

Modeles pratiques de catalyse a la paroi pour les calculs d'écoulements hypersoniques

Maria-Vittoria Salvetti

► **To cite this version:**

| Maria-Vittoria Salvetti. Modeles pratiques de catalyse a la paroi pour les calculs d'écoulements hypersoniques. RR-2005, INRIA. 1993. <inria-00074667>

HAL Id: inria-00074667

<https://hal.inria.fr/inria-00074667>

Submitted on 24 May 2006

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

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

*Modèles pratiques de catalyse à la paroi pour
les calculs d'écoulements hypersoniques*

Maria Vittoria SALVETTI

N° 2005

Septembre 1993

PROGRAMME 6

Calcul scientifique,
modélisation
et logiciels numériques



*R*apport
de recherche

1993



Modèles pratiques de catalyse à la paroi pour les calculs d'écoulements hypersoniques

Maria Vittoria SALVETTI

Programme 6 — Calcul scientifique, modélisation et logiciel numérique
Projet SINUS-INRIA Sophia Antipolis

Rapport de recherche n° 2005 — Septembre 1993 — ?? pages

Résumé : Dans cette étude on s'intéresse à la modélisation physique des phénomènes de catalyse se produisant à la paroi d'un obstacle plongé dans un écoulement hypersonique. On se propose en particulier, d'étudier et d'analyser les modèles présentés dans la littérature traitant de ce sujet. Cette recherche bibliographique a pour but d'étudier la possibilité d'implémenter des modèles de catalyse de complexité croissante dans des codes de simulation numérique d'écoulements hypersoniques réactifs.

On présente tout d'abord un "modèle d'interaction binaire" avec accommodation complète de l'énergie, dans lequel les termes de production des espèces à la paroi sont fonctions de **coefficients de recombinaison**. Ces coefficients expriment la probabilité qu'un atome incident à la paroi se recombine. On décrit aussi différentes méthodes (analytiques et empiriques) pour la détermination des coefficients de recombinaison, pour l'oxygène et l'azote.

On présente ensuite un modèle des phénomènes de catalyse considérant un **schéma réactionnel hétérogène** à la paroi. On s'intéresse enfin à l'implémentation de ce modèle dans un code de simulation numérique d'écoulements hypersoniques, qui repose sur une formulation mixte Elements-Finis/Volumes Finis.

(Abstract: pto)

Practical models of wall catalysis for hypersonic flow computations

Abstract: This report deals with the numerical and physical modelling of wall catalysis phenomena in hypersonic flows. In particular, different models proposed in the literature are studied. The aim of this analysis is to investigate the possible implementation of catalysis models of increasing complexity in numerical codes for reactive hypersonic flows simulation.

First of all, a "binary interaction model with total energy accommodation" is presented, in which the species production terms at the wall are functions of some **recombination coefficients**. These coefficients express the recombination probability for an atom impinging the wall. Different methods (analytic or empirical) for the determination of the recombination coefficients for oxygen and nitrogen are described.

Then a catalysis model including a **heterogeneous reaction scheme** at the wall is considered. Finally, we analyse the possibility of implementing this model in a code for the numerical simulation of hypersonic flows, based on a mixed Finite-Elements/Finite-Volumes formulation.

*Modèles pratiques de catalyse à la paroi pour les calculs d'écoulements hypersoniques*¹

/cm 28.346 mul def /mm 2.8346 mul def /in 72 mul def /bp def /pt
0.996264 mul def /pc 11.955168 mul def /dd 1.066011 mul def /cc 12.792132
mul def

Table des matières

Introduction	1
1 Les hypothèses physiques	2
1.1 Les termes de production d'espèces à la paroi	3
2 Le modèle d'interaction binaire	4
2.1 Paroi non catalytique - paroi totalement catalytique	6
2.2 Quelques résultats numériques	7
2.3 Méthodes de calcul des coefficients de recombinaison pour le modèle d'interaction binaire	10
2.3.1 Modèle 1	10
2.3.2 Modèle 2	13
2.3.3 Modèle 3	14
2.3.4 Modèle 4	15
2.3.5 Modèle 5	16
3 Modélisation des phénomènes de catalyse par des schémas réactionnels hétérogènes	18
3.1 Application numérique des conditions de catalyse à la paroi . .	22
Conclusions et perspectives	25

Introduction

Cette étude, qui a été réalisée grâce à une collaboration entre l'I.N.R.I.A. et l'Université de Pise, s'insère dans le cadre des travaux de modélisation numérique et physique d'écoulements hypersoniques, effectués à l'I.N.R.I.A., dont le but est la compréhension et la prédiction quantitative des phénomènes complexes se produisant au sein de ces écoulements.

Pendant la phase de rentrée atmosphérique d'une navette spatiale, il se produit en amont de l'engin un choc détaché, à travers lequel l'écoulement subit des effets de compression très importants. L'écoulement à l'arrière du choc est caractérisé par une énergie interne et une température très élevées. Dans ces conditions l'air ne peut plus être considéré comme un gaz parfait: il se produit, en effet, de nombreux phénomènes physiques et chimiques, tels que la relaxation vibrationnelle, la dissociation chimique et éventuellement l'excitation électronique et l'ionisation, dont la modélisation physique est complexe.

Tous ces phénomènes changent radicalement le comportement des grandeurs aérothermodynamiques du mélange, notamment la charge aérodynamique et thermique du véhicule.

De plus, lorsque le mélange est en contact avec une paroi solide, l'interaction gaz-paroi est à l'origine de différents phénomènes, tels que la catalyse, l'ablation, le soufflage...

La détermination des phénomènes d'échange solide-gaz est un des points les plus importants et délicats dans le cadre de la simulation d'écoulements hypersoniques visqueux. En effet, ils ont une influence très importante sur la charge thermique à la paroi. D'autre part, la modélisation des phénomènes physiques et chimiques à la paroi est en général très complexe et fait encore à ce jour l'objet de nombreuses recherches [1] [2] [4] [8] [9] [11] [12]. Dans cette étude plusieurs hypothèses qui seront décrites ultérieurement, ont donc été faites pour permettre de simplifier les équations de l'interface solide-gaz. Néanmoins, même dans le cadre de ces hypothèses simplificatrices, la modélisation physique des phénomènes de catalyse reste très complexe.

Dans cette étude, sur la base de l'analyse de la littérature traitant de ce sujet, on décrit deux différents modèles: dans l'un, très simplifié, basé sur l'hypothèse d'interaction binaire avec accommodation complète de l'énergie, les taux de recombinaison des atomes à la paroi sont obtenus par une approche phénoménologique, en fonction de coefficients de recombinaison. D'un

point de vue numérique, ce modèle a été implémenté dans un code de simulation d'écoulements hypersoniques réactifs [6]. On présente ici les résultats obtenus pour l'écoulement autour d'un demi-cylindre, avec différentes valeurs (choisies arbitrairement) des coefficients de recombinaison. L'analyse de ces résultats, et en particulier de la distribution du nombre de Stanton à la paroi, montre une influence importante du degré de catalyse sur la charge thermique à la paroi. A cause de cela on présente ensuite différentes méthodes (analytiques ou empiriques) pour la détermination des coefficients de recombinaison [12].

Dans l'autre modèle considéré, les phénomènes de catalyse sont décrits à partir d'un schéma réactionnel hétérogène à la paroi. Ceci conduit à s'intéresser ensuite à l'implémentation numérique de ce modèle dans un code de simulation d'écoulements hypersoniques: on propose un algorithme implicite de résolution des équations de bilan des espèces surfaciques.

1 Les hypothèses physiques

Ainsi qu'il a été dit dans l'Introduction, dans cette étude plusieurs hypothèses ont été faites qui permettent de simplifier les équations de l'interface solide-gaz.

Tout d'abord, la paroi est supposée au repos et tout phénomène de glissement des molécules à la paroi a été négligé, car les conditions dans lesquelles on se place sont telles que le nombre de Knudsen est suffisamment petit. On néglige donc tous les flux surfaciques d'interface comme le flux de diffusion des espèces adsorbées et les flux caractérisés par les tensions de surface.

On suppose ensuite, que des réactions chimiques ont lieu en surface (**paroi catalytique**). Les phénomènes d'ablation ou de soufflage sont négligés: la paroi agit donc uniquement comme catalyseur.

D'un point de vue mathématique, lorsque le mélange gazeux est en contact avec une paroi solide, les équations de l'interface solide-gaz représentent les conditions aux limites des équations de la phase gazeuse.

Dans le cadre des hypothèses faites et puisqu'on s'intéresse ici à des écoulements stationnaires, les équations d'interface solide-gaz, exprimant la conservation des espèces chimiques sont écrites en régime stationnaire sous la forme suivante [6]:

$$\rho Y_k \vec{V}_k \cdot \vec{n} = \tilde{\omega}_k \quad (1)$$

où: ρ est la masse volumique du mélange,
 Y_k est la fraction massique de l'espèce k ,
 \vec{V}_k représente la vitesse de diffusion de l'espèce k ,
 \vec{n} est la normale à la paroi, et
 $\tilde{\omega}_k$ est le taux de production de l'espèce k par unité de surface.

La détermination des termes de production des espèces à la paroi, qui passe par la modélisation des phénomènes de catalyse, fait l'objet du paragraphe suivant.

1.1 Les termes de production d'espèces à la paroi

On remarque à nouveau que la détermination des termes de production surfacique à la paroi des différentes espèces est très importante dans la simulation numérique de l'écoulement autour d'un véhicule hypersonique, car les phénomènes chimiques influent fortement sur le flux de chaleur à la paroi.

On a fait ici l'hypothèse que la paroi agit exclusivement comme catalyseur, c'est à dire comme un accélérateur des réactions chimiques, qui ne change pas son propre état chimique. La catalyse de surface à la paroi favorise les réactions de recombinaison des espèces monoatomiques, à travers des mécanismes complexes et dont la connaissance est encore incomplète: dans cette étude on fait donc des hypothèses supplémentaires concernant les phénomènes de catalyse.

On suppose donc que la catalyse à la paroi agit essentiellement par un schéma de type adsorption - recombinaison de surface - désorption. En pratique, on considère deux types d'interaction entre la paroi et les atomes incidents:

- la réflexion spéculaire de l'atome sans aucune modification de l'énergie,
- l'adsorption de l'atome par la paroi.

Pendant la phase d'adsorption, certaines des espèces monoatomiques adsorbées ont la possibilité de réagir entre elles ainsi qu'avec d'autres atomes incidents pour former des molécules qui peuvent alors être désorbées.

On fait aussi l'hypothèse que toute l'énergie libérée par la recombinaison atomique est transmise à la paroi ("accommodation complète"). Cela ne traduit pas exactement la réalité, mais encore une fois, la détermination de la fraction d'énergie réellement cédée à la paroi reste à ce jour un problème ouvert.

En toute rigueur, la détermination des termes de production des espèces à la paroi passe par la connaissance des vitesses de chacune des réactions de surface. Malgré l'existence de récents travaux très intéressants sur ce sujet [2] [9] [11], ces mécanismes réactionnels sont, à l'état actuel, assez mal connus et font encore l'objet des nombreuses recherches. Pour cette raison, on présente tout d'abord un modèle simplifié, dans lequel les termes de recombinaison des espèces à la paroi sont déterminés à partir de l'hypothèse d'**interaction binaire**.

2 Le modèle d'interaction binaire

On considère donc un modèle d'interaction binaire entre le gaz et la surface [4] [8] [9], avec accommodation complète de l'énergie. Dans le cadre de cette approximation, au lieu de considérer le schéma réactionnel complet à la paroi, on écrit en phase gazeuse au voisinage immédiat de la paroi la réaction de recombinaison suivante [4]:



où A est une quelconque des espèces monoatomiques. Le terme de production de l'espèce A dépend alors d'une seule constante de réaction k_w , dont la détermination est conduite par une approche phénoménologique en introduisant un coefficient de recombinaison γ_A . Celui-ci définit la fraction d'atomes A adsorbés qui se recombinent pour former une molécule A_2 qui peut alors être désorbée.

Sur la totalité du flux massique incident $w_A Z_A$, la fraction d'atomes qui se recombinent pour fournir des molécules A_2 est alors $\gamma_A w_A Z_A$, où w_A est la masse d'un atome A et où Z_A représente le nombre d'atomes A arrivant sur la paroi par unité de temps et par unité de surface.

Ce flux Z_A est donné statistiquement, en l'absence de glissement à la paroi, par la relation classique d'Hertz-Knudsen [4] [8] [9]:

$$Z_A = n_A \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} \quad (3)$$

où: n_A est la densité volumique des atomes A ,
 m_A est la masse molaire de l'espèce A ,
 \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits,
 T_w est la température de paroi.

On a donc:

$$\gamma_A w_A Z_A = \gamma_A \frac{m_A}{\mathcal{N}} n_A \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} = \gamma_A m_A [X_A] \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} \quad (4)$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro,

$[X_A] = \rho Y_A / m_A$ est la concentration molaire de l'espèce A , et Y_A sa fraction massique.

D'autre part, la production de l'espèce A est due à la fraction du flux incident des molécules A_2 adsorbées par la paroi qui se dissocient. Une telle fraction est donnée bien évidemment par:

$$\gamma_{A_2} w_{A_2} Z_{A_2} = \gamma_{A_2} m_{A_2} [X_{A_2}] \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_{A_2}}} \quad (5)$$

Le terme de production $\tilde{\omega}_A$ de l'espèce A peut donc s'écrire dans la forme suivante:

$$\tilde{\omega}_A = \gamma_{A_2} w_{A_2} Z_{A_2} - \gamma_A w_A Z_A \quad (6)$$

$$= \gamma_{A_2} m_{A_2} [X_{A_2}] \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_{A_2}}} - \gamma_A m_A [X_A] \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} \quad (7)$$

où γ_{A_2} peut être éliminé puisqu'à l'équilibre on a $\tilde{\omega}_A = 0$. On obtient alors l'expression suivante de γ_{A_2} :

$$\gamma_{A_2} = \gamma_A \frac{m_A [X_A]_{eq} \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}}}{m_{A_2} [X_{A_2}]_{eq} \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_{A_2}}}} \quad (8)$$

et en remplaçant dans (7):

$$\tilde{\omega}_A = \gamma_A \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} m_A \left([X_{A_2}] \frac{[X_A]_{eq}}{[X_{A_2}]_{eq}} - [X_A] \right) \quad (9)$$

Si l'on pose alors:

$$k_w = \gamma_A \sqrt{\frac{\mathcal{R}T_w}{2\pi m_A}} \quad (10)$$

Le paramètre k_w qui a la dimension d'une longueur divisée par un temps, peut être donc considéré comme une vitesse de réaction à la paroi.

D'autre part, le terme $[X_A]_{eq}/[X_{A_2}]_{eq}$ peut être négligé, car on s'intéresse ici à des "parois froides" (T_w inférieure à 2000K), pour lesquelles $[X_A]_{eq} \ll [X_{A_2}]_{eq}$.

On peut donc écrire:

$$\tilde{\omega}_A = -k_w [X_A] m_A = -k_w \frac{\rho Y_A}{m_A} m_A \quad (11)$$

L'équation de conservation de l'espèce A prend enfin la forme suivante:

$$\boxed{\rho Y_A \vec{V}_A \cdot \vec{n} = -k_w \rho Y_A} \quad (12)$$

qui représente la condition aux limites pour les fractions massiques des différentes espèces Y_i .

2.1 Paroi non catalytique - paroi totalement catalytique

Dans l'approche simplifiée décrite au paragraphe précédent, le coefficient de recombinaison est une mesure du degré de catalycité de la paroi. Les deux cas limites sont respectivement définis comme **paroi non catalytique** et **paroi totalement catalytique**.

- La paroi est dite **non catalytique** si son action sur les molécules adsorbées correspond à un temps caractéristique très long par rapport au temps caractéristique de diffusion des espèces. Les espèces adsorbées n'ont donc pas le temps de se recombiner avant de quitter la paroi. Dans ce cas, on a: $k_w = 0$, ce qui signifie en termes de coefficient de recombinaison $\gamma_A = 0$. La condition aux limites sur les espèces (12) devient donc:

$$\rho Y_A \vec{v}_A \cdot \vec{n} = 0 \quad (13)$$

- A l'inverse, une **paroi totalement catalytique** est caractérisée par une recombinaison très rapide des atomes: en fait le temps caractéristique de cette recombinaison est très court par rapport au temps caractéristique de diffusion des espèces. On peut donc considérer la vitesse de réaction à la paroi comme infinie. Dans le cas d'une paroi froide, étant donné que le flux de diffusion des atomes est une grandeur bornée, on doit nécessairement avoir (voir l'équation (12)):

$$Y_A = 0 \tag{14}$$

ce qui représente la condition aux limites dans le cas en question. En terme de coefficient de recombinaison, pour une paroi totalement catalytique on a:

$$\gamma_A = 1 \tag{15}$$

car si l'on considère deux atomes adsorbés, il vont nécessairement se recombiner.

- Toutes les situations intermédiaires, pour lesquelles $0 < \gamma_A < 1$, sont regroupées sous la dénomination de **paroi partiellement catalytique**.

2.2 Quelques résultats numériques

Le modèle décrit précédemment a été implémenté dans un code de résolution numérique d'écoulements hypersoniques, qui est basé sur une formulation mixte Elements-Finis/Volumes Finis et qui emploie un schéma implicite d'intégration en temps (voir [6]). On présente ici les résultats obtenus pour l'écoulement autour d'un demi-cylindre de rayon de 1 mètre, avec les conditions suivantes à l'infini amont:

$M_\infty = 25$	$U_\infty = 7181 \text{ ms}^{-1}$
$p_\infty = 2.52 \text{ Pa}$	$\rho_\infty = 4.276 \cdot 10^{-5} \text{ kgm}^{-3}$

Le maillage employé a 3869 points et il est raffiné près du corps.

Afin d'évaluer l'effet du degré de catalyse sur le flux de chaleur à la paroi, le calcul de l'écoulement a été effectué pour quatre valeurs des coefficients de recombinaison, choisies arbitrairement:

- $\gamma_O = \gamma_N = 0$ (paroi non catalytique)

- $\gamma_O = \gamma_N = 0.01$
- $\gamma_O = \gamma_N = 0.3$
- $\gamma_O = \gamma_N = 1$ (paroi totalement catalytique).

Pour une analyse détaillée des résultats obtenus on renvoie à [6]. On se limite ici à présenter sur la figure 1, la distribution le long de la paroi du nombre de Stanton pour les quatre cas étudiés. Le nombre de Stanton fournit une mesure du flux de chaleur de conduction à la paroi; il est défini de la façon suivante:

$$St = \frac{q_w}{\rho_\infty u_\infty c_{p\infty} (T_{0\infty} - T_w)} \quad (16)$$

où: $q_w = \lambda \nabla T \cdot n$ est le flux de chaleur de conduction à la paroi,
 $\rho_\infty, u_\infty, c_{p\infty}$ sont la masse volumique, la vitesse
et la chaleur spécifique à pression constante à l'infini amont,
 $T_{0\infty}$ est la température d'arrêt isoentropique et
 T_w est la température à la paroi.

On présente sur l'axe horizontal les valeurs de l'abscisse mesurée le long de l'axe de symétrie du cylindre: la valeur $x = -1$ correspond ici au point d'arrêt. On remarque que le flux de chaleur augmente avec le degré de catalycité de la paroi, car les réactions de recombinaison sont exothermiques. Il est intéressant de noter que même pour un coefficient de recombinaison très faible ($\gamma_O = \gamma_N = 0.01$), l'influence sur le pic du nombre de Stanton au nez de l'obstacle est non négligeable. A cause de cela, il apparaît évident que la prédiction quantitative du flux de chaleur à la paroi passe par la détermination des coefficients de recombinaison, par de données expérimentales ainsi que par une modélisation plus raffinée des réactions de paroi.

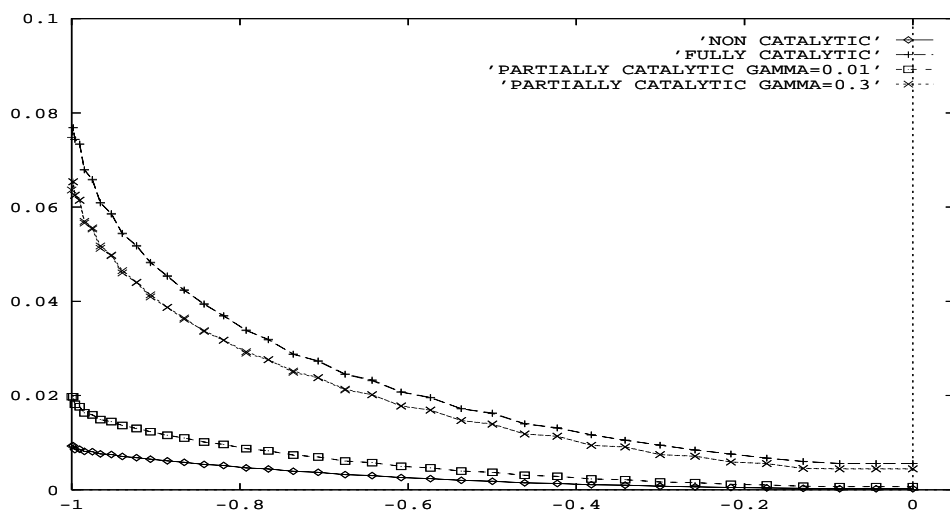


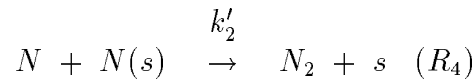
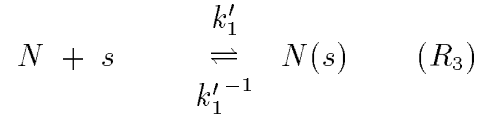
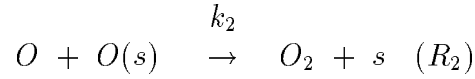
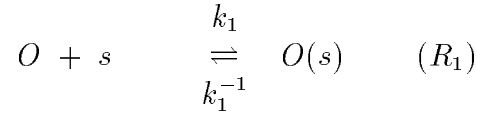
Figure 1 : Nombre de Stanton à la paroi pour une paroi non catalytique, totalement catalytique ou partiellement catalytique ($\gamma_O = \gamma_N = 0.01$ et $\gamma_O = \gamma_N = 0.3$)

2.3 Méthodes de calcul des coefficients de recombinaison pour le modèle d'interaction binaire

On se propose donc d'introduire dans le modèle d'interaction binaire des phénomènes de catalyse décrit précédemment, les expressions des coefficients de recombinaison proposées par R.J. Willey dans [12], obtenues analytiquement ainsi que de façon empirique..

2.3.1 Modèle 1

La première expression des coefficients de recombinaison proposée par R.J. Willey est obtenue à partir d'un schéma réactionnel à la paroi considérant le phénomène d'adsorption et désorption des atomes ((R_1) et (R_3)) et le mécanisme de recombinaison de Eley-Rideal ((R_2) et (R_4)):



Le taux de production de O_2 par unité de surface est donné par:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O][O(s)] \quad (17)$$

où k_2 est le taux de la réaction (R_2); $[O]$ et $[O(s)]$ sont les concentrations molaires respectivement de l'oxygène en phase gazeuse et de l'oxygène adsorbé. On rappelle que pour une espèce k en phase gazeuse la concentration molaire $[k]$ est liée à la fraction massique par:

$$[k] = \frac{\rho Y_k}{m_k}$$

De façon analogue, on peut définir la concentration molaire d'une espèce j de surface [1]:

$$[j] = \frac{Z_j[S_0]}{\sigma_j}$$

où Z_j est la fraction des sites de type j , $[S_0]$ la concentration totale des sites et σ_j le nombre de sites occupés par l'espèce j .

A l'état stationnaire le taux de production de $O(s)$ est égal à zéro; on a donc:

$$\frac{d[O(s)]}{dt} = k_1[O][s] - k_{-1}[O(s)] - k_2[O][O(s)] = 0 \quad (18)$$

où k_1 et k_{-1} sont les vitesses respectivement directe et inverse de la réaction R_1 .

Puisque le nombre total des sites surfaciques est constant, on peut donc écrire:

$$[s] = [S_0] - [O(s)] \quad (19)$$

Si on substitue l'expression (19) dans (18), on obtient l'équation suivante:

$$[O(s)] = \frac{k_1[O][S_0]}{k_1[O] + k_{-1} + k_2[O]} \quad (20)$$

En substituant cette dernière équation dans (17), on peut écrire:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [O]^2 [S_0]}{k_1[O] + k_{-1} + k_2[O]} \quad (21)$$

Par sa définition même, le coefficient de recombinaison de O a l'expression suivante:

$$\gamma_O = -\frac{d[O]/dt}{Z_O} \quad (22)$$

où Z_O est le nombre d'atomes de O incidents à la paroi par unité de surface et de temps. Il peut être calculé grâce à la théorie cinétique des gaz: son expression a été explicité précédemment (3).

Au regard des rapports stœchiométriques des réactions considérées, le taux de recombinaison de O est égal à deux fois le taux de formation de O_2 :

$$\frac{d[O]}{dt} = -2 \frac{d[O_2]}{dt} \quad (23)$$

En substituant l'expression (21) dans l'équation précédente, on obtient l'expression du coefficient de recombinaison de O pour le schéma réactionnel $(R_1) - (R_4)$. Une procédure parfaitement analogue peut être adoptée pour le calcul du coefficient de recombinaison de N_2 . En définitive, on obtient:

$$\gamma_O = \frac{2k_1 k_2 [O] [S_0] (2m_O \pi / \mathcal{R}T)^{1/2}}{k_1[O] + k_{-1} + k_2[O]} \quad (24)$$

$$\gamma_N = \frac{2k'_1 k'_2 [N] [S_0] (2m_N \pi / \mathcal{R}T)^{1/2}}{k'_1[N] + k'^{-1}_1 + k'_2[N]} \quad (25)$$

où: m_O (m_N) est la masse molaire de O (N),

\mathcal{R} est la constante des gaz parfaits et T la température.

Les relations (24) et (25) sont simplifiées en faisant les hypothèses suivantes:

- le terme $[S_0] (2m\pi/\mathcal{R}T)^{1/2}$ est considéré constant par rapport aux termes en exponentielle qui apparaissent dans les vitesses de réaction k_i . Ce terme est donc englobé dans les constantes qui apparaissent dans les expressions des vitesses de réaction.

- Le terme $k_2 [O] (k'_2 [N])$ peut être considéré négligeable par rapport aux termes k_1 et $k_1 [O] (k'_1$ et $k'_1 [N])$ au dénominateur des expressions (24) et (25),

- la concentration de O (N) est considérée constante près de la paroi: elle peut donc être englobée dans les constantes. Sous ces hypothèses les coefficients de recombinaison s'écrivent de la façon suivante:

$$\boxed{\gamma_O = \frac{2k_2 K}{1 + K}} \quad (26)$$

$$\boxed{\gamma_N = \frac{2k'_2 K'}{1 + K'}} \quad (27)$$

où K et K' sont les constantes d'équilibre respectivement des réactions (R_1) et (R_3). Les différents taux de réaction sont donnés par une expression de type Arrhenius:

$$k_2 = k_{20} \exp(-Ea_2/\mathcal{R}T) \quad (28)$$

$$k'_2 = k'_{20} \exp(-E'a_2/\mathcal{R}T) \quad (29)$$

$$K = k_a \exp(D/\mathcal{R}T) \quad (30)$$

$$K' = k'_a \exp(D'/\mathcal{R}T) \quad (31)$$

où Ea_2 ($E'a_2$) est l'énergie d'activation de recombinaison et

D (D') est l'énergie d'activation d'adsorption ou de désorption.

Les valeurs des différents paramètres sont données dans la table I.

2.3.2 Modèle 2

Le deuxième modèle proposé dans [12] pour le calcul des coefficients de recombinaison est obtenu, tout comme le précédent, à partir du schéma réactionnel

de Elay-Rideal, en prenant en compte la variabilité de la concentration de O et N à la paroi. On obtient donc:

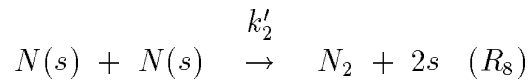
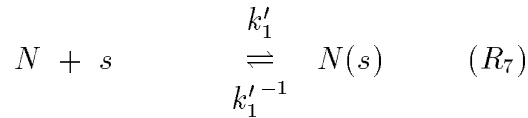
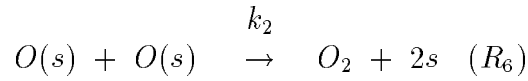
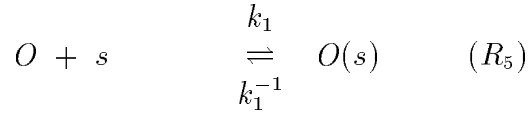
$$\boxed{\gamma_O = \frac{2k_2 K[O]}{1 + K[O]}} \quad (32)$$

$$\boxed{\gamma_N = \frac{2k'_2 K'[N]}{1 + K'[N]}} \quad (33)$$

Les taux de réaction ont les mêmes expressions que pour le modèle 1. Les valeurs des différents paramètres sont données dans la table I.

2.3.3 Modèle 3

Dans le troisième modèle proposé, on considère un schéma réactionnel à la paroi comprenant l'adsorption et la désorption des atomes et le mécanisme de recombinaison de Langmuir-Hinshelwood:



Raisonnant de la même façon que pour le modèle 1, si on suppose que les réactions (R_5) et (R_7) sont en "pseudo-équilibre" et que les (R_6) et (R_8) procèdent à vitesse limitée, les coefficients de recombinaison s'écrivent [12]:

$$\boxed{\gamma_O = \frac{2k_2 (2m_O \pi / \mathcal{R}T)^{1/2} K^2[O]}{(1 + K[O])^2}} \quad (34)$$

$$\gamma_N = \frac{2k'_2 (2m_N\pi/\mathcal{R}T)^{1/2} K'^2 [N]}{(1 + K'[N])^2} \quad (35)$$

où les expressions des taux de réaction sont les mêmes que pour les modèles précédents. Les valeurs des différents paramètres sont données dans la table I.

2.3.4 Modèle 4

Le quatrième modèle considéré a été développé par Seward à partir du schéma réactionnel de Elay-Rideal, en employant le premier principe de la cinétique pour décrire les phénomènes d'adsorption, désorption et recombinaison séparément [10]. Les expressions des coefficients de recombinaison pour ce modèle sont les suivantes:

$$\gamma_O = \frac{2PN_0S_O \exp(-E_a/RT)}{S_ON_0 + \delta + PN_0 \exp(-E_a/RT)} \quad (36)$$

$$\gamma_N = \frac{2P'N'_0S_N \exp(-E'_a/RT)}{S_NN'_0 + \delta' + PN_0 \exp(-E'_a/RT)} \quad (37)$$

où: P (P') représente le facteur stérique,
 lié aux caractéristiques d'adsorption de l'oxygène (azote):
 $P = P_0 \exp(P_2T)$ ($P' = P'_0 \exp(P'_2T)$),
 S_O (S_N) est lié au coefficient d'adhérence, qui exprime la probabilité qu'un atome incident à la paroi adhère à la surface:
 $S_O = S_{01} \exp(S_1T)$ ($S_N = S'_{01} \exp(S'_1T)$),
 $\delta = C_a(k_B T/h) \exp(-D/RT)$ ($\delta' = C'_a(k_B T/h) \exp(-D'/RT)$),
 où C_a (C'_a) exprime la concentration des sites surfaciques
 et h est la constante de Planck;
 N_0 (N'_0) est la vitesse d'incidence à la paroi des atomes de O (N)
 donnée par la théorie cinétique des gaz:
 $N_0 = [O](\mathcal{R}T/2m_O\pi)^{1/2}$ ($N'_0 = [N](\mathcal{R}T/2m_N\pi)^{1/2}$).
 Les valeurs des différents paramètres sont données dans la table II.

2.3.5 Modèle 5

Le dernier modèle considéré est un modèle empirique à six paramètres:

$$\gamma_O = \frac{2(k_2 + k_3) K}{1 + K} \quad (38)$$

$$\gamma_N = \frac{2(k'_2 + k'_3) K'}{1 + K'} \quad (39)$$

où k_2 , K_3 et K (k'_2 , K'_3 et K') s'écrivent sous la même forme que les taux de recombinaison pour les modèles précédents:

$$k_2 = k_{20} \exp(-Ea_2/\mathcal{R}T) \quad (40)$$

$$k'_2 = k'_{20} \exp(-E'a_2/\mathcal{R}T) \quad (41)$$

$$k_3 = k_{30} \exp(-Ea_3/\mathcal{R}T) \quad (42)$$

$$k'_3 = k'_{30} \exp(-E'a_3/\mathcal{R}T) \quad (43)$$

$$K = k_a \exp(D/\mathcal{R}T) \quad (44)$$

$$K' = k'_a \exp(D'/\mathcal{R}T) \quad (45)$$

Les valeurs des différents paramètres sont données dans la table II.

On explicite ci-après (tables I et II) les valeurs et les unités de mesure des paramètres intervenant dans les différents modèles. On remarque que ces paramètres sont déterminés par interpolation des données expérimentales dans [3] [5] [7], obtenues pour des matériaux isolateur à haute température (HRSI), tels que les matériaux employés pour le revêtement de la navette Shuttle (RCG).

Modèle n.	Paramètre	Unités	Valeur
1	k_{20}	adimensionné	0.020155
	k'_{20}	adimensionné	0.021953
	Ea_2	KJ/mole	13.235
	$E'a_2$	KJ/mole	13.580
	k_a	adimensionné	5.7376 e-16
	k'_a	adimensionné	1.0647 e-07
	D	KJ/mole	520.880
	D'	KJ/mole	249.318
2	k_{20}	adimensionné	0.019763
	k'_{20}	adimensionné	0.021660
	Ea_2	KJ/mole	13.186
	$E'a_2$	KJ/mole	13.545
	K_a	adimensionné	8.6919 e-40
	K'_a	adimensionné	1.2309 e-33
	D	KJ/mole	574.340
	D'	KJ/mole	359.890
3	k_{20}	atomes/m ² /sec	8.1484 e+22
	k'_{20}	atomes/m ² /sec	1.5283 e+23
	Ea_2	KJ/mole	12.676
	$E'a_2$	KJ/mole	14.209
	K_a	m ³ /atome	1.8112 e-38
	K'_a	m ³ /atome	1.9649 e-19
	D	KJ/mole	574.340
	D'	KJ/mole	574.340

Table I. Différents paramètres intervenant dans les modèles considérés

4	D	KJ/mole	339.000
	D'	KJ/mole	353.500
	E_a	KJ/mole	4.185
	E'_a	KJ/mole	4.593
	C_a	atomes/m ²	7.94 e+19
	C'_a	atomes/m ²	1.10e+20
	P_0	adimensionné	1.79e-04
	P'_0	adimensionné	2.25e-04
	P_2	1/K	2.92e-03
	P'_2	1/K	3.12e-03
	$MaxP$	adimensionné	0.10
	$MaxP'$	adimensionné	0.04
	S_{01}	adimensionné	5.01 e-01
	S'_{01}	adimensionné	3.16 e-01
	S_1	1/K	-2.00 e-03
	S'_1	1/K	-2.00 e-03
	5	k_{20}	adimensionné
k'_{20}		adimensionné	3.9885 e-02
Ea_2		KJ/mole	58.861
Ea'_2		KJ/mole	20.409
K_{30}		adimensionné	4.2845 e-04
K'_{30}		adimensionné	2.4275 e-04
Ea_3		KJ/mole	4.189
$E'a_3$		KJ/mole	2.677
K_a		adimensionné	1.4158 e-14
K'_a		adimensionné	2.8098 e-08
D		KJ/mole	458.036
D'		KJ/mole	262.921

Table II. Différents paramètres intervenant dans les modèles considérés

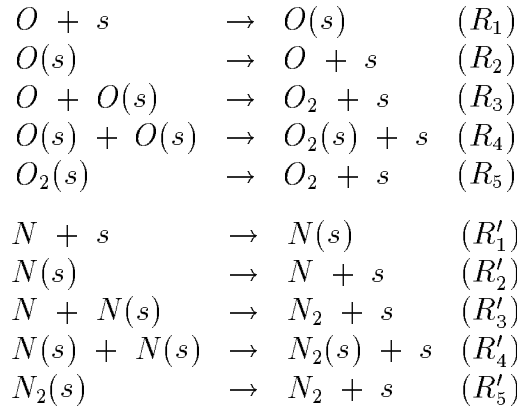
3 Modélisation des phénomènes de catalyse par des schémas réactionnels hétérogènes

Afin de fournir une modélisation plus proche de la réalité physique, on présente maintenant un modèle des phénomènes de catalyse qui considère un

schéma réactionnel hétérogène de paroi respectivement pour l'oxygène et l'azote.

On considère dans ce qui suit les équations qui expriment les conditions à la paroi pour les équations de bilan des espèces (1).

Afin d'évaluer le terme de production de surface, on considère respectivement pour l'oxygène et l'azote, les schémas réactionnel hétérogènes suivants [2] [11]:



où s représente un site libre sur la surface tandis que $O(s)$ ($N(s)$) et $O_2(s)$ ($N_2(s)$) sont respectivement les atomes et les molécules d'oxygène (azote) adsorbés.

Ici (R_1) et (R_2) ((R'_1) et (R'_2)) décrivent les phénomènes d'adsorption et de désorption des atomes de O (N), tandis que (R_3) et (R_4) ((R'_3) et (R'_4)) sont respectivement les processus de recombinaison de surface de Eley-Rideal et Langmuir-Hinselwood. Enfin la réaction (R_5) ((R'_5)) représente la désorption de molécules d'oxygène (azote), qui se sont formées.

Les taux de productions sont donc obtenus de la façon suivante:

$$\tilde{\omega}_O = (-J_1 + J_2 - J_3) m_O \quad (46)$$

$$\tilde{\omega}_N = (-J'_1 + J'_2 - J'_3) m_N \quad (47)$$

où:

$$J_1 = k_1 [O] [s] \quad (48)$$

$$J_2 = k_2 [O(s)] \quad (49)$$

$$J_3 = k_3 [O(s)] [O] \quad (50)$$

$$J'_1 = k'_1 [N] [s] \quad (51)$$

$$J'_2 = k'_2 [N(s)] \quad (52)$$

$$J'_3 = k'_3 [N(s)] [N] \quad (53)$$

k_i (k'_i) et $[j]$ étant respectivement la vitesse de la réaction (R_i) ((R'_i)) et la concentration molaire de l'espèce j , dont la définition est donnée au paragraphe 2.3.

Les taux des réactions d'adsorption (R_1) et (R'_1) peuvent être obtenus par les expressions suivantes [2] et [11]:

$$k_{ads} = \frac{S}{1 - \frac{S}{2}} \frac{1}{([S_0]^m)} \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}} \quad (54)$$

$$k'_{ads} = \frac{S}{1 - \frac{S}{2}} \frac{1}{[S_0]^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_N}} \quad (55)$$

où m est la somme des coefficients stœchiométriques de réactifs de surface, S est le coefficient de "sticking", dont la valeur est donnée dans la table III et T est la température.

Pour les réactions de désorption (R_2), (R_5) et (R'_2), (R'_5) les taux de réaction sont:

$$k_{des} = \nu \exp\left(\frac{-E_{des}}{\mathcal{R}T}\right) \quad (56)$$

où E_{des} est une énergie de désorption. Les valeurs de cette énergie et des constantes ν sont données dans la table III.

Enfin pour les réactions de recombinaison à la surface (R_3), (R_4) et (R'_3), (R'_4) on peut considérer l'expression suivante des vitesses de réaction:

$$k_{surf} = A \exp\left(\frac{-E_{surf}}{\mathcal{R}T}\right) \quad (57)$$

où les valeurs de E_{surf} et A sont données dans la table III.

On donne ci-après les valeurs des constantes qui apparaissent dans les expressions des taux de réaction [2]. Ces valeurs ont été déterminées par interpolation des données expérimentales dans [3] [7], pour des matériaux du même type que précédemment:

Adsorption	S	$[S_0]$ (sites/cm ²)
$O + s \rightarrow O(s)$	0.1	1.35e15
$N + s \rightarrow N(s)$	0.1	1.35e15
Désorption	ν (cm × moles × s)	E_{des} (KJ/mole)
$O(s) \rightarrow O + s$	5.0 e+11	200
$N(s) \rightarrow N + s$	7.3 e+11	215
$O_2(s) \rightarrow O_2 + s$	1.0 e+12	10
$N_2(s) \rightarrow N_2 + s$	1.0 e+12	10
Eley-Rideal	A (cm × moles × s)	E_{surf} (KJ/mole)
$O + O(s) \rightarrow O_2 + s$	6.0e+13	60
$N + N(s) \rightarrow N_2 + s$	2.5e+13	40
Langmuir-Hinselwood	A (cm × moles × s)	E_{surf} (KJ/mole)
$O(s) + O(s) \rightarrow O_2(s) + s$	2.0e+19	160
$N(s) + N(s) \rightarrow N_2(s) + s$	7.0e+17	130

On remarque que dans le schéma décrit, l'hypothèse d'accommodation complète de l'énergie de recombinaison est maintenue: l'énergie développée au cours des réactions de recombinaison est supposée être transférée entièrement à la paroi.

3.1 Application numérique des conditions de catalyse à la paroi

On s'intéresse maintenant à l'implémentation du modèle de catalyse décrit au paragraphe précédent dans un code de simulation numérique d'écoulements hypersoniques réactifs, qui emploie une formulation mixte Eléments-Finis/Volumes-Finis et un schéma implicite d'intégration en temps [6].

Une étude précédente (voir [6]) a montré qu'une formulation faible variationnelle des conditions à la paroi pour les équations de bilan des espèces prévient la formation d'instabilités numériques à la paroi. Les équations (1) sont donc employées dans le calcul des flux numériques qui apparaissent dans la formulation discrète à la paroi. Il est donc nécessaire d'évaluer numériquement à chaque pas de temps n le terme source $\tilde{\omega}_k$.

Pour l'oxygène et l'azote, les termes source de surface peuvent respectivement être obtenus de la discrétisation des équations (46) et (47):

$$(\tilde{\omega}_O)_i^n = (-J_1 + J_2 - J_3)_i^n m_O \quad (58)$$

$$(\tilde{\omega}_N)_i^n = (-J'_1 + J'_2 - J'_3)_i^n m_N \quad (59)$$

où $(\tilde{\omega}_O)_i^n$ et $(\tilde{\omega}_N)_i^n$ sont respectivement les taux de production de O et N au noeud i , au pas de temps n .

En substituant les expressions des J_i et J'_i obtenus de la discrétisation des équations (48) - (53), on obtient:

$$(\tilde{\omega}_O)_i^n = -k_1 [O]_i^n [s]_i^n + k_2 [O(s)]_i^n - k_3 [O(s)]_i^n [O]_i^n \quad (60)$$

$$(\tilde{\omega}_N)_i^n = -k_1 [N]_i^n [s]_i^n + k_2 [N(s)]_i^n - k_3 [N(s)]_i^n [N]_i^n \quad (61)$$

Il est donc nécessaire de calculer les valeurs numériques de la concentration molaire de $O(s)$, $N(s)$ et s . Pour cela on résout numériquement les équations suivantes, qui expriment le bilan des espèces de surface à la paroi:

$$\frac{d[s]}{dt} = \omega_s \quad (62)$$

$$\frac{d[O(s)]}{dt} = \omega_{O(s)} \quad (63)$$

$$\frac{d[N(s)]}{dt} = \omega_{N(s)} \quad (64)$$

$$\frac{d[N_2(s)]}{dt} = \omega_{N_2(s)} \quad (65)$$

avec:

$$\omega_s = -J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5 - J'_1 + J'_2 + J'_3 + J'_4 + J'_5 \quad (66)$$

$$\omega_{O(s)} = J_1 - J_2 - J_3 - 2J_4 \quad (67)$$

$$\omega_{N(s)} = J'_1 - J'_2 - J'_3 - 2J'_4 \quad (68)$$

$$\omega_{N_2(s)} = J'_4 - J'_5 \quad (69)$$

et

$$J_4 = k_4 [O(s)]^2 \quad (70)$$

$$J_5 = k_5 [O_2(s)] \quad (71)$$

$$J'_4 = k'_4 [N(s)]^2 \quad (72)$$

$$J'_5 = k'_5 [N_2(s)] \quad (73)$$

Si l'on emploie un schéma implicite, on obtient les équations discrètes suivantes à résoudre à chaque pas de temps:

$$\begin{aligned} \frac{[s]_i^{n+1} - [s]_i^n}{\Delta t} &= \omega_{s_i}^n + \omega'_{s_i}{}^n ([s]_i^{n+1} - [s]_i^n) \\ \frac{[O(s)]_i^{n+1} - [O(s)]_i^n}{\Delta t} &= \omega_{O(s)_i}^n + \omega'_{O(s)_i}{}^n ([O(s)]_i^{n+1} - [O(s)]_i^n) \\ \frac{[N(s)]_i^{n+1} - [N(s)]_i^n}{\Delta t} &= \omega_{N(s)_i}^n + \omega'_{N(s)_i}{}^n ([N(s)]_i^{n+1} - [N(s)]_i^n) \\ \frac{[N_2(s)]_i^{n+1} - [N_2(s)]_i^n}{\Delta t} &= \omega_{N_2(s)}^n + \omega'_{N_2(s)}{}^n ([N_2(s)]_i^{n+1} - [N_2(s)]_i^n) \end{aligned} \quad (74)$$

La concentration molaire de $O_2(s)$, qui apparaît dans le terme source des équations (62)-(65) est calculée à partir de l'équation de conservation des espèces de surface; en effet, au pas de temps n on a:

$$[s]_i^n + [O(s)]_i^n + [O_2(s)]_i^n + [N(s)] + [N_2(s)] = [s]_i^0$$

Conclusions et perspectives

Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude de la modélisation physique et numérique des phénomènes de catalyse se produisant à la paroi d'un obstacle plongé dans un écoulement hypersonique.

Suite à l'analyse de la littérature traitant de ce sujet, deux modèles physiques de complexité croissante ont été identifiés.

Tout d'abord on a présenté un "modèle d'interaction binaire" avec accommodation complète de l'énergie, dans lequel les taux de recombinaison des atomes à la paroi sont proportionnels à des coefficients de recombinaison. Ces coefficients expriment la probabilité qu'un atome incident à la paroi se recombine. Le modèle décrit a été incorporé dans un code de simulation numérique d'écoulements hypersoniques réactifs. Les résultats numériques obtenus pour différentes valeurs des coefficients de recombinaison (choisies arbitrairement) ont montré un effet important de la valeur de ces coefficients sur le flux de chaleur à la paroi. On a présenté donc différents modèles pour le calcul des coefficients de recombinaison, pour des matériaux isolants à haute température (HRSI), tels que les matériaux employés pour le revêtement de la navette Shuttle (RCG).

On a décrit ensuite un modèle, dans lequel les taux de recombinaison des atomes à la paroi sont obtenus à partir d'un schéma réactionnel hétérogène. La procédure de détermination des taux de recombinaison surfaciques a été décrite en détail.

On s'est intéressé ensuite à l'implémentation numérique de ce modèle dans un code de simulation d'écoulements hypersoniques réactifs: un schéma implicite d'intégration en temps a été présenté.

Dans le but d'évaluer l'influence de la modélisation des phénomènes de catalyse sur la simulation numérique d'écoulements hypersoniques externes, on se propose dans la suite de ce travail d'employer les schémas présentés ici pour le calcul de l'écoulement autour d'un corps arrondi, dans des conditions voisines de celles de la rentrée atmosphérique d'une navette spatiale.

De plus, on remarque qu'on a supposé dans cette étude l'accommodation complète de l'énergie, c'est à dire que l'énergie développée par les réactions de recombinaison est transmise entièrement à la paroi. Or cette hypothèse ne traduit pas la réalité physique, dans laquelle certaines molécules peuvent quitter la paroi après recombinaison en état d'excitation, en gardant ainsi une

partie de l'énergie de recombinaison. On se propose dans la suite d'étudier les modèles physiques présentés dans la littérature sur ce sujet.

References

- [1] COLTRIN M.E., KEE R.J., RUPLEY F.M. "Surface Chemkin: A General Formalism and Software for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Gas-Surface Interface" *Journal of Chemical Kinetics*, no. 23, pp. 1111-1128.
- [2] DEUTSCHMANN O., WARNATZ J. "Modeling and Simulation of Nitrogen and Oxygen Recombination on a High Temperature Partial Catalytic Surface" *unpublished paper*.
- [3] KOLODZIEJ P., STEWART D.A. "Nitrogen Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation and the Analysis of its Effects on Surface Catalysis" *AIAA Paper 87-1637*, June 1987.
- [4] LABOUDIGUE B. "Modèles et calculs de couches de choc hypersoniques réactives" *Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, Décembre 1990*.
- [5] MARINELLI W.J. "Collisional Quenching of Atoms and Molecules on Spacecraft Thermal Protection Surfaces" *AIAA Paper 88-2667*, June 1988.
- [6] SALVETTI M.V. "Simulation numérique et physique de couches de choc en régime hypersonique" *Thèse de Doctorat de l'Université de Nice Sophia-Antipolis, Mars 1993*
- [7] SCOTT C.D. "Catalytic Recombination of Nitrogen and Oxygen on High-Temperature Reusable Surface Insulation" *Aerothermodynamics and Planetary Entry*, L.Crosbie Eds., vol. 77, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 1981, pp. 192-212.
- [8] SCOTT C.D. "Wall Catalytic Recombination and Boundary Conditions in Non-Equilibrium Hypersonics Flows; With Applications" *In The Third Joint Europe/US Short Course in Hypersonics, RWTH Aachen, FRG, October 1990*
- [9] SCOTT C.D. "Wall Catalytic Recombination and Boundary Conditions in Non-Equilibrium Hypersonics Flows" *Proc. of IUTAM Symposium on Aerothermochemistry of Spacecrafts and Associated Hypersonic Flows, Marseille, France, September 1-4, 1992, to appear*

- [10] SEWARD W.A. "A Model for Oxygen Atom Recombination on a Silicon Dioxide Surface" *Phd Thesis, Air Force Institute of Technology, 1985*
- [11] WARNATZ J. "Reacting Viscous Flow and Gas-Surface Interaction Modelling" in *Hypersonic Flows for Reentry Problems, Vol. III, Springer-Verlag, R. Abgrall, J.-A. D. Désidéri, R. Glowinski, J. Périaux Eds., 1993*
- [12] WILLEY R.J. "Comparison of Kinetic Models for Atom Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation" *Journal of thermophysics and heat transfer, vol. 7, No. 1, Jan.-March, 1993.*



Unité de recherche INRIA Lorraine, Technôpole de Nancy-Brabois, Campus scientifique,
615 rue de Jardin Botanique, BP 101, 54600 VILLERS LÈS NANCY
Unité de recherche INRIA Rennes, IRISA, Campus universitaire de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex
Unité de recherche INRIA Rhône-Alpes, 46 avenue Félix Viallet, 38031 GRENOBLE Cedex 1
Unité de recherche INRIA Rocquencourt, Domaine de Voluceau, Rocquencourt, BP 105, 78153 LE CHESNAY Cedex
Unité de recherche INRIA Sophia-Antipolis, 2004 route des Lucioles, BP 93, 06902 SOPHIA-ANTIPOLIS Cedex

Éditeur
INRIA, Domaine de Voluceau, Rocquencourt, BP 105, 78153 LE CHESNAY Cedex (France)
ISSN 0249-6399