de la température dans la couche d'acide nitrique suite à la réaction hypergolique avec l'AB	59
Figure A.1	Vitesse d'une goutte de liquide en chute libre en fonction de la hauteur de chute	75
Figure A.2	Constantes de vitesse pour les réactions du mécanisme de Weismiller	76

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Symboles

A	Surface couverte par la couche oxydant liquide	m^2
A_w	Surface couverte par la goutte d'acide nitrique	cm^2
β	Facteur d'étalement	-
B	Énergie de liaison de l'orbitale	eV
c_i	Concentration molaire de l'espèce i	mol m^{-3}
C_p	Capacité thermique isobare massique	$\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$
$\bar{C}_p$	Capacité thermique isobare molaire moyenne	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
ΔH_{298K}^0	Enthalpie standard de formation à 298 K	kcal mol^{-1}
ΔH_{rx}	Enthalpie de réaction molaire	kJ mol^{-1}
$\Delta H_{w,surf}$	Enthalpie de réaction surfacique, surface mouillée	kJ m^{-2}
$\Delta H_{AB,surf}$	Enthalpie de réaction surfacique, surface d'AB	MJ m^{-2}
ΔT	Variation de température	K
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_0	Diamètre initial de la goutte d'acide nitrique	mm
D_{max}	Diamètre maximal de la goutte d'acide nitrique	mm
ϵ_{LJ}	Profondeur du potentiel d'interaction, LJ	J
E	Énergie d'activation	J mol^{-1}
h	Hauteur de chute de la goutte d'acide nitrique	m
h_{min}	Épaisseur minimale de la couche d'oxydant liquide	m
I	Courant électrique	A
I_i	Courant ionique brut pour l'espèce i	A
$\tilde{I}_i$	Courant ionique standardisé pour l'espèce i	A Pa^{-1}
IP	Probabilité d'ionisation	-
I_{sp}	Impulsion spécifique	s
$\dot{j}_f$	Flux massique des gaz chauds	$\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$
k_{coll}	Limite de collision	M s^{-1}
λ	Conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ_l	Conductivité thermique de l'oxydant liquide	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	Pa s
MW	Masse molaire	g mol^{-1}
m/z	Rapport masse sur charge	-

N	Nombre d'électrons dans l'orbitale	-
$\dot{n}$	Débit molaire	mol s^{-1}
n_{AB}	Nombre de moles d'AB ayant réagit	μmol
p_v	Pression chambre du spectromètre de masse	Pa
q	Flux de chaleur	W m^{-2}
q_0	Flux de chaleur à T_0	W m^{-2}
Q	Chaleur dégagée par la réaction	J
Re	Nombre de Reynolds	-
$\dot{r}$	Taux de régression	mm s^{-1}
ρ_o	Densité de l'acide nitrique	kg m^{-3}
ρ_l	Densité de l'oxydant liquide	kg m^{-3}
σ	Section efficace d'ionisation	$\text{\AA}^2$
σ_o	Tension de surface de l'acide nitrique	N m^{-1}
σ_{LJ}	Diamètre de collision, LJ	$\text{\AA}$
t	Temps	s
T_0	Température initiale	K
T_b	Température d'ébullition	K
T_c	Point critique	K
T_e	Énergie d'ionisation, électrons incidents	eV
T_f	Température de sortie des gaz chauds	K
T_m	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$
T_o	Température du réservoir d'air	K
$T_{p,peak}$	Température maximale à la surface de la pastille	$^{\circ}\text{C}$
T_{tr}	Point triple	K
U	Énergie cinétique moyenne de l'orbitale	eV
U_0	Vitesse de chute de la goutte d'acide nitrique	m s^{-1}
We	Nombre de Weber	-
x_i	Fraction molaire de l'espèce i	-

Constantes

a_0	Rayon de Bohr	0.529 177 210 903 $\text{\AA}$
g	Accélération normale de la pesanteur terrestre	9.806 65 m s^{-2}
k_B	Constante de Boltzmann	$1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_a	Nombre d'Avogadro	$6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Constante universelle des gaz parfaits	8.314 462 618 153 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R_{∞}	Constante de Rydberg	13.605 693 009 eV

Abréviations

AB	<i>Ammonia borane</i>
AMROC	<i>American Rocket Company</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEB	<i>Binary-encounter-Bethe</i>
CCCBDD	<i>Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database</i>
CCSD	<i>Coupled-cluster singles and doubles</i>
DCPD	<i>Dicyclopentadiène</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
EDBB	<i>Ethylenediamine bisborane</i>
EI-QMS	<i>Electron-ionization quadrupole mass spectrometer</i>
FLOX	<i>Fluorine-oxygen mixture</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
HDPE	<i>High-density polyethylene</i>
HTP	<i>High-test peroxide</i>
HTPB	<i>Hydroxyl-terminated polybutadiene</i>
ID	<i>Ignition delay</i>
KAIST	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
LAH	<i>Lithium aluminium hydride</i>
LCH4	<i>Liquid methane</i>
LDPE	<i>Low-density polyethylene</i>
LH2	<i>Liquid hydrogen</i>
LJ	<i>Lennard-Jones</i>
LOX	<i>Liquid oxygen</i>
MMH	<i>Monométhylhydrazine</i>
MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
MON-3	<i>Mixed oxides of nitrogen - 3% nitric oxide</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTO	<i>Nitrogen tetroxide</i>
ONERA	<i>Office national d'études et de recherches aérospatiales</i>
PBHT	<i>Polybutadiène hydroxytéléchélique</i>
PCPA	<i>Propergol composite à perchlorate d'ammonium</i>
PE	<i>Polyéthylène</i>
PICS	<i>Partial ionization cross section</i>
QMS	<i>Quadrupole mass spectrometer</i>

RFNA	<i>Red fuming nitric acid</i>
RP-1	<i>Rocket propellant-1</i>
SD	<i>Standard deviation</i>
SLPM	<i>Standard litre per minute</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TICS	<i>Total ionization cross section</i>
TOF-MS	<i>Time-of-flight mass spectrometer</i>
UDMH	<i>Unsymmetrical dimethylhydrazine</i>
WFNA	<i>White fuming nitric acid</i>

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Informations complémentaires	75
Annexe B	Mécanisme de cinétique chimique modifié	77

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Propulsion spatiale

L'envoi de charges utiles dans l'espace est, encore aujourd'hui, un défi technologique majeur. Depuis la première mise en orbite d'un satellite artificiel en 1957 jusqu'à tout récemment, le lancement d'engins spatiaux était un exploit réservé presque exclusivement aux grandes puissances économiques et militaires. Aujourd'hui, plus d'une centaine d'acteurs privés et publics à travers le monde développent des lanceurs orbitaux et un nouveau record de 223 lancements a été établi en 2023 [6, 7]. Malgré l'évolution rapide de l'industrie spatiale, les méthodes de propulsion utilisées par les fusées orbitales sont restées essentiellement les mêmes. Elles utilisent toutes une forme de propulsion chimique, c'est-à-dire qu'elles produisent une poussée en expulsant des gaz à haute vitesse provenant de la réaction d'un ou plusieurs ergols. Les moteurs-fusées utilisant la propulsion chimique peuvent être répartis en trois grandes catégories : les moteurs-fusées liquides, solides et hybrides. Ces trois types de moteurs sont représentés schématiquement à la figure 1.1. Actuellement, les moteurs-fusées liquides et solides sont utilisés en exclusivité quasi totale pour les lancements orbitaux et suborbitaux.

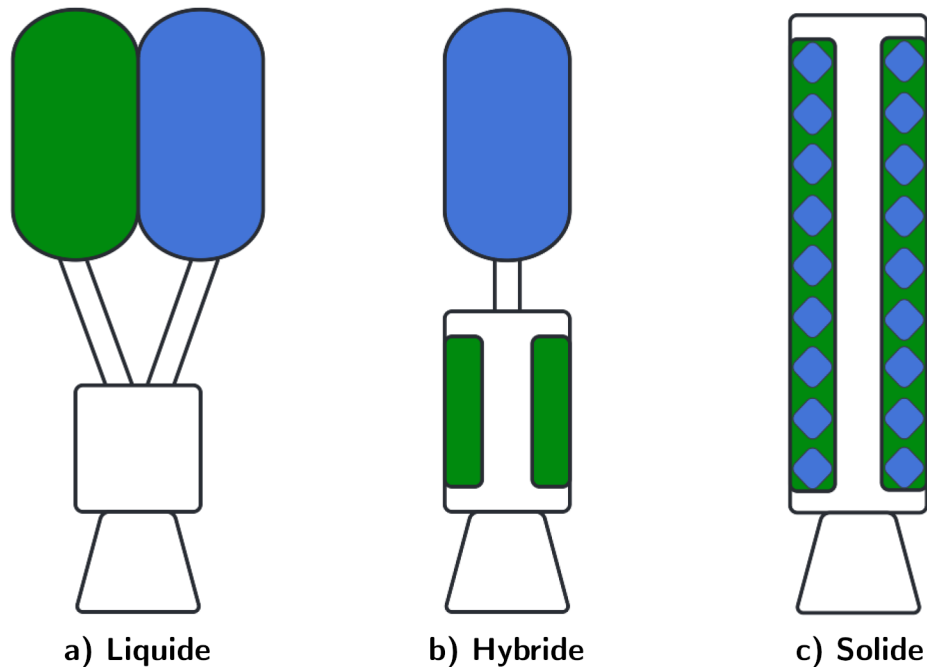


FIGURE 1.1 Schémas simplifiés des trois principaux types de moteurs-fusées. La couleur bleue représente l'oxydant et la couleur verte le combustible. Reproduit avec permission [3].

Les moteurs-fusées liquides utilisent deux ergols, un oxydant et un combustible, stockés séparément dans des réservoirs. Les ergols sont ensuite mélangés dans une chambre de combustion et brûlés pour produire une poussée. L'oxydant le plus couramment utilisé est l'oxygène liquide (LOX), mais le peroxyde d'hydrogène concentré (*High-Test Peroxide* - *HTP*) et le protoxyde d'azote (N_2O) peuvent aussi être utilisés. Une large gamme de combustibles peut être utilisée, allant de l'hydrogène liquide (LH2) au méthane liquide (LCH4), comme du kérosène raffiné (RP-1) à l'éthanol. L'utilisation d'ergols liquides cryogéniques (LOX, LH2, LCH4) permet d'atteindre des densités énergétiques plus élevées au détriment de la complexité du système de propulsion et des opérations. L'impulsion spécifique (I_{sp}) des moteurs-fusées liquides, mesure de l'efficacité propulsive, est généralement plus élevée que celle des moteurs-fusées solides et hybrides. Autre avantage, l'utilisation d'ergols sous forme liquide permet de facilement réguler la poussée du moteur en modulant le débit des ergols en fonction des besoins de la mission. Cela rend aussi possibles l'arrêt et le redémarrage du moteur en vol. La configuration biergol pour les moteurs-fusées liquides, telle que montrée à la figure 1.1, est la plus courante bien que des configurations monergol et triergol soient possibles. Des moteurs-fusées se propulsant à l'aide d'un seul ergol liquide, par exemple en catalysant la décomposition d'une substance, existent et sont parfois utilisés pour des manœuvres satellitaires, nécessitant une poussée plus faible et de grande précision.

Les moteurs-fusées solides eux combinent l'oxydant et le combustible dans un bloc solide. La combustion de la substance solide est initiée par une source d'énergie externe, généralement un allumeur pyrotechnique. Une fois la poussée amorcée, elle ne peut être modulée ou arrêtée. Seulement la composition et la géométrie du moteur peuvent influencer le profil de poussée. Il en résulte un système relativement simple, sans pièces mobiles, pouvant généralement être stocké en attente du lancement, simplifiant grandement les opérations de lancement. Les moteurs-fusées solides ont une impulsion spécifique habituellement plus faible que les moteurs-fusées liquides. Les systèmes de propulsion solides utilisent typiquement une variante de propergol composite à perchlorate d'ammonium (PCPA). Le perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4) fait office d'oxydant et est lié par un polymère combustible tel que le polybutadiène hydroxytélchélique (PBHT ou *HTPB* en anglais). Les moteurs-fusées de type solide sont ceux dont les effets environnementaux néfastes sont les plus étudiés, notamment au niveau de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique [8].

1.2 Moteurs-fusées hybrides

La troisième catégorie de moteur-fusée à propulsion chimique est le moteur-fusée hybride. Dans ces systèmes de propulsion, les ergols utilisés sont stockés sous différents états de la

TABLEAU 1.1 Comparaison des trois types de moteurs-fusées à propulsion chimique [1,2]

Type de moteur	Liquide	Solide	Hybride
Impulsion spécifique	Élevée	Faible	Intermédiaire
Poussée modulable	Oui	Non	Oui
Complexité mécanique	Élevée	Faible	Intermédiaire
Niveau de maturité technologique	Utilisation commerciale	Utilisation commerciale	Démonstration
Commentaires	+ Chambre de combustion compacte + Tests au sol simplifiés – Faible densité des ergols	+ Durée de stockage prolongée + Généralement compacts (moins de traînée) – Pas de tests (<i>hot-fire</i>) avant le vol	+ Grande gamme d'ergols utilisables + Sécurité liée à la séparation de phase des ergols – Rapport O/F variable

matière. La configuration classique, celle illustrée à la figure 1.1, utilise un oxydant sous forme liquide et un combustible sous forme solide. Les oxydants utilisés sont typiquement les mêmes qu'en propulsion liquide (LOX, HTP, N_2O). De façon analogue au moteur-fusée solide, l'allumage est provoqué par une source d'énergie externe. Une fois cette énergie fournie, c'est la chaleur dégagée par la combustion qui maintient la réaction en chaîne. Le combustible solide se vaporise sous l'effet de la température et réagit avec l'oxydant pour produire un mélange de gaz de combustion chauds. D'autres configurations sont possibles, par exemple en utilisant un combustible sous forme liquide et un oxydant sous forme solide, mais elles sont moins courantes. Les moteurs-fusées hybrides combinent, en théorie, les avantages des moteurs-fusées liquides et solides. Ils sont mécaniquement plus simples que les moteurs-fusées liquides et permettent un contrôle de la poussée en vol, contrairement aux moteurs-fusées solides. L'oxydant et le combustible étant stockés séparément, sous deux états physiques différents, les risques de mélange involontaire des ergols lors de fuites ou d'explosion suite à un choc sont mitigés. Aussi, dans le cas de la configuration hybride classique, l'utilisation d'un combustible en phase solide élargit grandement la gamme d'ergols utilisables. Des substances comme le polybutadiène hydroxytélchélique (HTPB), des types de polyéthylène (PE, LDPE, HDPE), une variété de paraffines, ou encore la cellulose furent testées comme combustibles solides pour des moteurs-fusées hybrides. La performance propulsive théorique, I_{sp} , pour certains ergols utilisés en configuration hybride, a le potentiel de rivaliser avec celle des moteurs-fusées liquides. Le tableau 1.1 résume les caractéristiques principales des trois types de moteurs-fusées présentés ici. Plusieurs efforts de recherche et développement ont été consacrés à la

propulsion hybride, mais, aujourd’hui encore, les moteurs-fusées solides et liquides dominent le marché des lancements orbitaux.

Ces efforts datent des années 1930 avec la première fusée hybride documentée, utilisant de l’oxygène liquide (LOX) comme oxydant et un mélange d’essence gélifiée comme combustible [2]. Dans les années qui ont suivi, plusieurs démonstrations de propulsion hybride ont été réalisées à différentes échelles et avec une variété de combinaisons d’ergols (N_2O /Charbon, LOX/Cellulose, HTP/PE, . . .), présentant des niveaux de succès variés. Un renouveau d’intérêt pour la propulsion hybride a été observé dans les années 1990 suite à l’accident de la navette spatiale Challenger en 1986. Cet événement, combiné à la demande grandissante dans l’industrie des satellites commerciaux, a mené à une augmentation des investissements dans la recherche portant sur les moteurs-fusées hybrides, vus comme une alternative potentiellement plus sécuritaire et moins coûteuse pour les lancements orbitaux [2]. Avec le support de la NASA et d’autres acteurs commerciaux, l’*American Rocket Company* (AMROC) a développé plusieurs itérations de moteurs-fusées hybrides (LOX/HTPB), sur le cours de deux décennies. Cette initiative a culminé avec le test du moteur hybride le plus puissant à ce jour, présentant une poussée de plus de 110 kN. De nombreuses difficultés techniques furent toutefois rencontrées lors du développement, notamment, des problèmes d’instabilités de combustion. Ultimement, le projet d’utiliser ce moteur comme système de propulsion pour un lanceur orbital fut abandonné.

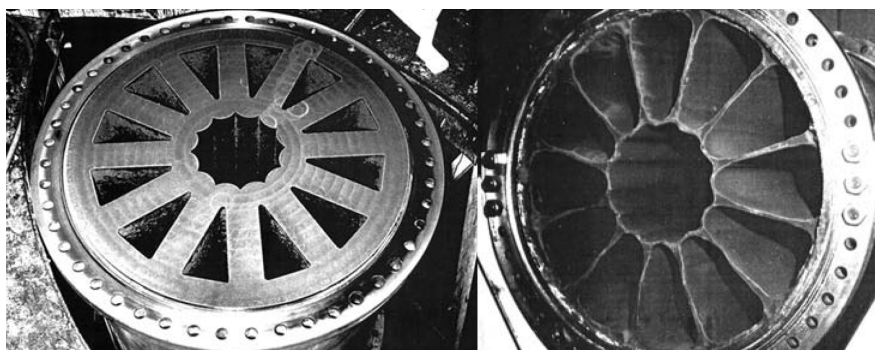


FIGURE 1.2 Conception multiport en roue de wagon d’un grain de combustible solide, 38 pc. de diamètre. De gauche à droite : Avant et après le test. Reproduit avec permission [2].

Depuis, de nouvelles approches de propulsion hybride ont été proposées. Typiquement, l’un des facteurs limitants pour la conception de moteurs-fusées hybrides est le faible taux de régression des combustibles solides utilisés. Le taux de régression ($\dot{r}$) correspond à la vitesse à laquelle le combustible solide est consommé durant l’opération du moteur. Pour obtenir la poussée désirée, la surface de combustible exposée au flux de gaz chauds doit être suffisante, de façon à ce que le rapport massique entre les ergols soit adéquat à la combustion. Un taux

de régression faible oblige de longs grains de combustible ou l'utilisation d'une conception multiport (voir figure 1.2). Il en résulte une complexification du processus de fabrication et un grain de combustible solide structurellement plus faible. Aussi, la fraction de combustible imbrûlé (*slivers*) est généralement plus importante pour les designs multiports, augmentant ainsi la masse et le volume ne contribuant pas à la poussée du moteur. Pour éviter ces problèmes et profiter d'une plus grande liberté dans la conception des moteurs-fusées hybrides, des chercheurs ont proposé l'utilisation de combustibles solides liquéfiables [9]. Lorsqu'exposée à la chaleur de la chambre de combustion, la surface des ces combustibles se liquéfie et, sous certaines conditions, est subséquemment entraînée par le flux de gaz chauds, augmentant ainsi significativement le taux de régression. L'exemple le plus étudié de combustible solide liquéfiant est la paraffine (alcanes : C_nH_{2n+2}), aujourd'hui utilisée dans plusieurs moteurs-fusées hybrides expérimentaux et amateurs.

1.3 Hypergolicité

Un autre axe de recherche en prise de vitesse dans le domaine de la propulsion fusée hybride est l'étude d'ergols hypergoliques. Deux ergols sont dits hypergoliques si, lorsque mis en contact sous certaines conditions, une combustion spontanée est provoquée. Cette caractéristique est désirable pour plusieurs applications en fuséologie, car elle peut permettre la simplification des systèmes de propulsion. Comme mentionné précédemment, dans les moteurs-fusées, une source d'énergie externe est généralement nécessaire pour amorcer la combustion des ergols. La forme des dispositifs d'allumage varie, passant de la charge pyrotechnique à l'arc électrique, en passant par des dispositifs plus exotiques comme de puissants lasers. Dans tous les cas, la présence de ces dispositifs augmente la complexité et la masse du système de propulsion. Dans le cas des charges pyrotechniques placées au niveau de la chambre de combustion, le redémarrage du moteur en vol est difficile à réaliser. L'utilisation d'ergols hypergoliques offre une alternative pour l'allumage des moteurs-fusées. Dans les moteurs-fusées liquides, le phénomène d'hypergolicité est souvent mis à profit. La combinaison hypergolique la plus courante est celle de l'hydrazine (N_2H_4) utilisée conjointement avec le peroxyde d'azote (N_2O_4), abrégé NTO en anglais. Ces deux composés sont hautement corrosifs, toxiques et nocifs pour l'environnement. L'hydrazine et ses dérivés sont aussi cancérogènes. Les dispositifs et procédures de sécurité à mettre en place pour leur utilisation sont exhaustifs, coûteux et encouragent donc la recherche d'alternatives. La croissance du marché des petits satellites, les avantages envisagés des moteurs-fusées hybrides et la possibilité de simplifier leur opération ont ravivé l'intérêt pour les ergols hypergoliques hybrides.

1.4 Éléments de la problématique

L'une des combinaisons d'ergols hypergoliques pour utilisation dans des moteurs-fusées hybrides ayant reçu beaucoup d'attention dans les dernières années est celle de l'acide nitrique (HNO_3) et du borazane (NH_3BH_3), aussi abrégé AB pour *ammonia borane* en anglais. Cette combinaison est particulièrement intéressante pour plusieurs raisons. D'abord, l'acide nitrique est un oxydant puissant, utilisé dans plusieurs moteurs-fusées liquides. Bien que corrosif, l'acide nitrique concentré est relativement sécuritaire à manipuler en comparaison à l'hydrazine et ses dérivés. Son point de fusion de -42°C en fait aussi une option intéressante pour les applications de propulsion demandant de basses températures d'opération. Le borazane (AB), quant à lui, est un solide cristallin stable à température pièce. La réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique concentré est fortement exothermique et produit une flamme verte caractéristique. L'allumage hypergolique lors de la mise en contact de ces deux substances peut être provoqué très rapidement (de l'ordre du 10 ms) [10, 11]. L'approche typiquement proposée pour l'utilisation de ce mélange hypergolique dans un moteur-fusée hybride est de combiner le borazane dans une matrice de combustible solide, par exemple de la paraffine. Il est alors théoriquement possible d'obtenir à la fois le caractère hypergolique du borazane et le taux de régression élevé de la paraffine. La combinaison obtenue est structurellement fonctionnelle et présente une impulsion spécifique théorique compétitive ($I_{sp} \simeq 260$ s). Par contre, la réaction hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique est encore mal comprise. Une meilleure compréhension et capacité de prédiction de ce phénomène sont nécessaires pour ultimement utiliser ce mélange dans des moteurs-fusées hybrides de façon sécuritaire.

1.4.1 Méthodes de caractérisation et limitations

La combinaison HNO_3 /AB/Paraffine est relativement bien étudiée sous la perspective du délai d'allumage hypergolique. Ce délai d'allumage est défini comme le temps entre la mise en contact des deux substances et l'apparition de la première flamme. Ce délai est typiquement mesuré par l'entremise de *drop tests* où une goutte d'acide nitrique est laissée tombée sur un échantillon de combustible composé du mélange AB/paraffine. Une caméra haute-vitesse est souvent utilisée pour mesurer le délai d'allumage et observer la génération de gaz précédant la combustion. Un montage expérimental typique de *drop tests* est schématisé à la figure 1.3.

Un grand nombre de tests de ce type sont documentés dans la littérature (voir chapitre 2), pour une grande gamme de conditions de température, de composition de combustibles, de concentration d'acide nitrique, de vitesse de chute de goutte, etc. De tels tests permettent de vérifier le caractère hypergolique de combinaisons d'ergols et d'identifier les facteurs princi-

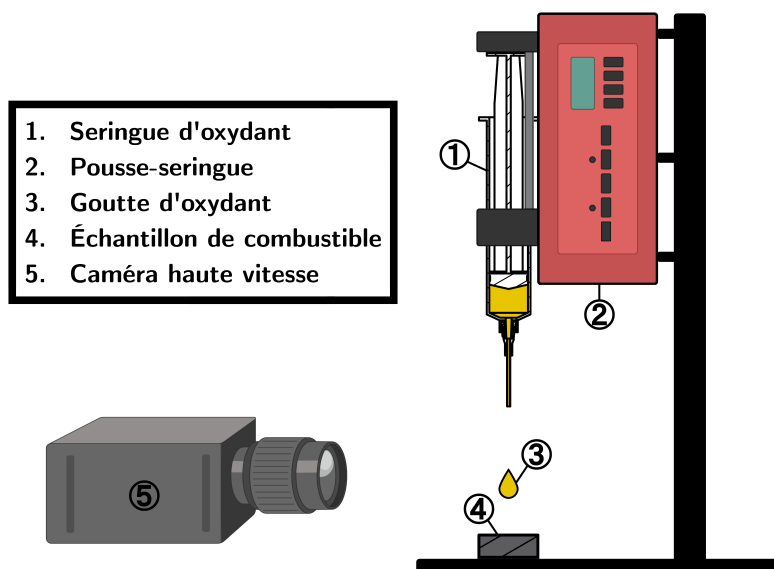


FIGURE 1.3 Schéma d'un montage expérimental pour la mesure du délai d'allumage hypergolique

paux influençant le délai d'allumage. Par contre, leur capacité explicative sur les mécanismes menant à la combustion hypergolique est limitée. La nature des gaz générés et l'énergie libérée lors de la réaction hypergolique ne sont pas caractérisées.

1.4.2 Modèles numériques et limitations

Plusieurs modèles numériques ou mathématiques ont été proposés pour tenter de prédire le délai d'allumage hypergolique. Ces modèles sont basés sur des hypothèses sur les mécanismes menant à l'allumage et les paramètres du modèle sont souvent ajustés pour obtenir une concordance avec les données expérimentales. Leur pouvoir prédictif est limité à certaines conditions précises et ils sont difficilement généralisables. Aussi, le manque de données sur la réaction hypergolique rend difficile la création de modèles plus complexes. Certains comportements observés expérimentalement ne sont pas expliqués par les modèles existants et soulignent le besoin d'une meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux.

1.5 Objectifs de recherche

Ce projet vise à pousser la caractérisation de la réaction hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique de façon à combler le manque de données utiles pour la modélisation de l'allumage. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Mettre au point un montage expérimental et les outils de traitement nécessaires pour caractériser la réaction hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique.
- Mesurer ou estimer les propriétés manquantes des espèces impliquées dans la réaction hypergolique.
- Démontrer les applications potentielles des données obtenues pour la modélisation de l'allumage hypergolique.

1.6 Plan du mémoire

Ce mémoire contient six chapitres, cette introduction formant le premier. Le deuxième chapitre présente une revue de la littérature sur l'allumage hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique. Une attention particulière est portée sur les méthodes de caractérisation expérimentale et les modèles numériques existants. Le troisième chapitre est un article à être soumis pour publication dans une revue scientifique. Il porte sur la méthode de caractérisation expérimentale mise au point et sur les résultats obtenus suite à une série de tests de réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique. Le chapitre quatre vient compléter le chapitre précédent en présentant les détails des calculs et hypothèses utilisés pour le traitement des données expérimentales. Le cinquième chapitre démontre l'application préliminaire des données obtenues aux modèles numériques existants. Finalement, le sixième chapitre conclut le mémoire en résumant les résultats obtenus, en discutant des limites du travail effectué et en proposant des pistes d'améliorations futures.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Carburants hypergoliques solides

L'une des premières utilisations documentées du phénomène d'hypergolicité dans les moteurs-fusées hybrides remonte à la fin des années 1940. Une étude fut menée par George Moore et Kurt Berman chez General Electric pour tenter d'augmenter les performances propulsives du peroxyde d'hydrogène concentré (HTP) [12]. Dans la configuration moteur proposée, des tubes de polyéthylène étaient placés en aval d'un catalyseur composé de filaments d'argent superposés. La décomposition exothermique du peroxyde d'hydrogène en oxygène et vapeur d'eau dans la chambre de combustion permettait alors l'allumage du polyéthylène. Dans ce cas de figure, l'élément catalyseur est l'argent, placé sous forme de filaments séparément du polyéthylène. Plusieurs études ont toutefois suivi, investiguant l'ajout de catalyseurs solides à même la matrice de carburant afin d'obtenir une hypergolicité avec l'oxydant.

L'historique d'utilisation des additifs métalliques dans les mélanges de carburant des moteurs-fusées solide a facilité leur adoption pour les combustibles solides hybrides. Plusieurs métaux comme l'aluminium, le lithium et le béryllium furent considérés dans les moteurs-fusées hybrides pour leurs apports énergétiques durant la combustion [2]. Des études menées pour la NASA au *Lewis Research Center* ont démontré le fonctionnement d'un moteur hybride utilisant la puissante réaction hypergolique entre le fluor et le lithium [13]. Le lithium était contenu dans une matrice d'HTPB alors que le fluor était incorporé avec l'oxygène liquide (FLOX). L'impulsion spécifique mesurée pour cette configuration était de 380 s, une performance comparable à celle des moteurs-fusées liquides modernes. Par contre, l'utilisation du fluor comme oxydant est problématique en raison des difficultés de stockage associées, de sa réactivité élevée, de sa toxicité et de son coût. Plus récemment, T. R. Sippel et al. ont mesuré le délai d'allumage du HTP avec l'aluminohydru de lithium (LiAlH_4 noté LAH) et le borohydru de sodium (NaBH_4) [14]. Des IDs inférieurs à 20 ms ont été observés pour ces deux additifs lorsqu'intégrés dans des échantillons de dicyclopentadiène (DCPD). La même combinaison (LAH/DCPD avec HTP) fut étudiée par S. C. Shark et al. dans un moteur-fusée hybride à échelle réduite afin de valider les performances propulsives en conditions réelles [15]. L'hydru d'aluminium (AlH_3) fut aussi testé et les deux additifs ont entraîné une augmentation du taux de régression vis-à-vis du DCPD pur. K. J. Stober et al. ont également étudié l'allumage du LAH (dans une matrice de paraffine), cette fois-ci avec l'acide nitrique concentré comme oxydant [16]. Une tendance inverse entre le délai d'allumage et la pression ambiante fut relevée entre 0.069 MPa à 0.3 MPa sous une atmosphère d'azote.

Des chercheurs de Technion, l'Institut de technologie d'Israël, ont testé plusieurs additifs hypergoliques potentiels en utilisant le HTP comme oxydant et le LDPE comme matrice de carburant. Le chlorure de cuivre (II) (CuCl_2), le borohydrure de sodium (NaBH_4), le chlorure de fer(II) (FeCl_2) et le chlorure de fer(III) (FeCl_3) provoquèrent tous une génération de gaz au contact du HTP, mais seul le NaBH_4 a permis un allumage hypergolique [17]. Des tests subséquents avec le NaBH_4 ont été menés pour évaluer l'effet de nombreux facteurs sur le délai d'allumage, notamment, la pression et la composition de l'atmosphère ambiante, la vitesse et la taille de la goutte d'oxydant, ou encore la nature de la matrice de carburant [18–21]. Un groupe de chercheurs basé à KAIST, en Corée du Sud, a démontré l'allumage hypergolique du peroxyde d'hydrogène avec un acétylacétonate de manganèse ($\text{Mn}(\text{acac})_3$) dans une matrice d'éthanol gélifiée. Cependant, le ID observé était relativement élevé et très variable (entre 49 ms et 307 ms) [22].

L'autre grande catégorie d'additifs hypergoliques solides est celle des amines. Les amines sont des composés organiques dérivés de l'ammoniac (NH_3) où au moins l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par un groupe carboné. L'utilisation d'amines en tant qu'additifs hypergoliques s'est fait assez naturellement au début de la recherche sur les moteurs-fusées hybrides [2]. En effet, l'hydrazine (N_2H_4), aussi appelée diamine, était déjà utilisée en Allemagne comme combustible liquide hypergolique. Aussi, la combinaison hypergolique aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), acide nitrique (HNO_3) et alcool furfurylique ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) était utilisée dans certaines fusées-sondes aux États-Unis. Dans les années 1960, l'Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA) en France a développé une fusée hybride utilisant le mélange de combustible hypergolique 2,4-Diaminotoluène ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3$)/nylon utilisé en combinaison avec l'acide nitrique [23]. Huit lancements furent effectués, à chaque fois dépassant une altitude de 100 km. Un autre exemple d'amine hypergolique avec l'acide nitrique est l'éthylènediamine diborane (*EDBB*). Les résultats de délai d'allumage obtenus par M. A. Pfeil et al. à l'université Purdue pour l'*EDBB* pur furent extrêmement convaincants (2.9 ± 0.3 ms) [24]. L'ID pour le mélange *EDBB*/HTPB est significativement plus grand (31.7 ± 19.6 ms), mais la non-toxicité et la stabilité aux conditions ambiantes de l'éthylènediamine diborane en font un additif intéressant. Cependant, très peu (ou pas) d'études subséquentes ont été publiées sur l'utilisation de l'*EDBB* dans le contexte des moteurs-fusées hybrides. Le même groupe de l'université Purdue a ensuite identifié le borazane (AB) (H_3NBH_3) comme un additif potentiel pour l'allumage hypergolique avec l'acide nitrique. Un délai d'allumage de 2.0 ms fut mesuré pour l'AB pur, stimulant l'intérêt porté pour le borazane comme additif hypergolique [10]. Des études suivirent sur, entre autres, son utilisation dans différentes matrices de combustibles, sur l'effet de la granulométrie et sur sa performance propulsive [11, 25, 26]. Des chercheurs ont aussi montré le caractère hypergolique du borazane avec un oxydant à

base de peroxyde d'azote (MON-3) [27]. L'interaction entre les propriétés mécaniques de la matrice paraffine/alpha-oléfine/AB et le délai d'allumage avec l'acide nitrique fut étudié par un groupe basé à Polytechnique Montréal [28]. B. Dumas a démontré des délais d'allumage très faibles (8.20 ms) pour une matrice de sorbitol contenant seulement 10% d'AB avec l'acide nitrique comme oxydant [29]. L'allumage hypergolique d'échantillons AB/paraffine sous un jet de fines gouttes d'acide nitrique, plus représentatif d'une configuration de moteur-fusée, fut étudié par O. Jobin [30]. Une approche de réduction du délai d'allumage de l'AB par l'ajout de particules métalliques à la matrice de carburant a été proposée par J. Jeong et al. [31]. Similairement à l'*EDBB*, le borazane, n'étant pas toxique, est un additif hypergolique avantageux au niveau des manipulations et de la sécurité. Les délais d'allumage courts (< 50 ms) documentés pour une variété de matrices combustibles et sa contribution énergétique à la combustion continuent de motiver la recherche sur l'AB en tant qu'additif hypergolique.

2.2 Propriétés du borazane

Le borazane, avant d'être considéré en propulsion hybride, a été étudié dans le cadre du stockage d'hydrogène [32, 33]. En effet, l'AB est stable à température pièce et sa masse consiste de 19.6% d'hydrogène [34]. Pur, c'est un solide cristallin blanc ou transparent avec une densité de 0.74 g/cm^3 (voir figure 2.1) [35]. La densité d'échantillon de poudre d'AB a été mesurée et variait plutôt de 0.37 g/cm^3 à 0.58 g/cm^3 selon le niveau de compression [36]. La conductivité thermique, pour ces deux densités, fut estimée à 0.189 W/m/K et 0.439 W/m/K respectivement. Une autre étude a obtenu une valeur de 15 W/m/K avec une méthodologie basée sur la norme ASTM E1225 [37]. Cette valeur semble beaucoup trop élevée considérant la conductivité thermique de composés similaires au borazane (p. ex. les polyiminoboranes $[\text{NHBN}]_n$). L'enthalpie standard de formation, ΔH_{298K}^0 , de l'AB a été calculée aux alentours de -14 kcal/mol [38, 39].

2.2.1 Décomposition thermique

Les premiers travaux portant sur la synthèse du borazane avaient déjà remarqué une libération d'hydrogène (déshydrogénation) provenant de l'AB laissé à l'air libre [40]. En effet, même à température pièce, le borazane n'est pas parfaitement stable et peut se décomposer thermiquement. Lorsque soumis à de faibles vitesses de chauffe (5 K/min), une diminution de masse de 32% fut observée au passage entre 120 et 133°C lors d'expériences d'analyses thermogravimétriques (*TGA*) [41]. Cette première décomposition est déclenchée juste au-dessus de la température de fusion de l'AB, $T_m \simeq 104^\circ\text{C}$. Une étude subséquente, effectuée à des

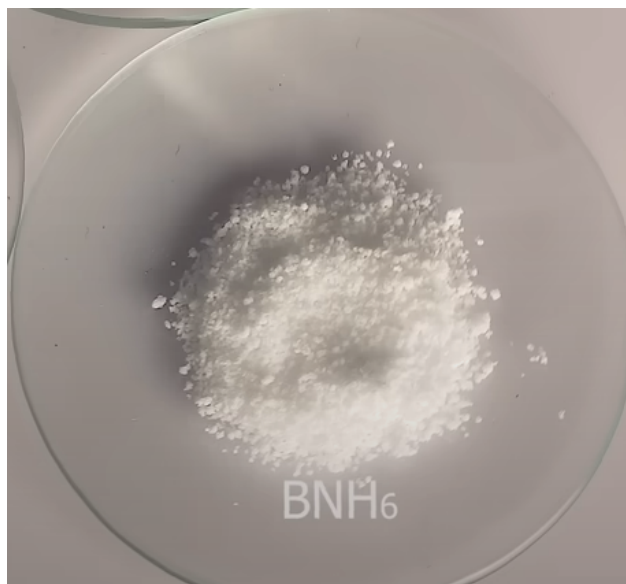


FIGURE 2.1 Apparence du borazane sous forme de poudre. Reproduit avec permission de ChemicalForce [4].

vitesses de chauffe encore inférieures (0.05 K/min et 1 K/min), a démontré que l'AB pouvait compléter sa première déshydrogénation avant d'atteindre sa température de changement de phase [42]. L'enthalpie de cette décomposition a été mesurée à -21.7 ± 1.2 kJ/mol et le volume gazeux produit estimé équivalent à environ 1 mole de H_2 pour 1 mole de H_3NBH_3 . Cependant, les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*) des gaz générés ont aussi révélé la présence de H_2BNH_2 . M. Weismiller a réalisé des expériences similaires sur la décomposition thermique de l'AB, cette fois-ci à des taux de chauffe allant jusqu'à 50 K/min [43, 44]. Une perte de masse plus grande fut mesurée pour ces vitesses de chauffe élevées et elle fut associée à la production de NH_3 et d'autres espèces condensées en plus du dihydrogène. La présence d'ammoniac montre la fracture de la liaison B–N dans le borazane $H_3BNH_3 \longrightarrow NH_3 + BH_3$.

2.2.2 Réaction d'oxydation

Les études sur la combustion du borazane avec l'oxygène sont peu nombreuses et utilisent principalement une approche théorique. R. A. Yetter et al. a identifié les espèces principales prenant part aux réactions B/O/H/C en phase gazeuse à haute température [45]. L'importance du HBO_2 , du B_2O_3 , du BO_2 et du HBO a été souligné et 58 réactions principales furent identifiées. M. Weismiller a réalisé des simulations de dynamique moléculaire utilisant le champ de force réactif ReaxFF pour étudier la réaction d'oxydation de l'AB [46]. Cette

approche à permis de proposer 57 nouvelles réactions pertinentes à la combustion de l'AB ainsi que leur cinétique chimique sous la forme d'équations d'Arrhenius [43, 47]. Dans ces simulations, la formation de HNBOH et de HNB(OH)₂ suite à l'oxydation des produits de décomposition thermique de l'AB a été observée. Lorsque la combustion est complète, les produits finaux semblent tendre à se stabiliser sous forme de H₂O, N₂, B₂O₃ et HBO₂. Un modèle de cinétique chimique de 51 espèces et de 201 réactions réversibles pour l'oxydation de l'AB fut proposé en combinant ces données avec celles de la littérature [43].

2.3 Caractérisation de l'allumage hypergolique

Les méthodes de caractérisation de l'allumage hypergolique entre deux composés sont limitées. La réaction est rapide et implique souvent plusieurs phases. L'oxydant, souvent liquide, réagissant avec l'additif solide (dans le cas de la propulsion hybride) mêle ébullition, fusion, vaporisation, pyrolyse et combustion. La présente sous-section vise à présenter quelques approches utilisées pour quantifier certains aspects de l'allumage hypergolique.

2.3.1 Mesures du délai d'allumage

Le test typique, comme mentionné dans l'introduction, vise à simplement mettre en contact les deux composés hypergoliques (*drop test*) et de mesurer le temps écoulé avant l'initiation de la combustion. Le montage le plus commun est celui présenté à la figure 1.3 et fut utilisé pour la plupart des études mentionnées dans la section 2.1. La mise en contact des deux composés peut aussi être réalisée par l'entremise d'un jet d'oxydant liquide atomisé comme dans le cas de l'étude de O. Jobin [30]. Dans sa forme la plus simple, ce type de test vise avant tout à vérifier la capacité d'un composé à servir d'additif hypergolique efficace. Un ID inférieur à 50 ms est généralement considéré comme nécessaire pour l'utilisation dans un moteur-fusée. En soi, ces tests ne permettent pas d'expliquer les mécanismes menant à l'allumage. Par contre, ils sont adaptés pour identifier les paramètres qui influencent le délai d'allumage. Plusieurs facteurs ont montré un effet sur l'ID, notamment : la pression ambiante [16, 19, 48, 49], la composition de l'atmosphère ambiante [19, 48], la vitesse et la taille de la goutte d'oxydant [19, 26, 30], la granulométrie de l'additif [11, 28] ou encore sa température initiale [50].

2.3.2 Techniques d'imagerie multi-spectrale

Les tests standards de délai d'allumage peuvent aussi être bonifiés d'outils diagnostics supplémentaires. Puisque les IDs sont généralement mesurés à l'aide de caméras haute vitesse,

il est possible de se servir de l'émission de lumière provenant de la réaction hypergolique pour tirer davantage d'information d'un *drop test*. Par exemple, des filtres optiques peuvent être utilisés pour isoler les longueurs d'onde émises par certaines espèces chimiques formées lors de la réaction hypergolique. Dans le cas du borazane, les spectres d'émission associés à plusieurs espèces provenant de la combustion sont connus [51, 52]. En utilisant plusieurs caméras haute vitesse (visible et infrarouge), Baier et al. ont pu observer la présence de BO, BO₂ et de HBO₂ en phase gazeuse suite à la réaction hypergolique entre l'AB pur et une goutte d'acide nitrique [53]. Les images ont révélé la formation rapide de HBO₂ préallumage et les auteurs ont suggéré que le dégagement de chaleur associé jouait un rôle important dans l'allumage hypergolique. D'autres études utilisent des caméras infrarouges pour estimer la température de la flamme et/ou de l'échantillon de carburant durant le test [29, 30]. Une autre approche est l'utilisation d'un filtre optique ciblant une longueur d'onde de 307 nm, ce qui permet de quantifier et de localiser la présence de radicaux OH* dans la phase gazeuse. Cette technique a été utilisée pour tenter d'estimer l'intensité de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique [28]. Un avantage notable de ses méthodes optiques est qu'elles permettent de visualiser la réaction hypergolique en temps réel et avec une excellente résolution spatiale. La séquence et la localisation des événements menant à l'allumage peuvent être observées et quantifiées.

2.3.3 Méthodes d'analyse de gaz

Différentes méthodes d'analyse de gaz peuvent être utilisées pour caractériser les produits générés par une réaction chimique. Comme mentionné précédemment, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR* pour *Fourier-transform infrared spectroscopy*) a déjà été utilisée pour Weismiller pour identifier certaines espèces formées lors de la décomposition thermique de l'AB. Cette technique fonctionne en projetant des faisceaux de lumière infrarouge sur l'échantillon à analyser et en mesurant les différentes fréquences d'absorption. Les spectres d'absorption peuvent alors être corrélés à des espèces chimiques spécifiques pour déduire la composition de l'échantillon. Cette méthode est applicable à des concentrations aussi faibles que quelques parties par million (ppm) et a une fréquence de rafraîchissement plus élevée que la spectrométrie de masse. Par contre, elle ne permet pas de détecter la présence de gaz nobles ou diatomiques (p. ex. H₂, O₂, N₂, Ar, etc.) [54]. Le dihydrogène étant un produit de réaction important dans le contexte de l'allumage hypergolique du borazane, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier n'est pas l'outil le plus approprié dans le contexte de ce mémoire.

Des informations sur la nature des espèces générées suite à une réaction chimique peuvent

aussi être obtenues par spectrométrie de masse. Avec cette méthode, le gaz à analyser est d'abord échantillonné par un capillaire avant d'être ionisé par un faisceau d'électrons. Les ions formés sont ensuite accélérés par un champ électrique et séparés en fonction de leur rapport masse-sur-charge (m/z). Deux types d'analyseurs courants pour effectuer cette classification en fonction du rapport masse-sur-charge sont l'analyseur quadripolaire (*QMS*) et l'analyseur à temps de vol (*time-of-flight*, *TOF-MS*). Un analyseur quadripolaire crée un champ électrique oscillant de façon à ce que seuls les ions ayant un rapport masse-sur-charge spécifique soient sélectionnés et mesurés par un détecteur. Un spectromètre de masse utilisant un analyseur quadripolaire est schématisé à la figure 2.2. Un analyseur à temps de vol mesure plutôt le temps nécessaire pour qu'un ion, soumis à un champ électrique, atteigne un détecteur. Dans les deux cas, un courant électrique (I) est généré lors de l'impact de l'ion sur le détecteur et l'intensité relative du signal est fonction du nombre d'ions ayant atteint le détecteur.

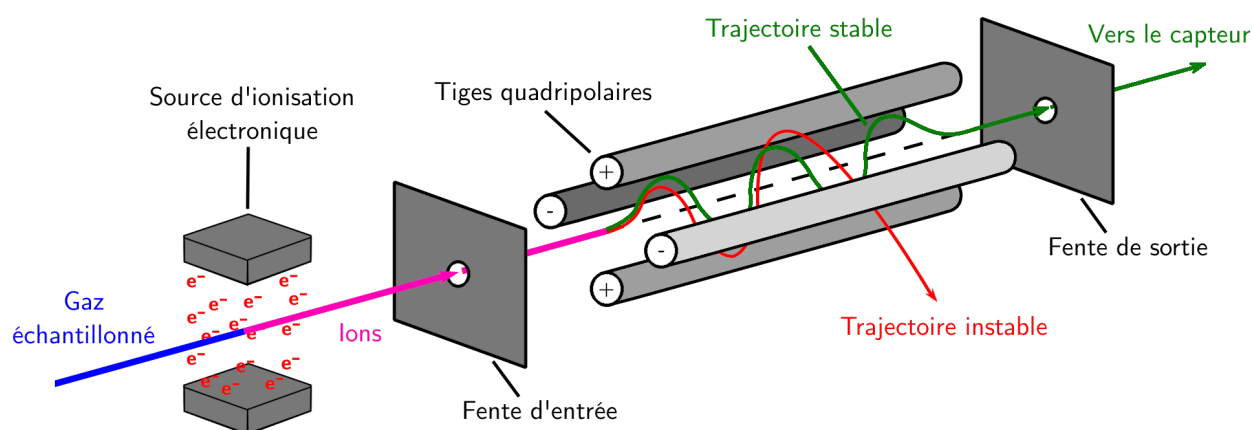


FIGURE 2.2 Schéma simplifié d'un spectromètre de masse utilisant un analyseur quadripolaire (*Quadrupole Mass Spectrometer : QMS*)

Le nombre de molécules ionisées d'une certaine espèce (i) à partir d'un échantillon de gaz est proportionnel à la concentration molaire de cette espèce dans le gaz (c_i) et de la probabilité d'ionisation du gaz en question (*ionization probability*, IP_i). Le signal généré par le spectromètre de masse pour une espèce en particulier sera donc proportionnel au produit de ces deux variables ($I_i \propto c_i \cdot IP_i$) [55]. D'autres facteurs comme la température ambiante et la sensibilité de l'appareil peuvent aussi influencer l'intensité du signal, mais le facteur déterminant pour la probabilité d'ionisation est la section efficace d'ionisation (σ_i). La section efficace d'ionisation peut être vue comme la surface exposée d'une molécule face au flux d'électrons ionisants. Plus cette surface est grande, plus élevée est la probabilité qu'un électron arrive à frapper la

molécule et à lui arracher un électron. La figure 2.3 représente visuellement ce phénomène. La section efficace d'ionisation varie en fonction de l'énergie des électrons incidents et de la nature de l'espèce à ioniser. Elle peut être trouvée dans la littérature pour plusieurs espèces communes ou être estimée à l'aide de modèles théoriques.

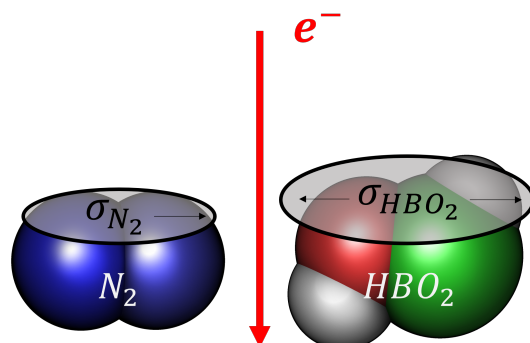


FIGURE 2.3 Illustration simplifiée de la section efficace d'ionisation de deux espèces (N_2 et HBO_2)

La spectrométrie de masse par temps de vol (*TOF-MS*) a été utilisée par M. Weismiller pour étudier les produits de décomposition thermique de l'AB [43]. La présence d'hydrogène, d'ammoniac et de H_2BNH_2 a été révélée. La spectrométrie de masse a aussi été utilisée, dans le contexte des ergols hypergoliques liquides, pour étudier les produits de réaction. Le mélange de 3-Carène, de norbornadiène et d'alcool furfurylique est hypergolique lorsque mis en contact avec l'acide nitrique fumant rouge (*RFNA*). S. G. Kulkarni et al. ont volontairement ralenti cette réaction pour en étudier les mécanismes préallumage par spectrométrie de masse [56]. De façon similaire, S. Q. Wang et al. ont utilisé différentes concentrations d'acide nitrique pour étudier les produits de la réaction hypergolique (*TOF-MS*) avec le monométhylhydrazine (MMH, $(H_3C)HN-NH_2$) [57]. L'utilisation de faibles concentrations d'acide nitrique leur a permis d'obtenir le mélange de gaz généré sous des conditions sans allumage. Aucune étude du genre n'a été trouvée pour les additifs hypergoliques solides (e.g. AB) dans le contexte de la propulsion hybride.

2.4 Modélisation du délai d'allumage

2.4.1 Modélisation thermique de la phase liquide

Un modèle pour prédire le délai d'allumage entre un oxydant liquide et une matrice de carburant solide contenant un additif hypergolique a été proposé par D. A. Castaneda et

al. [58]. Ce modèle est basé sur les travaux de modélisation de F. A. Williams et de S. Hassid et al. sur l'allumage hypergolique des ergols gélifiés [59,60]. Une implémentation de ce modèle fut effectuée par S. Nath et al. pour prédire l'ID en fonction de l'épaisseur minimale de la couche de liquide (h_{min}) suite à l'impact de la goutte d'oxydant [20]. Ce modèle estime un dégagement de chaleur à l'interface entre l'oxydant et le combustible et fait l'hypothèse que l'allumage se produit lorsque la vitesse d'augmentation de température dans la couche de liquide devient asymptotique. L'augmentation de température (ΔT) dans la couche liquide est régie par la relation suivante :

$$\rho_l C_p A h_{min} d\Delta T \approx A q dt \quad (2.1)$$

où A est la surface couverte par la couche d'oxydant d'épaisseur h_{min} , q est le flux de chaleur généré par la réaction hypergolique et où ρ_l et C_p sont respectivement la densité et la capacité thermique massique de l'oxydant liquide. Le dégagement de chaleur est donné par une relation de type Arrhenius tel que :

$$q = q_0 \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right) \quad (2.2)$$

où q_0 est le dégagement de chaleur à la température initiale T_0 , E est l'énergie d'activation de la réaction hypergolique et R est la constante des gaz parfaits. À l'interface ($x = 0$), la température est donnée en fonction de ce dégagement de chaleur et de la conductivité thermique de l'oxydant liquide (λ_l) :

$$-\lambda_l \frac{\partial T}{\partial x} = q_0 \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right) \quad (2.3)$$

L'augmentation de température (ΔT) loin de l'interface ($x = \infty$) est estimée nulle. Après combinaison et simplification de ces équations, S. Nath et al. proposent une équation simplifiée pour l'augmentation de température dans la couche de liquide de hauteur h_{min} :

$$\frac{E\Delta T}{RT_0^2} = -\ln \left[1 - h_{min} \left(\frac{2}{\lambda_l} \left\{ \frac{t}{\rho_l C_p} \right\}^3 \right)^{1/2} \left(\frac{Eq_0}{RT_0^2} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

Une bonne correspondance fut obtenue entre ce modèle et les résultats expérimentaux pour l'allumage hypergolique du HTP avec le borohydrure de sodium (NaBH_4) lorsqu'utilisé comme additif dans une matrice de polyéthylène haute densité (*HDPE*) [20]. La diminution du délai d'allumage avec l'augmentation de la vitesse de goutte d'oxydant (et donc avec

un h_{min} qui diminue) est correctement représentée. Cependant, la valeur du dégagement de chaleur (q_0) fut choisie de façon à ce que le modèle corresponde aux résultats expérimentaux. Aussi, ce modèle ne prend pas en compte certains effets connus pour influencer l'allumage hypergolique, comme la pression ou la composition de l'atmosphère ambiante. Le transfert de chaleur vers le solide et la phase gazeuse n'est pas non plus considéré.

2.4.2 Modélisation multiphysique

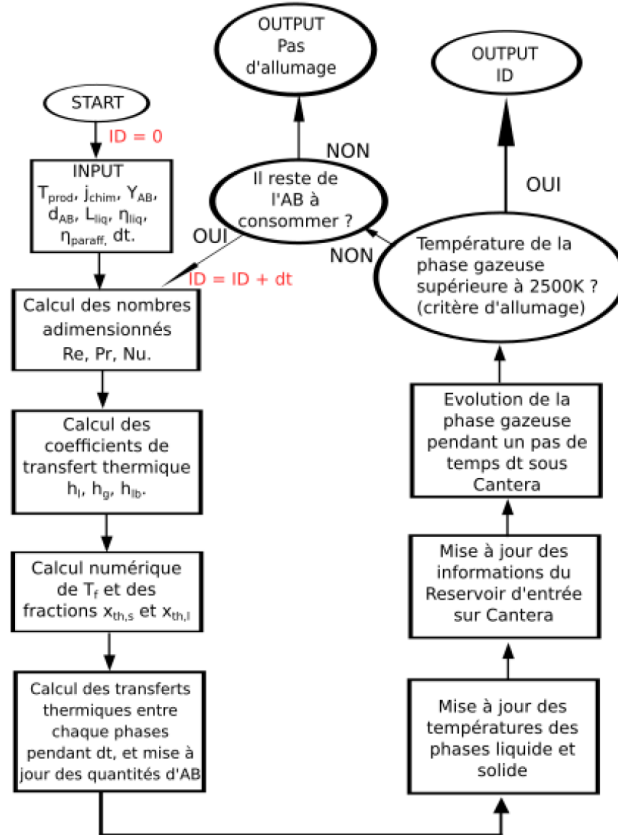


FIGURE 2.4 Schéma du modèle d'allumage hypergolique proposé par A. Maschiella [5]

A. Maschiella a proposé un modèle multiphysique prenant en compte les transferts de chaleur entre les différentes phases lors de l'allumage hypergolique [5]. L'allumage hypergolique de l'acide nitrique avec l'AB dans une matrice de paraffine fut considéré pour le développement du modèle. Dans ce modèle, l'allumage hypergolique se déroule en phase gazeuse au dessus de la phase liquide. La réaction hypergolique est approximée par une réaction globale où la consommation d'une mole de borazane libère une mole de H_2 et une mole de H_2BNH_2 . Ces gaz traversent la phase liquide en y transférant une partie de leur énergie thermique avant d'atteindre la phase gazeuse. Le mécanisme cinétique de M. Weismiller pour l'oxydation de

l'AB et de ses produits de réaction est utilisé pour modéliser la phase gazeuse. Puisque les propriétés de transport ne sont pas connues pour la plupart des espèces impliquées, une modélisation 0D de la phase gazeuse avec le logiciel Cantera est utilisée. Le délai d'allumage est mesuré comme le temps nécessaire pour que la température de la phase gazeuse dépasse 2500 K. La figure 2.4 schématise le fonctionnement du code MATLAB proposé par A. Maschiella pour son modèle d'allumage hypergolique. Ce modèle parvient à reproduire certaines tendances observées expérimentalement, comme l'effet de la viscosité de la matrice de paraffine sur le délai d'allumage.

Par contre, comme pour les travaux de S. Nath et al., les résultats obtenus avec ce modèle dépendent fortement de plusieurs hypothèses fondamentales de base. La composition des gaz générés par la réaction hypergolique ainsi que la quantité de chaleur dégagée ne sont pas connues et peuvent seulement être estimées pour faire correspondre le modèle aux observations expérimentales.

2.5 Analyse critique de la littérature et besoin de recherche

Une meilleure compréhension des mécanismes menant à l'allumage hypergolique est nécessaire pour le développement et l'utilisation de nouveaux additifs hypergoliques. Les modèles d'allumage hypergolique existants soulignent le manque de données expérimentales qui pourraient permettre la création de modèles plus complexes. En effet, plusieurs paramètres connus pour influencer le délai d'allumage, comme la pression ambiante ou la composition de l'atmosphère ambiante, ne sont pas pris en compte dans les modèles actuels, faute de données. Aussi, les paramètres d'entrée des modèles existants sont souvent difficiles à obtenir expérimentalement et doivent donc être estimés ou choisis arbitrairement de façon à ce que le modèle valide les résultats expérimentaux. La plupart des études expérimentales sur l'allumage hypergolique des additifs solides sont limitées à des tests de délai d'allumage ne permettant généralement pas d'expliquer les mécanismes fondamentaux qui mènent à l'allumage. Dans le cas de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique, des études ont montré que l'allumage est un phénomène se produisant en phase gazeuse [29, 53]. Le manque de données sur les propriétés de transport des produits de réaction du borazane ne permet pas de modéliser adéquatement la combustion en phase gazeuse. Des méthodes utilisant la spectrométrie de masse existent et furent utilisées pour caractériser les produits de réaction préallumage de certaines combinaisons hypergoliques liquides [56, 57]. Des méthodes similaires n'ont jamais été utilisées pour étudier les produits de réaction de l'allumage hypergolique de l'AB avec l'acide nitrique.

Dans ce projet de recherche, un montage expérimental utilisant la spectrométrie de masse

sera mis au point et utilisé pour la caractérisation de la réaction hypergolique entre le borazane et l'acide nitrique. Les produits de réaction générés lors de la réaction seront transportés par un gaz inerte pour éviter toute réaction secondaire avec l'oxygène de l'air. La composition des gaz générés sera estimée à l'aide d'une méthode de calibration basée sur les sections efficaces d'ionisation. Les données manquantes nécessaires à l'utilisation de cette méthode seront obtenues à l'aide de techniques *ab initio* de chimie numérique. Les propriétés de transport nécessaire seront aussi calculées pour permettre la modélisation 1D de l'allumage en phase gazeuse. L'énergie dégagée lors de la réaction hypergolique sera mesurée à l'aide de thermocouples situés stratégiquement dans le montage expérimental. Ces données, sur la nature des gaz générés et sur l'énergie dégagée au contact de l'acide nitrique et de l'AB, permettront de mieux comprendre les mécanismes menant à l'allumage hypergolique et serviront de paramètres d'entrée pour la modélisation préliminaire de l'allumage hypergolique en phase gazeuse.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : CHARACTERIZATION OF THE HYPERGOLIC REACTION BETWEEN AMMONIA BORANE AND NITRIC ACID

William Kaprolat and Étienne Robert

Submitted to the Journal of Propulsion and Power on June 20th, 2024.

3.1 Abstract

The ignition mechanism of ammonia borane (AB) with nitric acid (HNO_3) is not well understood and yet is of great interest for the use of this propellant combination in hybrid rocket engines. The lack of experimental data on the pre-ignition reaction with nitric acid hinders modelling efforts. The present study hence focuses on the measurement of reaction products and heat release in conditions allowing the investigation of pre-ignition thermochemistry. A custom atmosphere-controlled test-tube was used to conduct drop tests with 60% and 90% (v/v) nitric acid. The outgassed species are sampled and analyzed using mass spectrometry and the heat release of the reaction is quantified. A lower mole fraction of H_2 was observed at oxidizer concentrations of 90% ($x_{\text{H}_2}=0.149$, $\text{SD}=0.034$) than at 60% ($x_{\text{H}_2}=0.239$, $\text{SD}=0.060$). For HBO_2 , the opposite was observed with a higher mole fraction at 90% ($x_{\text{HBO}_2}=0.020$, $\text{SD}=0.006$) than at 60% ($x_{\text{HBO}_2}=0.010$, $\text{SD}=0.007$). These results provide insight on the possible decomposition pathways of AB favoured at different nitric acid concentration. Lennard-Jones parameters for species relevant to the ammonia borane decomposition and oxidation processes were computed from ab initio methods. These values provide a starting point to model the diffusion flame that occurs in the gas phase above the fuel sample. The techniques presented in this study could also be applied to other hypergolic propellant combinations.

3.2 Introduction

Hypergolic propellants are of interest since the beginning of modern rocketry. As early as 1935, hydrazine (N_2H_4) was already found to be hypergolic with highly concentrated hydrogen peroxide (H_2O_2). The advantages of not needing a heavy and/or complex ignition system were quickly recognized for all types of liquid rockets. Recent interest in hybrid propulsion systems as a potential way to reduce the costs of space launches has spawned a new wave of research in hypergolic solid propellant additives.

One combination of fuel additive and oxidizer that has received extensive attention is ammonia borane (AB) and nitric acid. Ammonia borane is mainly known for its hydrogen storage capacity but can also be used as an energetic additive in solid rocket fuels. AB contributes to the combustion performance with its high energy content and nitric acid raises less health concerns than the more traditional hydrazine derivatives. The ignition delay of AB with highly concentrated nitric acid has been extensively studied in recent years and was shown to often be under the desirable 50 ms threshold for hypergolic propellants [11, 25, 29, 53]. On the other hand, the actual reaction kinetics happening between AB and HNO_3 are not as thoroughly investigated compared to hypergolic hydrazine-based propellants. The release of reaction products in the gas phase and how they lead to ignition is not well understood. Baier et al. [53] used a multi-spectral imaging technique to study the ignition mechanism of AB with nitric acid and underlined the importance of HBO_2 formation on the heat release of the hypergolic reaction. Such recent knowledge of the gas-phase events occurring prior to ignition is not yet quantified and therefore cannot be included in the modelling efforts of hybrid hypergolic ignition.

In the context of hybrid propulsion research, most hypergolic ignition models base their mechanism on the heat released by the reaction between the fuel additive and the oxidizer. They define the ignition as the point where the temperature rises asymptotically, either in the oxidizer layer or at the interface with the fuel. This temperature rise is, of course, dependent on physical parameters influencing the heat transfer (e.g. ρ_{fuel} , ρ_{ox} , λ_{fuel} , λ_{fuel}) but also fundamentally on the heat release (ΔH_{rx} in kJ/mol) of the hypergolic reaction. This value is difficult to obtain experimentally since the additive and oxidizer reacts quickly (in the millisecond range) and is often associated with secondary processes such as the appearance of flames. Once ignited, both the hypergolic reaction products and the vaporized fuel matrix (if present) can participate in gas phase combustion.

As mentioned in some hypergolic additives studies [19, 48, 61], the surrounding gas also has an importance in the ignition process and in the resulting ignition delay (ID). Most ID modelling efforts focus exclusively on the interaction between the fuel sample and the liquid oxidizer. This type of model does not take into account the surrounding atmosphere where the actual gas phase ignition occurs. Lack of information on the species outgassed during the pre-ignition hypergolic reaction prevents the modelling of the gas phase heat and mass transfer processes occurring above the fuel sample. Since ammonia borane could be used as a hypergolic additive for rocket engines operating in a multitude of environments, it is important to better understand the pre-ignition reaction products that can be formed and obtain their transport properties once in the gas phase.

The present work is carried out in an atmosphere-controlled test section that enables the direct measurement of key parameters in the hypergolic reaction between AB and nitric acid. In this experimental apparatus, AB-doped paraffin fuel samples are put in contact with nitric acid droplets. The resulting reaction products are carried by an inert flow, sampled and analyzed using mass spectrometry. Strategically placed thermocouples allow heat release estimations. Transport properties of the reaction products are then calculated using *ab initio* methods. The results enable further modelling works. The objective is also to help bridge the gap between experimental drop tests and modelling efforts in hypergolic additives studies.

3.3 Methodology

3.3.1 Fuel sample preparation

Rectangular fuel samples ($1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$) made of Ammonia Borane (AB) and paraffin wax are used in all tests. The AB (chemical formula H_3BNH_3 , #900-1016, Boron Specialties LLC) is obtained in powder form with a purity of 97%, as stated by the manufacturer. The paraffin wax (FR5560, Candlewic) is purchased as a solid slab and broken down into a powder. Both powders are then sifted through multiple meshes to obtain a granulometry between 212 and 500 μm . The powders are weighed using a milligram scale (NewClassic MF MS304S/03, Mettler Toledo, Switzerland) to obtain the desired mass ratios and thoroughly mixed in a custom Y-mixer. The mixture is then placed in a cylindrical mould ($\varnothing 76.2\text{ mm}$) between two acrylic disks to achieve a smooth surface finish. A hydraulic press (model PER-3042A, series CH9D1850, Enerpac) is used to progressively apply a force up to 115 kN, generating a pressure of 25.2 MPa inside the mould. The fuel samples are then cut to size using a sharp blade, wiped clean of any residue and stored in an airtight container with moisture absorbing desiccant.

3.3.2 Fuel sample imaging and analysis

To characterize the fuel sample's surface, fuel disks were made using the method described above but left uncut. Additive mass loading of 10%, 15% and 20% (w/w) were studied with 3 fuel disks made for each. Fuel disks were then soaked in room temperature water for two minutes to dissolve the exposed AB grains, leaving small voids in place of the additive. Paraffin wax, being non-soluble in water, was left unaffected. A few drops of black liquid dye were then spread over the surface of the fuel disks and wiped to leave only the voids filled. Images of both faces were taken for each fuel disk (Nikon D750 Camera, Sigma EX DG Macro 50 mm F2.8 Lens).

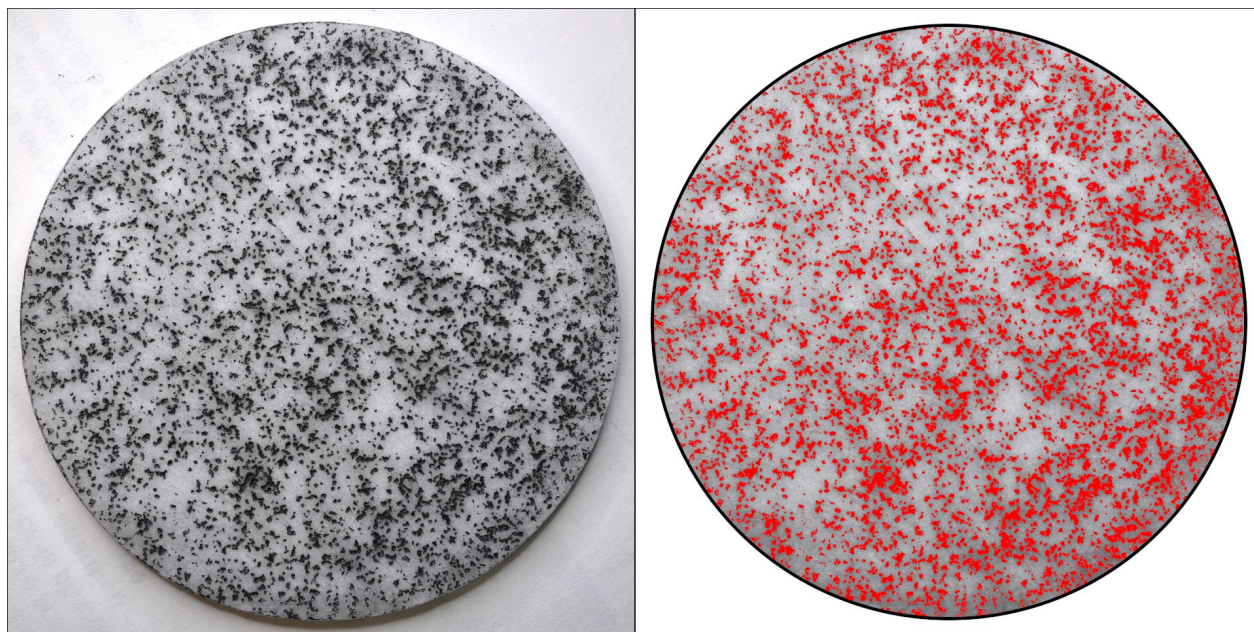


Figure 3.1 Left : Fuel disk surface, 10% AB (w/w), treated with black dye. Right : Image analysis of fuel disk surface with zones detected as AB grains marked in red.

A MATLAB script was used to first convert the fuel disk images to grayscale. From these, binary images were then generated using Otsu's method, segmenting the fuel disk's surface into either additive or fuel regions. An area opening was performed to clean the images of regions smaller than 10 contiguous pixels, generally small artifacts and light reflections on dye filled voids. The fraction of the fuel disks surface identified as additive could then be calculated. An additional fuel disk was made as a control with an additive mass loading of 0% in order to evaluate the effect of voids present naturally on the paraffin disk's surface. For this disk, the black dye filled about 3.2% of the surface. This value was subtracted from the area fractions obtained for AB-doped fuel disks. Figure 3.1 shows an image of a dye-treated fuel disk before and after analysis. Results of the fuel characterization are discussed in subsection 3.4.1.

3.3.3 Hypergolic drop tests

The experimental drop test setup consists of an atmosphere-controlled test tube connected to a mass spectrometer. The test tube body is made from clear polycarbonate, allowing visual access from outside. Drop tests were carried in this air-tight tube with a single droplet of oxidizer deposited onto the surface of the fuel sample. Figure 3.2 shows a schematic diagram of the experimental setup.

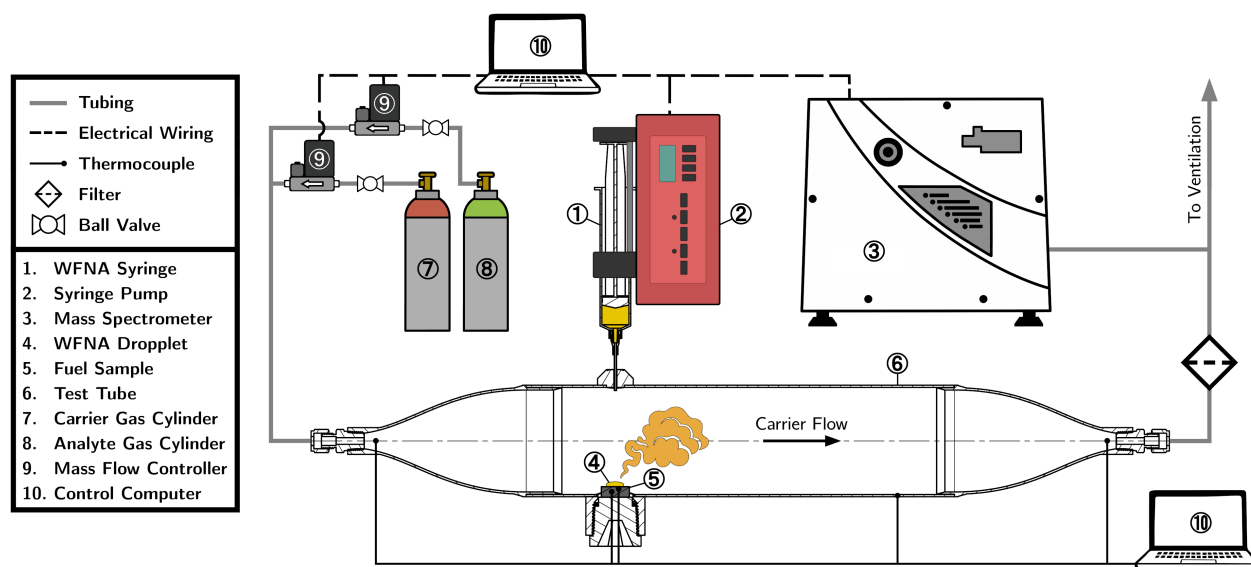


Figure 3.2 Schematic diagram of experiment setup

The oxidizer used was concentrated nitric acid (chemical formula HNO_3 , #A202-212, Fisher Scientific), either 90% (v/v) or diluted down to 60% (v/v) with distilled water. The syringe containing the oxidizer was equipped with a 16-gauge blunt ended needle, resulting in 20 μL and 13 μL droplets for 90% and 60% nitric acid respectively. The tip of the needle was placed 70 mm above the fuel sample surface. The syringe was operated by a programmable syringe pump (1000-US / SyringeONE, New Era Pump Systems Inc.) dispensing nitric acid at a rate of 0.100 mL/min to ensure repeatability. Five drop tests were carried out for both nitric acid concentrations. All fuel samples were prepared by the method in subsection 3.3.1 with an additive mass loading of 20% (w/w). For each test, the fuel sample was installed in the test tube through the threaded adapter.

A constant flow of inert gas was maintained for the duration of the drop tests by a set of two computer-controlled mass flow controllers (HFC-202, Teledyne Hastings Instruments). The inert flow consisted of 2.14 SLPM of argon (Ar) and 0.12 SLPM of dinitrogen (N_2) fed from size K gas cylinders. These values were chosen iteratively by increasing the mass flow until drop tests showed no more signs of ignition. Mass flow controllers were calibrated for each gas across their voltage range (0 V to 5 V) using a flow calibrator (Definer 220, MesaLabs, Brandt Instruments). Gaseous products generated during the hypergolic reaction between the nitric acid droplet and the AB additive were carried by the inert gas flow through the test tube. These gases were further channelled towards ventilation after being sampled by the mass spectrometer. Using a controlled inert gas flow allowed to estimate the composition of the reaction products (see subsection 3.3.4). The use of both Ar and N_2 in known concentration

relative to each other allowed validation of the estimation method during the tests. To avoid deposition of non-gaseous reaction products in the mass spectrometer’s chamber or capillary, a particulate filter (370A-25-178-60, Headline Filters) was installed at the outlet of the test tube.

The experimental setup is equipped with five type K thermocouples recording temperature at a frequency of 4 Hz. Two thermocouples reach the fuel sample through the threaded adapter. The thermocouples were inserted in the fuel sample from below towards the top surface. One was placed as close as possible to the surface without protruding through and the other at half the height of the sample. These two measured the temperature of the fuel sample during the hypergolic reaction. Two other thermocouples are installed at the inlet and outlet of the test tube respectively. They monitored the amount of heat released in the flow by using the temperature differential between outlet and inlet. The last thermocouple is bonded to the test tube surface from the outside to evaluate the amount of heat transferred from the flow to the test tube body. The assumptions used for the estimation of thermodynamic properties are detailed further in subsection 3.3.5.

3.3.4 Mass spectrometry

The gases outflowing from the test tube were sampled by an electron-ionization quadrupole mass spectrometer (EI-QMS) (Cirrus LM99, MKS Instruments, Spectra Products). The sampling capillary was heated to 180 °C to prevent condensation. The reaction products were pumped to the vacuum chamber (5×10^{-5} mbar range) of the mass spectrometer by a turbomolecular pump (Pfeiffer, model TMU071-003P, 60 L · s⁻¹ N₂). For all tests, the electron energy was set at 40 eV.

Initial drop tests were conducted with the QMS scanning the entire 1-200 amu mass range to identify the m/z (mass-to-charge) peaks observed during the hypergolic reaction. Each m/z peak was linked to a plausible species based on the existing ammonia borane literature and the known mass spectra from the NIST Mass Spectrometry Data Center [62]. For example, the signal at a m/z of 2 was associated with the AB release of H₂ during the reaction. Further discussion on the matching of m/z peaks with probable species can be found in subsection 3.4.2. Subsequent drop tests were performed with the spectrometer scanning only the reduced m/z range of interest, increasing the scan rate to approximately 0.1 Hz.

Raw ionic currents from the mass spectrometer were corrected to account for vacuum chamber pressure (p_v) shifts and to remove the baseline current. The standardized ionic current ($\tilde{I}_A$)

for a species A was obtained from the raw ionic current (I_A) with the following expression:

$$\tilde{I}_A = \frac{I_A}{p_v} - \frac{I_A(x_A = 0)}{p_v(x_A = 0)} \quad (3.1)$$

where $I_A(x_A = 0)$ and $p_v(x_A = 0)$ correspond to the raw ionic current and the vacuum chamber pressure when the mole fraction of the species (x_A) is 0. This $x_A = 0$ point was obtained before each test and for all species by sampling pure Ar gas with the QMS and waiting until a plateau was reached. Raw ionic currents were considered stable when the variation over 5 min was less than 0.5%. Then, $p_v(x_A = 0)$ and $I_A(x_A = 0)$ for all species were calculated by averaging 10 data points. The resulting standardized mass to charge ratios obtained for a typical reaction between AB and nitric acid are shown in Figure 3.3. The peaks are observed over a large period of time relative to the actual duration of the hypergolic reaction. This is explained by the low inert flow rate and the low QMS suction rate.

For species that were easily obtainable and relevant to this hypergolic reaction study (Ar, N₂, H₂, O₂, H₂O and CO₂), calibration curves were built, linking standardized ionic currents ($\tilde{I}_A$) to the actual mole fractions. Calibration adjustments were performed before each test to account for the drift of instrument sensitivity [63].

For species where direct calibration was not possible (e.g. HBO₂), the partial ionization cross section (PICS) method was used [55]. The ionic currents of un-calibrated species were put in relation with the calibrated ionic current of N₂⁺ by means of their respective PICS as:

$$x_B = \frac{\tilde{I}_B}{\tilde{I}_{N_2^+}} \cdot \frac{\sigma_{N_2^+}}{\sigma_B} \cdot x_{N_2} \quad (3.2)$$

where σ_B and σ_{N_2} are the partial ionization cross sections of the uncalibrated species and N₂ respectively. PICS values were obtained by combining total ionization cross sections (TICS) and mass spectra from existing databases [62,64]. For species where ionization cross sections were not available, TICS were estimated from the binary-encounter-Bethe (BEB) model for electron impact ionization [65]. All ab initio quantum chemistry calculations were computed with the PySCF [66] Python package. Geometry optimizations were done using the B3LYP hybrid density functional [67,68] and 6-311+g(d,p) basis sets [69–71]. The needed molecular orbital energies were obtained from CCSD/cc-pVTZ [72,73] calculations. For unknown mass spectra (HBO₂ and H₂BNH₂), a singly charged ion with no fragmentation was assumed. This hypothesis is supported by work from W.J. Miller suggesting limited fragmentation for HBO₂ at electron energies lower than 70 eV [74]. At 70 eV, monomeric aminoborane (H₂BNH₂) is

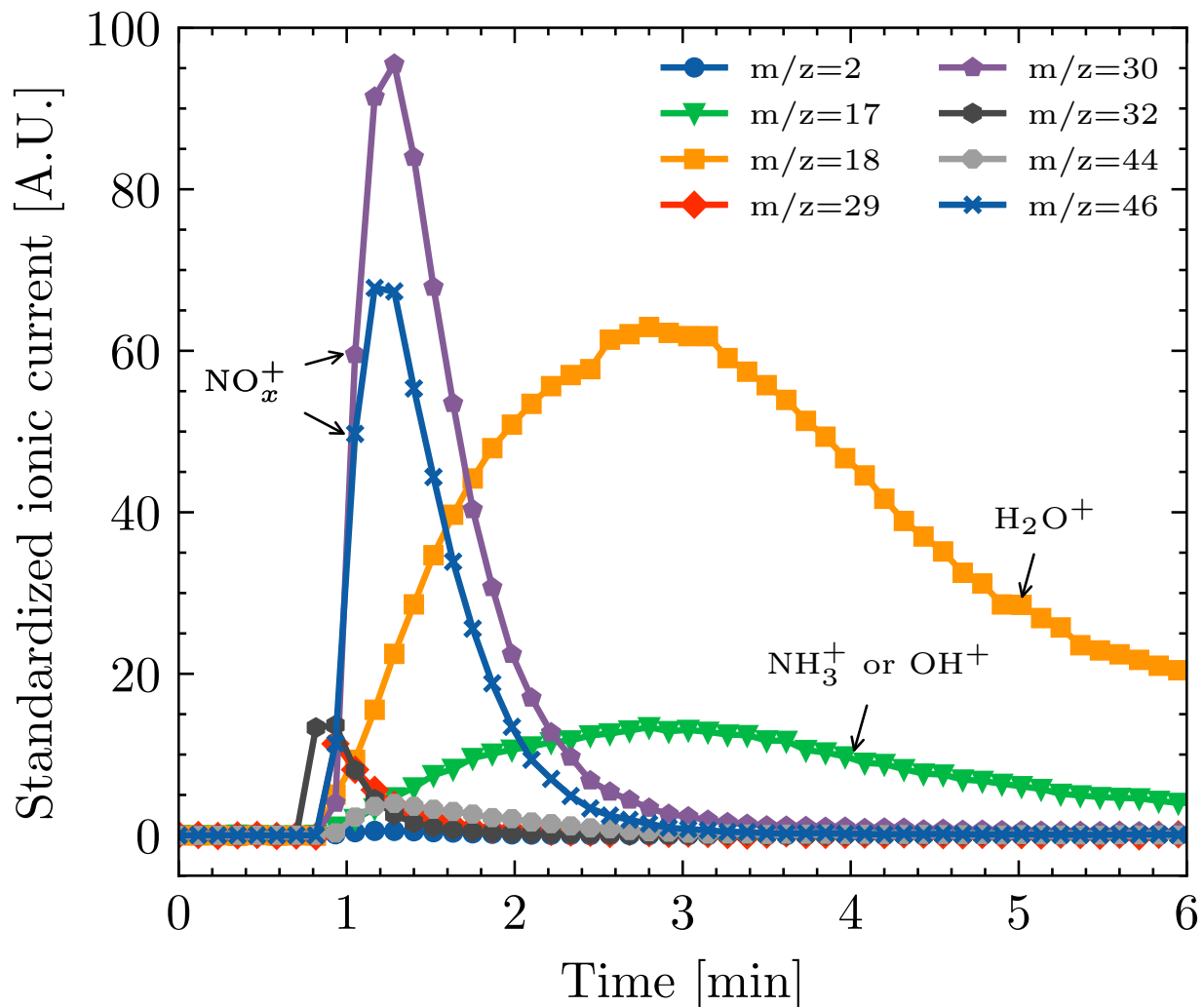


Figure 3.3 Standardized mass to charge ratio signals from sample hypergolic reaction of AB with 90% nitric acid

known to generate m/z peaks at 27 and 28 in addition to the main peak of 29 but those peaks were not observed in the current work with an electron energy of 40 eV [43]. Following this method, the PICS of HBO_2^+ ($m/z = 44$) and H_2BNH_2^+ ($m/z = 29$) were estimated at $3.097 \text{ \AA}^2$ and $4.166 \text{ \AA}^2$ respectively.

Using the molar fractions and the known inert mass flow, the total amount of gas generated could then be calculated for all species (in g or mol) by integrating over the duration of the test. The estimated composition of the reaction products generated by the hypergolic reaction is shown on Figure 3.6 for both HNO_3 concentrations and discussed in subsection 3.4.2.

3.3.5 Estimation of chemical and thermodynamic properties

Weismiller [43] proposed a mechanism of 201 reversible reactions that aims to capture dehydrogenation and oxidation behaviour of AB. This chemical mechanism could be used as a starting point to model the gas-phase kinetics above the liquid oxidizer in hypergolic ignition studies. However, transport properties for the boron-containing species relevant to the reaction are not included in the mechanism. The modelling of a 1D diffusion flame using chemical kinetics tools such as Chemkin or Cantera [75] is not possible without this information. It is however possible to obtain an *ab initio* estimation of temperature-dependent transport properties based on the Lennard-Jones (LJ) potential and Chapman-Enskog theory. Cantera has its own implementation and the Lennard-Jones (12-6) collision diameter [$\text{\AA}$] and well-depth [K] were thus added to the mechanism for those species. Documented values for LJ parameters were used in priority [76]. For species with unknown LJ parameters the procedure below was used.

The well-depth (ϵ_{LJ}) was estimated with one of the following empirical correlations [76, 77] (depending on availability of the data):

$$\epsilon_{LJ}/k_B = 0.757 \cdot T_c \quad (3.3)$$

$$\epsilon_{LJ}/k_B = 1.4493 \cdot T_{tr} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_{LJ}/k_B = 1.18 \cdot T_b \quad (3.5)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T_c , T_{tr} and T_b are respectively the critical-point, the triple-point and the boiling-point temperatures. When no temperature data was available, the well-depth was scaled based on the known values of similar species [78]. The collision diameter (σ_{LJ}) was estimated with a molecule structure-based approach. As proposed by A. S. Sharipov et al. [79], the collision diameter can be computed with the following equation:

$$\sigma_{LJ} = \sqrt[3]{ABC} \quad (3.6)$$

where A, B and C are the dimensions [$\text{\AA}$] of the rectangular parallelepiped of minimum volume bounding the molecule of interest. The molecule is constructed from its equilibrium structure, with spheres of sizes equal to the van der Waals radius of each individual atoms centered at the atomic nuclei. The van der Waals radii used are from Wolfram's Mathematica ElementData [80]. The needed molecular structures were taken, when possible, from the CCCB database [81]. Missing molecular structures were generated from *ab initio* quantum chemistry calculations, using the same procedure as in subsection 3.3.4. The sphere placement and construction of the bounding rectangular parallelepiped of minimum volume was

performed with a simple script. Lennard-Jones parameters estimated in the context of this study are given in Table 3.2.

Heat of reaction (ΔH) was estimated from an energy balance on the inert flow of gas using thermocouple data during each test. The thermocouple bonded to the polycarbonate tube showed no significant increase in temperature and heat transfer to the test setup was thus considered negligible. Simple heat transfer calculations between the warmer flow and the tube validated this hypothesis. Thermocouples at two positions in the fuel sample were used to establish a temperature profile based on Fourier heat transfer. The amount of energy absorbed by the fuel sample was calculated based on the difference between this temperature profile and the initial temperature of the fuel sample ($E_f = \sum_k \rho_f c_{p,f} V_k [T_k - T_i]$, where the fuel sample is subdivided in k equal volumes). In a similar fashion, the temperature difference between the flow at the outlet and the inlet of the test tube was used to estimate the amount of heat conveyed to the flow. Results are shown in subsection 3.4.3.

3.4 Results and discussion

3.4.1 Fuel sample surface

The average AB area fraction measured using the methodology in subsection 3.3.2 was 0.210 (SD=0.031) and 0.257 (SD=0.035) for AB mass loadings of 10% and 15% respectively. For the fuel samples that were used in drop tests (AB mass loading of 20%), the measured AB area fraction was 0.274 (SD=0.023). The results are aggregated in Figure 3.4.

Even with the special care taken to control the granulometry and the mixing of the powders used, it can be seen that the spread in AB area fraction between disks is significant. In smaller fuel samples, even greater disparities in AB area fraction might be encountered due to the reduced averaging effect. Close-up images of the dye-treated fuel disks show lumps of aggregated AB grains sometime present on the surface (see Figure 3.5).

The fuel disks mixed by hand generally presented bigger and more frequent patches of AB grains lumped together. It also meant small zones almost devoid of AB. When a Y-shaped mixer was used the overall homogeneity of the additive in the paraffin matrix was improved. Repeatability in the fuel sample preparation process should be aimed for, especially for hypergolic ignition delay studies where the effect of additive mass loading is evaluated.

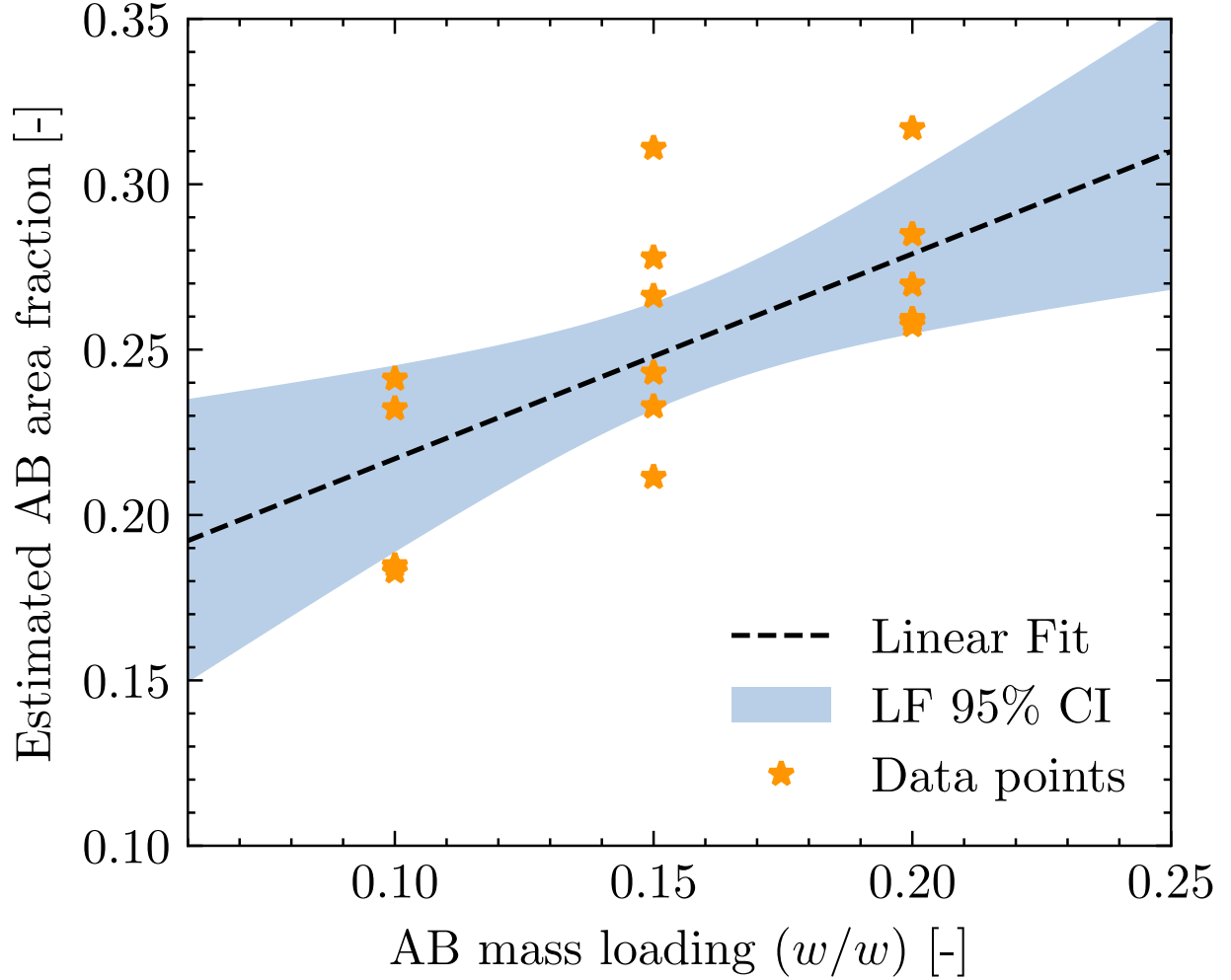


Figure 3.4 Area fraction of exposed AB in function of AB mass loading in fuel disk

3.4.2 Reaction products

In the initial 1-200 amu range scans, m/z peaks were observed at 2, 17, 18, 29, 30, 32, 44 and 46 while sampling gases from the hypergolic reaction (see Figure 3.3). Signals at m/z of 40 and 28 do not vary and are associated with the inert gas flow of Ar and N₂ respectively. The m/z of 2 was associated with H₂ release of ammonia borane. H₂ is expected to play an important role in the ignition process. It also should contribute to combustion in engine configurations.

The signal at a m/z of 17 was suspected to come from NH₃. However, H₂O dissociation also produces a peak with a m/z of 17 (OH⁺) in addition to the main signal at 18 (H₂O⁺). The contribution of H₂O to the signal of 17 was taken into account during the estimation of the NH₃ concentration. In all drop tests, the main peaks for the mass-to-charge ratios of

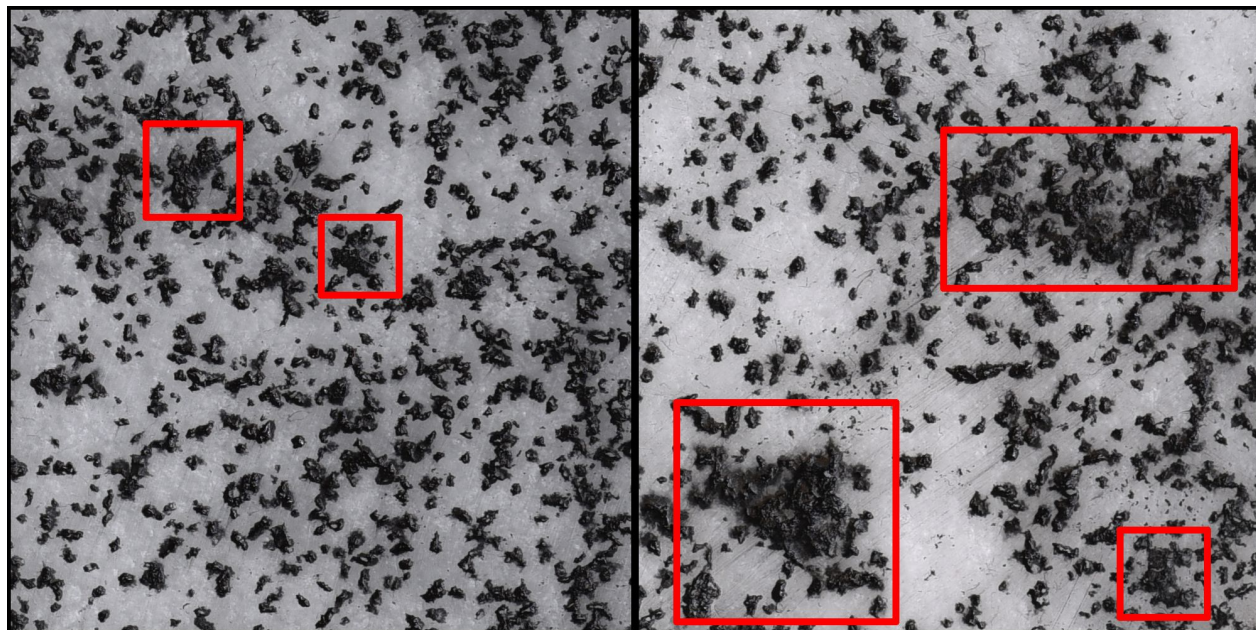


Figure 3.5 Close-up images of dye-treated fuel disks with an AB mass loading of 15% (w/w). Each tile is 2 cm by 2 cm with AB lumps framed in red. Left: Mixed with Y-mixer. Right : Mixed manually with a spatula.

17 and 18 are perfectly synchronized. This observation strengthened the hypothesis that the $m/z = 17$ signal is essentially due to OH^+ ions from H_2O fragmentation. In further tests, the mass-to-charge ratio of 16 (NH_2^+) could also be monitored to confirm the amount of ammonia released. Dioxygen ionization leads to a main peak at 32 (O_2^+) but also produces a signal at 16 (O^+ and O_2^{2+}) that could interfere with ammonia.

Both H_2O and O_2 are generated through the thermal decomposition of nitric acid ($4\text{HNO}_3 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$) together with nitrogen dioxide. Evaporation of water from the heated oxidizer droplet can also happen with either 60% or 90% nitric acid. The release of NO_2 should produce a main peak at a m/z of 30 and two secondary peaks at 16 and 46. NO also cause a signal at a mass-to-charge ratio of 30, but should be minimally present at low reaction temperatures.

Baier et. al work on AB/HNO_3 [53] documented the release of HBO_2 and theorized its potential importance in the heat release during the hypergolic reaction. The mass spectrum of HBO_2 is not known but it should minimally lead to a signal at a m/z of 44 after ionization. Dehydrogenation of AB can generate monomeric aminoborane (H_2BNH_2) and could explain the peak at 29 as suggested by Baitalow et al. [82, 83].

Figure 3.6 shows the estimated composition of the reaction products sampled by the mass

spectrometer. Species where the mole fraction was not significantly different from zero (p-value > 0.05) were not included. A key difference between reactions at different nitric acid strength is the amount of NO_2 produced. As expected, more NO_2 is seen at 90% ($x_{\text{NO}_2}=0.410$, $\text{SD}=0.035$) than at 60% ($x_{\text{NO}_2}=0.199$, $\text{SD}=0.027$). Predictably, the inverse trend is noticed for the amount of water, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.413$ ($\text{SD}=0.044$) at 90% and $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.534$ ($\text{SD}=0.064$) at 60%. After removing the contribution of H_2O to the signal at a m/z of 17, the resulting estimated mole fraction of NH_3 was quite low. With a nitric acid strength of 60%, the amount of ammonia in the reaction products was not positively different from 0 (p-value > 0.05). At 90%, the mole fraction was small but statistically relevant ($x_{\text{NH}_3}=0.006$, $\text{SD}=0.004$). Ammonia borane can follow different pathways during decomposition. The first dehydrogenation ($\text{H}_3\text{BNH}_3 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{BNH}_2$) is known to be favored at higher heating rates. Weismiller [46] showed that at low temperatures, significant amounts of NH_3 can be formed from B–N bond breakage ($\text{H}_3\text{BNH}_3 \longrightarrow \text{BH}_3 + \text{NH}_3$). BH_3 is reactive and expected to only take part in condensed-phase reactions. On the other hand, NH_3 can reach the gas phase and this can explain the absence of BH_3 in the sampled products. It is suspected that the conditions encountered with the oxidizer strength of 90% favored more B–N bond cleavage and less H_2 formation. The mole fraction for dihydrogen was estimated at $x_{\text{H}_2}=0.239$ ($\text{SD}=0.060$) for 60% and $x_{\text{H}_2}=0.149$ ($\text{SD}=0.034$) for 90%.

A significantly higher (p-value=0.046) mole fraction of HBO_2 is measured for tests at 90% ($x_{\text{HBO}_2}=0.020$, $\text{SD}=0.006$) than at 60% ($x_{\text{HBO}_2}=0.010$, $\text{SD}=0.007$). HBO_2 was found to be formed during AB combustion with pure O_2 [43]. The boron-containing species generated in oxidizing environment tend to end up as HBO_2 and/or B_2O_3 . Boron trioxide, B_2O_3 , can exist in both gaseous and liquid form. Yetter et al. found that the presence of hydrogen promoted the formation of HBO_2 and that, at lower temperature, HBO_2 was preferred over the more fully-oxidized B_2O_3 [45]. It is possible that ammonia borane oxidation by high strength nitric acid leads to a similar process, where gas-phase boron ends up trapped as HBO_2 . Baier et al. observed the HBO_2 formation in the pre-ignition phase of the hypergolic reaction between AB and white fuming nitric acid (WFNA). The present study underlined, using a different technique, the formation of HBO_2 after ammonia borane oxidation by a liquid oxidizer.

The quantity of AB that reacted with nitric acid was estimated from the amount of boron-containing species sampled (see Table 3.1). If a significant amount of reaction products ended up in condensed form, this could introduce a decreasing bias in the estimation. It should regardless provide a usable measure of relative AB consumption. The thermodynamic properties computed for the reaction examined are discussed in the following subsection.

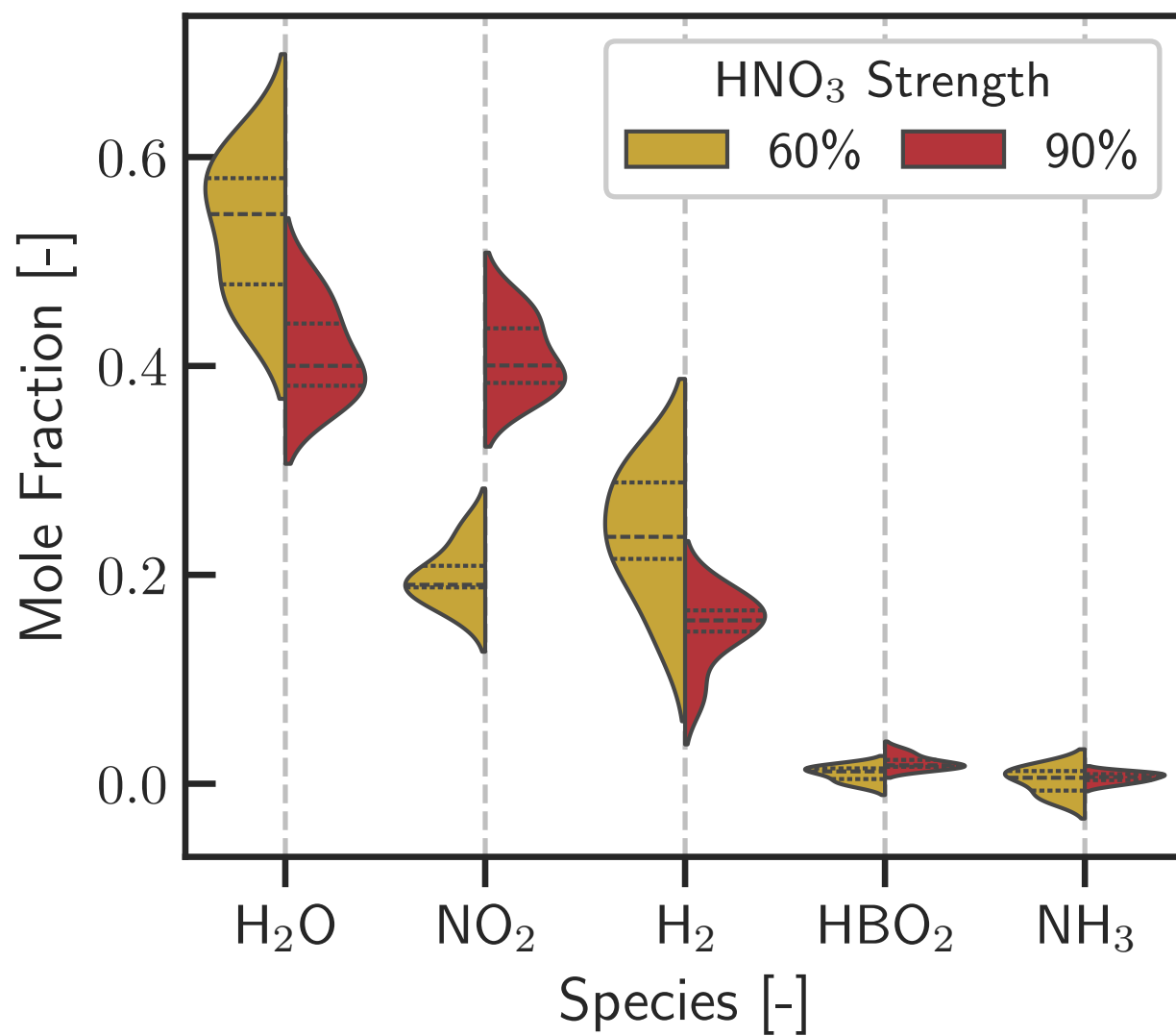


Figure 3.6 Mole fractions of the AB reaction products with both 60% and 90% HNO_3 .

3.4.3 Heat of reaction and Lennard-Jones parameters

The values related to the heat release of the reaction are listed in Table 3.1. The mean peak temperature ($T_{p,peak}$) measured from the thermocouple closest to the AB/HNO₃ interface was a bit higher at 90% but not statistically different from the tests at 60%. The estimated amount of heat released in the fuel sample and in the flow (Q) was also marginally higher at increased oxidizer concentration. The area of the fuel sample covered by the nitric acid droplet (A_w) was estimated for both oxidizer concentration. The relationship proposed by Clanet et al. [84] and employed in other hypergolic drop tests studies was used [20]. The maximum droplet spread D_{max} was calculated from the spreading factor using $D_{max} = \beta \cdot D_0$, where D_0 is the initial droplet diameter. The spreading factor was estimated with the impact Weber number as $\beta = We^{\frac{1}{4}}$.

Table 3.1 Thermodynamic characteristics of the AB/HNO₃ reaction (SD in parentheses)

HNO ₃ (v/v)	60%	90%	Units
$T_{p,peak}$	44.1 (6.3)	51.0 (8.9)	[°C]
A_w	0.48	0.82	[cm ²]
n_{AB}	40.7	113.9	[μmol]
Q	3.43 (0.50)	4.48 (1.05)	[J]
ΔH_{rx}	84.4 (12.3)	39.3 (9.2)	[kJ/mol]
$\Delta H_{w,surf}$	71.5 (10.4)	54.5 (12.8)	[kJ/m ²]
$\Delta H_{AB,surf}$	260.5 (37.9)	198.7 (46.7)	[MJ/m ²]

The values found for the enthalpy of reaction, ΔH_{rx} , were higher with the nitric acid at 60%. This result was not initially expected since, from empirical observations, hypergolic drop tests generally exhibit a more violent reaction at higher nitric acid concentrations. However, as discussed in subsection 3.4.2, less H₂ and more HBO₂ was released for the reaction with 90% (v/v) HNO₃. This may indicate different decomposition pathways preferred depending on the oxidation conditions incurred. Studies on boron combustion have hinted on the stability of HBO₂ and on its associated energy trapping effect [45, 85]. The increased formation of HBO₂ at higher nitric acid strength might have prevented the full energy release during decomposition of AB. Also, promoted formation of condensed boron-containing species could have synthetically increased the enthalpy measured at 60% HNO₃. The heat of reaction based on the estimated AB surface covered by the oxidizer, $\Delta H_{AB,surf}$, is also provided in Table 3.1.

The values for the calculated Lennard-Jones parameters are listed in Table 3.2. The collision diameters were estimated with the structure-based approach described in subsection 3.3.5

Table 3.2 Estimated Lennard-Jones parameters

Molecule	Coll. dia. [$\text{\AA}$]	Well-depth [K]	Molecule	Coll. dia. [$\text{\AA}$]	Well-depth [K]
H ₂ BNH ₂	4.230	329.62	BNH	4.216	327.97
B ₃ N ₃ H ₆	5.858	312.70*	BN	4.088	4184.3*
N ₂ H ₂	3.700	227.66	BH	3.825	257.73
HNO ₂	4.014	394.63*	HNBO	4.459	349.19
BO ₂	4.262	333.39	HNBOH	4.549	352.63
B ₂ O ₂	4.678	353.79	B(OH) ₂	4.099	311.32
HBO ₂	4.657	353.87	H ₂ NBO	4.402	345.79
HBO	4.372	343.64	H ₂ NB(OH) ₂	5.024	341.33
H ₃ BNH ₃	4.569	353.08	HNB(OH) ₂	4.912	347.02
BH ₂	3.824	257.42	H ₂ NBOH	4.702	353.56
HNBH	4.307	337.98	H ₂ NBH(OH)	4.759	353.55
H ₂ BNH	4.215	327.84	H ₂ NBHO	4.565	354.00
HBNH ₂	4.216	327.97	HNBH(OH)	4.644	353.88
HBN	4.216	328.00	NO ₃	4.278	404.35*

and are likely quite close to the actual values. This method was tested on the species from the GRI-Mech 3.0 mechanism [86] and the collision diameters obtained were compared with the known values. The mean error was under 7%. Well-depth values marked with an asterisk are estimated from correlations with a known temperature point (T_c , T_{tr} or T_b) and are expected to be accurate. Other well-depths should provide a sufficient estimation to use in preliminary flame modelling efforts, but results should be interpreted accordingly.

3.5 Conclusion

An experimental investigation was conducted to characterize the oxidation reaction of ammonia borane by nitric acid in the context of hypergolic ignition for rocket propulsion. An atmosphere-controlled test tube connected to a mass spectrometer was developed to carry out hypergolic drop tests. All experiments were conducted with a fuel blend of 20% (w/w) ammonia borane in a paraffin matrix. The fuel samples were obtained from pressed powders with a granulometry between 212 μm and 500 μm . Two different nitric acid concentrations were used, 60% and 90% (v/v), to evaluate the effect of the oxidizer strength on the reaction. Extra fuel disks were made at AB mass loadings of 10, 15 and 20% to evaluate the area fraction of exposed ammonia borane. A surface treatment and an image analysis method were used to characterize the surface. It was observed that the mixing method used was found to have a significant impact on the homogeneity of the fuel samples. For fuel samples

at an additive mass loading of 20% (w/w), the area fraction of exposed ammonia borane was estimated at 0.274 (SD=0.023). The study highlighted the importance of a repeatable and controlled process for the preparation of fuel samples for hypergolic ignition studies.

A methodology was developed to measure the composition of the reaction products generated by the hypergolic reaction using a mass spectrometer. The partial ionization cross sections of HBO_2^+ and H_2BNH_2^+ were estimated from ab initio quantum chemistry calculations. The estimated composition of the reaction products was found to be consistent with the current understanding of the AB/ HNO_3 reaction.

High concentration of H_2O and NO_2 were observed in the reaction products. This was expected from the thermal decomposition of nitric acid $4\text{HNO}_3 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. A significant amount of H_2 was released together with HBO_2 and NH_3 . The discrepancy in the amount of H_2 , HBO_2 and NH_3 released at oxidizer concentrations of 60% and 90% were discussed. It is suggested that different decomposition pathways could be preferred depending on the oxidation conditions.

Thermocouple data was used to estimate the amount of heat released in the fuel sample and in the flow. Enthalpy of reaction was estimated at 84.4 (SD=12.3) and 39.3 (SD=9.2) kJ/mol for the reaction with 60% and 90% HNO_3 respectively. These values might provide a experimental observation of the energy trapping effect of HBO_2 in hypergolic oxidation of ammonia borane, an effect that was previously observed in boron combustion with pure O_2 .

Further work should be conducted using the same methodology to better understand the parameters influencing the hypergolic ignition of ammonia borane. Different additive mass loadings, fuel sample initial temperatures and/or oxidizer droplet sizes could provide valuable insights on how these parameters affect the hypergolic reaction from a chemical and thermodynamic point of view. The Lennard-Jones parameters obtained for the boron-containing species are expected to be useful in the modelling of the gas-phase kinetics of the AB/ HNO_3 reaction. The reaction products composition and the thermodynamic properties obtained could be used as input parameters for future ignition delay models. The results of this study will be useful in the development of a more accurate and reliable model of the AB/ HNO_3 reaction.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES : CARACTÉRISATION DE LA RÉACTION HYPERGOLIQUE AB/HNO₃

4.1 Sections efficaces d’ionisation totales

La sous-section 3.3.4 du chapitre précédent décrit la nécessité de connaître les sections efficaces d’ionisation pour permettre la quantification des produits de réaction mesurés par spectrométrie de masse. En effet, une calibration directe avec le spectromètre de masse pour certains produits de réaction n’est pas possible (HBO₂, H₂BNH₂) ou difficile à réaliser avec les installations à disposition (NH₃, NO, NO₂). L’équation 3.2 est donc utilisée selon la méthode proposée par K.K. Irikura [55] pour estimer les fractions molaires de ces espèces lors des tests. La présente section détaille la démarche suivie pour l’obtention des sections efficaces d’ionisation nécessaire à l’application de cette méthode.

Un script Python est développé pour automatiser le processus de calcul des sections efficaces d’ionisation pour les espèces d’intérêt. Ce script est basé sur le module PySCF (*Python-based Simulations of Chemistry Framework*) [66]. L’utilisation de ce module permet d’utiliser facilement des méthodes de chimie quantique numérique pour, par exemple, simuler *ab initio* les propriétés de certaines molécules.

En premier lieu, avant d’effectuer quelconque calcul, il est nécessaire de partir de la structure moléculaire optimisée de l’espèce d’intérêt. Lorsqu’indisponibles dans la littérature [81], les coordonnées cartésiennes approximatives de chaque atome de la molécule sont fournies au module PySCF afin d’initialiser la géométrie. Le groupe ponctuel de symétrie auquel appartient la molécule est déterminé automatiquement par le module. La charge et le spin sont aussi spécifiés. Le sous-module `geomopt.berny_solver` est alors utilisé pour optimiser la géométrie de la molécule. Cette étape est effectuée avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-311+g(d,p). Comme suggéré par U.R. Patel et al. [87], cette fonctionnelle produit généralement des structures moléculaires plus proches de la réalité que la méthode de Hartree-Fock, et ce, pour des coûts de calcul similaires. Cette base permet d’effectuer les calculs nécessaires pour des molécules contenant, entre autres, des atomes de bore, d’azote, d’oxygène et d’hydrogène. Les espèces provenant de la réaction hypergolique entre le borazane et l’acide nitrique peuvent donc toutes être représentées.

Cette procédure fut validée en calculant les structures moléculaires optimisées pour plusieurs molécules bien connues (N₂, CO₂, CH₄, ...) et en comparant les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales. Pour les molécules testées, les erreurs sur les angles et longueurs de

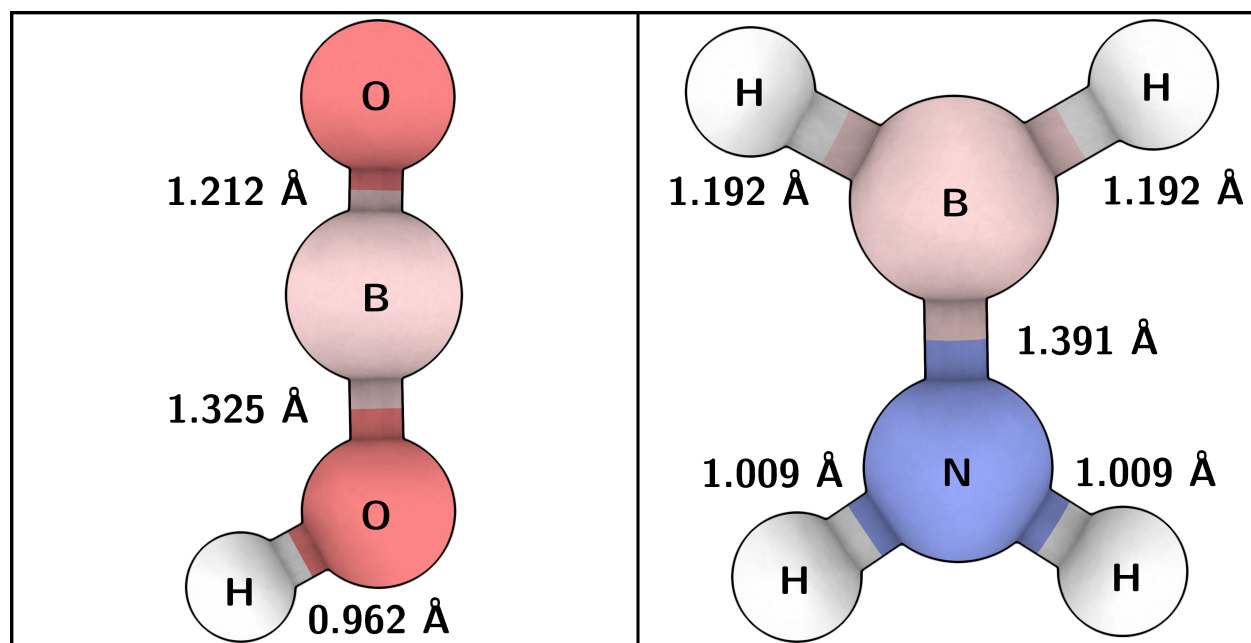


FIGURE 4.1 Structures moléculaires optimisées obtenues avec le script PySCF. À gauche : HBO_2 . À droite : H_2BNH_2 .

liaison étaient toutes inférieures à 0.5%. Les structures moléculaires pour les espèces d'intérêt ont donc ensuite pu être simulées. Un exemple de représentation graphique de structure moléculaire optimisée est présenté à la figure 4.1. Le tableau 4.1 présente les coordonnées cartésiennes estimées pour les espèces HBO_2 et H_2BNH_2 .

TABLEAU 4.1 Coordonnées cartésiennes des structures moléculaires optimisées pour les espèces HBO_2 et H_2BNH_2

HBO_2	x [Å]	y [Å]	z [Å]	H_2BNH_2	x [Å]	y [Å]	z [Å]
B	-3.454	1.292	1.718	B	-5.461	2.044	1.652
O	-2.200	1.062	1.357	N	-4.079	2.208	1.622
O	-4.584	1.534	2.083	H	-6.131	2.882	2.172
H	-2.049	0.428	0.650	H	-5.938	1.070	1.157
				H	-3.452	1.540	1.200
				H	-3.608	3.006	2.021

Une fois les structures moléculaires optimisées obtenues, les calculs de sections efficaces d'ionisation peuvent être effectués. La formule sur laquelle se base le calcul des sections efficaces d'ionisation est celle développée par Y.-K. Kim et M.E. Rudd. Leur modèle, le *Binary-Encounter-Bethe model* (BEB), provient de l'union de la théorie de Mott et de la théorie de Bethe pour les collisions électroniques. La première est adaptée pour les collisions à basse

énergie, tandis que la seconde est représentative des collisions à haute énergie. La dérivation de la formule est détaillée dans l'article original de 1994 [65]. Le résultat est un modèle précis jusqu'à des énergies d'ionisation de l'ordre du keV et applicable pour une large gamme d'atomes et molécules [64, 88]. Aussi, tous les paramètres nécessaires à l'application de ce modèle peuvent être obtenus *ab initio* à partir de calculs de chimie quantique numérique, aucun paramètre empirique n'est utilisé. La formule pour le calcul de la section efficace d'ionisation, pour une orbitale contenant N électrons, est la suivante :

$$\sigma_{BEB} = \frac{S}{t + u + 1} \left[\frac{\ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t + 1} \right] \quad (4.1)$$

où $S = 4\pi a_0^2 N (R_\infty/B)^2$ avec a_0 , le rayon de Bohr (0.529 Å), et R_∞ , la constante de Rydberg (13.6 eV). L'énergie de l'électron incident T_e et l'énergie cinétique moyenne U sont normalisées par l'énergie de liaison B pour obtenir $t = T_e/B$ et $u = U/B$. Les seules grandeurs nécessaires pour l'utilisation de ce modèle sont donc U , B et N . Il suffit alors d'additionner les valeurs obtenues à l'aide de la formule 4.1 pour chaque orbitale occupée de la molécule afin d'obtenir la section efficace d'ionisation totale. Encore une fois, un script Python utilisant le module PySCF est utilisé pour les calculs. Les propriétés des orbitales sont obtenues à partir de la méthode du cluster couplé et la base cc-pVTZ (`pyscf.cc.CCSD`). Ces paramètres ont été utilisés par U.R. Patel et al. pour des molécules contenant du bore similaires à celles étudiées ici, et ont mené à des résultats satisfaisants [87]. Le script Python fut validé en confirmant que les énergies de liaison et cinétique obtenues concordaient avec les valeurs disponibles dans la littérature pour plusieurs molécules. Le tableau 4.2 présente, pour les espèces HBO₂ et H₂BNH₂, les propriétés des orbitales occupées trouvées numériquement.

Le calcul des sections efficaces d'ionisation totales à partir de la formule 4.1 est effectué à l'aide d'un script Python inspiré de celui proposé par K.K. Irikura [89]. Cette implémentation du modèle BEB inclut une correction pour prendre en compte la possibilité de double ionisation pour certaines molécules. Le seuil de double ionisation (*vertical double ionization energy*) correspond à l'énergie nécessaire pour arracher deux électrons à une molécule sans changement de structure. Généralement, une molécule ainsi doublement ionisée tend à se fragmenter en deux ions positifs. Un courant ionique plus élevé est alors observé par le spectromètre de masse en lien avec cette ionisation. Il en résulte une section efficace d'ionisation perçue plus élevée. Ce phénomène peut être observé pour les orbitales où l'énergie de liaison B est supérieure au seuil de double ionisation. La contribution de ces orbitales à la section efficace d'ionisation totale est alors doublée. Ce seuil de double ionisation est donc calculé avec PySCF (`pyscf.cc.CCSD.ipccsd`) pour chaque molécule étudiée et présenté au tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 Propriétés des orbitales occupées obtenues pour les espèces HBO₂ et H₂BNH₂

Formule chimique	Seuil de double ionization [eV]	MO	Énergie de liaison, B [eV]	Énergie cinétique, U [eV]	Nb. d'occupation, N
HBO ₂	33.57	1*	561.64	794.25	2
		2*	558.82	794.46	2
		3*	208.71	296.25	2
		4*	39.11	73.09	2
		5*	35.61	76.72	2
		6	22.31	53.53	2
		7	17.94	59.04	2
		8	16.94	55.02	2
		9	16.51	66.81	2
		10	13.48	53.89	2
		11	13.33	56.92	2
H ₂ BNH ₂	30.63	1*	423.27	601.69	2
		2*	206.31	296.56	2
		3*	31.51	50.74	2
		4	19.46	36.09	2
		5	18.54	33.98	2
		6	15.05	29.23	2
		7	12.61	21.81	2
		8	11.92	37.70	2

* Double ionisation possible pour cette orbitale.

Les orbitales pour lesquelles une double ionisation est possible sont marquées d'un astérisque. Afin de valider la méthode utilisée, les sections efficaces d'ionisation totales (TICS) du N₂ et du CO₂ sont calculées pour des énergies d'ionisation T_e de 10 à 5000 eV et comparées avec les valeurs de l'*Electron-Impact Ionization Cross Section Database* du NIST [64]. La figure 4.2 présente les résultats obtenus. Les TICS pour la valeur souvent utilisée dans la littérature de $T_e = 70$ eV sont aussi indiquées sur le graphique.

L'erreur maximale sur les sections efficaces d'ionisation totales calculées ne dépasse pas 6% pour les deux molécules. Les différences avec les valeurs du NIST peuvent être dues à l'utilisation de différentes méthodes pour les calculs de chimie quantique (p. ex. Hartree-Fock vs. CCSD). Puisque, dans les deux cas, la *Binary-Encounter-Bethe mode* est utilisé, il est attendu que les résultats obtenus soient similaires. Le NIST estime que cette méthode fournit des sections efficaces d'ionisation totales avec une précision entre 5 et 20% jusqu'à environ 1 keV. Les résultats obtenus avec le script Python sont jugés satisfaisants pour les besoins de la présente étude. À partir des géométries obtenues à la figure 4.1 et des paramètres orbitaux

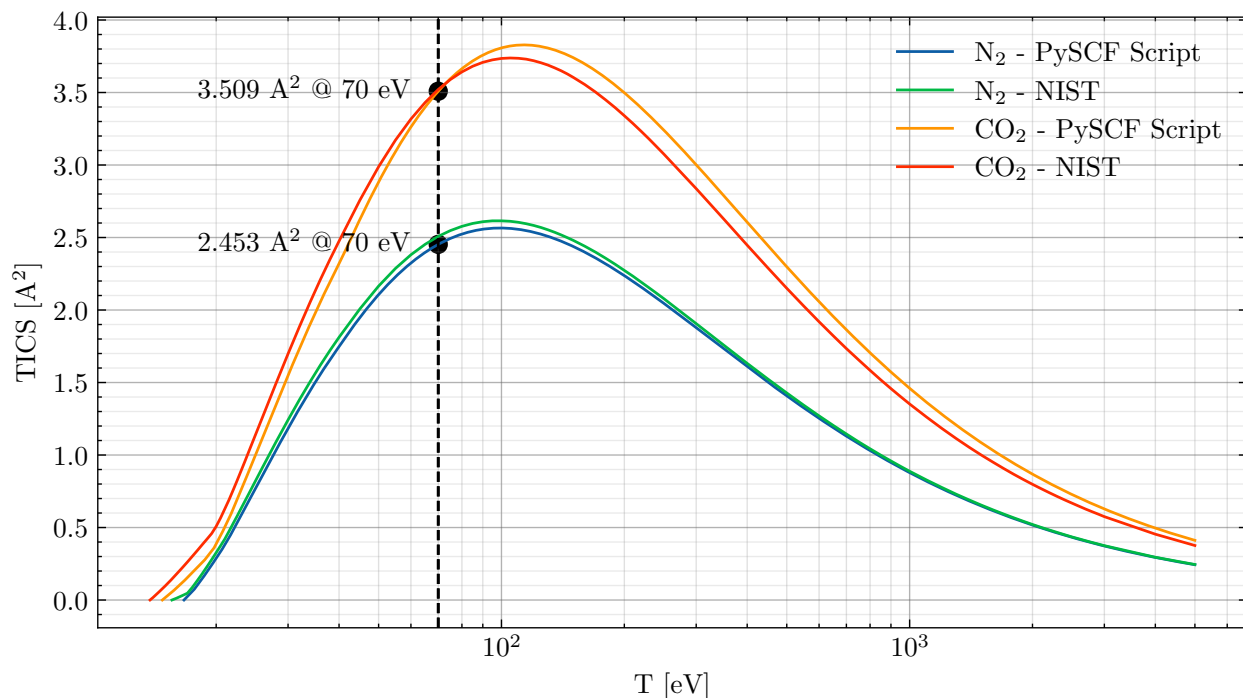


FIGURE 4.2 Validation de la méthode de calcul BEB des sections efficaces d'ionisation totales pour les molécules N₂ et CO₂

du tableau 4.2, les sections efficaces d'ionisation totales pour les espèces HBO₂ et H₂BNH₂ sont donc calculées et présentées à la figure 4.3.

Pour les expériences de spectrométrie de masse menées, le faisceau d'électrons incident utilisé pour l'ionisation était de 40 eV. Les sections efficaces d'ionisation totales obtenues pour les espèces HBO₂ et H₂BNH₂ à cette énergie sont respectivement 3.097 Å² et 4.166 Å². Ces valeurs ont alors permis de quantifier les produits de réaction de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique tel que présenté à la sous-section 3.3.4 du chapitre précédent.

4.2 Estimation des propriétés de transport

Tel que discuté à la sous-section 3.3.5 du chapitre précédent, les propriétés de transport pour les espèces impliquées dans la réaction hypergolique furent estimées à partir du potentiel de Lennard-Jones. La méthodologie générale utilisée pour l'estimation de ces paramètres fut décrite. Dans la présente section, des détails importants sur la procédure ainsi qu'une validation des résultats sont présentés.

Pour certaines molécules incluses dans le mécanisme réactionnel de Weismiller, aucune caractéristique permettant l'estimation directe de la profondeur du potentiel d'interaction ϵ_{LJ}

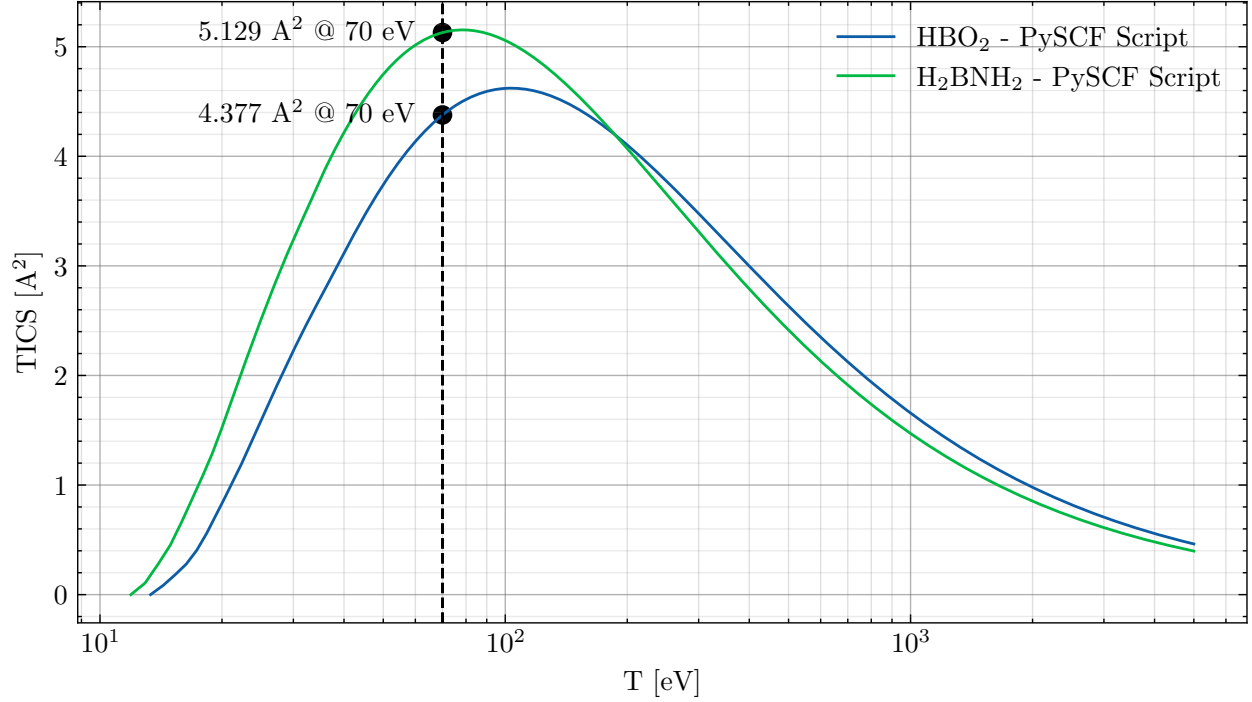


FIGURE 4.3 Sections efficaces d'ionisation totales calculées pour les espèces HBO₂ et H₂BNH₂

n'est disponible (T_c , T_{tr} , T_b). Pour ces molécules, le paramètre de Lennard-Jones ϵ_{LJ} est estimé à partir de la relation empirique suivante :

$$\frac{\epsilon_{LJ}}{k_B} = 37.15 \times MW^{0.58} \quad (4.2)$$

où MW est la masse molaire de l'espèce en question (en g/mol). Cette relation offre une alternative simple en cas de manque de données expérimentales et est utilisée par certains logiciels de cinétique chimique (notamment FlameMaster [90]).

Pour ce qui est du diamètre de collision de Lennard-Jones, σ_{LJ} , la méthode de A.S. Sharipov et al., mentionnée au chapitre 3, est implémentée à l'aide du logiciel MATLAB [91]. Les géométries moléculaires manquantes sont générées suivant la méthodologie présentée à la section 4.1. La boîte rectangulaire de volume minimal pouvant contenir la structure moléculaire est obtenue à l'aide d'un algorithme existant [92] et le résultat est présenté visuellement à la figure 4.4 pour la molécule de méthane.

Ce sont les dimensions des côtés de cette boîte (A , B et C) qui sont utilisées pour l'estimation du diamètre de collision ($\sigma_{LJ} = \sqrt[3]{ABC}$). Afin de valider cette approche, les diamètres de collision de Lennard-Jones furent estimés pour les 53 espèces du mécanisme réactionnel GRI-

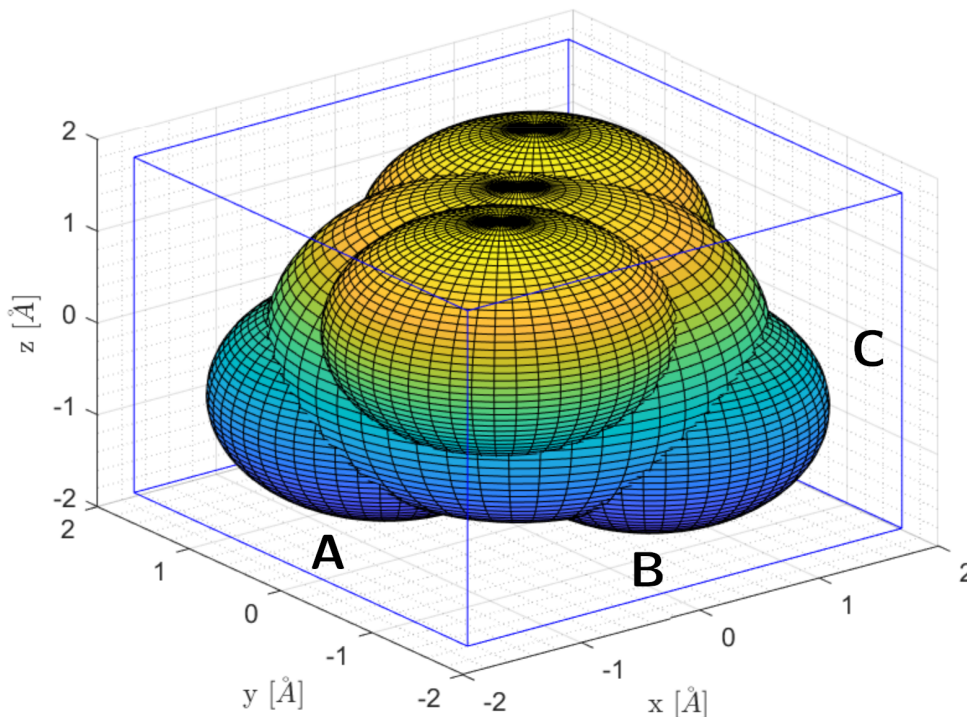


FIGURE 4.4 Exemple d'application de la méthode de A.S. Sharipov et al. pour l'estimation du diamètre de collision (LJ) du méthane

Mech 3.0 [86] et comparés avec les valeurs tabulées dans ce même mécanisme. La figure 4.5 montre les résultats obtenus. Les valeurs estimées sont en accord avec celles de GRI-Mech 3.0 pour la plupart des espèces. L'erreur moyenne sur l'ensemble des 53 espèces est de 7.87%. Un écart est attendu pour certaines molécules. Pour les espèces fortement polarisées, comme l'eau (H_2O) et l'ammoniac (NH_3), il est théorisé que le moment dipolaire affecterait les mesures expérimentales de diamètre de collision [93]. De façon générale, les valeurs estimées sont jugées satisfaisantes et la méthode mise en place est considérée valide. Pour le mécanisme réactionnel du borazane, les valeurs expérimentales pour les paramètres de Lennard-Jones, si disponibles, sont tout de même sélectionnées préférentiellement.

Comme mentionné à la sous-section 3.3.5, la méthode de Chapman-Enskog propose des expressions pour les coefficients de transport à partir d'un potentiel interatomique. En connaissant les paramètres de Lennard-Jones pour les espèces recherchées, il est donc possible d'estimer leurs propriétés de transport. Les équations pour les coefficients des différents phénomènes de transport (viscosité : μ , diffusion : D , conductivité thermique : λ), telles que dérivées à partir de la méthode de Chapman-Enskog, sont les suivantes :

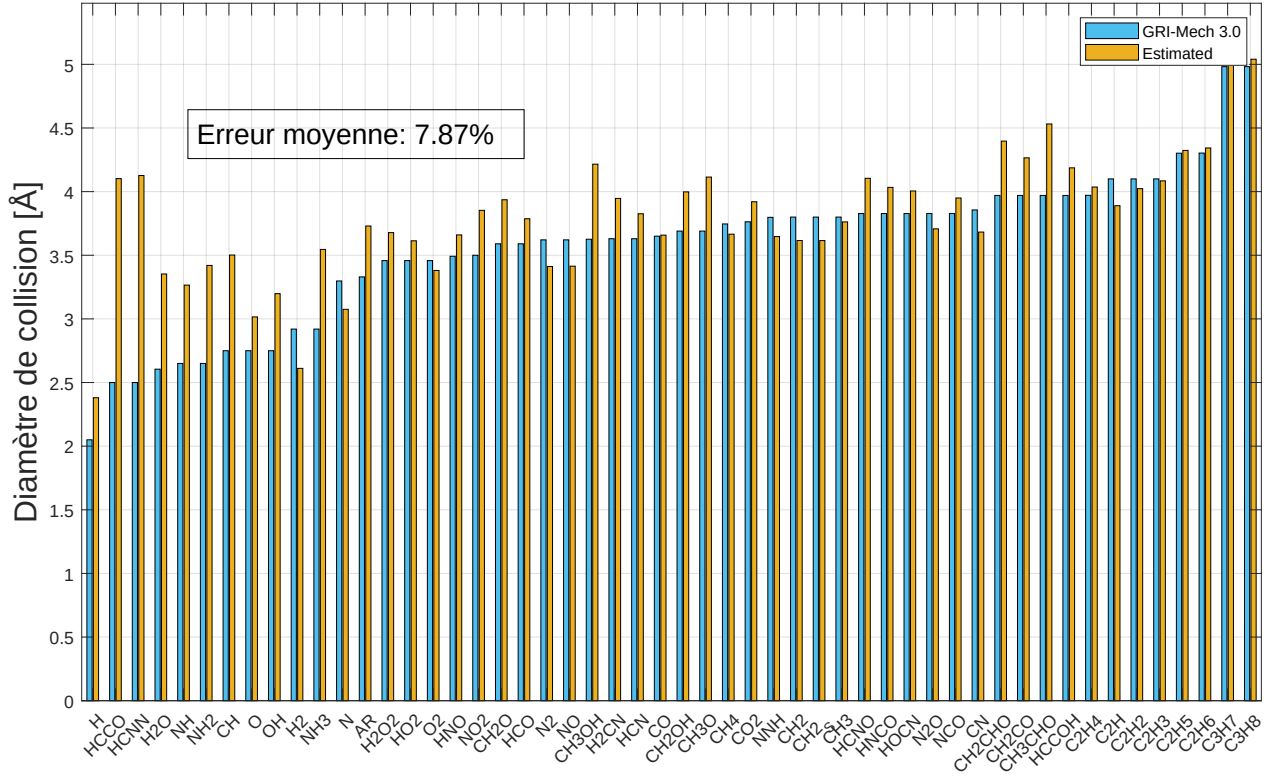


FIGURE 4.5 Comparaison des diamètres de collision estimés avec ceux utilisés par GRI-Mech 3.0

$$\mu = \frac{5}{8\sigma_{LJ}^2} \left(\frac{k_B MW_A T}{\pi} \right)^2 \cdot \frac{1}{\Omega_A^{(2,2)*}} \quad (4.3)$$

$$D = \frac{AT^{\frac{3}{2}}}{p\sigma_{LJ,AB}^2 \Omega_{AB}^{(2,2)*}} \sqrt{\frac{1}{MW_A} + \frac{1}{MW_B}} \quad (4.4)$$

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{k_B}{MW_A} \cdot \mu \quad (4.5)$$

Où sigma (σ_{LJ}) et epsilon (ϵ_{LJ}) sont les paramètres de Lennard-Jones (12-6) et k_B la constante de Boltzmann. La constante $A = 1.86 \times 10^{-3}$. Les masses molaires des deux espèces, pour le coefficient de diffusion binaire, sont dénotées MW_A et MW_B . La pression p et la température T doivent respectivement être données en atm et en Kelvins. L'intégrale de collision $\Omega^{(2,2)*}$ est fonction de la température normalisée $k_B T / \epsilon_{LJ}$ et calculable numériquement [94]. D'autres formes d'équations existent pour d'autres modèles d'interaction moléculaires que celui de Lennard-Jones (p. ex. potentiel de Buckingham ou de Morse). Les équations 4.3, 4.4 et 4.5

permettent donc de calculer directement les coefficients de transport manquants pour les espèces du modèle réactionnel de Weismiller. L'utilisation de la théorie de Chapman-Enskog pour l'évaluation des coefficients de diffusion est précise à environ 8% en moyenne [95]. Les paramètres de Lennard-Jones peuvent aussi être fournis à Cantera pour faire usage de sa propre implémentation de la méthode de Chapman-Enskog.

4.3 Quantification de la chaleur de réaction

Comme mentionné dans la sous-section 3.3.5, la chaleur de réaction de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique fut estimée à l'aide de thermocouples disposés stratégiquement dans le montage expérimental. Cette section présente les détails du processus utilisé pour l'obtention de cette valeur.

L'énergie générée à l'interface entre la pastille de paraffine et la goutte d'acide nitrique lors de la réaction est partiellement transmise au flux de gaz par l'entremise de produits de réaction chauds. La partie restante de cette énergie est absorbée par la pastille de paraffine et la goutte d'acide nitrique. La chaleur transférée et stockée dans la goutte est estimée négligeable étant donné le faible volume de cette dernière et la tendance de l'acide nitrique à plutôt se décomposer sous l'effet de la température. Cette hypothèse sur la répartition de l'énergie de réaction motive le placement des thermocouples, principalement dans le flux de gaz et dans la pastille de paraffine. La figure 4.6 présente l'évolution temporelle de la température mesurée par les thermocouples pour un test d'allumage typique, avec l'acide à 90%.

Une montée rapide en température est immédiatement observée pour le thermocouple placé à la surface de l'échantillon de carburant. Comme attendu, la pointe de température est observée en décalage pour le thermocouple placé au centre de l'échantillon, illustrant la vitesse de propagation de la chaleur dans la pastille de paraffine. Aucune augmentation significative de température n'est observée pour le thermocouple placé sur la paroi intérieure du tube de polycarbonate, validant l'hypothèse de l'énergie de réaction majoritairement répartie entre le flux de gaz et la pastille de paraffine. Les deux sous-sections ci-dessous détaillent l'estimation de cette répartition.

4.3.1 Chaleur de réaction transmise au flux de gaz

La figure 4.7 montre de façon agrandie l'évolution de la température mesurée par les thermocouples à l'entrée et sortie du tube. Le pic de température d'intensité réduite observé par le thermocouple placé en entrée de tube témoigne d'un certain niveau de turbulence dans

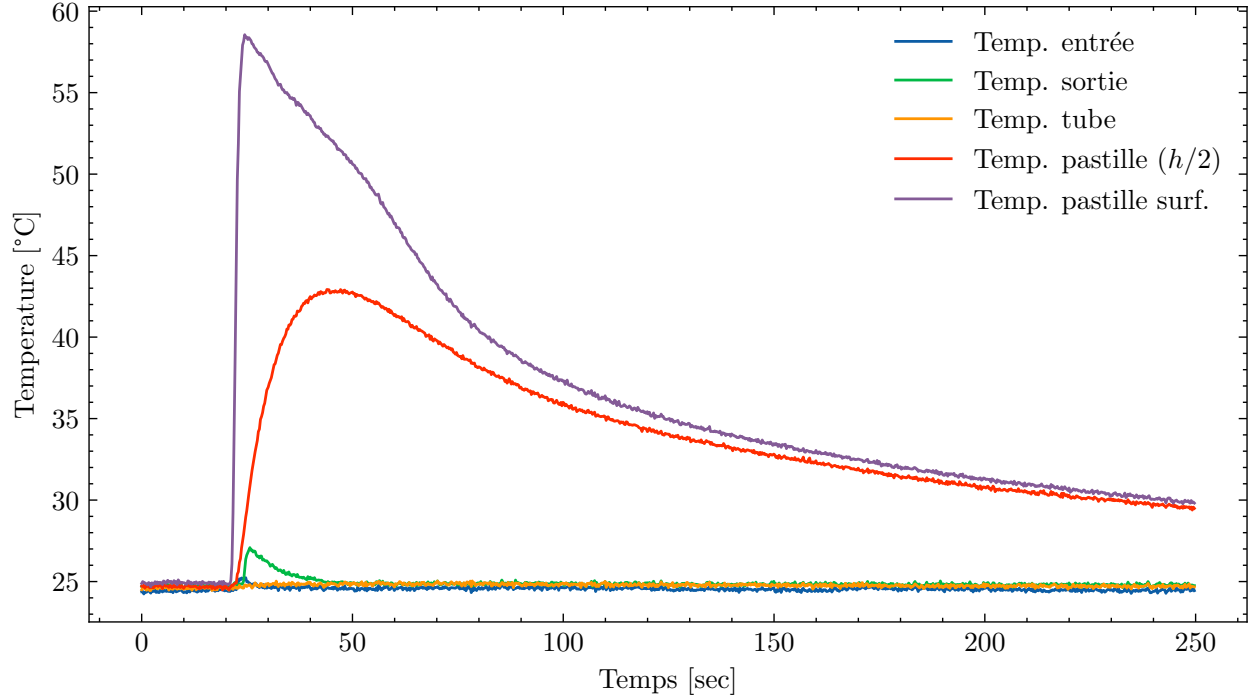


FIGURE 4.6 Évolution de la température mesurée par les thermocouples pour un test d'allumage typique, acide à 90%

l'écoulement. L'échantillon est placé en amont du tube (voir figure 3.2) et, lors de la réaction hypergolique, les gaz chauds peuvent être éjectés et se retrouver temporairement au niveau du thermocouple d'entrée. Ces derniers finissent tout de même par être portés par le flux de gaz inerte jusqu'à la sortie du tube. Ce phénomène est observé visuellement lors des tests grâce à certains produits de réaction opaques générés. Pour les besoins d'estimation de la chaleur transmise au gaz, c'est donc la température préallumage qui est considérée comme niveau de référence.

Puisque la fraction molaire (x_i) des gaz générés par la réaction hypergolique est connue (voir sous-section 3.3.4), il est possible d'estimer la capacité thermique isobare molaire moyenne du flux de gaz passant dans le tube ($\bar{C}_p = \sum_i C_{p,i} x_i$). Le flux de gaz étant principalement composé d'Argon, la capacité thermique varie très peu selon les tests, que ce soit pour l'acide à 60% ou à 90%. La valeur moyenne estimée pour $\bar{C}_p$ est de 21.38 J/mol/K avec une déviation standard de 0.04 J/mol/K. Le débit molaire de gaz étant connu ($\dot{n}$), la quantité de chaleur transmise au flux de gaz est alors estimée pour chaque test à l'aide de la formule suivante :

$$Q_{gas} = \bar{C}_p \int_a^b \dot{n} \cdot \Delta T dt \quad (4.6)$$

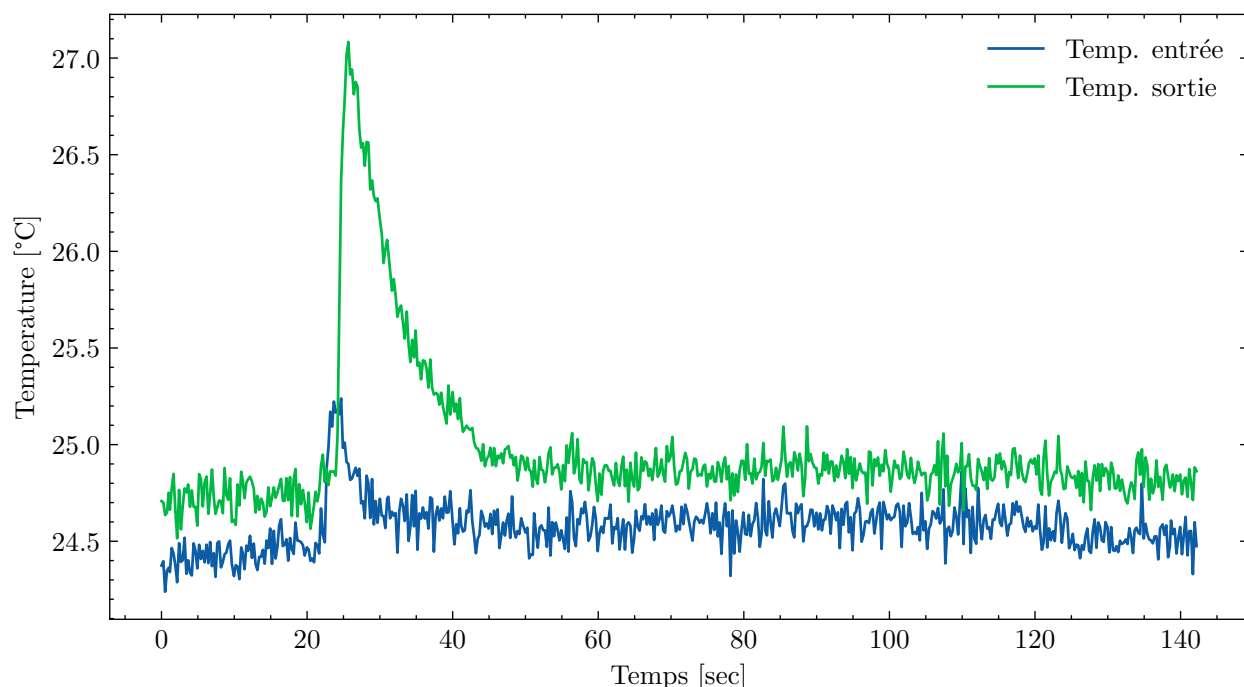


FIGURE 4.7 Évolution de la température mesurée par les thermocouples à l'entrée et sortie du tube pour un test d'allumage typique, acide à 90%

Où le delta de température correspond à la différence entre la température mesurée par le thermocouple de sortie et la température préallumage de référence mentionnée plus tôt. La chaleur transmise au flux de gaz est comptabilisée entre les temps a et b . La figure 4.7 montre que la température de sortie se stabilise après seulement une vingtaine de secondes, mais reste tout de même plus élevée que la température préallumage, et ce, pour une durée de temps beaucoup plus longue. Cela est dû à la diffusion graduelle de la chaleur contenue dans la pastille de paraffine (voir figure 4.6). Pour éviter de compter en double la chaleur transmise à l'échantillon de carburant, le temps de fin b , est sélectionné dès que la température de sortie est stabilisée. Utilisant la formule 4.6, la chaleur transmise au flux de gaz est estimée à 1.22 J (SD=0.47) pour l'acide à 60% et à 1.52 J (SD=0.54) pour l'acide à 90%. Ces deux valeurs ne sont pas statistiquement différentes ($p\text{-value} > 0.05$). Il est supposé que l'écart type significatif soit partiellement dû à la variabilité dans la fraction surfacique d'additif à l'interface entre l'échantillon de carburant et la goutte d'acide nitrique. La partie restante de la chaleur dégagée par la réaction est évaluée dans la sous-section suivante.

4.3.2 Chaleur de réaction transmise à l'échantillon de carburant

Les thermocouples insérés dans la pastille de paraffine permettent de suivre l'évolution de la température à l'intérieur de l'échantillon. L'énergie transmise à la pastille de paraffine est estimée en utilisant sa capacité thermique massique et l'augmentation de température qu'elle subit. La capacité thermique massique d'un mélange de paraffine (FR5560) contenant 20% (m./m.) de borazane est d'environ $2548 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et sa densité est de 843 kg/m^3 . Un profil de température représentatif pour l'échantillon durant un test d'allumage fut obtenu à l'aide d'une simulation thermique transitoire sur MATLAB [91]. La figure 4.8 présente le profil de température simulé pour un test d'allumage typique, 15 secondes après le début de la réaction.

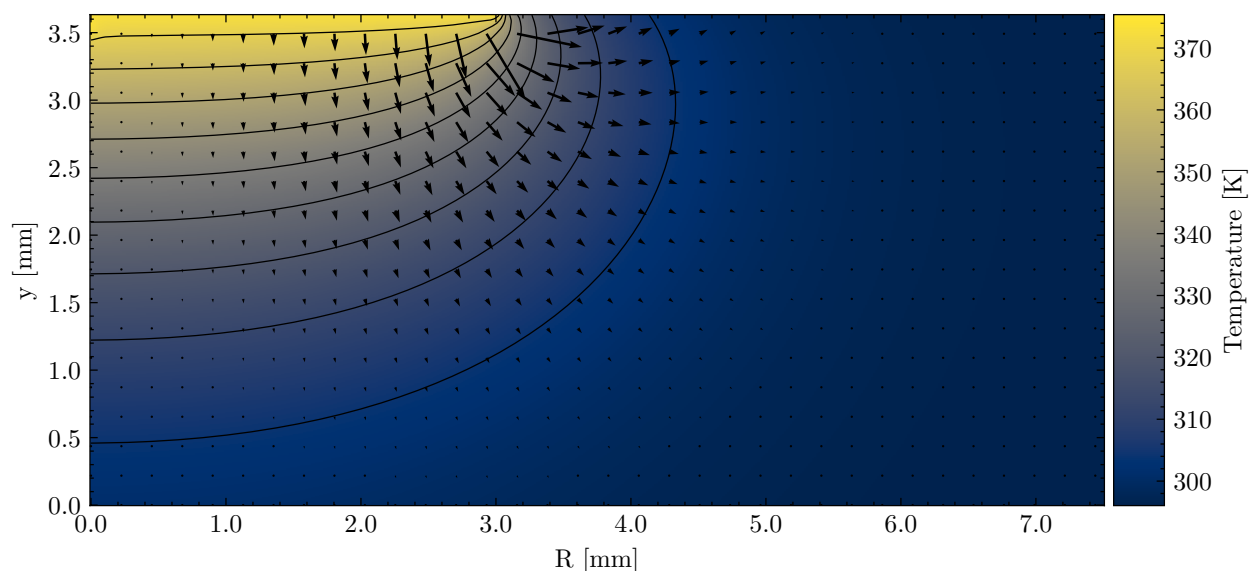


FIGURE 4.8 Simulation du profil de température dans la pastille de paraffine, 15 secondes après le début de la réaction

La simulation numérique est symétrique avec l'axe de symétrie centré sur le point d'impact de la goutte d'acide nitrique. Une température de 373 K est imposé à l'interface entre la pastille de paraffine et la goutte d'acide nitrique. Cette température fut sélectionnée itérativement de façon à ce que le profil de température obtenu concorde avec les valeurs mesurées à l'aide des thermocouples placés dans l'échantillon. Les autres surfaces de la pastille sont en mode de convection forcée avec le flux de gaz inerte ambiant. Le profil de température ainsi obtenu concorde relativement bien avec les données expérimentales provenant des deux thermocouples insérés dans l'échantillon. Comme mesuré avec les thermocouples (voir figure 4.7), après 15 s, l'augmentation de température au centre du profil ($h/2$) est environ deux fois

moindre que celle proche de la surface. Ensuite, ce profil de température est ajusté linéairement à la hausse ou à la baisse pour chaque test en fonction des températures mesurées. Finalement, comme mentionné dans la sous-section 3.3.5, ce profil de température permet d'estimer la chaleur transmise à l'échantillon de carburant. On obtient une valeur de 2.22 J (SD=0.68) pour l'acide à 60% et de 2.96 J (SD=0.97) pour l'acide à 90%. Encore une fois, ces deux valeurs ne sont pas statistiquement différentes (p-value>0.05). Elles représentent un peu plus de la moitié de l'énergie totale dégagée par la réaction hypergolique, le reste étant transmis au flux de gaz comme discuté à la sous-section précédente.

4.3.3 Normalisation de la chaleur de réaction

Les valeurs obtenues pour la chaleur transmise au flux de gaz et à l'échantillon de carburant sont additionnées pour obtenir la quantité d'énergie totale dégagée par la réaction hypergolique. Cette valeur est propre au test en question et n'est pas immédiatement utile pour caractériser de façon généralisée la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique. En effet, il est nécessaire de normaliser la quantité d'énergie obtenue pour tenir compte des différents paramètres de test. Intuitivement, la quantité d'énergie dégagée par la réaction est étroitement liée à la quantité d'additif ayant réagi. Une première approche consiste donc à prendre en compte la surface de contact entre le borazane et l'acide nitrique.

Une façon de faire similaire à celle sélectionnée par S. Nath et al. est utilisée pour estimer cette surface de contact [20]. Au lieu d'utiliser une méthode d'analyse d'image pour estimer la vitesse de chute des gouttes d'acide, une simple relation avec la hauteur de chute est choisie ($U_0 = \sqrt{2gh}$). Une justification sur la validité de cette hypothèse est présentée à l'section A. Le nombre de Weber pour l'impact de la goutte est alors donné par :

$$We = \frac{\rho_o U_0^2 D_0}{\sigma_o} \quad (4.7)$$

Où ρ_o est la densité de l'acide nitrique, D_0 son diamètre, σ_o la tension de surface de l'acide nitrique et U_0 la vitesse d'impact. À partir de ce nombre adimensionnel, Clanet et al. [84] proposent une relation pour estimer l'étendue de la déformation de la goutte d'acide nitrique lors de l'impact :

$$D_{max} \sim D_0 We^{1/4} \quad (4.8)$$

Où D_{max} est le diamètre maximal de la goutte déformée lors de l'impact, et donc, dans notre cas, le diamètre de la surface mouillée par l'acide nitrique. Comme le montre le tableau 3.1,

cette surface (A_w) est presque doublée pour l'acide nitrique à 90% par rapport à l'acide à 60%. Ceci est principalement dû au volume initial de la goutte qui est plus grand pour l'acide à 90% (0.020 mL vs. 0.012 mL). Les différences de densité et de tension de surface entre les deux concentrations d'oxydant ont aussi un impact, mais de moindre ampleur. La chaleur de réaction peut alors être normalisée par la surface de contact entre l'acide nitrique et l'échantillon de carburant ou par l'aire mouillée d'additif, calculée à partir de la caractérisation de surface présentée à la sous-section 3.3.2. L'autre alternative est de normaliser la chaleur de réaction par la quantité d'additif ayant réagit. La valeur ainsi obtenue est également présentée dans le tableau 3.1. Par contre, avec l'instrumentation et les méthodes à disposition, il est uniquement possible d'estimer la quantité d'additif consommée à partir des espèces gazeuses contenant du bore mesurées par spectrométrie de masse. Cette quantité est donc sous-estimée si l'on considère qu'une certaine fraction du borazane se retrouve sous forme condensée.

CHAPITRE 5 MODÉLISATION DE LA RÉACTION AB/HNO₃ À PARTIR DES DONNÉES OBTENUES

Les deux chapitres précédents ont permis de déterminer la composition des gaz émis lors de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique concentré. La quantité de chaleur dégagée par cette réaction et les propriétés de transport des espèces impliquées furent également estimées. L'objectif est d'ultimement modéliser l'allumage hypergolique en minimisant le recours aux hypothèses simplificatrices et paramètres provenant de mesures expérimentales. L'ajustement du modèle de cinétique chimique proposé par Weismiller pour permettre la simulation 1D de l'allumage hypergolique sera d'abord détaillé. Ensuite, les résultats en 0D seront comparés avec ceux du modèle original de Weismiller pour valider son fonctionnement. Une démonstration de simulation de flamme 1D avec le modèle modifié sera présentée. Finalement, les données obtenues expérimentalement seront utilisées comme paramètres d'entrée pour le modèle de S. Hassid et B. Natan.

5.1 Modèle de cinétique chimique

La nécessité d'un modèle de cinétique chimique permettant la simulation 1D de phase gazeuse de l'allumage hypergolique de l'AB avec l'acide nitrique a été soulignée plusieurs fois dans ce mémoire. Le modèle de Weismiller fournit une bonne base pour cet objectif. Cependant, certaines modifications sont à apporter. La première est la conversion de son mécanisme du format CK (pour utilisation avec le code Chemkin-II [96]) au format YAML, préféré par les nouvelles versions du code *open source* Cantera. Le script `ck2yaml` permet d'effectuer facilement ce changement de format. Lors de cette conversion, Cantera vérifie également les propriétés thermodynamiques des espèces contenues dans le mécanisme. Ces propriétés : la capacité thermique isobare massique $\hat{c}_p^\circ(T)$, l'enthalpie $\hat{h}^\circ(T)$ et l'entropie $\hat{s}^\circ(T)$ sont nécessaires pour les calculs effectués par Cantera. Pour plusieurs espèces du mécanisme de Weismiller, des erreurs et discontinuités sont détectées dans ces propriétés. Parmi les 50 espèces du mécanisme, 11 présentent des problèmes de discontinuité : N₂H₂, HBO, HBNH₂, HNBO, HNBOH, B(OH)₂, H₂NBO, H₂NB(OH)₂, H₂NBOH, H₂NBH(OH), H₂NBHO et HNBH(OH). La figure 5.1 montre un exemple de discontinuité dans les propriétés thermodynamiques de l'espèce H₂NBH(OH).

On remarque notamment le décalage significatif de l'entropie à la température de 1000 K. Ce type de discontinuité, en plus de mal représenter le comportement réel de l'espèce, peut causer des problèmes de convergence numérique lors des simulations. Des simulations prélimi-

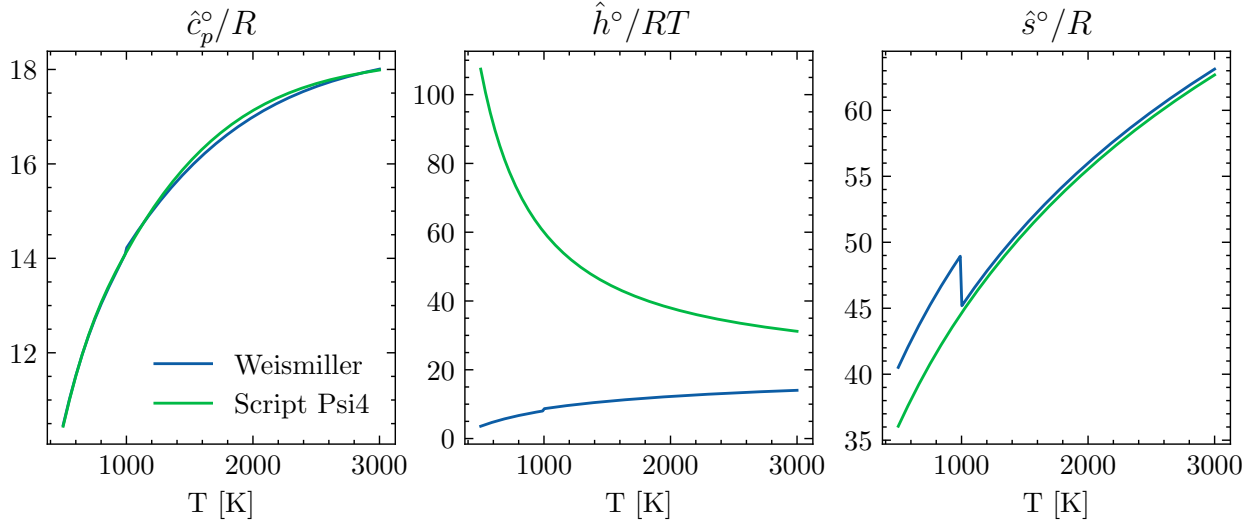


FIGURE 5.1 Exemple de discontinuité présente dans le modèle de Weismiller pour les propriétés thermodynamiques du $\text{H}_2\text{NBH}(\text{OH})$. Comparaisons avec les données obtenues *ab initio* avec Psi4.

naires de combustion avec le mécanisme original ont souligné la présence d'erreurs provoquées lorsque la température des espèces traverse cette discontinuité. Ce problème dut d'abord être corrigé avant de pouvoir utiliser le mécanisme. Les propriétés thermodynamiques sont spécifiées sous la forme de polynômes fonction de la température T pour chaque espèce. Les deux formats les plus courants pour ces polynômes sont les formats NASA-7 et NASA-9 selon le nombre de coefficients utilisés. La paramétrisation sous format NASA-7 est la suivante :

$$\hat{c}_p^\circ(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (5.1)$$

$$\hat{h}^\circ(T) = a_0 + \frac{a_1}{2}T + \frac{a_2}{3}T^2 + \frac{a_3}{4}T^3 + \frac{a_4}{5}T^4 + \frac{a_5}{T} \quad (5.2)$$

$$\hat{s}^\circ(T) = a_0 \ln(T) + a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + a_6 \quad (5.3)$$

Typiquement, plusieurs jeux de coefficients sont fournis pour différentes gammes de température. Dans le cas des espèces problématiques, un premier polynôme est utilisé pour les températures inférieures à 1000 K et un second pour les températures supérieures. Les discontinuités observées provenaient d'erreurs parfois légères ou parfois importantes dans certaines paramétrisations de ces polynômes. Pour corriger ces erreurs, les propriétés thermodynamiques pour les espèces problématiques furent estimées de nouveau sur l'ensemble de la

plage de température (de 200 K à 6000 K).

La même méthodologie utilisée pour générer, *ab initio*, les structures optimisées des espèces à la section 4.1 fut utilisée. Une fois les structures obtenues, les propriétés thermodynamiques furent calculées par intervalles de 100 K à l'aide du code de chimie quantique *open source* Psi4 [97]. De manière similaire à la procédure suivie par Weismiller, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut utilisée pour les calculs avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G**++ [43]. Pour chaque espèce, les courbes de propriétés thermodynamiques furent paramétrisées par deux nouveaux polynômes, un pour les températures de 200 K à 1000 K et un pour les températures de 1000 K à 6000 K. Ces polynômes furent ajoutés au mécanisme de cinétique chimique pour remplacer ceux des espèces identifiées comme problématiques. La figure 5.1 montre les courbes obtenues pour l'espèce $\text{H}_2\text{NBH}(\text{OH})$ comparées avec celles du mécanisme original.

Finalement, les paramètres de Lennard-Jones tabulés à la sous-section 3.4.3 sont ajoutés au mécanisme pour permettre à Cantera de calculer les propriétés de transport des espèces. Le fichier résultant des modifications apportées au mécanisme de Weismiller est disponible à l'annexe B (en format Chemkin-II par souci de brièveté). Ce fichier peut facilement être converti en format YAML avec le script `ck2yaml`.

5.2 Oxydation du borazane dans l'air

Pour valider le fonctionnement du mécanisme modifié, une première simulation 0D de l'oxydation de l'AB dans l'air fut effectuée. Les résultats furent comparés avec ceux obtenus par Weismiller [43]. Cette simulation 0D est effectuée avec Cantera en utilisant un réacteur fermé à pression constante. Les conditions initiales sont les suivantes : une pression de 1 atm, une température de 1000 K et un mélange d'AB et d'air (en fraction molaire : 7.5% H_3NBH_3 , 19.6% O_2 et 72.9% N_2). L'évolution temporelle des espèces en termes de fractions molaires est montrée à la figure 5.2. Les résultats généraux obtenus sont en accord avec ceux du mécanisme original de Weismiller. À des températures aussi élevées, une décomposition très rapide (dans la première milliseconde) du borazane a lieu, produisant du NH_3 et du BH_3 . Cet événement est endothermique et réduit modérément la température du système. La déshydrogénation de l'AB se déroule au même moment, convertissant le H_3NBH_3 en H_2NBH_2 et en H_2 . L'hydrogène est lentement consommé par la réaction avec l'oxygène pour former de l'eau. Des radicaux libres sont injectés dans le système et la température augmente jusqu'à l'allumage du mélange à environ 60 ms. La combustion de l'hydrogène est alors très rapide et la température atteint un maximum d'environ 2600 K.

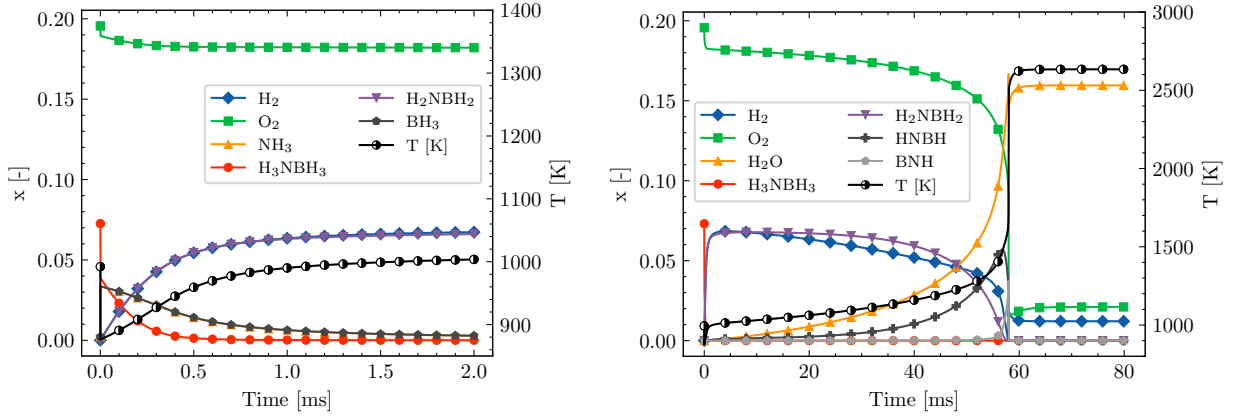


FIGURE 5.2 Évolution temporelle des espèces lors de la combustion de l'AB dans l'air. À gauche : 0-2 ms. À droite : 0-80 ms.

Malgré l'utilisation de codes différents pour les simulations et de possibles variations dans les paramètres de simulation, le comportement général du système et les mécanismes réactionnels identifiés par Weismiller à l'aide du champ de force réactif ReaxFF sont reproduits. La différence de 4 ms (58 vs 62 ms) dans le délai d'allumage observé pour cette simulation 0D peut être partiellement attribuée aux corrections apportées aux propriétés thermodynamiques de certaines espèces du modèle.

5.3 Flamme 1D : produits de réaction de l'AB dans l'air

Afin de démontrer le potentiel du mécanisme modifié pour la modélisation de l'allumage hypergolique, une simulation de flamme 1D fut effectuée. Cette simulation vise à représenter l'éjection dans l'atmosphère ambiante des produits de la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique. Un flux de produits de réaction chauds est donc injecté dans un domaine 1D rempli d'air. À la sortie du domaine, un réservoir d'air infini est spécifié. L'air peut contre-diffuser depuis ce réservoir vers le domaine. Ce type de configuration est utilisé pour l'étude d'une multitude de phénomènes de combustion complexes dans des configurations simples, tels que les instabilités thermodiffusives [98–101]. Cette configuration a donc été jugée appropriée pour cette étude préliminaire de la combustion de l'AB dans l'air. Un domaine 1D de 10 cm de longueur est utilisé pour les simulations présentées dans cette section. Différentes tailles de domaine furent testées, sans différences importantes sur les résultats. Le domaine décrit ci-dessus est schématisé à la figure 5.3.

Le réservoir d'air (20.96% O₂, 78.11% N₂, 0.93% Ar) est à une température T_o de 300 K et une pression de 1 atm. Le domaine 1D est initialisé aux mêmes conditions que le réservoir de sortie.

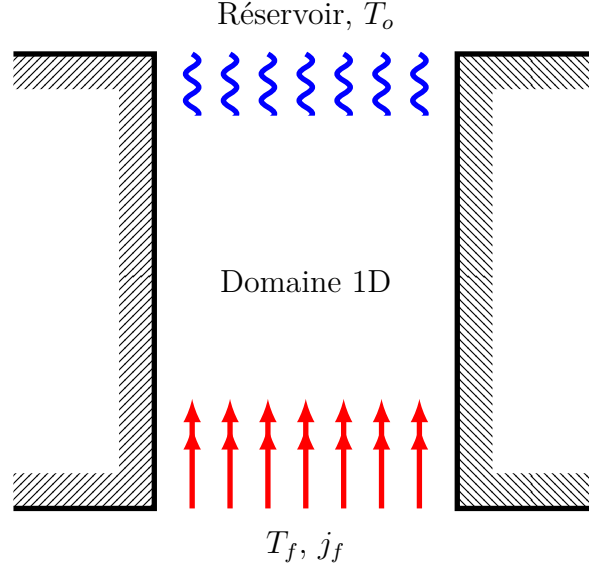


FIGURE 5.3 Schéma de la simulation de flamme 1D

Le flux de gaz chauds j_f est estimé à partir des travaux de A. Maschiella [5] et dépend de la concentration massique d'AB dans l'échantillon ainsi que de la granulométrie des grains d'AB. Pour cet exemple, une concentration massique d'AB de 20% et une granulométrie de 300 μm sont utilisés, ce qui donne un flux de $8.79 \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. La composition des gaz chauds identifiée expérimentalement par spectrométrie de masse (voir chapitre 3) pour l'acide nitrique à 90% fut initialement utilisée (41.38% H_2O , 41.08% NO_2 , 14.93% H_2 , 2.00% HBO_2 , 0.60% NH_3). Cependant, des problèmes de convergence furent rencontrés, possiblement liés à la présence de l'espèce HBO_2 (voir section A). Une composition alternative sans les 2% de HBO_2 fut donc utilisée pour les simulations (42.23% H_2O , 41.92% NO_2 , 15.24% H_2 , 0.61% NH_3).

La figure 5.4 présente le profil de la composition et de température dans le domaine 1D pour une température des gaz chauds T_f de 950 K. Cette température est cohérente avec la quantité de produits de réaction émis et la chaleur mesurée expérimentalement au chapitre 3. La composition molaire en fonction de la position est affichée pour les principales espèces. On remarque que la concentration d'hydrogène chute dans le premier centimètre suivant l'entrée des produits de la réaction hypergolique. Les espèces majeures composant l'air ambiant (N_2 et O_2) sont diffusées depuis le réservoir d'air à travers le domaine. La température du mélange suite à la combustion de l'hydrogène atteint un maximum d'environ 1200 K et se stabilise à 1100 K en approchant la sortie du domaine. Cette simulation souligne un effet intéressant en lien avec la présence de NO_2 dans le mélange préallumage. Aux températures où l'allumage est observé ($>750 \text{ K}$), une partie de l'oxygène nécessaire à la combustion de l'hydrogène est fourni par la décomposition du NO_2 en NO et O_2 . Cette mécanique est intéressante du point

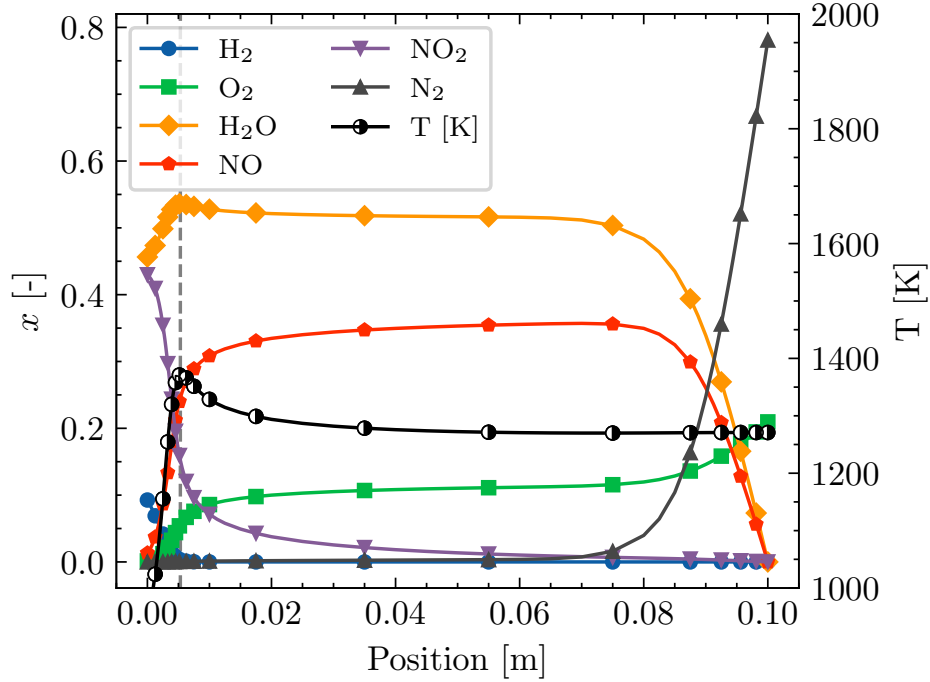


FIGURE 5.4 Profil de la composition molaire dans le domaine 1D ($T_f = 950$ K)

de vue de la propulsion spatiale, car elle permettrait potentiellement d'expliquer l'allumage hypergolique de l'AB avec l'acide nitrique dans un environnement inerte ou dans un quasi-vide (par exemple dans l'espace).

Une étude paramétrique est ensuite effectuée pour estimer la température d'extinction de la flamme 1D. La température des gaz chauds T_f est choisie à 1100 K et réduite graduellement par intervalle de 50 K jusqu'à trouver la température minimale permettant le maintien de la flamme. Les conditions de départ sont celles de la simulation précédente afin de faciliter la convergence. La figure 5.5 montre le profil de température dans la flamme 1D en fonction de T_f . La température d'extinction est estimée à environ 750 K. Plusieurs simulations de flamme 1D furent effectuées en variant la taille du domaine et les tolérances de convergence sans grand impact sur cette température d'extinction. Cette simulation est, bien sûr, préliminaire et vise surtout à démontrer le potentiel du mécanisme modifié pour de futures simulations 1D plus complètes. Ce type de résultat peut servir pour l'identification des conditions nécessaires à l'allumage hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique tout en permettant une meilleure compréhension de la dynamique de réaction en phase gazeuse.

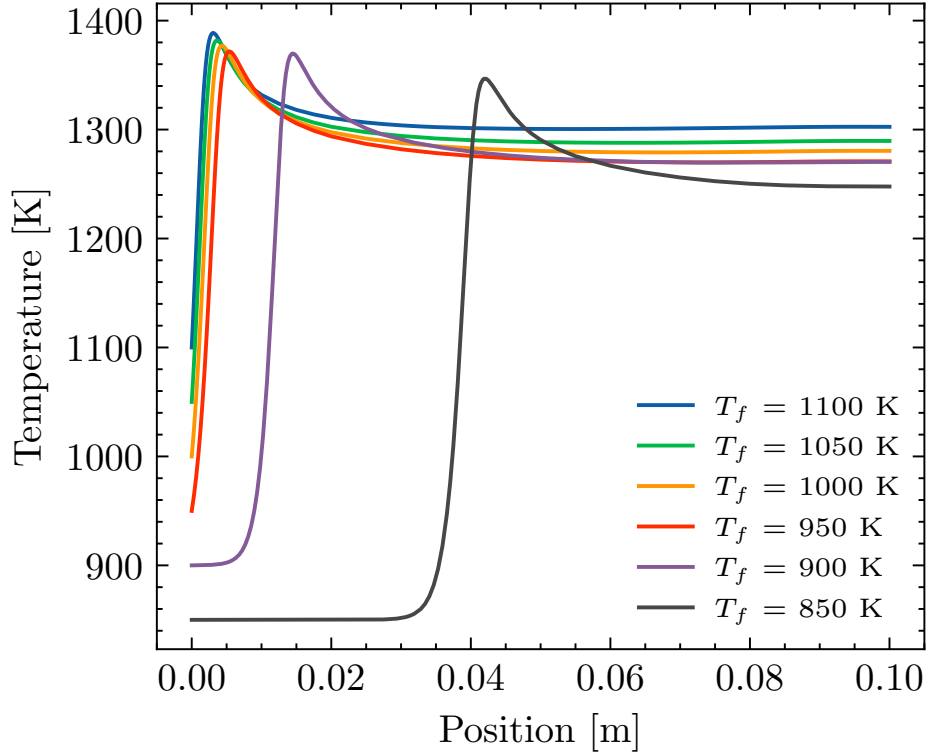


FIGURE 5.5 Profil de température dans les flammes 1D non éteintes en fonction de T_f

5.4 Modèle d'allumage hypergolique basé sur la diffusion thermique dans les phases condensées

Les données obtenues expérimentalement avec le montage présenté au chapitre 3 peuvent aussi permettre de tester l'un des modèles d'allumage hypergolique proposés dans la littérature. En effet, tel que présenté dans la revue de littérature, le modèle de D. A. Castaneda et al. est basé sur le dégagement de chaleur à l'interface entre deux composés hypergoliques et a le potentiel d'être appliqué à d'autres combinaisons d'ergols [58]. Dans le cas de l'application de ce modèle pour la réaction hypergolique entre le HTP et le NaBH_4 , le flux de chaleur q_0 fut sélectionné afin que le modèle reproduise les résultats expérimentaux de délai d'allumage [20]. Lors des présents travaux, la quantité de chaleur dégagée par la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique fut estimée expérimentalement au chapitre 3. Une estimation du flux de chaleur q_0 peut donc être effectuée en utilisant les données de tests hypergoliques obtenues par B. Dumas [3]. Ces tests, avec les échantillons de paraffine contenant 20% d'AB (212-500 μm) et l'acide nitrique à 90%, ont mené à une valeur de délai d'allumage de 31.7 ms (SD=8.6 ms). En rapportant la quantité de chaleur dégagée par la réaction sur cette durée, un flux de chaleur q_0 de 1720 kW/m² est obtenu. Ce flux est plus élevé, mais dans

le même ordre de grandeur que ceux utilisés par S. Nath et. al (800 kW/m^2 et 1400 kW/m^2 pour 10% et 25% de NaBH_4) [20]. Cela serait cohérent avec les observations qualitatives des tests d'allumage hypergolique qui semblent indiquer que la réaction entre l'AB et l'acide nitrique est plus violente que celle entre le HTP et le NaBH_4 .

Les autres variables du modèle sont simplement des propriétés de l'acide nitrique ($\rho_l = 1410 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 1967 \text{ J/kg/K}$, $\lambda_l = 0.26 \text{ W/m/K}$) ou bien des paramètres de test ($T_0 = 300 \text{ K}$). En utilisant la méthode proposée par S. Nath et. al, l'épaisseur minimale de la couche d'acide nitrique après l'impact de la goutte peut être estimée par la relation : $h_{min} = C_{h_{min}} D_0 Re^{-2/5}$. Le diamètre de la goutte D_0 est mesuré à l'aide du pousse-seringue (voir chapitre 3) et $C_{h_{min}}$ est une constante empirique estimée à 0.9 pour les surfaces hydrophobiques comme la paraffine [102]. Le nombre de Reynolds, lui, est calculé à partir de la vitesse d'impact de la goutte (voir section A) et de la viscosité dynamique de l'acide nitrique ($\mu = 1.05 \text{ mPa.s}$). Pour les tests effectués dans le cadre de ce mémoire, avec une hauteur de chute de goutte de 70 mm, l'épaisseur du film d'acide nitrique suite à l'impact est estimée à 0.1 mm. Les résultats du modèle de S. Hassid et B. Natan pour cette valeur de h_{min} sont présentés à la figure 5.6.

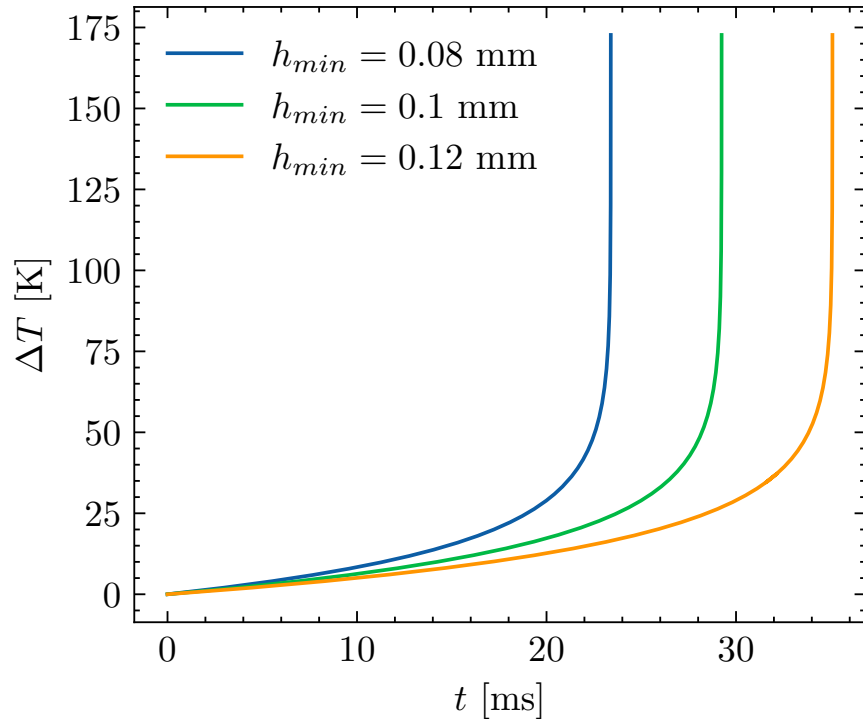


FIGURE 5.6 Vitesse d'augmentation de la température dans la couche d'acide nitrique suite à la réaction hypergolique avec l'AB

L'augmentation de température dans la couche d'acide nitrique ΔT est affichée en fonction du temps pour deux autres valeurs de h_{min} avoisinant la valeur estimée. L'allumage hypergolique est associé au moment où le ΔT croît de façon asymptotique. On remarque la grande influence que peuvent avoir de petites variations dans l'épaisseur du film d'acide nitrique sur le délai d'allumage avec ce modèle. Pour la valeur estimée de h_{min} , le délai d'allumage est estimé à 29.2 ms, ce qui est très proche la valeur de 31.7 ms (SD=8.6 ms) mesurée expérimentalement. Bien sûr, cette prédiction du ID avec le modèle de S. Hassid et B. Natan n'est pas effectuée purement à partir de paramètres fondamentaux, car le délai d'allumage mesuré expérimentalement est utilisé pour obtenir le flux de chaleur q_0 (en kW/m²) à partir de la quantité de chaleur totale dégagée $H_{w,surf}$ (en kJ/m²). Une série supplémentaire de tests expérimentaux serait nécessaire pour vérifier la validité de ce modèle pour la réaction hypergolique entre l'AB et l'acide nitrique, et ce, pour différentes conditions de test (fraction massique d'additif dans l'échantillon, granulométrie des grains d'AB, etc.). Comme discuté dans la revue de littérature, certains paramètres de tests ne sont simplement pas pris en compte par ce modèle, notamment la composition et la pression de l'atmosphère ambiante, connues pour influencer le délai d'allumage. Aussi, en réalité, une partie significative de la chaleur générée par la réaction est sous la forme de gaz chauds, transférant à leur tour leur chaleur à la couche de liquide et à l'atmosphère ambiante. La conduction de la chaleur depuis l'interface n'est pas le seul mode de transfert d'énergie. Il est aussi important de souligner que l'allumage (l'apparition d'une flamme) est fondamentalement un phénomène qui se déroule en phase gazeuse, ce que le présent modèle ignore. Cependant, comme démontré dans cette section, le modèle de S. Hassid et B. Natan peut servir d'outil pour aider à valider que les mesures expérimentales d'énergie dégagée par la réaction sont cohérentes avec les délais d'allumage observés.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3 témoignent des capacités du montage et des méthodes proposées pour la caractérisation d'ergols hypergoliques. La capacité de modifier la vitesse d'écoulement ainsi que la composition de l'atmosphère dans laquelle se déroule la réaction offre une grande flexibilité dans l'éventail de conditions d'allumage qui peuvent être testées. Le montage mis au point permet de trouver les conditions qui évitent l'allumage et ainsi d'étudier la réaction entre deux additifs hypergoliques sans les effets de la combustion en phase gazeuse. L'implémentation de la spectrométrie de masse a permis de mesurer la composition des produits de la réaction préallumage entre le borazane et l'acide nitrique. Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature existante sur la décomposition thermique du borazane. Aussi, l'utilisation de thermocouples dans le montage a permis d'estimer la quantité de chaleur dégagée par la réaction, une valeur de grande importance pour les modèles d'allumage hypergolique.

Des méthodes de physique-chimie numériques ont été utilisées pour calculer les propriétés de transport manquantes pour les espèces impliquées dans la combustion du borazane en phase gazeuse. Ces résultats ont permis l'adaptation d'un modèle de cinétique chimique pour permettre la modélisation de flammes de diffusion 1D. Un modèle plus complet d'allumage hypergolique prenant en compte la combustion en phase gazeuse 1D n'a pas pu être proposé dans le cadre de ces travaux. Cependant, une démonstration d'utilisation de ce modèle de cinétique chimique a été présentée pour en montrer les futures capacités. Les données obtenues à partir des tests expérimentaux furent aussi utilisées comme paramètres d'entrée pour un modèle d'allumage hypergolique existant afin de valider la cohérence des résultats. La méthodologie de caractérisation présentée ici est applicable à d'autres combinaisons d'ergols hypergoliques et permet l'obtention de données essentielles pour la mise au point de modèles d'allumage.

6.2 Limitations de la solution proposée

Les travaux effectués dans le cadre de cette maîtrise ont permis de mettre en place un montage expérimental et des méthodes de caractérisation pour l'étude de la réaction entre deux additifs hypergoliques. Cependant, les applications des résultats restent modestes et plusieurs limitations sont à considérer. Pour ce qui est de l'aspect expérimental, le nombre de paramètres de

tests utilisés est restreint. Pour la caractérisation de surface, trois concentrations d'additifs (10%, 15% et 20%) furent étudiées et la variation interéchantillon obtenue fut conséquente. Pour les tests de spectrométrie de masse, seulement la concentration de l'acide nitrique fut modifiée (60% et 90%). Un meilleur système pour l'installation des thermocouples dans les échantillons de combustible aurait permis des résultats plus constants et plus précis. Aussi, certaines des espèces étudiées ont des spectres d'ionisation interférant entre eux, ce qui complique l'analyse des résultats. Des choix plus judicieux pour les gaz inertes choisis ainsi que les ratios m/z mesurés pourraient limiter ces interférences. Les hypothèses sur les spectres d'ionisation du HBO_2 et du H_2BNH_2 sont aussi des sources d'incertitudes qui pourraient être levées par des études plus approfondies.

Pour les calculs des propriétés de transport, les méthodes de chimie quantique numérique utilisées fournissent un bon point de départ, mais méritent d'être poussées plus loin. Par exemple, des modèles existent pour l'estimation des paramètres de Lennard-Jones qui n'utilisent pas les températures critiques ni une relation empirique. Une validation plus détaillée du modèle de cinétique chimique proposée est aussi nécessaire. Ce type de modèle doit être optimisé avec des données expérimentales pour une plage d'application précise et être utilisé dans cette même plage pour être fiable. Les modélisations numériques effectuées à partir des données expérimentales obtenues sont préliminaires et nécessitent des travaux supplémentaires.

6.3 Améliorations futures

Les améliorations futures en lien avec les travaux présentés dans ce document incluent à la fois des aspects expérimentaux et numériques. Une nouvelle série de tests de caractérisation avec le borazane et l'acide nitrique devrait être effectuée pour mieux couvrir l'espace des paramètres influençant le délai d'allumage. Différentes concentrations d'additifs et différentes compositions de l'atmosphère devraient être testées pour mieux comprendre l'effet sur la réaction hypergolique. Des tests de spectrométrie de masse où l'allumage en phase gazeuse est favorisé pourraient être effectués pour comparer la composition des produits de réaction avec les résultats obtenus dans le cadre de cette maîtrise. L'utilisation de méthodes d'imagerie (thermique, haute vitesse) lors des tests pourrait aussi apporter des informations supplémentaires sur la réaction hypergolique.

Les données obtenues pourraient aussi être utilisées pour mettre au point un modèle multiphysique plus complet, prenant en compte la combustion en phase gazeuse en 1D, les transferts de chaleur, ainsi que la dynamique entre les bulles de gaz et la couche liquide d'oxydant. Le montage expérimental et les méthodes de caractérisation présentées ici pourraient aussi être

utilisés pour étudier d'autres combinaisons d'ergols hypergoliques, par exemple le NaBH_4 ou les MOFs avec le HTP.

RÉFÉRENCES

- [1] G. Sutton et O. Biblarz, *Rocket Propulsion Elements*. John Wiley & Sons, 2010. [En ligne]. Disponible : <https://books.google.ca/books?id=1Sf6eV6CgtEC>
- [2] M. Chiaverini et K. Kuo, *Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion*, ser. Progress in astronautics and aeronautics. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. [En ligne]. Disponible : <https://books.google.ca/books?id=IWC0vAEACAAJ>
- [3] B. Dumas, “High-speed diagnostic tools applied to the study of new hypergolic hybrid rocket fuels,” Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, February 2023. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/10826/>
- [4] ChemicalForce. (2023) Ammonia borane. File : Ammonia borane.png. [En ligne]. Disponible : <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=132222959>
- [5] A. Maschiella, “Modélisation de l’allumage d’un carburant hypergolique pour la propulsion de fusées hybrides,” Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, May 2021. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/6294/>
- [6] E. Kulu, “Small launchers - 2021 industry survey and market analysis,” dans *NewSpace*, 10 2021.
- [7] Wikipedia contributors, “2023 in spaceflight — Wikipedia, the free encyclopedia,” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=2023_in_spaceflight&oldid=1209560590, 2024, [Online ; accessed 6-March-2024].
- [8] J. Dallas, S. Raval, J. Alvarez Gaitan, S. Saydam et A. Dempster, “The environmental impact of emissions from space launches : A comprehensive review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 255, p. 120209, 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620302560>
- [9] M. Karabeyoglu, B. Cantwell et D. Altman, “Development and testing of paraffin-based hybrid rocket fuels.” American Institute of Aeronautics and Astronautics, 7 2001.
- [10] P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, M. A. Pfeil, J. D. Dennis, J. D. Willits, S. D. Heister, S. F. Son et T. L. Pourpoint, “Amine-boranes : Green hypergolic fuels with consistently low ignition delays,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, n°. 51, p. 16 869–16 872, 2014. [En ligne]. Disponible : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201405224>
- [11] M. J. Baier, P. V. Ramachandran et S. F. Son, “Characterization of the hypergolic ignition delay of ammonia borane,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 35, n°. 1, p.

- 182–189, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B37075>
- [12] G. E. Moore et K. Berman, “A solid-liquid rocket propellant system,” *Journal of Jet Propulsion*, vol. 26, n^o. 11, p. 965–968, 1956.
- [13] G. Story, “Large-scale hybrid motor testing,” 2006.
- [14] T. Sippel, S. Shark, M. Hinkelman, T. Pourpoint, S. Son et S. Heister, “Hypergolic ignition of metal hydride-based fuels with hydrogen peroxide,” dans *7th US National Combustion Meeting*. Georgia Inst. of Technology Atlanta, GA, 2011, p. 1–15.
- [15] S. C. Shark, T. L. Pourpoint, S. F. Son et S. D. Heister, “Performance of dicyclopentadiene/h₂O₂-based hybrid rocket motors with metal hydride additives,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 29, n^o. 5, p. 1122–1129, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B34867>
- [16] K. J. Stober, B. J. Cantwell et R. A. L. Otaibi, “Hypergolic ignition of lithium-aluminum-hydride-doped paraffin wax and nitric acid,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 36, n^o. 3, p. 435–445, 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B37425>
- [17] D. A. Castaneda et B. Natan, “Experimental investigation of the hydrogen peroxide–solid hydrocarbon hypergolic ignition,” *Acta Astronautica*, vol. 158, p. 286–295, 2019.
- [18] —, “Hypergolic ignition of hydrogen peroxide with various solid fuels,” *Fuel*, vol. 316, p. 123432, 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122002988>
- [19] S. Nath, I. Laso, L. Mallick, Z. Sobe, S. Koffler, B. Blumer-Ganon, E. Borzin, N. Libis et J. K. Lefkowitz, “Comprehensive ignition characterization of a non-toxic hypergolic hybrid rocket propellant,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 39, p. 3361–3370, 9 2023. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748922001444>
- [20] S. Nath, L. Mallick et J. K. Lefkowitz, “Hypergolic ignition response to oxidizer droplet properties,” *Combustion and Flame*, vol. 258, p. 113061, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218023004364>
- [21] M. B. Padwal, D. A. Castaneda et B. Natan, “Hypergolic combustion of boron based propellants,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, n^o. 4, p. 6703–6711, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748920301814>
- [22] J. John, P. Nandagopalan, S. W. Baek et S. J. Cho, “Hypergolic ignition delay studies of solidified ethanol fuel with hydrogen peroxide for hybrid rockets,”

- Combustion and Flame*, vol. 212, p. 205–215, 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218019304869>
- [23] D. ALTMAN, *Hybrid rocket development history*. [En ligne]. Disponible : <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.1991-2515>
- [24] M. A. Pfeil, J. D. Dennis, S. F. Son, S. D. Heister, T. L. Pourpoint et P. V. Ramachandran, “Characterization of ethylenediamine bisborane as a hypergolic hybrid rocket fuel additive,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 31, n°. 1, p. 365–372, 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B35386>
- [25] M. A. Pfeil, A. S. Kulkarni, P. V. Ramachandran, S. F. Son et S. D. Heister, “Solid amine-boranes as high-performance and hypergolic hybrid rocket fuels,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 32, n°. 1, p. 23–31, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B35591>
- [26] K. A. Clements, M. J. Baier, P. V. Ramachandran et S. F. Son, “Experimental study of factors affecting hypergolic ignition of ammonia borane,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 37, n°. 2, p. 202–210, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B37976>
- [27] A. Cortopassi et J. E. Boyer, *Hypergolic Ignition Testing of Solid Fuel Additives with MON-3 Oxidizer*, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2017-5050>
- [28] B. Elzein, O. Jobin et E. Robert, “Reducing the ignition delay of hypergolic hybrid rocket fuels,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 37, n°. 1, p. 77 – 85, 2021, combustion process;Fuming nitric acids;In-space propulsion;OH chemiluminescence;Rheological measurements;Rheological property;Shorter ignition delay;Visible light emission;. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.2514/1.B37918>
- [29] B. Dumas, O. Jobin, W. Kaprolat, J. Zahlawi et E. Robert, “Ignition delay and performance of sorbitol based hypergolic hybrid fuels,” *Fuel*, vol. 349, 2023, ammonia borane;Drop-tests;Exposed to;Fuming nitric acids;Hybrid;Hybrid fuels;Hypergolic;Ignition delays;Performance;Sorbitol;. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128417>
- [30] O. Jobin, B. Dumas, J. Zahlawi, M. Chartray-Pronovost et E. Robert, “Hypergolic ignition of paraffin-based hybrid rocket fuels by sprays of liquid oxidizer,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 39, n°. 4, p. 5073 – 5082, 2023, ammonia borane;Drop-plet velocity;Hybrid rocket engines;Hybrid rockets;Hypergolic ignitions;Ignition delays;Liquid oxidizers;Rocket fuels;Spray injection;Weber numbers;. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2022.08.072>

- [31] J. Jeong, V. K. Bhosale et S. Kwon, "Ultrafast igniting, low toxicity hypergolic hybrid solid fuels and hydrogen peroxide oxidizer," *Fuel*, vol. 286, p. 119307, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120323036>
- [32] F. H. Stephens, V. Pons et R. Tom Baker, "Ammonia-borane : the hydrogen source par excellence?" *Dalton Trans.*, p. 2613–2626, 2007. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/B703053C>
- [33] A. S. Kulkarni, "Amine-boranes : Novel syntheses and application as green hypergolic propellants," Thèse de doctorat, Purdue University, 2017, copyright - Database copyright ProQuest LLC; ProQuest does not claim copyright in the individual underlying works; Last updated - 2023-03-04. [En ligne]. Disponible : <https://www.proquest.com/dissertations-theses/amine-boranes-novel-syntheses-application-as/docview/1937533033/se-2>
- [34] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz et I. Manners, "B-n compounds for chemical hydrogen storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 279–293, 2009. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/B800312M>
- [35] E. W. Hughes, "The crystal structure of ammonia-borane, h_3nbh_3 ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 78, n°. 2, p. 502–503, 1956. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ja01583a074>
- [36] Y. Yang, T. Voskuilen, T. Pourpoint, D. Guildenbecher et J. Gore, "Determination of the thermal properties of ammonia borane and its thermolysis product (polyiminoborane) using the transient plane source technique," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 5128, 03 2012.
- [37] N. Mohajeri, A. T-Raissi et K. K. Ramasamy, "Thermal conductivity of ammonia borane complex and its composites with aluminum powder," *Thermochimica Acta*, vol. 452, n°. 1, p. 28–30, 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603106005193>
- [38] D. A. Dixon et M. Gutowski, "Thermodynamic properties of molecular borane amines and the $[\text{bh}_4][\text{nh}_4^+]$ salt for chemical hydrogen storage systems from ab initio electronic structure theory," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, n°. 23, p. 5129–5135, 2005, pMID : 16833867. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp0445627>
- [39] M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen et D. A. Dixon, "Fundamental thermochemical properties of ammonia borane and dehydrogenated derivatives (bnhn , $n = 0-6$)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n°. 37, p. 16 553–16 560, 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp905318y>

- [40] S. G. Shore et R. W. Parry, "Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane." ii. the preparation of ammonia-borane," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, n°. 1, p. 8–12, 1958. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ja01534a003>
- [41] M. Hu, R. Geanangel et W. Wendlandt, "The thermal decomposition of ammonia borane," *Thermochimica Acta*, vol. 23, n°. 2, p. 249–255, 1978. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603178850667>
- [42] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow et F. Hoffmann, "Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of b-n-h compounds," *Thermochimica Acta*, vol. 343, n°. 1, p. 19–25, 2000. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603199003652>
- [43] M. Raymond Weismiller, "Characterization of ammonia borane for chemical propulsion applications," Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://etda.libraries.psu.edu/catalog/15486>
- [44] M. Weismiller, S. Wang, A. Chowdhury, S. Thynell et R. Yetter, "Confined rapid thermolysis studies of ammonia borane," *Thermochimica Acta*, vol. 551, p. 110–117, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112004935>
- [45] R. Yetter, H. Rabitz, F. Dryer, R. Brown et C. Kolb, "Kinetics of high-temperature b/o/h/c chemistry," *Combustion and Flame*, vol. 83, n°. 1, p. 43–62, 1991. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001021809190202M>
- [46] M. R. Weismiller, A. C. Duin, J. Lee et R. A. Yetter, "Reaxff reactive force field development and applications for molecular dynamics simulations of ammonia borane dehydrogenation and combustion," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, p. 5485–5492, 5 2010.
- [47] M. Weismiller, M. Russo, A. van Duin et R. Yetter, "Using molecular dynamics simulations with a reaxff reactive force field to develop a kinetic mechanism for ammonia borane oxidation," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, n°. 2, p. 3489–3497, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748912001381>
- [48] T. Pourpoint et W. Anderson, *Environmental Effects on Hypergolic Ignition*. [En ligne]. Disponible : <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2005-3581>
- [49] Ł. J. Kapusta, Ł. Boruc et J. Kindracki, "Pressure and temperature effect on hypergolic ignition delay of triglyme-based fuel with hydrogen peroxide," *Fuel*, vol. 287, p. 119370, 2021.

- [50] W.-C. Lin et G. Young, "Hypergolic ignition of solid fuels with reactive additives using hydrogen peroxide," *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, vol. 22, n°. 6, p. 35–52, 2023.
- [51] P. L. Hanst, V. H. Early et W. Klemperer, "Infrared Spectrum and Molecular Structure of B₂O₃," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, n°. 3, p. 1097–1104, 02 1965. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1696046>
- [52] M. J. Spalding, H. Krier et R. Burton, "Boron suboxides measured during ignition and combustion of boron in shocked ar/f/o₂ and ar/n₂/o₂ mixtures," *Combustion and Flame*, vol. 120, n°. 1, p. 200–210, 2000. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218099000826>
- [53] M. J. Baier, A. J. McDonald, K. A. Clements, C. S. Goldenstein et S. F. Son, "High-speed multi-spectral imaging of the hypergolic ignition of ammonia borane," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, p. 4433–4440, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S154074892030609X>
- [54] P. Griffiths, J. De Haseth et J. Winefordner, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, ser. Chemical Analysis : A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. Wiley, 2007. [En ligne]. Disponible : https://books.google.ca/books?id=C_c0GVe8MX0C
- [55] K. K. Irikura, "Partial ionization cross sections of organic molecules," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 122, p. 28, 6 2017. [En ligne]. Disponible : <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/122/jres.122.028.pdf>
- [56] S. G. Kulkarni et V. S. Bagalkote, "Studies on pre-ignition reactions of hydrocarbon-based rocket fuels hypergolic with red fuming nitric acid as oxidizer," *Journal of Energetic Materials*, vol. 28, n°. 3, p. 173–188, 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/07370650903360070>
- [57] S. Wang et S. Thynell, "An experimental study on the hypergolic interaction between monomethylhydrazine and nitric acid," *Combustion and Flame*, vol. 159, n°. 1, p. 438–447, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218011002215>
- [58] D. A. Castaneda, S. Hassid et B. Natan, "Modeling the hypergolic ignition of hydrogen peroxide with polyethylene," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 35, n°. 1, p. 239–242, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B37268>
- [59] F. A. Williams, "Simplified theory for ignition times of hypergolic gelled propellants," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 25, n°. 6, p. 1354–1357, 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.46531>

- [60] S. Hassid et B. Natan, “Thermal diffusion controlled ignition of hypergolic gel propellants,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 29, n°. 6, p. 1337–1342, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.2514/1.B34861>
- [61] K. J. Stober, A. Thomas, B. J. Evans et B. J. Cantwell, *Investigation of Green Hypergolic Propellants for Hybrid Rockets*. [En ligne]. Disponible : <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2016-4991>
- [62] N. M. S. D. Center, W. E. Wallace et director, “Mass spectra,” *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- [63] E. Robert, “Mass spectrometer calibration over wide concentration ranges in multicomponent gas mixtures,” *Measurement Science and Technology*, vol. 21, p. 025102, 2 2010. [En ligne]. Disponible : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/21/2/025102>
- [64] K. Y.-K., I. K.K., R. M.E., A. M.A., S. P.M., C. J., C. J.S., D. R.A., K. A.R., O. K.J., S. A.M., W. G.G., Z. D.S. et Z. M.A., “Electron-impact cross sections for ionization and excitation database,” 8 2005. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.18434/T4KK5C>
- [65] Y.-K. Kim et M. E. Rudd, “Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization,” *Physical Review A*, vol. 50, p. 3954–3967, 11 1994. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.50.3954>
- [66] Q. Sun, X. Zhang, S. Banerjee, P. Bao, M. Barbry, N. S. Blunt, N. A. Bogdanov, G. H. Booth, J. Chen, Z.-H. Cui, J. J. Eriksen, Y. Gao, S. Guo, J. Hermann, M. R. Hermes, K. Koh, P. Koval, S. Lehtola, Z. Li, J. Liu, N. Mardirossian, J. D. McClain, M. Motta, B. Mussard, H. Q. Pham, A. Pulkin, W. Purwanto, P. J. Robinson, E. Ronca, E. R. Sayfutyarova, M. Scheurer, H. F. Schurkus, J. E. T. Smith, C. Sun, S.-N. Sun, S. Upadhyay, L. K. Wagner, X. Wang, A. White, J. D. Whitfield, M. J. Williamson, S. Wouters, J. Yang, J. M. Yu, T. Zhu, T. C. Berkelbach, S. Sharma, A. Y. Sokolov et G. K.-L. Chan, “Recent developments in the pyscf program package,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 153, 7 2020. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.aip.org/jcp/article/153/2/024109/1061482/Recent-developments-in-the-PySCF-program-package>
- [67] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical Review B*, vol. 37, p. 785–789, 1 1988.
- [68] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical Review A*, vol. 38, p. 3098–3100, 9 1988.

- [69] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees et J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. xxiii. a polarization-type basis set for second-row elements," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, p. 3654–3665, 1982.
- [70] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, p. 650–654, 1980.
- [71] A. D. McLean et G. S. Chandler, "Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z=11-18$," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, p. 5639–5648, 1980.
- [72] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, p. 1007–1023, 1989.
- [73] D. E. Woon et T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1358–1371, 1993.
- [74] W. J. Miller, "Boron combustion product chemistry," p. 1–71, 10 1976. [En ligne]. Disponible : <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA032577>
- [75] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth et B. W. Weber, "Cantera : An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes," <https://www.cantera.org>, 2023, version 3.0.0.
- [76] R. A. Svehla, "Technical report r132 - estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures," p. 1–120, 1 1962. [En ligne]. Disponible : <https://ntrs.nasa.gov/citations/19630012982>
- [77] S. Stephan, M. Thol, J. Vrabec et H. Hasse, "Thermophysical properties of the lennard-jones fluid : Database and data assessment," *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 59, n°. 10, p. 4248–4265, 2019, pMID : 31609113. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00620>
- [78] W. Zhou, *Numerical study of multi-phase combustion : ignition and combustion of an isolated boron particle in fluorinated environments*. Princeton University, 1998.
- [79] A. S. Sharipov, B. I. Loukhovitski et A. M. Starik, "Theoretical study of structure and physical properties of $(\text{al}_2\text{o}_3)_n$ clusters," *Physica Scripta*, vol. 88, n°. 5, p. 058307, oct 2013. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/88/05/058307>
- [80] W. Research, "ElementData," <https://reference.wolfram.com/language/ref/ElementData.html>, 2014.
- [81] R. Johnson, "Nist 101. computational chemistry comparison and benchmark database," 1999-11-01 1999.

- [82] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler et G. Leitner, “Thermal decomposition of b-n-h compounds investigated by using combined thermoanalytical methods,” *Thermochimica Acta*, vol. 391, n°. 1, p. 159–168, 2002, calorimetry and More. A Collection of Invited Papers in Honor of Gunther W.H. Hohne and Michael J. Richardson. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603102001739>
- [83] H. A. McGee Jr et C. Kwon, “Cryochemical preparation of monomeric aminoborane,” *Inorganic Chemistry*, vol. 9, n°. 11, p. 2458–2461, 1970.
- [84] C. CLANET, C. BÉGUIN, D. RICHARD et D. QUÉRÉ, “Maximal deformation of an impacting drop,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 517, p. 199–208, 2004.
- [85] G. Young, C. A. Stoltz, D. H. Mayo, C. W. Roberts et C. L. Milby, “Combustion behavior of solid fuels based on ptfe/boron mixtures,” *Combustion Science and Technology*, vol. 185, n°. 8, p. 1261–1280, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/00102202.2013.787417>
- [86] D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. G. Jr., V. V. Lissianski, Z. Qin et G. P. Smith, “[http ://www.me.berkeley.edu/gri_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/),” 2024.
- [87] U. Patel, K. Irikura et K. Joshipura, “Electron impact total ionization cross sections of diboranes - b2h4 and b2h6,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 440, p. 4–9, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380618303932>
- [88] P. Stone et Y. Kim, “An overview of the beb method for electron-impact ionization of atoms and molecules,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, p. 966 – 968, 11 2005.
- [89] K. K. Irikura, “Beb automation software,” 2017. [En ligne]. Disponible : <https://github.com/kkinist/BEB>
- [90] H. Pitsch, “Flamemaster v3. 3.10 : a c++ computer program for 0d combustion and 1d laminar flame calculations,” 1998. [En ligne]. Disponible : <https://www.itv.rwth-aachen.de/downloads/flamemaster/>
- [91] T. M. Inc. (2021) Matlab version : 9.11.0 (r2021b). Natick, Massachusetts, United States. [En ligne]. Disponible : <https://www.mathworks.com>
- [92] J. Korsawe, “Minimal bounding box,” 3 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/18264-minimal-bounding-box>
- [93] B. I. Loukhovitski et A. S. Sharipov, “Molecular collision diameters and electronic polarizabilities : Inherent relationship and fast evaluation,” *The Journal of*

- Physical Chemistry A*, vol. 125, p. 5117–5123, 6 2021. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.1c02201>
- [94] S. U. Kim et C. W. Monroe, “High-accuracy calculations of sixteen collision integrals for lennard-jones (12-6) gases and their interpolation to parameterize neon, argon, and krypton,” *Journal of Computational Physics*, vol. 273, p. 358–373, 9 2014.
- [95] C. E. L., *Diffusion - Mass Transfer In Fluid Systems*, 3^e éd. Cambridge Universe Press, 2 2009. [En ligne]. Disponible : www.cambridge.org/9780521871211
- [96] R. J. Kee, F. M. Rupley et J. A. Miller, “Chemkin-ii : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics,” 9 1989. [En ligne]. Disponible : <https://www.osti.gov/biblio/5681118>
- [97] R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. A. Smith, A. C. Simmonett, A. E. I. DePrince, E. G. Hohenstein, U. Bozkaya, A. Y. Sokolov, R. Di Remigio, R. M. Richard, J. F. Gonthier, A. M. James, H. R. McAlexander, A. Kumar, M. Saitow, X. Wang, B. P. Pritchard, P. Verma, H. F. I. Schaefer, K. Patkowski, R. A. King, E. F. Valeev, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford et C. D. Sherrill, “Psi4 1.1 : An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, n^o. 7, p. 3185–3197, 2017, pMID : 28489372. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00174>
- [98] E. Antar et E. Robert, “Diffusive-thermal instabilities in unstrained h₂o-diluted syngas diffusion flames,” *Combustion and Flame*, vol. 261, p. 113313, 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218024000233>
- [99] E. Robert et P. A. Monkewitz, “Thermal-diffusive instabilities in unstretched, planar diffusion flames,” *Combustion and Flame*, vol. 159, n^o. 3, p. 1228–1238, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218011003257>
- [100] Étienne Robert, “Experimental investigation of unstrained diffusion flames and their instabilities,” 12 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4249>
- [101] P. Metzener et M. Matalon, “Diffusive-thermal instabilities of diffusion flames : onset of cells and oscillations,” *Combustion Theory and Modelling*, vol. 10, n^o. 4, p. 701–725, 2006. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/13647830600719894>
- [102] G. Lagubeau, M. A. Fontelos, C. Josserand, A. Maurel, V. Pagneux et P. Petitjeans, “Spreading dynamics of drop impacts,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 713, p. 50–60, 2012.
- [103] W. Ji, S. Wang, J. Hao et J. Floryan, “On droplet falling velocity,” 04 2023.
- [104] D. Chen, K. Wang et H. Wang, “Violation of collision limit in recently published reaction models,” *Combustion and Flame*, vol. 186, p. 208–210, 2017. [En ligne].

Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218017303024>

- [105] K. P. Chatelain, R. Mével et D. A. Lacoste, “Correction of reaction models using collision limit violation analyses : Application to a silane reaction model,” *Combustion and Flame*, vol. 217, p. 346–359, 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218020301310>

ANNEXE A INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Vitesse de chute d'une goutte de liquide

Le graphique suivant montre la différence entre deux méthodes de calcul pour la vitesse d'une goutte de liquide en chute libre en fonction de la hauteur. Une goutte d'acide nitrique concentré à 60% de 0.013mL est utilisée pour la comparaison. La méthode plus précise prenant en compte la traînée de la goutte dans l'air utilise une relation empirique suggérée par Wenjie Ji et al. [103]. On remarque que la différence entre les deux méthodes est faible (moins que 5%) pour les hauteurs de chute inférieures à 0.65 m. Les expériences effectuées dans le cadre de ce projet ont été réalisées avec des hauteurs de chute inférieures de l'ordre de 10 cm et il est donc justifié d'utiliser la méthode ignorant la traînée aérodynamique pour les calculs de vitesse de goutte.

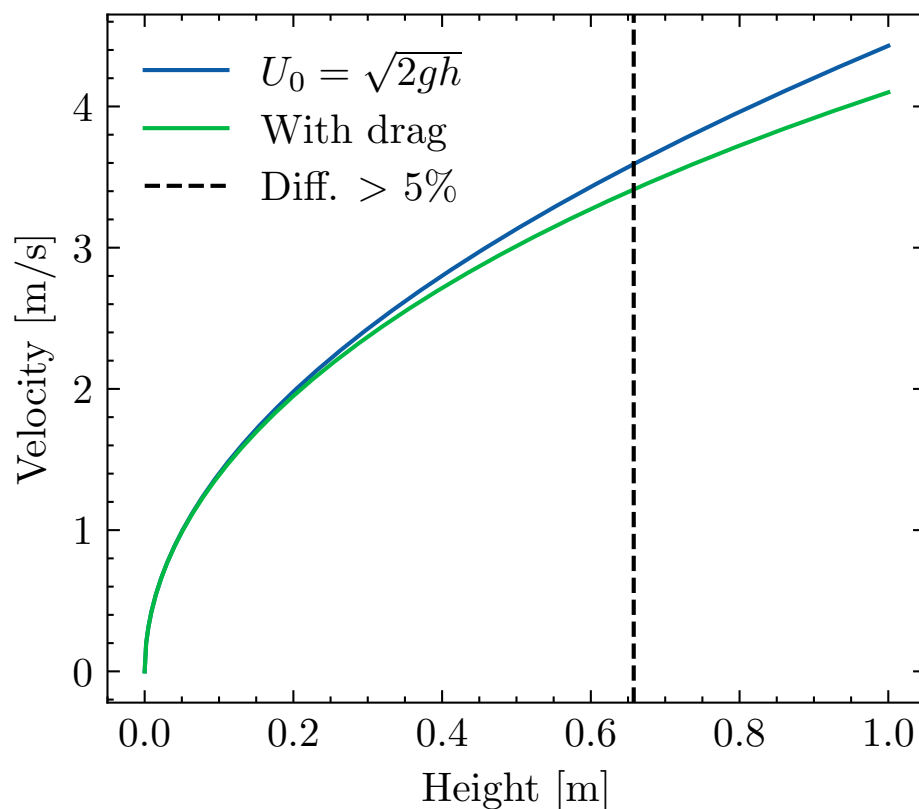


FIGURE A.1 Vitesse d'une goutte de liquide en chute libre en fonction de la hauteur de chute

Problèmes de convergence

Le modèle de cinétique chimique proposé par Weismiller pour le borazane a été conçu, optimisé et testé en 0D pour l'oxydation avec l'air. Il est possible que des problèmes de stabilité numérique soient observés lors de simulations 1D avec le mécanisme modifié. Notamment, les simulations préliminaires ont montré que certaines réactions impliquant des espèces provenant de la décomposition de l'AB sont extrêmement rapides et nuisent à la convergence du système dans certaines conditions. La figure A.2 montre les constantes de vitesse (k , Loi d'Arrhenius) pour les 201 réactions directes et inverses du mécanisme de Weismiller à une température de 1000 K.

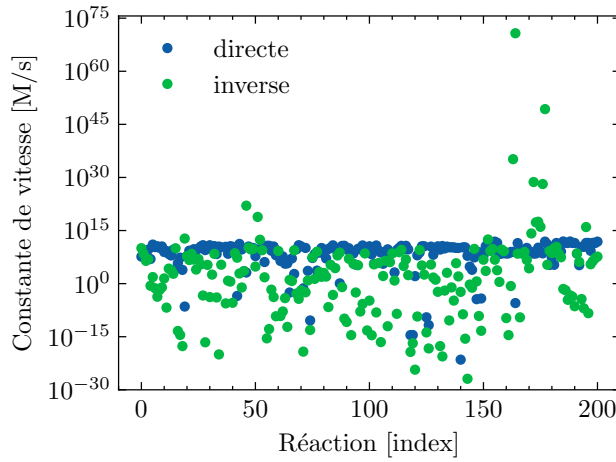


FIGURE A.2 Constantes de vitesse pour les réactions du mécanisme de Weismiller

On remarque quelques réactions inverses avec des constantes de vitesse de très grande magnitude ($>10^{20}$ M/s). Notamment, les réactions $\text{B(OH)}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{HBO}_2$ et $\text{H}_2\text{NB(OH)}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HBO}_2 + \text{NH}_3 + \text{M}$ présentent des constantes de vitesse k de l'ordre de 10^{50} et 10^{70} respectivement. Cela est susceptible de mener à des prédictions non-physiques et a été identifié comme un problème courant dans les mécanismes de cinétique chimique publiés dans la littérature [104]. Des travaux futurs pourraient vérifier les valeurs exactes des limites de collision k_{coll} à respecter pour les réactions du mécanisme à partir de la formule suivante :

$$k_{coll} = \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \sigma^2 \Omega^{(1,1)*} N_a \quad (\text{A.1})$$

Seuls les paramètres de Lennard-Jones sont nécessaires pour effectuer ces calculs. Les réactions dont les constantes de vitesses dépassent cette limite devraient alors être ajustées pour respecter cette contrainte [105].

ANNEXE B MÉCANISME DE CINÉTIQUE CHIMIQUE MODIFIÉ

```

1 ! generator: yaml2ck
2 ! cantera-version: 3.0.0
3 ! date: Fri, 08 Mar 2024 19:48:12 -0500
4 ! input-files: ['chemAB.yaml']
5 !
6
7 ELEM
8 H O N Ar B
9 END
10
11 SPECIES
12 H2 H O2 O OH H2O H2O2 H2O N N2 NO NH NH2 NH3 HNO NO2 NNH N2H2
13 N2O HNO2 NO3 AR B BO B02 B2O3 B2O2 HBO2 HBO H3NBH3 H2NBH2 BH2 HNBH
14 H2BNH HBNH2 HBN BNH BN BH3 BH HNBO HNBOH B(OH)2 H2NBO H2NB(OH)2
15 HNB(OH)2 H2NBOH H2NBH(OH) H2NBHO HNBH(OH)
16 END
17
18 THERMO ALL
19 200.000 1000.000 6100.000
20
21 H2 121286H 2 G300.000 5000.000 1000.000 1
22 2.99142337E+00 7.00064411E-04-5.63382869E-08-9.23157818E-12 1.58275179E-15 2
23 -8.35033997E+02-1.35511017E+00 3.29812431E+00 8.24944174E-04-8.14301529E-07 3
24 -9.47543433E-11 4.13487224E-13-1.01252087E+03-3.29409409E+00 4
25 H L7/88 H 1 G200.000 3500.000 1000.000 1
26 2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22 2
27 2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15 3
28 2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01 4
29 O2 121386O 2 G300.000 5000.000 1000.000 1
30 3.69757819E+00 6.13519689E-04-1.25884199E-07 1.77528148E-11-1.13643531E-15 2
31 -1.23393018E+03 3.18916559E+00 3.21293640E+00 1.12748635E-03-5.75615047E-07 3
32 1.31387723E-09-8.76855392E-13-1.00524902E+03 6.03473759E+00 4
33 O 120186O 1 G300.000 5000.000 1000.000 1
34 2.54205966E+00-2.75506191E-05-3.10280335E-09 4.55106742E-12-4.36805150E-16 2
35 2.92308027E+04 4.92030811E+00 2.94642878E+00-1.63816649E-03 2.42103170E-06 3
36 -1.60284319E-09 3.89069636E-13 2.91476445E+04 2.96399498E+00 4
37 OH 121286H 10 1 G300.000 5000.000 1000.000 1
38 2.88273048E+00 1.01397431E-03-2.27687707E-07 2.17468370E-11-5.12630534E-16 2
39 3.88688794E+03 5.59571219E+00 3.63726592E+00 1.85091049E-04-1.67616463E-06 3
40 2.38720266E-09-8.43144185E-13 3.60678174E+03 1.35886049E+00 4
41 HO2 L 5/89H 10 2 G200.000 6000.000 1000.000 1
42 4.17226590E+00 1.88120980E-03-3.46292970E-07 1.94685160E-11 1.76091530E-16 2
43 6.18188510E+01 2.95779740E+00 4.30178800E+00-4.74902010E-03 2.11579530E-05 3
44 -2.42759610E-08 9.29206700E-12 2.94808760E+02 3.71670100E+00 4
45 H2O2 120186H 20 2 G300.000 5000.000 1000.000 1
46 4.57316685E+00 4.33613639E-03-1.47468882E-06 2.34890357E-10-1.43165356E-14 2
47 -1.80069609E+04 5.01136959E-01 3.38875365E+00 6.56922581E-03-1.48501258E-07 3
48 -4.62580552E-09 2.47151475E-12-1.76631465E+04 6.78536320E+00 4
49 H2O 20387 H 20 1 G300.000 5000.000 1000.000 1
50 2.67214561E+00 3.05629289E-03-8.73026011E-07 1.20099639E-10-6.39161787E-15 2

```

51	-2.98992090E+04	6.86281681E+00	3.38684249E+00	3.47498246E-03	-6.35469633E-06	3
52	6.96858127E-09	-2.50658847E-12	-3.02081133E+04	2.59023285E+00		4
53	N	L 6/88N	1	G200.000	6000.000 1000.000	1
54	2.41594290E+00	1.74890650E-04	-1.19023690E-07	3.02262450E-11	-2.03609820E-15	2
55	5.61337730E+04	4.64960960E+00	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
56	0.00000000E+00	0.00000000E+00	5.61046370E+04	4.19390870E+00		4
57	N2	121286N	2	G300.000	5000.000 1000.000	1
58	2.92664000E+00	1.48797680E-03	-5.68476000E-07	1.00970380E-10	-6.75335100E-15	2
59	-9.22797700E+02	5.98052800E+00	3.29867700E+00	1.40824040E-03	-3.96322200E-06	3
60	5.64151500E-09	-2.44485400E-12	-1.02089990E+03	3.95037200E+00		4
61	NO	RUS 78N	10 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
62	3.26060560E+00	1.19110430E-03	-4.29170480E-07	6.94576690E-11	-4.03360990E-15	2
63	9.92097460E+03	6.36930270E+00	4.21847630E+00	-4.63897600E-03	1.10410220E-05	3
64	-9.33613540E-09	2.80357700E-12	9.84462300E+03	2.28084640E+00		4
65	NH	And94 H	1N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
66	2.78369280E+00	1.32984300E-03	-4.24780470E-07	7.83485010E-11	-5.50444700E-15	2
67	4.21208480E+04	5.74077990E+00	3.49290850E+00	3.11791980E-04	-1.48904840E-06	3
68	2.48164420E-09	-1.03569670E-12	4.18806290E+04	1.84832780E+00		4
69	NH2	And89 H	2N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
70	2.83474210E+00	3.20730820E-03	-9.33908040E-07	1.37029530E-10	-7.92061440E-15	2
71	2.21719570E+04	6.52041630E+00	4.20400290E+00	-2.10613850E-03	7.10683480E-06	3
72	-5.61151970E-09	1.64407170E-12	2.18859100E+04	-1.41842480E-01		4
73	NH3	J 6/77H	3N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
74	2.63445210E+00	5.66625600E-03	-1.72786760E-06	2.38671610E-10	-1.25787860E-14	2
75	-6.54469580E+03	6.56629280E+00	4.28602740E+00	-4.66052300E-03	2.17185130E-05	3
76	-2.28088870E-08	8.26380460E-12	-6.74172850E+03	-6.25372770E-01		4
77	HNO	And93 H	1N 10 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
78	2.97925090E+00	3.49440590E-03	-7.85497780E-07	5.74795940E-11	-1.93359160E-16	2
79	1.17505820E+04	8.60637280E+00	4.53349160E+00	-5.66961710E-03	1.84732070E-05	3
80	-1.71370940E-08	5.54545730E-12	1.15482970E+04	1.74984170E+00		4
81	NO2	L 7/88N	10 2	G200.000	6000.000 1000.000	1
82	4.88475420E+00	2.17239560E-03	-8.28069060E-07	1.57475100E-10	-1.05108950E-14	2
83	2.31649830E+03	-1.17416950E-01	3.94403120E+00	-1.58542900E-03	1.66578120E-05	3
84	-2.04754260E-08	7.83505640E-12	2.89661790E+03	6.31199170E+00		4
85	NNH	T07/93H	1N 2	G200.000	6000.000 1000.000	1
86	3.76675440E+00	2.89150820E-03	-1.04166200E-06	1.68425940E-10	-1.00918960E-14	2
87	2.86506970E+04	4.47050670E+00	4.34469270E+00	-4.84970720E-03	2.00594590E-05	3
88	-2.17264640E-08	7.94695390E-12	2.87919730E+04	2.97794100E+00		4
89	N2H2	BarretH	2N 2	G200.000	6000.000 1000.000	1
90	4.37070000E+00	-5.08150000E-03	1.80320000E-05	-1.35380000E-08	3.10950000E-12	2
91	-1.21330000E+03	7.50240000E-01	2.38900000E+00	6.38110000E-03	-2.20310000E-06	3
92	3.46140000E-10	-2.03290000E-14	-1.06290000E+03	9.24880000E+00		4
93	N2O	L 7/88N	20 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
94	4.82307290E+00	2.62702510E-03	-9.58508740E-07	1.60007120E-10	-9.77523030E-15	2
95	8.07340480E+03	-2.20172070E+00	2.25715020E+00	1.13047280E-02	-1.36713190E-05	3
96	9.68198060E-09	-2.93071820E-12	8.74177440E+03	1.07579920E+01		4
97	HN02	RUS 89H	1N 10 2	G200.000	6000.000 1000.000	1
98	5.79190180E+00	3.65152120E-03	-1.29289360E-06	2.06887160E-10	-1.23152540E-14	2
99	-1.15655890E+04	-4.05582330E+00	3.21417090E+00	8.12768690E-03	1.66025590E-06	3
100	-9.52851820E-09	4.87150580E-12	-1.07532370E+04	9.82195040E+00		4
101	NO3	J12/64N	10 3	G200.000	6000.000 1000.000	1
102	7.48347734E+00	2.57772041E-03	-1.00945831E-06	1.72314072E-10	-1.07154015E-14	2
103	5.70919428E+03	-1.41618155E+01	2.17359310E+00	1.04902697E-02	1.10472650E-05	3
104	-2.81561854E-08	1.36583958E-11	7.39219877E+03	1.46022098E+01		4
105	AR	120186Ar	1	G300.000	5000.000 5000.000	1

106	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
107	-7.45375000E+02	4.36600000E+00	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
108	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.45375000E+02	4.36600000E+00		4
109	B	J 3/79B	1	G300.000	5000.000 1000.000	1
110	2.50412000E+00	-9.70278620E-06	8.35379300E-09	-3.07097020E-12	4.07788790E-16	2
111	6.65856170E+04	4.17558610E+00	2.50290610E+00	-6.22303120E-06	-1.58147760E-09	3
112	1.17379230E-11	-6.73171620E-15	6.65861290E+04	4.18230770E+00		4
113	B0	J 6/68B	10 1	G300.000	5000.000 1000.000	1
114	3.15649560E+00	1.38165890E-03	-5.50496300E-07	9.91166780E-11	-6.41645460E-15	2
115	-1.03034220E+03	6.02427060E+00	3.72972500E+00	-2.08783240E-03	5.73628490E-06	3
116	-4.38948280E-09	1.09166320E-12	-1.06188590E+03	3.61232210E+00		4
117	B02	J 6/68B	10 2	G300.000	5000.000 1000.000	1
118	5.81984340E+00	1.86265740E-03	-8.13027970E-07	1.57358210E-10	-1.09442380E-14	2
119	-3.62551170E+04	-6.57410600E+00	3.12120480E+00	8.46808830E-03	-4.59722780E-06	3
120	-1.64200210E-09	1.66582330E-12	-3.54833070E+04	7.53469360E+00		4
121	B203	J 6/71B	20 3	G300.000	5000.000 1000.000	1
122	8.39941060E+00	4.74363380E-03	-1.95523040E-06	3.61877490E-10	-2.49072320E-14	2
123	-1.03571580E+05	-1.58232070E+01	3.66088370E+00	2.02620760E-02	-2.19473380E-05	3
124	1.22530040E-08	-2.70384020E-12	-1.02365240E+05	8.09301460E+00		4
125	B202	J12/64B	20 2	G300.000	5000.000 1000.000	1
126	6.99385740E+00	3.59403930E-03	-1.47536110E-06	2.72251240E-10	-1.86959960E-14	2
127	-5.72961780E+04	-1.21809960E+01	3.68070780E+00	1.53611320E-02	-1.86060970E-05	3
128	1.21714510E-08	-3.24110180E-12	-5.64866470E+04	4.34290840E+00		4
129	HBO2	J12/64B	1H 10 2	G300.000	5000.000 1000.000	1
130	4.73895190E+00	4.77187710E-03	-1.80634940E-06	3.14928890E-10	-2.07383120E-14	2
131	-6.92488380E+04	-3.33467130E-03	2.87078660E+00	7.88626440E-03	-4.07368420E-07	3
132	-4.70590220E-09	2.35488930E-12	-6.86241110E+04	1.01673200E+01		4
133	!Boron oxide-hydride Gurvich,1996a pt1 p39,pt2 p23. [tpis96]					
134	HBO	B	1H 10 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
135	4.73895190E+00	4.77187710E-03	-1.80634940E-06	3.14928890E-10	-2.07383120E-14	2
136	-6.92488380E+04	-3.33467130E-03	2.87078660E+00	7.88626440E-03	-4.07368420E-07	3
137	-4.70590220E-09	2.35488930E-12	-6.86241110E+04	1.01673200E+01		4
138	H3NBH3	AllendB	1H 6N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
139	2.20711500E+00	2.15259250E-02	-1.06963390E-05	2.58489740E-09	-2.46123150E-13	2
140	-1.15999600E+04	1.08837520E+01	1.94869890E+00	2.00933190E-02	-5.06346750E-06	3
141	-3.34936410E-09	1.74628860E-12	-1.14177820E+04	1.27649810E+01		4
142	H2NBH2	AllendB	1H 4N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
143	3.04383960E+00	1.41030710E-02	-6.78182040E-06	1.60854160E-09	-1.52698240E-13	2
144	-1.33073400E+04	5.94255550E+00	4.19363320E-01	2.31209480E-02	-1.84912590E-05	3
145	8.47169270E-09	-1.69981170E-12	-1.26950210E+04	1.90076990E+01		4
146	BH2	J12/64B	1H 2	G300.000	5000.000 1000.000	1
147	3.36252850E+00	3.90128540E-03	-1.50975510E-06	2.66728050E-10	-1.77130530E-14	2
148	2.29190280E+04	1.25928259E+00	2.39582820E+00	7.47762600E-03	-7.20195140E-06	3
149	4.58263980E-09	-1.25106800E-12	2.31626500E+04	6.07647039E+00		4
150	HNBH	AllendB	1H 2N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
151	4.21455550E+00	5.56144790E-03	-2.38772810E-06	5.01862930E-10	-4.19157740E-14	2
152	4.00139640E+03	-4.69151530E+00	2.31933290E+00	1.53231000E-02	-2.10111230E-05	3
153	1.60445870E-08	-4.82767440E-12	4.29506200E+03	3.96579520E+00		4
154	H2BNH	AllendB	1H 3N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
155	3.95646530E+00	9.51661140E-03	-4.71398570E-06	1.13490290E-09	-1.07642370E-13	2
156	2.08276170E+04	5.61517210E+00	2.48122130E+00	1.54747660E-02	-1.41288640E-05	3
157	7.99117000E-09	-2.03194250E-12	2.11328700E+04	1.27507330E+01		4
158	HBNH2	AllendB	1H 3N 1	G200.000	6000.000 1000.000	1
159	3.49423920E+00	9.86319600E-03	-4.34465030E-06	9.06536610E-10	-7.45744530E-14	2
160	1.41610550E+04	5.60636990E+00	1.29969619E+00	1.88732700E-02	-1.81027300E-05	3

161	1.01815840E-08-2.40433880E-12	1.45865130E+04	1.61443490E+01						
162	HBN	AllendB	1H	1N	1	G200.000	6000.000	1000.000	1
163	3.46763060E+00	4.85777450E-03-2.55066150E-06	6.41150570E-10-6.27952450E-14						2
164	4.61828570E+04	3.88693800E+00	2.16786470E+00	1.02992230E-02-1.17181760E-05					3
165	7.85089560E-09-2.24670920E-12	4.64520830E+04	1.01504410E+01						4
166	BNH	AllendB	1H	1N	1	G200.000	6000.000	1000.000	1
167	4.15296910E+00	2.94186610E-03-1.14618450E-06	2.16617280E-10-1.60798840E-14						2
168	3.38594450E+04	6.82891970E-01	2.92551500E+00	8.96653220E-03-1.22843710E-05					3
169	9.32880820E-09-2.78729640E-12	3.40634910E+04	6.36167890E+00						4
170	BN	AllendB	1N	1		G200.000	6000.000	1000.000	
171	2.90237630E+00	2.16313860E-03-1.23851960E-06	3.32370940E-10-3.42363970E-14						2
172	6.96538260E+04	6.53580930E+00	3.77760640E+00-2.72794710E-03	8.25962180E-06					3
173	-7.49157520E-09	2.30742390E-12	6.95457460E+04	2.65451590E+00					4
174	BH3	J12/64B	1H	3		G300.000	5000.000	1000.000	1
175	2.06217260E+00	7.26558950E-03-2.75103370E-06	4.78037090E-10-3.13342850E-14						2
176	1.19237530E+04	8.84945083E+00	3.94870330E+00-5.21705430E-04	7.64811640E-06					3
177	-4.61486940E-09	5.63186160E-13	1.16188090E+04-4.55174579E-02						4
178	BH	J12/64B	1H	1		G300.000	5000.000	1000.000	1
179	2.89190790E+00	1.58329460E-03-5.82617290E-07	1.02420680E-10-6.76695690E-15						2
180	5.23287140E+04	3.79624329E+00	3.68622060E+00-1.30554350E-03	2.67421050E-06					3
181	-9.10737380E-10-1.55911360E-13	5.21763300E+04-5.52454012E-02							4
182	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:43:57								
183	HNBO	B	1H	1N	10	1G200.000	6000.000	1000.000	1
184	5.57796543E+00	4.19726895E-03-1.61953810E-06	2.78593540E-10-1.75812081E-14						2
185	1.07793540E+04-3.13950574E+00	2.56613107E+00	1.63697774E-02-2.05889739E-05						3
186	1.37472217E-08-3.67744765E-12	1.13928957E+04	1.14031423E+01						4
187	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:46:36								
188	HNBOH	B	1H	2N	10	1G200.000	6100.000	1000.000	1
189	6.98028115E+00	4.63594885E-03-1.51732352E-06	2.30358509E-10-1.32106390E-14						2
190	2.85609983E+04-9.94710622E+00	6.35069729E+00	6.26754748E-05	2.00489308E-05					3
191	-2.66640170E-08	1.05177678E-11	2.89058656E+04-5.47590153E+00						4
192	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:38:09								
193	B(OH)2	B	1H	20	2	G200.000	6000.000	1000.000	1
194	6.51233809E+00	5.47363073E-03-1.95469170E-06	3.19917022E-10-1.95383883E-14						2
195	3.53733718E+04-7.92648511E+00	1.93351345E+00	2.03335233E-02-1.81607630E-05						3
196	6.46762719E-09-2.42245094E-13	3.64318878E+04	1.49524981E+01						4
197	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:41:29								
198	H2NBO	B	1H	2N	10	1G200.000	6000.000	1000.000	1
199	5.59437127E+00	6.47104135E-03-2.35236034E-06	3.88251989E-10-2.38004918E-14						2
200	3.98147572E+04-3.08035263E+00	3.39647071E+00	1.48496556E-02-1.45414585E-05						3
201	8.42214874E-09-2.04931284E-12	4.02830116E+04	7.64655388E+00						4
202	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:39:50								
203	H2NB(OH)2	B	1H	4N	10	2G200.000	6000.000	1000.000	1
204	9.42790865E+00	1.05440287E-02-3.73357586E-06	6.06158671E-10-3.67697656E-14						2
205	8.69930172E+04-2.27547008E+01	1.08136671E+00	4.13660571E-02-4.57908676E-05						3
206	2.56407342E-08-5.48953999E-12	8.87795523E+04	1.81261199E+01						4
207	HNB(OH)2	JaguarB	1H	3N	10	2G200.000	6000.000	1000.000	1
208	9.21252057E+00	8.50751105E-03-3.09912121E-06	5.13727513E-10-3.16363865E-14						2
209	1.09079031E+04-2.08048505E+01	1.68006464E+00	3.32448782E-02-3.02190522E-05						3
210	1.06712234E-08-2.74112399E-13	1.26207737E+04	1.67248971E+01						4
211	!Fit by JES 14-Feb-2024 20:39:25								
212	H2NBOH	B	1H	3N	10	1G200.000	6000.000	1000.000	1
213	6.67626122E+00	7.86292718E-03-2.78958959E-06	4.53006928E-10-2.74673296E-14						2
214	2.27579901E+04-8.76898362E+00	1.90993493E+00	2.48265152E-02-2.47063212E-05						3
215	1.24609463E-08-2.31593688E-12	2.38038086E+04	1.47198806E+01						4

```

216 !Fit by JES 14-Feb-2024 20:41:57
217 H2NBH(OH)          B    1H    4N    10    1G200.000    6000.000    1000.000    1
218 6.33930419E+00 1.13487243E-02 -4.21560393E-06 7.07359096E-10 -4.39004051E-14    2
219 4.92276022E+04 -8.62423314E+00 1.20239331E+00 2.57709431E-02 -1.50169536E-05    3
220 -4.09078945E-10 2.58857947E-12 5.05064671E+04 1.75527722E+01    4
221 !Fit by JES 14-Feb-2024 20:40:56
222 H2NBHO          B    1H    3N    10    1G200.000    6000.000    1000.000    1
223 6.11471926E+00 9.26580475E-03 -3.54746753E-06 6.07257343E-10 -3.82000912E-14    2
224 2.18884612E+04 -6.05420741E+00 2.02447460E+00 2.13822214E-02 -1.46332173E-05    3
225 2.79036709E-09 8.38267904E-13 2.28946764E+04 1.46798397E+01    4
226 !Fit by JES 14-Feb-2024 20:43:30
227 HNBH(OH)          B    1H    3N    10    1G200.000    6000.000    1000.000    1
228 6.86873579E+00 8.36847679E-03 -3.15813853E-06 5.35702361E-10 -3.34981014E-14    2
229 1.77022045E+04 -1.00031799E+01 1.53836105E+00 2.58779608E-02 -2.27853149E-05    3
230 8.58300129E-09 -6.32729884E-13 1.89282510E+04 1.65892235E+01    4
231 END
232
233 REACTIONS CAL/MOLE MOLE
234 H + O2 <=> O + OH          2000000000000000.03 0.0 16802.10
235 H2 + O <=> H + OH          51200.000000000001 2.67 6285.85
236 H2 + OH <=> H + H2O        100000000.00000001 1.6 3298.28
237 2 OH <=> H2O + O          1500000000.00000002 1.14 100.38
238 H + O2 + M <=> H2O + M      2300000000000000.5 -0.8 0.0
239 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
240 H + H2O <=> 2 OH          1680000000000000.03 0.0 874.76
241 H + H2O <=> H2 + O2        4270000000000000.01 0.0 1410.13
242 H2O + OH <=> H2O + O2      2890000000000000.004 0.0 -497.13
243 H + H2O <=> H2O + O        3000000000000000.004 0.0 1720.84
244 H2O + O <=> O2 + OH        3190000000000000.004 0.0 0.0
245 2 H2O <=> H2O2 + O2        1860000000000000.0002 0.0 1539.20
246 H + H2O2 <=> H2O + OH      1000000000000000.002 0.0 3585.09
247 H + H2O2 <=> H2 + H2O      1700000000000000.0002 0.0 3752.39
248 H2O2 + O <=> H2O + OH      6600000000000000.0001 0.0 3967.50
249 H2O2 + OH <=> H2O + H2O    7830000000000000.001 0.0 1331.26
250 H2O2 + M <=> 2 OH + M      1.20000000000000002e+17 0.0 45411.09
251 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
252 2 H + M <=> H2 + M          6500000000000000.1 -1.0 0.0
253 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
254 H + OH + M <=> H2O + M      2.20000000000000004e+19 -2.0 0.0
255 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
256 2 O + M <=> O2 + M          18800000000.000004 0.0 1787.76
257 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
258 NH3 + M <=> H + NH2 + M      1.40000000000000002e+16 0.06 90599.90
259 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
260 H + NH3 <=> H2 + NH2        636000.0000000001 2.39 10170.89
261 NH3 + OH <=> H2O + NH2      2040000.0000000005 2.04 565.97
262 NH3 + O <=> NH2 + OH        2100000000000000.004 0.0 9000.0
263 H + NH2 <=> H2 + NH        5670000000000.0001 0.59 3647.71
264 NH2 + OH <=> H2O + NH      90000000.00000001 1.5 -456.98
265 NH2 + O <=> NH + OH        7000000000000.001 0.0 0.0
266 NH2 + O <=> H + HNO         990000000000000.1 -0.5 0.0
267 N + NH2 <=> 2 H + N2        72000000000000.02 0.0 0.0
268 NH2 + NO <=> H2O + N2      3.0000000000000007e+20 -2.6 924.00
269 H + NH <=> H2 + N          10000000000000.002 0.0 0.0
270 NH + O <=> H + NO           70000000000000.016 0.0 0.0

```

```

271 NH + OH <=> H2O + N      2000000000.0000002 1.2 5.98
272 NH + OH <=> H + HNO      400000000000000.01 0.0 0.0
273 NH + O2 <=> NO + OH      100000000000000.002 -0.2 4799.24
274 N + NH <=> H + N2        300000000000000.004 0.0 0.0
275 NH + NO <=> H + N2O      294000000000000.06 -0.4 0.0
276 DUPLICATE
277 NH + NO <=> H + N2O      -216000000000000.004 -0.23 0.0
278 DUPLICATE
279 2 NH <=> 2 H + N2        254000000000000.004 0.0 0.0
280 N + O2 <=> NO + O        6400000000.000001 1.0 6279.88
281 N + OH <=> H + NO        380000000000000.01 0.0 0.0
282 N + NO <=> N2 + O        330000000000000.0005 0.3 0.0
283 HO2 + NO <=> NO2 + OH    211000000000000.0005 0.0 -478.97
284 NO2 (+M) <=> NO + O (+M)  7.6e+21 -1.27 73289.91
285 LOW /2.1600000000000004e+25 -2.66 74301.3862332696/
286 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
287 H + NO2 <=> NO + OH      350000000000000.06 0.0 1500.0
288 NO2 + O <=> NO + O2      390000000000000.0005 0.0 -238.29
289 2 NO2 <=> 2 NO + O2      162000000000000.0002 0.0 26124.28
290 H + N2H2 <=> H2 + NNH    500000000000000.01 0.0 1000.0
291 N2H2 + O <=> NH2 + NO    100000000000000.002 0.0 0.0
292 N2H2 + O <=> NNH + OH    200000000000000.004 0.0 1000.0
293 N2H2 + OH <=> H2O + NNH  1000000000000.00002 0.0 1000.0
294 N2H2 + NO <=> N2O + NH2  300000000000000.0005 0.0 0.0
295 N2H2 + NH <=> NH2 + NNH  100000000000000.002 0.0 1000.0
296 N2H2 + NH2 <=> NH3 + NNH 100000000000000.002 0.0 1000.0
297 NNH + M <=> H + N2 + M   170000000000000.0002 0.0 14306.88
298 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
299 NNH + OH <=> H2O + N2    500000000000000.01 0.0 0.0
300 NH2 + NNH <=> N2 + NH3    500000000000000.01 0.0 0.0
301 NNH + NO <=> HNO + N2    200000000000000.0002 0.0 0.0
302 NH + NH2 <=> H + N2H2    100000000000000.1 -0.5 0.0
303 2 NH2 <=> H2 + N2H2      400000000000000.01 0.0 11842.97
304 NH2 + NO <=> NNH + OH    139000000000000.0002 0.0 0.0
305 H + N2O <=> N2 + OH      253000000000.000004 0.0 4549.95
306 DUPLICATE
307 H + N2O <=> N2 + OH      2230000000000000.03 0.0 16749.76
308 DUPLICATE
309 N2O + O <=> 2 NO          560000000000000.1 0.0 27999.04
310 N2O + O <=> N2 + O2      700000000000000.1 0.0 27999.04
311 N2O + M <=> N2 + O + M    500000000000000.01 0.0 60467.26
312 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
313 N2O + OH <=> HO2 + N2    200000000000000.0002 0.0 10000.0
314 HNO + M <=> H + NO + M    2.3500000000000004e+16 0.0 48679.97
315 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
316 H + HNO <=> H2 + NO      500000000000000.001 0.0 0.0
317 HNO + OH <=> H2O + NO    720000000000000.02 0.0 0.0
318 HNO + O <=> NO + OH      360000000000000.01 0.0 0.0
319 2 HNO <=> H2O + N2O      390000000000000.0005 0.0 50000.0
320 HNO + NH2 <=> NH3 + NO    200000000000000.004 0.0 1000.0
321 HNO + NO <=> N2O + OH    200000000000000.0002 0.0 26000.0
322 NH2 + O2 <=> HNO + OH    151000000000000.0002 -3.9 36099.43
323 NH + O2 <=> HNO + O      461000.00000000006 2.0 6500.0
324 HNO + NO2 <=> HNO2 + NO  602000000000.0001 0.0 1987.09
325 HNO2 (+M) <=> NO + OH (+M) 1.2e+22 -1.23 49697.18

```

```

326 LOW /1.02300000000000002e+30 -3.59 50173.99617590822/
327 SRI /0.62 0 0 1 0/
328 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
329 H + HN02 <=> H2 + N02 12000000000000.002 0.0 5961.28
330 HN02 + OH <=> H2O + N02 12600000000.000002 1.0 135.04
331 HN02 + O <=> N02 + OH 12000000000000.002 0.0 7352.29
332 N02 + O + M <=> N03 + M 13200000000000.004 0.0 0.0
333 AR/4.000E-01/ H2O/6.500E+00/ N2/4.000E-01/
334 N03 + O <=> N02 + O2 6030000000000.001 0.0 0.0
335 N03 + OH <=> H02 + N02 13900000000000.002 0.0 0.0
336 H + N03 <=> N02 + OH 66200000000000.01 0.0 0.0
337 NO + N03 <=> 2 N02 9640000000000.002 0.0 -298.04
338 HNO + O2 <=> H02 + NO 3160000000000.0005 0.0 3000.0
339 NH2 + O2 <=> H02 + NH 100000000000000.02 0.0 49997.13
340 H02 + NH2 <=> NH3 + O2 45200000000000.01 0.0 0.0
341 NH + NNH <=> N2 + NH2 50000000000000.01 0.0 0.0
342 NH + NO <=> N2 + OH 21600000000000.004 -0.23 0.0
343 NNH + O <=> NH + NO 10000000000000.002 0.0 0.0
344 NNH + O <=> N2 + OH 10000000000000.002 0.0 5000.0
345 2 NH2 <=> NH + NH3 50000000000000.01 0.0 9935.47
346 NH2 + NO <=> H2 + N2O 50000000000000.01 0.0 24480.88
347 NH + O <=> N + OH 70000000000000.001 0.0 0.0
348 NH2 + O <=> H2 + NO 50000000000000.001 0.0 0.0
349 B + O2 <=> B0 + O 72440000000000.02 0.0 310.0
350 B0 + O2 <=> B02 + O 2089000.0000000005 2.23 1420.0
351 B0 + O + M <=> B02 + M 109600000000000.2 0.0 -1990.0
352 B + B02 <=> 2 B0 36310000000000.01 0.0 0.0
353 B0 + B02 + M <=> B203 + M 72440000000000.02 0.0 -1990.0
354 2 B02 <=> B203 + O 60260000000.00001 0.0 9940.0
355 B + OH <=> B0 + H 60260000000000.01 0.0 0.0
356 B0 + OH <=> B02 + H 23990000000000.0005 0.0 0.0
357 B0 + OH + M <=> HB02 + M 363100000000000.06 0.0 -990.0
358 B0 + H2O <=> H + HB02 60260000000.00001 0.0 9940.0
359 B02 + OH <=> HB02 + O 18200000000000.0002 0.0 990.0
360 B02 + H + M <=> HB02 + M 1820000000000000.2 0.0 -1990.0
361 B02 + H2 <=> H + HB02 18200000000000.0002 0.0 2980.0
362 HB02 + OH <=> B02 + H2O 12020000000000.0002 0.0 1990.0
363 B203 + H2O <=> 2 HB02 602600000.0000001 0.0 11920.0
364 B0 + H + M <=> HB0 + M 1096000000000000.2 0.0 -1990.0
365 H + HB0 <=> B0 + H2 120200000000000.002 0.0 0.0
366 HB0 + O <=> B0 + OH 478600000000000.01 0.0 0.0
367 HB0 + O <=> B02 + H 478600000000000.001 0.0 0.0
368 HB0 + OH <=> B0 + H2O 478600000000000.01 0.0 0.0
369 HB0 + OH <=> H + HB02 478600000000000.001 0.0 0.0
370 HB0 + OH <=> B02 + H2 5754.000000000001 0.0 70000.0
371 HB0 + O2 <=> B02 + OH 6026.000000000001 0.0 70000.0
372 HB0 + O + M <=> HB02 + M 3.6310000000000007e+20 -0.5 50070.0
373 2 B0 + M <=> B202 + M 363100000000000.01 0.0 -1990.0
374 B0 + HB0 <=> B202 + H 6026000000000.0001 0.0 0.0
375 B202 + O <=> B0 + B02 363100000000000.01 0.0 0.0
376 B202 + OH <=> B0 + HB02 363100000000000.01 0.0 0.0
377 B202 + OH <=> B02 + HB0 602600000.0000001 0.0 69940.0
378 B202 + O2 <=> 2 B02 602600000.0000001 0.0 80080.0
379 BH + N <=> BN + H 270000000000000.004 0.0 -140.0
380 B02 + N <=> B0 + NO 4000000000000.00006 0.0 2000.0

```

381	B + NO <=> BO + N	27000000000000.004	0.0	1800.0
382	BH + NO <=> HBO + N	27000000000000.004	0.0	-480.0
383	B + NO2 <=> BO + NO	42000000000000.001	0.0	0.0
384	BH + NO2 <=> HBO + NO	42000000000000.01	0.0	0.0
385	BO + NO2 <=> BO2 + NO	16000000000000.002	0.0	1200.0
386	B + HNO <=> BH + NO	27000000000000.004	0.0	-140.0
387	BH + HNO <=> HBO + NH	18000000000000.004	0.0	0.0
388	BO + HNO <=> HBO + NO	18000000000000.004	0.0	0.0
389	BO2 + HNO <=> HBO2 + NO	18000000000000.004	0.0	0.0
390	BO + HNO2 <=> HBO + NO2	12000000000000.002	0.0	0.0
391	BO2 + HNO2 <=> HBO2 + NO2	12000000000000.002	0.0	0.0
392	BN + M <=> B + N + M	20000000000000.03	0.0	150000.0
393	BN + O <=> BO + N	18000000000000.004	0.0	0.0
394	BN + N <=> B + N2	18000000000000.004	0.0	0.0
395	BN + NO <=> BO + N2	72000000000.00002	0.0	0.0
396	H3NBH3 <=> H2 + H2NBH2	3841000000000.0	0.0	35600.0
397	H3NBH3 + BH3 <=> H2 + H2NBH2 + BH3	633000000000.0001	0.0	22400.00
398	H3NBH3 <=> BH3 + NH3	1545000000000.0	0.0	21900.0
399	H2NBH2 <=> H2 + HNBH	54880000000000.0	0.0	82970.0
400	BNH + H + M <=> HNBH + M	24550000000000.004	0.5	0.0
401	BNH + OH <=> HBO + NH	9441000000000.002	0.5	71701.72
402	HNBH + O <=> BNH + OH	10490000000000.002	0.5	16719.18
403	BH3 + O <=> BH2 + OH	12160000000000.002	0.5	4562.17
404	BH2 + O <=> BH + OH	11220000000000.002	0.5	0.0
405	BH + H2 <=> BH2 + H	22750000000000.004	0.5	8021.93
406	BH2 + OH <=> BH + H2O	11070000000000.002	0.5	0.0
407	BH + H <=> B + H2	23340000000000.004	0.5	0.0
408	BH + OH <=> B + H2O	10730000000000.002	0.5	0.0
409	BO + NH + M <=> HNBO + M	8665000000000.0	0.5	0.0
410	BNH + OH + M <=> HNBOH + M	9440000000000.002	0.5	0.0
411	H + HNBO + M <=> HNBOH + M	26950000000000.008	0.5	0.0
412	BNH + O + M <=> HNBO + M	9618000000000.002	0.5	0.0
413	BH2 + O + M <=> BO + H2 + M	11220000000000.002	0.5	0.0
414	H + HNBOH + M <=> H2NBOH + M	28240000000000.004	0.5	0.0
415	H + HNB(OH)2 + M <=> H2NB(OH)2 + M	30700000000000.008	0.5	0.0
416	HBO2 + NH3 + M <=> H2NB(OH)2 + M	9853000000000.002	0.5	64000.0
417	HNBOH + OH <=> HNB(OH)2	8942000000000.002	0.5	0.0
418	H + HBNH2 + M <=> H2NBH2 + M	25540000000000.008	0.5	0.0
419	H2NBH2 + O <=> HBNH2 + OH	10320000000000.002	0.5	10712.17
420	H + H2NBH2 <=> H2 + HBNH2	27110000000000.004	0.5	10245.43
421	H2NBH2 + OH <=> H2O + HBNH2	10120000000000.002	0.5	6492.93
422	HBNH2 + O + M <=> H2NBHO + M	9838000000000.002	0.5	0.0
423	H + H2NBHO + M <=> H2NBH(OH) + M	26800000000000.004	0.5	0.0
424	HBNH2 + OH + M <=> H2NBH(OH) + M	9651000000000.002	0.5	0.0
425	H2NBH(OH) + O + M <=> H2NB(OH)2 + M	10110000000000.002	0.5	0.0
426	HNBH + OH <=> HNBH(OH)	9196000000000.002	0.5	5966.68
427	H + HNBH(OH) + M <=> H2NBH(OH) + M	26800000000000.004	0.5	0.0
428	B(OH)2 + NH2 + M <=> H2NB(OH)2 + M	11130000000000.002	0.5	0.0
429	H + HBO2 <=> B(OH)2	23490000000000.004	0.5	0.0
430	H + HNBH <=> HBNH2	24030000000000.004	0.5	3520.43
431	BNH + H <=> BN + H2	24550000000000.004	0.5	30244.02
432	BNH + OH <=> BN + H2O	9441000000000.002	0.5	18986.38
433	BN + H <=> B + NH	23170000000000.004	0.5	29943.93
434	H2BNH + OH <=> H2NBH2 + O	9651000000000.002	0.5	0.0
435	H2 + H2BNH <=> H + H2NBH2	24040000000000.004	0.5	10833.11

```

436 H2NBH2 + OH <=> H2BNH + H2O      10120000000000.002 0.5 11262.37
437 H + HBNH2 <=> H2 + HNBH           25540000000000.004 0.5 0.0
438 HBNH2 + O <=> HNBH + OH            98380000000000.002 0.5 0.0
439 HBNH2 + OH <=> H2O + HNBH          96510000000000.002 0.5 0.0
440 H + H2BNH <=> H2 + HNBH           25540000000000.004 0.5 0.0
441 H2BNH + O <=> HNBH + OH            98380000000000.002 0.5 0.0
442 H2BNH + OH <=> H2O + HNBH          96510000000000.002 0.5 0.0
443 HNBH + O + M <=> HNBOH + M          93720000000000.002 0.5 0.0
444 BNH + OH <=> H + HNBO              94410000000000.002 0.5 28680.69
445 HNBO + O <=> B02 + NH              86760000000000.002 0.5 4780.11
446 HNBO + OH <=> HB02 + NH            84880000000000.002 0.5 4780.11
447 BNH + B02 <=> B0 + HNBO            99330000000000.002 0.5 0.0
448 B + HNBO <=> BNH + B0              98250000000000.002 0.5 0.0
449 HNBH + OH <=> BNH + H2O            91960000000000.002 0.5 10000.0
450 BN + HBO <=> BNH + B0              10680000000000.002 0.5 0.0
451 HBN + OH <=> HNBH + O              94410000000000.002 0.5 0.0
452 H2 + HBN <=> H + HNBH              23260000000000.004 0.5 0.0
453 END
454
455 TRANSPORT
456 H2      1      38.000      2.920      0.000      0.790      280.000
457 H       0     145.000      2.050      0.000      0.000      0.000
458 O2      1     107.400      3.458      0.000      1.600      3.800
459 O       0      80.000      2.750      0.000      0.000      0.000
460 OH      1      80.000      2.750      0.000      0.000      0.000
461 HO2     2     107.400      3.458      0.000      0.000      1.000 ! *
462 H2O2    2     107.400      3.458      0.000      0.000      3.800
463 H2O     2     572.400      2.605      1.844      0.000      4.000
464 N       0      71.400      3.298      0.000      0.000      0.000 ! *
465 N2      1      97.530      3.621      0.000      1.760      4.000
466 NO      1      97.530      3.621      0.000      1.760      4.000
467 NH      1      80.000      2.650      0.000      0.000      4.000
468 NH2     2      80.000      2.650      0.000      2.260      4.000
469 NH3     2     481.000      2.920      1.470      0.000     10.000
470 HNO     2     116.700      3.492      0.000      0.000      1.000 ! *
471 NO2     2     200.000      3.500      0.000      0.000      1.000 ! *
472 NNH     2      71.400      3.798      0.000      0.000      1.000 ! *
473 N2H2    2     227.660      3.700      0.000      0.000      0.000 !
474 N2O     1     232.400      3.828      0.000      0.000      1.000 ! *
475 HN02    2     394.633      4.014      0.000      0.000      0.000 !
476 NO3     2     404.353      4.278      0.000      0.000      0.000 !
477 AR      0     136.500      3.330      0.000      0.000      0.000
478 B       0    3331.000      2.265      0.000      0.000      0.000 !
479 B0      1     596.000      2.994      0.000      0.000      0.000 !
480 B02     2     333.390      4.262      0.000      0.000      0.000 !
481 B203    2    2092.000      4.158      0.000      0.000      0.000 !
482 B202    1     353.790      4.678      0.000      0.000      0.000 !
483 HB02    2     353.870      4.657      0.000      0.000      0.000 !
484 HB0     1     343.640      4.372      0.000      0.000      0.000 !
485 H3NBH3   2     353.080      4.569      0.000      0.000      0.000 !
486 H2NBH2   2     329.620      4.229      0.000      0.000      0.000 !
487 BH2     2     257.420      3.824      0.000      0.000      0.000 !
488 HNBH     1     337.980      4.306      0.000      0.000      0.000 !
489 H2BNH    2     327.840      4.215      0.000      0.000      0.000 !
490 HBNH2    2     327.970      4.216      0.000      0.000      0.000 !

```

491	HBN	1	328.000	4.216	0.000	0.000	0.000 !
492	BNH	1	327.970	4.216	0.000	0.000	0.000 !
493	BN	1	4184.280	4.088	0.000	0.000	0.000 !
494	BH3	2	147.998	3.921	0.000	0.000	0.000 !
495	BH	1	257.730	3.825	0.000	0.000	0.000 !
496	HNBO	2	349.190	4.459	0.000	0.000	0.000 !
497	HNBOH	2	352.630	4.549	0.000	0.000	0.000 !
498	B(OH)2	2	311.320	4.099	0.000	0.000	0.000 !
499	H2NBO	2	345.790	4.402	0.000	0.000	0.000 !
500	H2NB(OH)2	2	341.330	5.024	0.000	0.000	0.000 !
501	HNB(OH)2	2	347.020	4.912	0.000	0.000	0.000 !
502	H2NBOH	2	353.560	4.702	0.000	0.000	0.000 !
503	H2NBH(OH)	2	353.550	4.759	0.000	0.000	0.000 !
504	H2NBHO	2	354.000	4.565	0.000	0.000	0.000 !
505	HNBH(OH)	2	353.880	4.644	0.000	0.000	0.000 !
506	END						