HAL
open science

Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques

Ricardo Lomba

To cite this version:

Ricardo Lomba. Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques. Autre. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2080 . tel-01622621

HAL Id: tel-01622621

https://theses.hal.science/tel-01622621v1

Submitted on 24 Oct 2017

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoires PRISME et ICARE-CNRS

THÈSE présentée par :

Ricardo LOMBA

soutenance le : **18 novembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Mécanique & Énergétique**

Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques

THÈSE DIRIGÉE PAR :

Fabien HALTER	Professeur, Université d'Orléans
Christian CHAUVEAU	Directeur de recherche, CNRS-Orléans

RAPPORTEURS :

Laurent CATOIRE	Professeur, ENSTA-ParisTech
Olivier DUFAUD	Professeur, ENSIC, Université de Lorraine

JURY :

Jeffrey BERGTHORSON	Professeur, McGill University
Stéphane BERNARD	Maître de conférences, Université d'Orléans
Dmitry DAVIDENKO	Ingénieur de recherche, ONERA
Philippe GILLARD	Professeur, Université d'Orléans
Olivier GUEZET	Ingénieur de recherche, Groupe PSA

Table des matières

1 Introduction **3**

1.1 Contexte et motivation 3

1.2 Utilisation des métaux pour la propulsion automobile 7

1.2.1 Combustibles potentiels 7

1.2.2 Convertisseur énergétique et récupération des produits 8

1.3 Modes de combustion des particules métalliques 10

1.4 Objectifs 17

2 Analyse Bibliographique **19**

2.1 Etudes sur la combustion de l'aluminium 19

2.1.1 Allumage 22

2.1.2 Temps de combustion 28

2.1.3 Temperature de flamme 35

2.1.4 Vitesse de flamme laminaire et instabilités 39

2.1.5 Conclusion sur la bibliographie de l'aluminium 46

2.2 Etudes sur la combustion du magnésium 48

2.2.1 Allumage 50

2.2.2 Temps de combustion 53

2.2.3 Température de flamme 57

2.2.4 Vitesse de flamme 60

2.2.5 Conclusion sur la bibliographie du magnésium 61

3 Caractérisations Préliminaires **65**

3.1 Caractérisation des poudres 65

3.1.1 Distribution de tailles de particules 65

3.1.2 Analyse thermogravimétrique 68

3.1.3 Énergie minimale d'inflammation 70

3.2 Explosions à volume constant 74

3.2.1 Dispositif expérimental 75

3.3.1 Résultats et discussions 81

3.4.1 Conclusion 95

4 Brûleur à Particules **97**
4.1 Dispositif expérimental 98
4.1.1 Caractérisation de l'écoulement 102
4.1.2 Concentration de l'aérosol 107
4.1.3 Evolution du dispositif et prototypes précédents 113
4.1.4 Conclusions sur la caractérisation du brûleur 121
4.2 Paramètres physiques déterminés expérimentalement 123
4.2.1 Température de flamme 123
4.2.2 Vitesse de flamme 131

5 Propriétés des Flammes Stabilisées **141**
5.1 Flammes aluminium-air 141
5.1.1 Champ dynamique et instabilités 141
5.1.2 Vitesse de flamme laminaire 146
5.1.3 Température de flamme 150
5.2 Flammes hybrides 154
5.2.1 Vitesse de flamme 155
5.2.2 Température de flamme 163
5.3 Conclusions sur les flammes stabilisées 169

6 Conclusions générales et perspectives **171**

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte et motivation

Les gaz à effet de serre générés par l'activité humaine sont la principale cause du changement climatique intervenant sur la planète aujourd'hui. L'impact de plus en plus remarquable des anomalies climatiques est illustré, par exemple, par l'augmentation de la température moyenne (figure 1.1) et par la diminution de la surface de glace pérenne en Arctique (figure 1.2) observée au cours des 30 dernières années. Afin de mitiger ces dégâts environnementaux, une transition vers une économie bas carbone est nécessaire, et le secteur des transports, responsable pour 13% des émissions des gaz à effet de serre (source : rapport GEO-5, Programme des Nations Unies pour l'environnement, 2012), est directement concerné. Par ailleurs, un certain nombre d'institutions prévoit que la production mondiale de pétrole verra son pic de production dans un futur proche, suivi d'un déclin dans un horizon de 20 à 30 ans (IEA, 2008, Shkolnikov et al., 2011). Ainsi, pour assurer une sécurité énergétique, et soutenir une croissance économique et démographique mondiale, des alternatives aux carburants fossiles à faibles émissions de CO_2 sont nécessaires.

Dans le secteur automobile, la problématique des émissions polluantes et de la qualité de l'air a motivé la mise en place de normes de plus en plus sévères concernant les NOx, CO, HC, et les particules. La forte diminution des émissions de ces polluants nocifs obtenues avec ces politiques motive des efforts similaires concernant les émissions de CO_2. En effet, en 2009, l'Union européenne a instauré des normes sur les taux de CO_2 des voitures neuves à 130g par km en 2015 et à 95g par km en 2020 (règlement n° 443/ 2009). Aussi, il est fort possible que le moteur à combustion interne alimenté par des combustibles fossiles ne soit pas en mesure de répondre aux exigences des futures normes d'émissions. C'est pourquoi les constructeurs automobiles se dirigent progressivement vers une complexification de la chaîne de traction afin de présenter une diversification de la gamme proposée en matière de propulsion. Cette évolution laisse imaginer de futurs convertisseurs énergétiques alimentés par des carburants en rupture

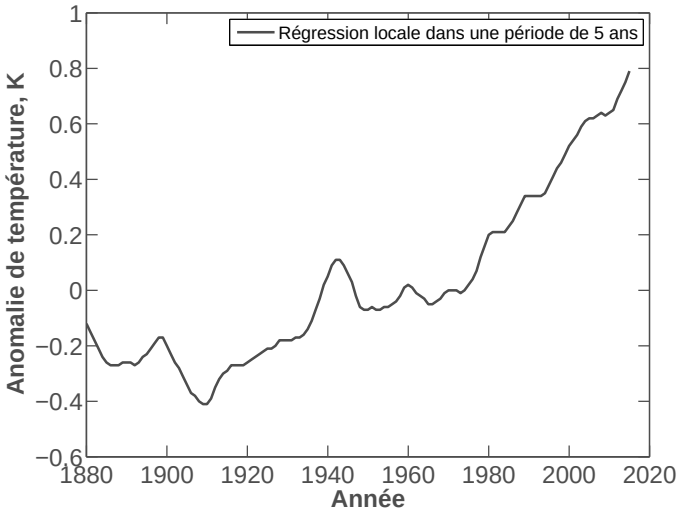
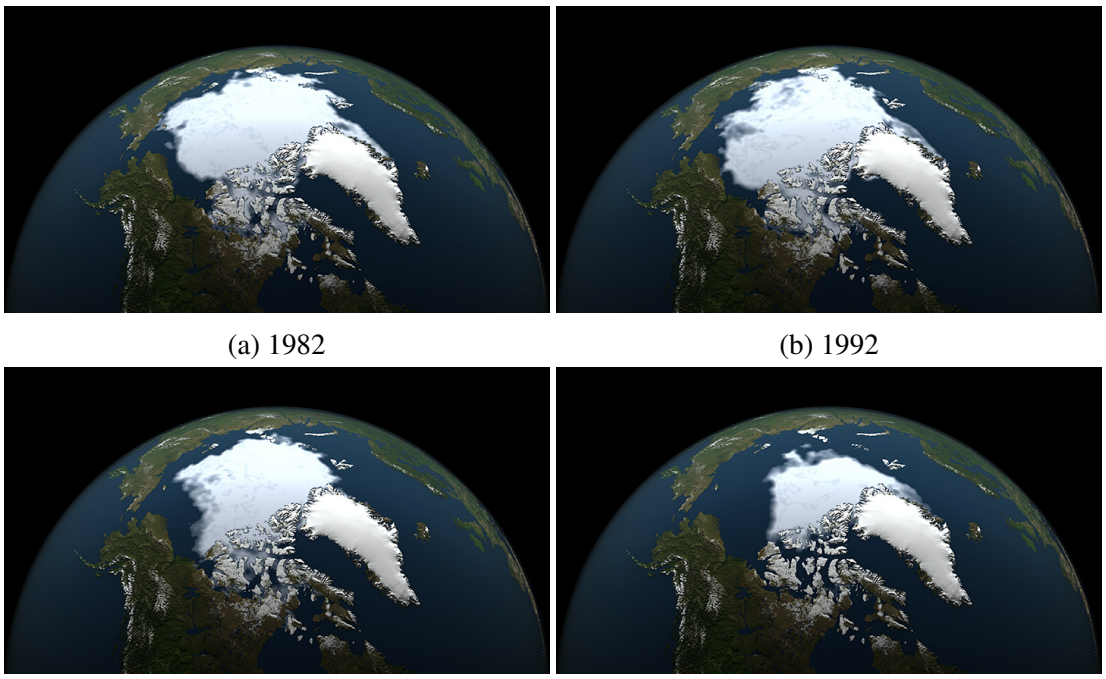


FIGURE 1.1 – Anomalie de température globale moyenne basée sur des données océaniques et terrestres. La période de base est la température moyenne observée entre 1951 et 1980 (source : NASA's Goddard Institute for Space Studies).



(a) 1982 (b) 1992

(c) 2002 (d) 2012

FIGURE 1.2 – Évolution de la glace pérenne Arctique annuelle de 1982 à 2012. Cette surface correspond à la couverture de glace qui ne fond pas au long de l'année. Elle n'a cessé de diminuer depuis que les enregistrements par satellite ont débuté en 1979 (source : NASA's Goddard Space Flight Center Scientific Visualization Studio).

par rapport à ce que l'on connaît actuellement. Cela passe par un besoin de stocker de l'énergie à l'échelle de l'automobile, tout en respectant les contraintes industrielles, telles que coût de production, autonomie, temps de recharge, sécurité, etc.

En effet, l'une des principales difficultés pour remplacer les hydrocarbures par des sources d'énergies non polluantes est d'en trouver une possédant une densité énergétique compatible avec les contraintes de masse et volume inhérentes au secteur du transport. La figure 1.3 illustre les différences de densités énergétiques pour divers matériaux. Une alternative évoquée couramment concerne les biocarburants, qui se situent typiquement dans la région entre le diesel conventionnel et le E85 dans la figure 1.3, en fonction de la composition. En revanche, différentes études estiment que l'utilisation des biocarburants ne peut pas remplacer intégralement les combustibles fossiles, ceci dû principalement à des cycles de vie de CO_2 longs, associé à la faible puissance énergétique du procédé de photosynthèse, et à un bilan carbone a priori peu favorable (Bergthorson et al., 2015, IEA, 2011, Jacobson, 2009).

Les solutions les plus souvent envisagées aujourd'hui sont les batteries Li-ion et l'hydrogène. Les batteries présentent un rendement énergétique élevé, des temps de réponse faibles et une auto décharge relativement faible, mais possèdent de très faibles densités énergétiques (figure 1.3) et des durées de vie relativement courtes (Shkolnikov et al., 2011). En plus, l'intégration à large échelle des batteries dans l'automobile peut menacer les réserves naturelles de lithium. En effet, la production de 800 millions de véhicules équipés d'une batterie Li-ion à 15 kWh consommerait 30% des réserves mondiales de lithium (le réservoir d'une citadine emmagasine environ 350 kWh) (Armand and Tarascon, 2008). L'hydrogène, pour sa part, présente une forte réactivité et sa combustion dans l'air ne dégage pas d'autres polluants que des NOx. En outre, l'hydrogène est renouvelable et sa disponibilité est virtuellement illimitée. Malgré ce fort potentiel, l'implémentation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique a pour obstacle des difficultés de stockage et de sécurité. Étant la molécule la plus légère sur la planète, la grande énergie spécifique de l'hydrogène s'accompagne d'une faible densité énergétique, une grande volatilité, et une très faible viscosité. Compte tenu de ses limites d'inflammabilité très larges (Cashdollar et al., 2000), l'utilisation à large échelle de l'hydrogène pose un risque majeur d'explosion accidentelle. Différentes méthodes de stockage, telle que l'utilisation des hydrures métalliques, ont été proposées pour contourner ces difficultés, mais l'addition de ces matériaux inertes réduit la capacité de stockage d'énergie. A ce jour, aucune de ces méthodes n'a atteint l'objectif défini par le U.S. Department of Energy (Bergthorson et al., 2015), représenté par DOE H_2 dans la figure 1.3.

Dans ce contexte, les particules métalliques présentent un fort potentiel en tant que vecteurs énergétiques pour des applications automobiles, car elles ont la particularité de proposer des densités énergétiques élevées, comparables à celles de l'essence et du diesel (figure 1.3). La forte densité énergétique des métaux est déjà exploitée par exemple, dans les batteries via l'oxydation lente des électrodes. Par contre, l'addition d'une masse non énergétique (catalyseur, électrolyte, et, traditionnellement, oxydant) réduit la densité énergétique résultante. A cet égard, la combustion des métaux avec l'air est plus intéressante, car l'air consommé est présent dans

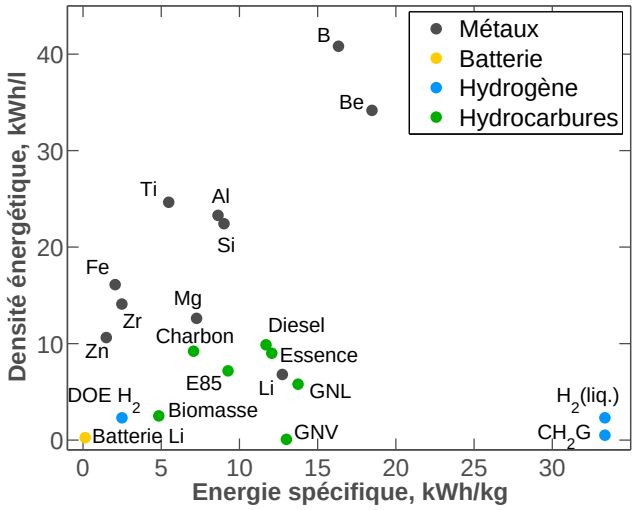


FIGURE 1.3 – Comparaison des valeurs des densités énergétiques pour différents combustibles. Des métalloïdes (B,Si) sont représentés avec les métaux. Abréviations : gaz naturel véhiculaire (GNV), gaz naturel liquéfié (GNL), et gaz d'hydrogène compressé (CH2G). L'objectif défini par le U.S. Departement of Energy en termes de densité énergétique pour des matériaux de stockage d'hydrogène est représenté par DOE H_2. Adapté de Bergthorson et al. (2015).

l'atmosphère, et donc toute la masse transportée est réellement utile. D'autre part, la présence d'une couche d'oxyde enveloppant la particule la rend inerte à la température ambiante, ce qui est particulièrement avantageux en termes de sécurité, auto décharge, stockage et transport. Par ailleurs, les principaux produits de combustion sont des oxydes métalliques non toxiques. De nature réfractaire, les oxydes formés pendant la combustion se condensent et pourraient être récoltés par la suite, pour subir un processus de recyclage, et alimenter la fabrication des particules métalliques. Si l'on suppose que les usines au sein desquelles s'effectue la réduction de l'oxyde en métal pur sont alimentées par une source d'énergie non polluante, alors les métaux pourraient représenter un vecteur énergétique pour des applications automobiles à zéro-émission de CO_2.

La figure 1.4 représente le cycle de vie des particules métalliques qui motive cette thèse. Le réservoir est basé sur le concept des cartouches échangeables, de manière à ce que le temps de remplissage soit minimal. L'oxydation des particules dégage l'énergie nécessaire pour alimenter la chaîne de traction de la voiture, et les produits solides sont récoltés par un procédé de séparation de phases dans les gaz brûlés. Un réseau de distribution réalise le transport des oxydes métalliques vers des usines pour être réduits et reconvertis en métal pur. Ces usines ne subissent pas les contraintes de densité de puissance intrinsèques à l'automobile, et peuvent être géographiquement localisées dans les régions où des sources d'énergie renouvelable sont abondantes. On peut citer par exemple l'intérêt récent pour de nouvelles technologies de réduction des oxydes alimentées directement par des énergies renouvelables (Murray, 1999). Par la suite, les particules sont prêtes pour la réinsertion dans l'économie. Dans cette étude, l'on s'intéresse

en particulier à l'étage du cycle de vie de la figure 1.4 qui a lieu dans la voiture.

FIGURE 1.4 – Illustration du cycle de vie envisagé des particules métalliques pour la propulsion automobile

1.2 Utilisation des métaux pour la propulsion automobile

1.2.1 Combustibles potentiels

L'intégration de la combustion métallique dans la chaîne de traction automobile passe par la conception d'un convertisseur énergétique capable de convertir en travail la chaleur dégagée par la réaction ainsi que par la récupération des produits de combustion. Les choix de conception relatifs à ces deux éléments sont dépendants des propriétés et mécanismes de combustion du combustible utilisé. La figure 1.3 sert de point de départ pour la sélection du métal le plus adapté, mais ce n'est pas un critère suffisant : il est également nécessaire de prendre en compte la puissance thermique de la flamme et des critères de sécurité. Le béryllium possède la plus grande densité d'énergie par unité de masse, mais, en surcroît d'une température d'allumage élevée (Maček, 1967), son utilisation représente des dangers de toxicité bien documentés (VanOrdstrand et al., 1945). L'utilisation du bore en tant qu'additif pour la propulsion solide aérospatiale a été proposée, mais la difficulté d'allumage et ses temps de combustion longs réduisent son intérêt pour des systèmes métal-air (Boichuk et al., 2002). En effet, Maček and Semple (1969) n'ont pas réussi à obtenir la propagation d'une flamme de bore pour des concentrations d'oxygène en dessous de 70% O_2. Le titane présente aussi des temps de combustion relativement longs (Shafirovich et al., 2008), et le lithium réagit violemment avec l'eau, et pose des problèmes de sécurité (Rhein, 1990) et toxicité (Rebar et al., 1986).

A ce jour, l'aluminium, le fer, le magnésium, et le silicium sont les éléments à plus fort potentiel pour la mobilité propulsée par la combustion solide. Bergthorson et al. (2015) soulignent l'intérêt d'utiliser le fer qui présente des arguments économiques, possède une température de

combustion modérée et forme des produits de combustion micrométriques, et donc plus facilement récupérables. Selon les auteurs, le silicium ou le ferrosilicium sont aussi des combustibles potentiels, malgré l'absence d'information sur la propagation de flammes de Si. En revanche, la densité énergétique et les taux de réaction du fer ne sont pas les plus favorables, et l'utilisation du fer impliquerait que le stockage s'effectue en milieu inerte pour éviter l'oxydation lente des particules. C'est ainsi qu'après examen des différents matériaux potentiels nous avons choisi de nous intéresser aux poudres d'aluminium et de magnésium durant cette thèse. Grâce à leur densité énergétique élevée et à leur temps de combustion relativement court, ces matériaux suscitent aussi un fort intérêt pratique pour diverses compositions énergétiques. On peut citer par exemple la combustion de l'aluminium dans les gaz de décomposition de propergol pour la propulsion solide aérospatiale, ou avec de l'eau, soit pour la propulsion sous-marine (Foote et al., 1996), soit pour les fusées ALICE (Sundaram et al., 2013). La combustion du magnésium avec du dioxyde de carbone est très intéressante dans un contexte de missions spatiales sur Mars (Goroshin et al., 1999, Legrand et al., 2001, Shafirovich and Goldshleger, 1992b). L'utilisation du potentiel énergétique de ces métaux est assez ancienne, comme dans l'aluminothermie utilisée pour la soudure des rails ou dans les flashs au magnésium aux débuts de la photographie.

Récemment, un intérêt pour les particules fines micrométriques et les nanoparticules a été observé (Bazyn et al., 2007, Bocanegra et al., 2010, Yetter et al., 2009). Des diamètres plus petits conduisent à des taux de réaction plus élevés, et peuvent ainsi aider à améliorer la performance d'un convertisseur énergétique alimenté par la combustion des métaux. Les nanoparticules présentent généralement des temps de combustion considérablement plus court. Cependant, en raison de l'agglomération et du frittage des particules dans la zone de préchauffage, le gain observé expérimentalement en termes de vitesse de la flamme par rapport à des particules de taille micrométriques est plus faible que celui attendu à partir des mesures de temps de combustion des particules isolées (Bocanegra et al., 2010). Par ailleurs, exploiter le potentiel énergétique des nanoparticules pose des difficultés supplémentaires. Par conséquent, ce travail se concentre sur des poudres micrométriques d'aluminium et de magnésium plus fines que 20 μm et 40 μm, respectivement.

1.2.2 Convertisseur énergétique et récupération des produits

Deux principaux concepts de convertisseur énergétique ont été proposés dans la littérature. Le premier est l'injection directe des particules dans un moteur à combustion interne. Le dispositif utilisé par Mandilas et al. (2014) est illustré dans la figure 1.5. Les essais moteurs rapportés par les auteurs identifient la faisabilité de l'utilisation de la combustion des nanoparticules d'aluminium, avec un régime d'opération similaire à celui du diesel. En revanche, cette méthode d'opération n'est pas adéquate. D'une part, l'utilisation des combustibles solides, dont les pro-

duits sont aussi solides, n'est pas adaptée à un moteur à combustion interne, car elle génère des phénomènes indésirables tels que l'obstruction des conduits, la contamination de l'huile, et l'usure des composants (Mandilas et al., 2014). D'autre part, les particules métalliques nanométriques posent aussi des risques vis-à-vis de la santé (Hoet et al., 2004).

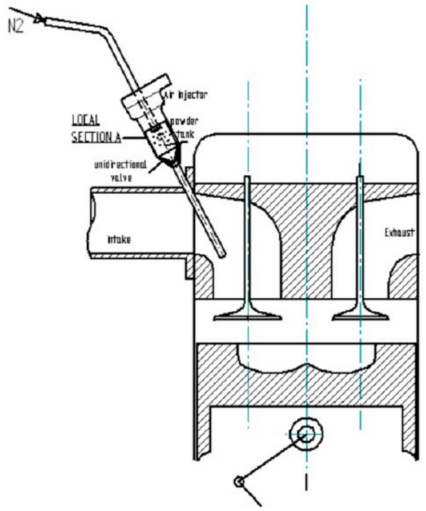


FIGURE 1.5 – Nanoparticules injectées dans un moteur à combustion interne. Adapté de Mandilas et al. (2014).

Ainsi, il nous semble plus pertinent d'envisager l'utilisation d'un combustible solide comme une source de chaleur externe, sous forme d'une flamme stabilisée, alimentant un convertisseur énergétique. Possédant un rendement thermique qui peut avoisiner 40% (Bonnet, 2005), le moteur Stirling est un exemple de machine thermique disponible aujourd'hui qui pourrait exploiter le potentiel énergétique des particules métalliques. Des turbines à gaz sont un autre exemple de machine à combustion externe largement utilisée aujourd'hui et qui pourrait être adaptée pour la combustion des métaux dans l'air. La figure 1.6 montre le schéma proposé par Bergthorson et al. (2015), où les gaz brûlés d'une flamme métallique, après un processus de séparation cyclonique, alimentent une machine construite sur un cycle de Rankine.

Ces deux exemples de moteurs à flamme stabilisée récupèrent la température de l'azote chauffé pour la convertir en travail mécanique. Pour certains métaux, dont l'aluminium et le magnésium (comme discuté dans le Chapitre 2), les températures des produits de combustion solides sont très élevées, et l'émission lumineuse de la flamme est très importante. Ainsi, la récupération de cette énergie rayonnée par le convertisseur énergétique, par exemple par un système de type fluide caloporteur aux parois autour de la flamme, peut être également pertinente.

La faisabilité de l'utilisation des métaux en tant que vecteur énergétique à zéro-émission de CO_2 pour l'automobile repose sur la capacité de récupération des produits solides de com-

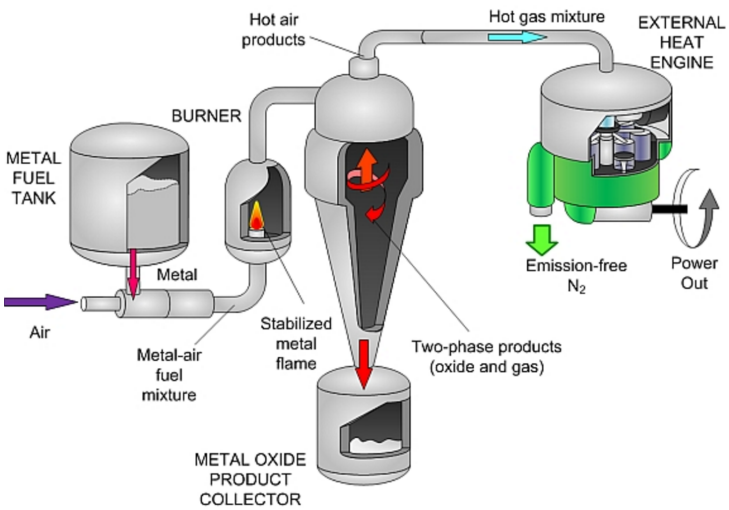


FIGURE 1.6 – Flamme métallique alimentant un moteur à combustion externe tel que proposé par Bergthorson et al. (2015) (source : http ://afl.mcgill.ca/AFL-Research.html).

bustion. En première approche, un séparateur cyclonique apparaît comme la technique la plus avantageuse, car il supprime le besoin d'extraire les particules d'un filtre et peut opérer sous une large gamme de débits d'air. En revanche, son efficacité de séparation n'est révélée que pour des particules supérieures à 10 μm (Dietz, 1981). Ainsi, les choix de conception relatifs à cette étape dépendent directement de la taille des oxydes formés. Lesquels sont pilotés par la taille initiale des particules et par le mécanisme de combustion ayant lieu. La section suivante décrit les trois principaux modes de combustion possibles pour des particules métalliques de taille micrométrique.

1.3 Modes de combustion des particules métalliques

Une bonne compréhension phénoménologique de la combustion métallique existe depuis environ cinquante ans. Tout d'abord, pour un système métal-oxygène donné où l'oxyde métallique est le principal produit de la réaction, le processus de combustion peut être caractérisé selon le rapport entre la volatilité du métal et celle de l'oxyde, et l'énergie globale fournie par la réaction d'oxydation.

Si l'énergie fournie par la combustion est suffisante pour amener le métal à sa température de vaporisation ou si celle-ci est inférieure à la température d'inflammation, alors le métal se vaporise et la combustion a lieu en phase vapeur. Dans le cas contraire, où le métal est non-volatile, le carburant en phase liquide ou solide réagit avec l'oxydant gazeux et le processus de combustion est décrit par des réactions hétérogènes de surface.

Les oxydes métalliques, principaux produits de la réaction, présentent normalement un com-

portement réfractaire et donc des températures de vaporisation-dissociation élevées. Pour les métaux dont l'oxyde présente une enthalpie de vaporisation qui excède l'énergie dégagée pendant la réaction, la température de flamme est donc bornée par la température de vaporisation-dissociation ou la température de volatilisation de l'oxyde, et ce dernier ne se vaporise pas lors de la combustion. Glassman and Yetter (2008) décrivent cette condition comme :

$$\Delta H_{vap} > Q_R - (H^0_{T_{vol}} - H^0_{298}) = \Delta H_{disp} \tag{1.1}$$

où ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation-dissociation de l'oxyde formé, Q_R est l'enthalpie de réaction du métal à la température de référence de 298 K et $(H^0_{T_{vol}} - H^0_{298})$ est l'enthalpie demandée pour ramener l'oxyde de la température de référence à sa température de volatilisation à une pression donnée.

Si le critère décrit dans l'équation (1.1) est valable, alors la température de flamme T_f est inférieure à la température de vaporisation-dissociation de l'oxyde T_{vap}. Donc, la combustion en phase gazeuse n'est possible que si la température de vaporisation-dissociation de l'oxyde est supérieure à la température d'ébullition du métal T_b ($T_{vap} > T_f > T_b$). La vapeur métallique et l'oxydant forment une zone de réaction détachée de la surface de la particule à température T_f. Par conséquent, l'oxyde métallique formé est instable en phase gazeuse, et se condense sous forme des gouttelettes de taille typiquement nanométrique. Le transfert thermique entre la flamme et la surface de la particule maintient la vaporisation des espèces métalliques active. Si la température de flamme est inférieure à la température d'ébullition du métal, alors la combustion est hétérogène et a lieu sur la surface de la particule. Le produit de combustion est donc typiquement d'une taille similaire au diamètre initial de la particule.

Ce critère-ci est connu comme le critère de Glassman. Le tableau 1.1 fourni des exemples de températures pour différents systèmes métal-oxygène. Le critère de Glassman indique par exemple qu'une particule suffisamment grande d'aluminium brûle en phase vapeur dans l'air à 1 atm, l'alumine formée se condense et la température de flamme reste inférieure à 4000 K. Le fer satisfait également le critère pour brûler en phase vapeur. En revanche, comme son point d'ébullition est proche de la température de vaporisation-dissociation du FeO, des pertes de chaleur de la zone de réaction empêcheraient facilement ce mode de combustion. On attend une combustion hétérogène pour le zirconium. Ainsi, lorsque la température de flamme d'un métal satisfaisant le critère de Glassman est supérieure à son point d'ébullition, celui-ci aura une combustion en phase gazeuse. Cette analyse thermodynamique est donc complétée par l'évaluation de la température adiabatique de flamme, qui peut être obtenue à l'aide de logiciels d'équilibre chimique tels que le NASA Chemical Equilibrium with Applications (McBride and Gordon, 1996).

Metal	T_b (K)	Oxyde	T_{vap} (K)	$\Delta H^0_{f(298)}$ (kj/mol)	$\Delta H_{vap}+$ $(H^0_{T_{vol}} - H^0_{298})$ (kj/mol)
Al	2791	Al_2O_3	4000	-1676	2550
B	4139	B_2O_3	2340	-1272	640
Be	2741	BeO	4200	-608	1060
Cr	2952	Cr_2O_3	3280	-1135	1700
Fe	3133	FeO	3400	-272	830
Hf	4876	HfO_2	5050	-1088	1420
Li	1620	Li_2O	2710	-599	680
Mg	1366	MgO	3430	-601	920
Si	3173	SiO_2	2860	-904	838
Ti	3631	Ti_3O_5	4000	-2459	2970
Zr	4703	ZrO_2	4280	-1097	1320

TABLEAU 1.1 – Quelques propriétés thermodynamiques des métaux et oxydes métalliques. T_b = point d'ébullition du métal à $P = 1$ atm. T_{vap} = température de vaporisation-dissociation de l'oxyde à $P = 1$ atm. $\Delta H^0_{f(298)}$ = enthalpie standard de formation de l'oxyde. $\Delta H_{vap} + (H^0_{T_{vol}} - H^0_{298})$ l'enthalpie nécessaire pour ramener l'oxyde de 298 K à T_{vap} et le volatiliser (Glassman and Yetter, 2008).

La combustion métallique présente des similitudes avec celle des gouttelettes d'hydrocarbures, dans le sens où il existe une séparation spatiale entre le combustible et l'oxydant. Dans les cas où la combustion a lieu en phase gazeuse, les réactions des vapeurs métalliques dans l'oxygène atmosphérique présentent typiquement de faibles énergies d'activation (Catoire et al., 2003). Ainsi, le temps de transport de masse est généralement plus important que le temps caractéristique de la cinétique de réaction, et la combustion est contrôlée par la diffusion. Pour un nombre de Lewis $Le = \alpha/D = 1$, où D est le coefficient de diffusion massique du réactif déficient dans le mélange gazeux et α est le coefficient de diffusion thermique du gaz, le temps de combustion τ_b peut être déduit à partir de l'intégration du taux de combustion pour un processus contrôlé par la diffusion (Glassman and Yetter, 2008) :

$$\tau_{b,diff} = \frac{\rho_s d_0^2}{8\rho D \ln(1 + i m_{O,\infty})} \tag{1.2}$$

Où ρ_s est la densité de la particule, d_0 le diamètre initial de la particule, ρD le produit entre la densité et la diffusivité du gaz, i est le coefficient stœchiométrique massique et $m_{O,\infty}$ la fraction massique d'oxygène dans le gaz. Cette relation est connue comme la loi en d^2.

Dans le cas inverse, où le temps caractéristique de diffusion est beaucoup moins important que le temps de réaction, alors c'est la cinétique de la réaction qui définira le temps de combustion. Si l'on suppose une réaction de premier ordre et que le temps de diffusion est négligeable

en comparaison avec le taux de réaction, alors le taux de consommation massique de carburant par unité de surface G_f s'écrit :

$$G_f = \frac{\dot{m}}{4\pi r_s^2} = \rho_s \frac{dr_s}{dt} = i\rho k_s m_{O,\infty} \tag{1.3}$$

Où k_s représente le taux de réaction hétérogène par unité de surface. Le temps de combustion peut donc s'écrire comme :

$$\tau_{b,kin} = \frac{\rho_s d_0}{2i\rho k_s m_{O,\infty}} \tag{1.4}$$

Le temps de combustion pour un processus contrôlé par la cinétique suit donc une loi en d^1. Ainsi, le diamètre de la particule peut influencer de manière significative la combustion. Ces deux mécanismes, cinétique et de diffusion, sont en compétition, et pour déterminer lequel est le dominant, on définit un nombre de Damköhler (Da) :

$$Da = \frac{\tau_{b,diff}}{\tau_{b,kin}} = \frac{d_0 i m_{O,\infty} k_s}{4D\ln(1+im_{O,\infty})} \tag{1.5}$$

La combustion des particules métalliques est donc fortement dépendante d'une multitude de paramètres, tels que le diamètre des particules, la nature du gaz environnant, et la pression. En effet, puisque $D \propto P^{-1}$, si la combustion est contrôlée par la diffusion, alors la pression n'a pas d'influence sur le temps de combustion. En revanche, si le temps caractéristique de diffusion est négligeable comparé au taux de réaction, alors $\tau_{b,kin} \propto P^{-1}$.

Considérons une particule isolée d'un métal satisfaisant le critère de Glassman, tel que l'aluminium ou le magnésium, de diamètre d_P suffisamment grand pour que $Da \gg 1$ en combustion dans un milieu à température T_∞. La température de la particule T_P est présumée constante et égale à la température d'ébullition du métal. La combustion a lieu en phase vapeur dans une flamme enveloppe concentrique à la particule. Cette flamme a une température T_f et un diamètre d_f. Un schéma simplifié est donné dans la figure 1.7.

En suivant l'approche présentée par Mohan et al. (2009), le bilan énergétique de la zone de réaction dans le scénario quasi statique s'écrit :

$$q_{comb} = q_P + q_{out} \tag{1.6}$$

où q_{comb} est le flux de chaleur dégagée par la réaction, q_{out} est le flux de chaleur de la flamme vers l'ambiant et q_P est le flux de chaleur de la flamme vers la particule, qui maintient ainsi la

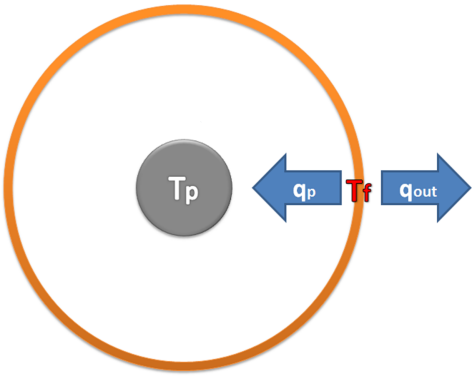


FIGURE 1.7 – Illustration d'une particule métallique brûlant dans une flamme enveloppe

vaporisation des espèces métalliques activée. En négligeant le rayonnement, on écrit :

$$q_{out} = 2\pi d_f \int_{T_\infty}^{T_f} k(T)dT \tag{1.7}$$

$$q_P = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{d_P} - \frac{1}{d_f}\right)} \int_{T_P}^{T_f} k(T)dT \tag{1.8}$$

où $k(T)$ est la conductivité thermique du gaz. Si le flux de chaleur q_P sert intégralement à vaporiser le métal, et si tout le métal vaporisé est consommé par la flamme, il suit de la conservation de la masse que q_P et q_{comb} sont corrélés par le flux massique de vapeur métallique. Ainsi, on écrit q_{comb} en fonction de q_P :

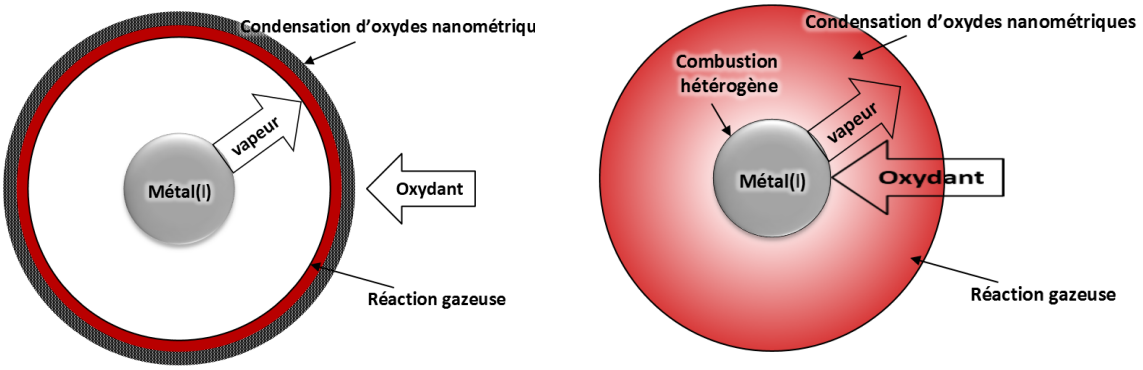
$$q_{comb} = q_P \frac{Q_R}{\Delta H_{vap}} \tag{1.9}$$

où Q_R et ΔH_{vap} sont respectivement la chaleur dégagée par la combustion et l'enthalpie de vaporisation du métal. Pour des raisons de simplicité, $k(T)$ est prise comme constante. De (1.6), (1.7), (1.8), (1.9) :

$$\frac{d_f}{d_P} = \frac{T_f - T_P}{T_f - T_\infty}\left(\frac{Q_R - \Delta H_{vap}}{\Delta H_{vap}}\right) + 1 \tag{1.10}$$

L'équation (1.10) prédit les rapports entre le rayon de flamme et le rayon de la particule pour une particule métallique brûlant en phase vapeur en fonction de la température de flamme, sous l'hypothèse que le rôle du rayonnement peut être négligé. Ainsi, un rapprochement entre la flamme et la particule se traduit par une réduction dans la température de flamme. Lorsque le nombre de Damköhler (1.5) s'approche de l'unité, les taux de transport de masse sont suffisamment importants par rapport aux taux cinétiques de réaction pour que l'oxydant diffuse vers la surface, créant un profil de concentration d'oxydant étendu entre la surface de la particule et la position extrême de la flamme $\frac{d_f}{d_P}$ définie quand $Da \gg 1$. Par conséquent, la zone de réaction est

aussi étendue, la particule agit comme un puits thermique, et la température de flamme baisse. Par ailleurs, la présence d'oxydant à la surface de la particule fait que des réactions hétérogènes peuvent avoir lieu. Ce mode de combustion est, dans un sens, un mode transitionnel entre les mécanismes de combustion en phase gazeuse et hétérogène (Bazyn et al., 2007). La figure 1.8 illustre l'impact de cette diminution du nombre de Damköhler dans la structure de la flamme.



(a) Flamme de diffusion détachée. (b) Mode de transition.

FIGURE 1.8 – Modes de combustion en phase gazeuse.

Les analyses simplifiées effectuées considèrent des modèles de transport continus. Cependant, le diamètre des particules peut être comparable au libre parcours moyen et dans ce cas les particules ne peuvent plus être vues comme des particules macroscopiques dans une phase gazeuse continue. Le rapport entre libre parcours moyen λ et diamètre de particule est connu comme le nombre de Knudsen (Kn) :

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_0} \tag{1.11}$$

A pression atmosphérique et dans l'air, $Kn = 1$ pour des particules d'environ 130 nm (Huang et al., 2009). Dans ce cas, l'hypothèse d'une phase gazeuse continue autour de la particule n'est plus valable et donc les temps de transport doivent être estimés par des simulations de Monte Carlo. Puisque les temps de transport assument une valeur limite, la combustion de ces particules est généralement contrôlée par la cinétique de réaction.

Ainsi, lorsque le diamètre de la particule diminue, le nombre de Knudsen Kn s'approche de l'unité, le transfert de chaleur dans un domaine de libre parcours moléculaire doit être pris en compte. L'approche proposée par Mohan et al. (2009) suit un modèle de Fuchs, dans lequel il existe une couche de Langmuir, dont l'épaisseur δ est approximativement le libre parcours moléculaire moyen, à l'intérieur de laquelle le transfert de chaleur est décrit par des équations de libre parcours moléculaire. Le flux de chaleur à l'intérieur de la couche de Langmuir s'écrit donc :

$$q_{int} = \alpha \pi d_P^2 P \sqrt{\frac{k_B T_\delta}{8\pi m_g}} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \left(1 - \frac{T_P}{T_\delta}\right) \tag{1.12}$$

où α est le coefficient d'accommodation, P est la pression du gaz, k_B est la constante de Boltzmann, m_g est la masse d'une molécule de gaz, T_δ est la température à la couche de Langmuir et γ^* est le rapport entre les chaleurs spécifiques moyennées entre T_P et T_δ. A l'extérieur de la couche de Langmuir, le flux de chaleur est écrit selon les équations du régime continu :

$$q_{ext} = \frac{2\pi}{\left(\frac{2}{d_P + 2\delta} - \frac{1}{d_f}\right)} \int_{T_\delta}^{T_f} k(T) dT \tag{1.13}$$

Les équations (1.7), (1.12) et (1.13) sont donc résolues pour T_δ et d_f. Puisque $d_f > d_P$, ce modèle décrit un diamètre critique en dessous duquel une combustion en phase vapeur sous forme de flamme détachée n'est plus physique. Dans ce cas, le bilan des flux de chaleurs doit être équilibré soit par une source de chaleur additionnelle, par exemple des réactions d'oxydation en surface de la particule, soit par une réduction de la température de flamme.

Ce modèle se sert d'une simplification majeure en négligeant le rayonnement. D'une part, le rayonnement vers l'ambiant correspond à une source potentiellement importante de perte de chaleur et aurait pour effet d'augmenter le diamètre critique pour l'existence d'une flamme détachée classique. En revanche, le rayonnement additionnel vers la particule augmenterait le taux d'évaporation de métal, et donc le taux de consommation de carburant et la puissance dégagée par la flamme. Mohan et al. (2009) argumentent que le rayonnement ne modifie que légèrement la valeur du diamètre critique.

Les analyses présentées dans cette section définissent les trois modes de combustion possibles pour des particules métalliques de taille micrométrique :

— **Combustion hétérogène**, définie par l'absence de vapeur métallique. La combustion a lieu sur la surface de la particule, et la température de flamme est équivalente à la température de la particule et est en dessous du point d'ébullition du métal. Le produit de combustion est d'une taille similaire au diamètre initial de la particule.

— **Flamme gazeuse détachée,** plus couramment observée pour des métaux légers dont la cinétique de réaction est rapide. Le processus est ainsi contrôlé par la diffusion de l'oxydant vers une micro flamme enveloppant la particule à une distance définie par la température de flamme. Celle-ci est supérieure à la température de vaporisation du métal, à laquelle se trouve la particule métallique pendant la combustion. Les oxydes produits dans la zone de réaction se condensent sous forme des nanoparticules.

— **Mode de transition,** observé pour des métaux satisfaisant le critère de Glassman quand les temps caractéristiques des processus de transport sont comparables au temps caractéristique de cinétique chimique. La flamme assume ainsi une structure intermédiaire entre les modes de combustion hétérogène et de flamme gazeuse détachée, avec une température de flamme supérieure à la température de vaporisation métallique, mais inférieure à la température adiabatique de flamme. Cette réduction de la température est associée à un rapprochement de la flamme vers la particule, et peut provoquer l'apparition de réactions hétérogènes en surface. Ainsi, la taille des produits de combustion peut varier entre des nanoparticules formées par les réactions gazeuses, et des résidus plus gros originaires des réactions hétérogènes.

1.4 Objectifs

Le changement d'un mécanisme de flamme gazeuse détachée vers un mécanisme de transition est encore mal compris vis-à-vis de son impact dans les propriétés de flamme et du diamètre de particule en dessous duquel cette transition devient importante. D'après les résultats de Glorian et al. (2016), les particules d'aluminium en dessous de 10μm sont particulièrement concernées. Le choix de cette étude pour des diamètres relativement fins se base sur leur plus grande réactivité, mais ceci implique des incertitudes concernant les mécanismes et les propriétés de flamme.

En effet, malgré tout son intérêt pratique, la compréhension du phénomène de la combustion des poussières métalliques est encore sommaire en comparaison aux flammes des combustibles gazeux. La plupart des travaux portent sur des particules isolées. Or, la caractérisation d'une flamme d'aérosol de poussière peut différer significativement de celle d'une particule isolée. Les interactions entre les particules individuelles, et les changements locaux de richesse et de concentration sont des exemples de paramètres qui peuvent intervenir et affecter ultérieurement la combustion. Enfin, les résultats dans la littérature sont souvent dépendants du dispositif expérimental employé et présentent une forte dispersion entre eux (Goroshin et al., 1996b).

Cette littérature plus lacunaire est en partie due aux difficultés expérimentales liées à la génération d'une suspension de particules à des conditions bien maîtrisées. Elle ne suffit pas pour répondre aux questions concernant le comportement des flammes de poudres métalliques et décrire les caractéristiques des oxydes formés. L'objectif de ce travail de thèse est de mieux comprendre le potentiel des métaux en tant que vecteur énergétique pour des applications automobiles. Pour répondre à ce cahier de charges, une démarche progressive a été employée, et l'organisation de ce manuscrit reflète cette démarche :

— Le chapitre 2 fait un état de l'art sur la combustion métallique. Une analyse bibliographique des études expérimentales sur la combustion des particules d'aluminium et de magnésium nous a orientés vers des diamètres moyens compris entre 7 μm et 20 μm pour l'aluminium, et entre 20 μm et 40 μm pour le magnésium. Cette analyse est d'autant plus importante que cette thèse initie un nouveau sujet de recherche à l'Université d'Orléans et au sein du Groupe PSA.

— L'étude expérimentale sur les propriétés des flammes métalliques a nécessité une caractérisation préliminaire afin de dimensionner le dispositif expérimental approprié. Ainsi, des explosions à volume constant ont été employées, car ces expérimentations concilient l'identification des caractéristiques de combustion intéressantes avec une grande flexibilité en termes de combustible et distribution de tailles de particules, permettant l'étude des différentes poudres d'aluminium et magnésium. Le chapitre 3 est consacré à cette campagne expérimentale, ainsi qu'à une caractérisation des poudres métalliques étudiées. Le choix d'un combustible final en résulte.

— Le chapitre 4 présente le brûleur à particules à flamme stabilisée développé au cours de cette thèse. Le dispositif expérimental répond à la nécessité de bien maîtriser les conditions de dispersion des particules et de l'écoulement gazeux afin d'obtenir des données fiables sur la combustion métallique. Le chapitre présente aussi les techniques de diagnostics optiques utilisées afin de caractériser la flamme stabilisée sur le nouveau dispositif expérimental.

— Les résultats obtenus sur le brûleur à particules sont présentés dans le chapitre 5. Ces résultats concernent notamment la détermination de la vitesse de flamme à partir des images de tomographie par plan laser afin de caractériser plus précisément la position du front de flamme. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'impact d'une transition dans le mécanisme de combustion dans les propriétés de flamme par la stabilisation des flammes Al/CH_4-air.

Chapitre 2

Analyse Bibliographique

2.1 Etudes sur la combustion de l'aluminium

L'aluminium est le métal le plus abondant sur la surface terrestre, correspondant à 8% en masse de la surface solide de la planète. De par sa grande réactivité avec l'air, il n'est rencontré dans la nature que sous sa forme oxydée. Son obtention passe par l'exploitation des minéraux dont le principal est la bauxite, un mélange d'oxyde d'aluminium hydraté ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) et d'oxyde de fer 3 hydraté ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$). Grâce à des caractéristiques comme sa ductibilité, une bonne conductivité électrique, une résistance à la corrosion et une faible masse volumique (2.70), l'aluminium est beaucoup utilisé dans l'industrie. A l'exception du fer et de l'acier, l'aluminium a sans doute plus d'applications pratiques que n'importe quel autre métal.

L'aluminium comme matériau énergétique est principalement utilisé dans l'aérospatiale comme dopant dans les propulseurs à propergol solide, par exemple les P 230 d'Ariane 5, dans lesquels les particules d'aluminium brûlent dans les produits de combustion du propergol (CO, CO_2, H_2O, N_2, HCl, H_2). Selon le critère de Glassman (Eq. 1.1), la combustion de l'aluminium a lieu en phase gazeuse et la température de flamme doit être inférieure à 4000 K, température de vaporisation-dissociation de l'alumine. En effet, la température de flamme adiabatique dans l'air à pression atmosphérique calculée par le logiciel d'équilibre chimique *NASA's Chemical Equilibrium with Applications* (McBride and Gordon, 1996) est de 3541 K.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la combustion de l'aluminium. Une synthèse non exhaustive des travaux expérimentaux de la littérature est présentée en suivant la chronologie dans le tableau 2.1. Les sections suivantes détaillent la contribution de ces travaux à la compréhension de la combustion de l'aluminium. Une synthèse de la revue bibliographique est présentée dans la section 2.1.5.

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des travaux expérimentaux sur la combustion de l'aluminium

Référence	d_0 (μm)	P (atm)	Atmosphère gazeuse
Friedman and Maček (1962)	15−67	1	$H_2O/O_2/CO_2/N_2$
Davis (1963)	1−66	1 − 200	Produits de $CO/O_2/N_2$
Cassel (1964)	10−30	1	O_2/N_2
Kuehl (1965)	Fil	0.04−68	O_2/Ar
Maček (1967)	35−45	1−10	Produits de décomposition d'un propergol
Gurevich et al. (1970)	1−50	1	Air , O_2/Ar , CO_2 , H_2O
Belyaev et al. (1968)	10−100	10−100	Produits de décomposition d'un propergol
Hartman (1971)	23−94	19 − 50	Produits de décomposition d'un propergol
Wilson and Williams (1971)	24−74	2−5	O_2/Ar
Prentice (1974)	250−400	1	O_2/Ar, O_2/N_2, O_2/CO_2
Razdobreev et al. (1976)	230−680	1	Air , O_2 , CO_2
Merzhanov et al. (1977)	Fil	1	Air , O_2 , CO_2
Ballal (1983)	10−40	1	Air
Boiko et al. (1989)	3−5	10−30	O_2
Aslanov et al. (1993)	~ 6	1	Air
Nguyen and Edwards (1993)	545−1017	1−43	Air
Olsen and Beckstead (1996)	40−80	1	$H_2O/O_2/CO_2$
Dreizin (1996)	85−190	1	Air
Bucher et al. (1996)	210	1	Air
Marion et al. (1996)	40−80	1−40	$O_2/CO_2/N_2$
Goroshin et al. (1996b)	5.6	1	Air
Yuasa et al. (1997)	Cylindre	0.08−1	Air
Dreizin (1999a)	90 et 250	1	Air, O2/Ar, O2/He
Zenin et al. (1999)	185−350	1−40	Air, O_2/Ar, CO_2
Assovskiy et al. (1999)	200−800	20−60	O_2/Ar

TABLEAU 2.1 – (suite)

Référence	d_0 (μm)	P (atm)	Atmosphère gazeuse
Legrand et al. (2001)	53−63	1−10	O_2/Ar, CO_2/Ar, O_2/CO_2 O_2/HCl, CO_2/HCl
Rossi et al. (2001)	165−250	1	CO_2, Air
Boichuk et al. (2002)	~ 6	1	Air
Shoshin and Dreizin (2002)	10−14	1	Air
Shoshin et al. (2003)	10−14	1	Air
Parr et al. (2003)	0.024−30	1	H_2O/O_2/H_2/Ar
Kwon et al. (2003)	0.1	1	Air
Bazyn et al. (2005)	10	3−30	O_2/Ar, CO_2/Ar, H_2O/Ar
Trunov et al. (2005)	0.02−400	1	O_2
Glumac et al. (2005)	5−10	8.5	CO_2/N_2, CO_2/Ar
Risha et al. (2005)	5−8 et 0.1	1	Air
Sarou-Kanian et al. (2005)	3000	1	H_2O/CO_2/N_2
Bazyn et al. (2006)	0.08	8 et 32	O_2/N_2, CO_2/N_2
Bazyn et al. (2007)	3−40	8.5	O_2/Ar
Cashdollar and Zlochower (2007)	15−40	1−7	Air
Goroshin et al. (2007)	6	1	Air, O_2/Ar, O_2/He
Bocanegra (2007)	0.187 et 4.8	1	Air
Lynch et al. (2009)	3−11	4−25	O_2/Ar, CO_2/Ar, H_2O/Ar
Bocanegra et al. (2010)	0.187 et 4.8	1	Air
Gill et al. (2010)	3−20	1	O_2/N_2, CO_2/N_2, H_2O/N_2
Badiola et al. (2011)	2−20	1	Air
Badiola and Dreizin (2012)	2−20	1	Air
Corcoran et al. (2013b)	0.1−50	1	O_2/CO_2/H_2O/N_2
Julien et al. (2014)	5.6	1	Produits de combustion d'une flamme de CH_4
Julien et al. (2015)	6−15	1	O_2/N_2 ;O_2/Ar ;O_2/He
Wright et al. (2015)	5.6	1	O_2/Ar

TABLEAU 2.1 – (suite)

Référence	d_0 (μm)	P (atm)	Atmosphère gazeuse
Wang et al. (2016)	2−40	1	Air
Julien et al. (2016)	5.6	1	Air

2.1.1 Allumage

Influence de la couche d'oxyde

Les particules d'aluminium sont généralement enveloppées par une couche d'oxyde qui se forme au contact de l'air dès sa fabrication. L'oxyde inerte est donc responsable de la passivation de la particule et le processus d'allumage est directement lié à la rupture de cette couche. En conséquence, l'exposition de l'aluminium à l'atmosphère gazeuse permet l'oxydation de ce dernier. L'épaisseur de la couche d'oxyde, paramètre de grande influence sur l'allumage des particules d'aluminium, peut être estimée par le diagramme de phase Al-O (Puri, 2008). Il est présumé que, pendant la solidification de l'aluminium, l'oxygène se dissolve dans la phase liquide formant une solution Al-O en équilibre. La quantité d'oxygène dissolue et le taux de refroidissement déterminent la quantité de Al_2O_3 et Al qui se solidifient, et par conséquent l'épaisseur de la couche d'oxyde qui enveloppe la particule. Si le taux de refroidissement est lent, alors ces concentrations suivent le diagramme de phases Al-O (Fig. 2.1).

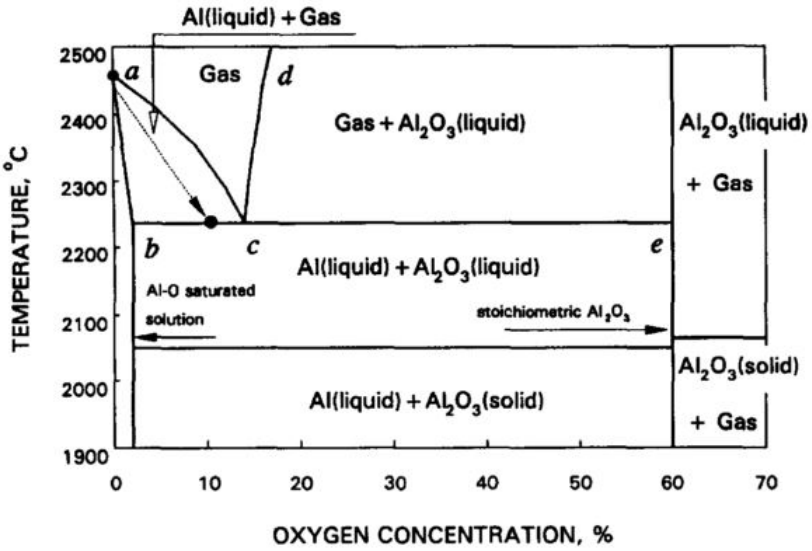


FIGURE 2.1 – Diagramme de phases Al-O (Dreizin, 1996).

Si l'on suppose une dissolution rapide de l'oxygène gazeux dans l'aluminium liquide par rapport au taux de refroidissement et une concentration constante d'oxygène dans l'atmosphère

gazeuse, alors le pourcentage atomique d'oxygène suit la ligne *ac* sur la figure 2.1. On peut donc appliquer la règle des leviers pour déterminer le pourcentage de chaque phase après la formation de l'alumine due à l'excès d'oxygène dans l'aluminium liquide lors de son refroidissement. Ceci donne un rapport en masse de $\frac{m_{Al_2O_3}}{m_{Al}} = 0.228$. L'épaisseur $\delta_{Al_2O_3}$ de la couche d'oxyde formée par un processus de refroidissement infiniment long peut donc s'écrire en fonction du diamètre de la particule d_0 comme :

$$\delta_{Al_2O_3} = 0.023\, d_0 \tag{2.1}$$

Il est important de noter que si le taux de refroidissement est comparable au temps caractéristique de diffusion de l'oxygène dans l'aluminium liquide, alors les concentrations d'équilibre indiquées dans le diagramme de phase ne sont pas atteintes et l'épaisseur de la couche d'oxyde est moins importante. En effet, la couche d'oxyde est constituée d'alumine amorphe et celle-ci est métastable au-delà d'une épaisseur critique (Jeurgens et al., 2000). La plupart des auteurs indiquent des épaisseurs de 2 à 5 nm.

Température et délai d'allumage

Pour des particules de diamètre supérieur à 100 μm, la majorité des expériences dans la littérature montrent un point d'allumage proche de la température de fusion de l'alumine (2327 K), quelle que soit la fraction molaire du milieu gazeux étudié. Lorsque la croûte d'alumine se liquéfie, celle-ci se rétracte en un lobe du fait de la tension superficielle (Marion et al., 1996), et l'aluminium exposé peut réagir. Pour des particules de diamètre entre 1 à 100 μm, l'allumage a été obtenu dans une large plage de températures entre 1300 à 2300 K (Trunov et al., 2005). Pour des nanoparticules, l'allumage peut se produire à des températures encore plus faibles, vers 900 K (Parr et al., 2003). Ceci suggère que l'allumage est provoqué probablement par la rupture prématurée de la croûte d'alumine sous l'effet des contraintes thermomécaniques (Rai et al., 2004) et/ou des transformations de phase de l'alumine (Trunov et al., 2005). La température d'inflammation pour ces particules est donc directement corrélée avec la taille de la particule. Plusieurs auteurs ont étudié l'inflammation de l'aluminium en fonction de différents paramètres, tels que la taille de la particule, la nature de l'oxydant, et la pression. Ces deux derniers ont quant à eux un effet limité sur le délai d'allumage. L'ensemble des résultats présents dans la littérature est synthétisé ci-dessous chronologiquement.

Friedman and Maček (1962) ont trouvé des températures d'allumage proches de la température de fusion de l'alumine pour des particules d'aluminium de 15 à 67 μm injectées dans les gaz d'un brûleur à flamme plate fonctionnant au C_3H_8 / O_2 / N_2.

Kuehl (1965) a étudié la combustion des fils d'aluminium chauffés par effet Joule dans un écoulement de O_2 / Ar. La température d'inflammation a été déterminée par la mesure de variation de la résistance électrique du fil. Il a été observé que l'inflammation était possible en

dessous du point de fusion de l'alumine.

Maček (1967) a étudié la combustion des particules d'aluminium de 35 à 45 μm dans les produits de décomposition d'un propergol sur un brûleur à flamme plate. Les températures d'inflammation obtenues, inférieures à la température de fusion de l'alumine, ont été attribuées à la présence de réactions hétérogènes en surface.

Gurevich et al. (1970) ont observé que la température d'allumage de particules de 1 à 50 μm dans O_2 et H_2O suit une fonction non linéaire de d_0, avec un minimum qui varie avec la fraction massique d'oxydant.

Belyaev et al. (1968) ont étudié la combustion des particules d'aluminium de 10 à 100 μm dans un flux de gaz de produits de décomposition d'un propergol entre 10 et 100 atm. Ils ont examiné le temps d'allumage des particules, et déduit que celui-ci était proportionnel à d_0^2 avec une énergie d'activation de $\sim$ 32 kcal/mol.

Razdobreev et al. (1976) ont étudié la combustion des particules d'aluminium de diamètre de 230 à 680 μm dans l'air, O_2 et CO_2 à pression atmosphérique. Ils ont relevé que le délai d'allumage était proportionnel à d_0, et que celui reste presque constant lorsque de l'air est remplacé par du CO_2.

Merzhanov et al. (1977) ont développé davantage la technique employée par Kuehl (1965) pour mesurer la température d'allumage de fils d'aluminium dans un flux laminaire contenant O_2 ou CO_2. Pour des fils de diamètre 30 - 50 μm, l'allumage dans l'oxygène pur a eu lieu à des températures entre 1913 - 2273 K, déterminées à partir de la variation de la résistance électrique. Les mesures par pyrométrie ont indiqué une température d'allumage égale au point de fusion de l'alumine. Dans le CO_2, la température d'allumage trouvée correspond dans tous les cas étudiés, à la fusion de l'alumine. Ils ont également observé que les températures d'allumage augmentaient lorsqu'ils diminuaient les taux de chauffage. Les auteurs attribuent cet effet à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde pendant le chauffage avant l'allumage.

Boiko et al. (1989) ont étudié l'allumage des particules métalliques dans l'oxygène en utilisant un tube à choc. Derrière l'onde de choc réfléchie, les conditions balayées variaient de 1000 à 2000 K pour la température et de 10 à 30 atm pour la pression. Les délais d'allumage ont été directement obtenus par imagerie, et définis comme le temps nécessaire pour amener la particule à sa température d'allumage. Les auteurs ont établi un modèle simulant le délai d'allumage, en se basant sur les équations de conduction thermique entre le gaz derrière l'onde de choc réfléchie et la particule, ayant comme seule variable la température. L'optimisation de ce modèle vis-à-vis des résultats expérimentaux permet de déduire la température d'allumage.

Pour des particules d'Al, le meilleur accord a lieu pour une température d'allumage de 1820 K. Les auteurs proposent donc que le mécanisme associé à l'allumage de l'aluminium soit la rupture de l'intégrité de la couche d'alumine par des tensions mécaniques.

Nguyen and Edwards (1993) se sont intéressés à l'inflammation d'agglomérats d'aluminium dans l'air. Ils ont observé que les temps d'allumage et de combustion augmentent avec la taille de l'agglomérat et diminuent avec la pression quand $P < 20$ atm. Pour des pressions encore plus élevées, les temps d'allumage et de combustion restent quasiment constants.

Yuasa et al. (1997) ont étudié l'allumage d'un cylindre d'aluminium de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur dans l'air. La température d'allumage a été définie comme la valeur mesurée par un thermocouple au moment que le gaz en contact avec la surface du cylindre devenait incandescent. En augmentant la pression de 0.1 à 1 atm, la température critique d'allumage a augmenté de 1920 à 2220 K. Ils ont observé également que l'augmentation du taux de chauffage diminue la température d'allumage.

Assovskiy et al. (1999) ont étudié la combustion des particules isolées d'aluminium ($d_0 = 0.2 - 0.8$ mm) à haute pression sous microgravité. Leurs résultats indiquent que l'allumage a lieu à 2300 ± 100 K sous toutes les conditions étudiées.

Parr et al. (2003) ont examiné les propriétés de combustion des particules d'aluminium de diamètre entre 24 nm à 30 μm en utilisant un brûleur à H_2 / O_2 / Ar. Les particules s'enflammaient et brûlaient dans les gaz de postcombustion de ce brûleur, la température de flamme étant contrôlée par la fraction d'argon. Les températures d'allumage ont ainsi été déterminées, elles varient de $\sim$ 900 à 2000 K quand le diamètre d_0 varie entre 24 nm et 30 μm.

Rai et al. (2004) ont étudié des nanoparticules d'aluminium chauffées sous vide dans un microscope électronique en transmission. Les particules de diamètre $d_0 \sim 20$ à 30 nm formaient des agglomérats d'environ 150 nm. Ils ont observé sur des images prises à $\sim$ 940 K que la couche d'oxyde était fissurée, laissant sortir l'aluminium en phase liquide à l'extérieur (la température de fusion de l'aluminium est de 933.47 K). Quand l'aluminium passe en phase liquide, sa densité diminue de 2.7 g/ml à 2.4 g/ml, ce qui entraîne une augmentation de volume d'environ 12%. Si l'on admet que le module d'Young de l'aluminium reste valable dans ces conditions et que la déformation thermique de l'alumine est négligeable, alors la tension sur la couche d'oxyde due à la fusion de l'aluminium est de l'ordre de $\sim$ 88000 atm pour les particules étudiées. Les auteurs proposent donc que la couche d'oxyde enveloppant les particules de faibles diamètres devraient avoir une plus forte propension à la rupture. Cette fissure mécanique de l'alumine pourrait expliquer ainsi l'allumage des particules d'aluminium de quelques micromètres à des températures inférieures à la température de fusion de l'Al_2O_3.

Trunov et al. (2005) ont suivi la combustion des particules d'aluminium dans l'oxygène en balance thermogravimétrique (ATG). Quatre poudres ont été utilisées : $3-4\,\mu$m, $10-14\,\mu$m, $-40+325$ mesh et des flocons -325 mesh. L'épaisseur des flocons était comprise entre 20 nm et 200 nm. Ils ont identifié quatre régimes d'oxydation dans les courbes de TGA (Fig. 2.2). Le premier régime correspond à des taux d'oxydation très faibles jusqu'à $\sim 550\,°$C. Le deuxième stage est compris entre les points A et B dans la figure 2.2, et correspond à une prise de masse limitée. Au troisième stage, on observe une augmentation du taux d'oxydation suivi d'une chute abrupte de celui-ci. Le dernier régime décrit l'augmentation du taux d'oxydation au-delà de $1100\,°$C. Les auteurs interprètent ces résultats comme étant dus aux changements de phase polymorphes de l'alumine.

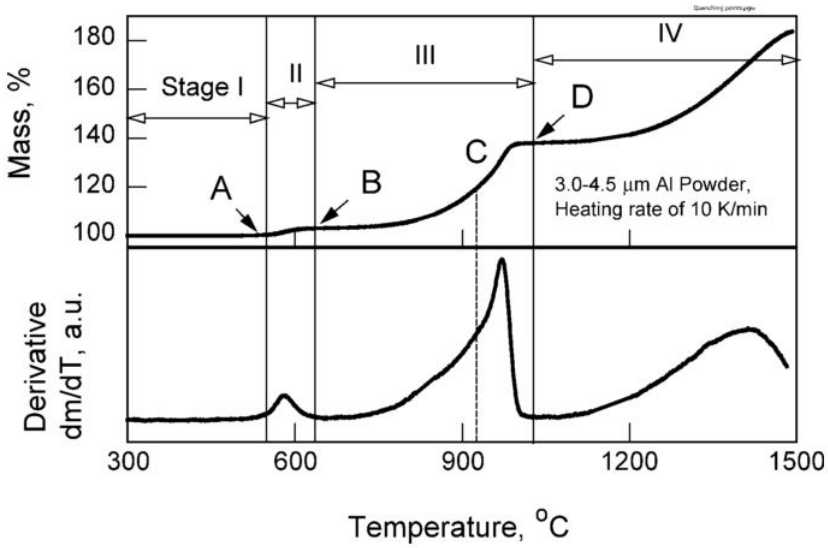


FIGURE 2.2 – Courbe de ATG présentée par Trunov et al. (2005)

La première phase correspond à l'épaississement de la couche d'oxyde. La vitesse de ce processus est contrôlée par le transport des cations de Al vers la couche d'alumine et au travers de celle-ci et peut être quantifié par la théorie de Cabrera et Mott (Atkinson, 1985). Cette théorie suppose que les électrons en surface du métal peuvent passer librement vers l'extérieur de la couche d'oxyde par effet tunnel et ioniser les atomes d'oxygène en contact avec cette surface. Ce n'est donc valable que pour des couches de faibles épaisseurs. Cela établit un potentiel électrique (potentiel de Mott) qui pilote le transport des cations au travers de la couche d'oxyde. Le taux d'épaississement de la couche d'alumine amorphe peut donc être écrit comme :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega n \upsilon \exp\left(\frac{-U + qaE_M}{kT}\right) \tag{2.2}$$

où Ω est le volume d'oxyde formé par cation, n est le nombre de cations par unité de surface qui peuvent sauter la barrière de potentiel U, υ est la fréquence de vibration des atomes dans

l'interface, q est la charge d'un cation, $2a$ est la distance entre deux minimas de potentiel, k est la constante de Boltzmann et T est la température (Jeurgens et al., 2002).

Quand l'épaisseur de la couche d'oxyde excède une valeur critique ($\sim$ 4 nm, Trunov et al. (2005)), l'alumine amorphe se cristallise en $\gamma-Al_2O_3$, plus dense que l'alumine amorphe. Par conséquent, cette transformation polymorphique peut produire des surfaces d'aluminium exposées à l'atmosphère gazeuse et donc une augmentation du taux d'oxydation. La couche de $\gamma-Al_2O_3$ se restaure progressivement, ces brèches disparaissent et le taux d'oxydation diminue, ce qui correspond à l'échelon observé en phase II. La phase III correspond à la formation d'une couche continue d'oxyde et à d'autres transformations polymorphiques similaires. La diminution rapide du taux d'oxydation correspond à la transformation en $\alpha-Al_2O_3$, stable et encore plus dense. En phase IV, l'augmentation de la température entraîne une augmentation continue du taux de diffusion d'oxygène à travers la couche de $\alpha-Al_2O_3$ jusqu'à la température d'environ 1400 ^{o}C sur la figure 2.2, là où la prise de masse est complète.

Quelques-uns des travaux décrits précédemment ont été récapitulés par Huang et al. (2009) dans un graphique de température d'allumage en fonction de la taille des particules. Pour des particules, dont $d_0 > 100\,\mu$m, l'allumage se produit à des températures proches de celle de la fusion de l'alumine. Pour des particules plus petites, les phénomènes exposés ci-dessus expliquent que l'allumage des particules d'aluminium peut se produire dans une large plage de températures.

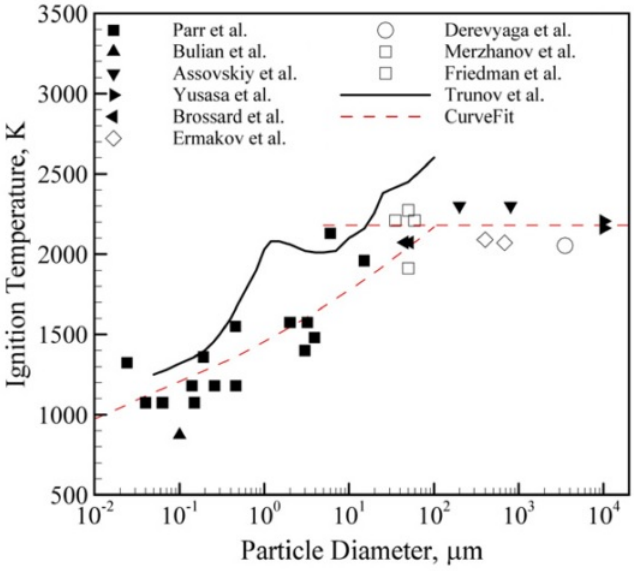


FIGURE 2.3 – Température d'allumage de l'aluminium en fonction du diamètre de la particule pour plusieurs conditions expérimentales (Huang et al., 2009).

2.1.2 Temps de combustion

Les premières études sur la combustion de l'aluminium ont supposé que la combustion de l'aluminium se rapprochait de la combustion d'une goutte d'hydrocarbure et que le temps de combustion devait suivre une loi en d^2 (Eq. 1.2). L'inflammation ne se produirait qu'après la fusion de l'alumine et la combustion à l'état stationnaire entre l'aluminium en phase vapeur et l'oxydant serait contrôlée par le transport par diffusion des espèces réactives. Ces concepts de base ont fourni une compréhension générale du phénomène de combustion et ont servi de socle à l'interprétation de la plupart des premiers travaux dans la littérature.

Cependant, la combustion de l'aluminium présente certaines particularités qui empêchent de faire une analyse identique à celle de la combustion des gouttes d'hydrocarbures. Tout d'abord, l'oxydation de l'aluminium en phase vapeur est une réaction en plusieurs étapes dont la dernière est la formation et la condensation de l'alumine. Cette transformation de phase contribue de manière considérable au dégagement de chaleur de la combustion. Il a été également observé que l'alumine présente initialement autour de la particule, lors de sa fusion, forme un lobe en surface de la particule (Marion et al., 1996), ce qui entraîne des distorsions de la flamme, de la trajectoire de la particule dans un écoulement et éventuellement la fragmentation de la particule en combustion (Dreizin and Trunov, 1995). L'application du critère de Glassman (Eq. 1.1) prévoit aussi que la température de flamme est bornée par la température de vaporisation-dissociation de l'Al_2O_3. Finalement, d'après les analyses théoriques présentées dans la section 1.3 et comme le mettent en évidence les études expérimentales sur l'inflammation de l'aluminium présentées dans la sous-section 2.1.1, les réactions hétérogènes en surface peuvent intervenir dans le processus de combustion et plusieurs paramètres tels que la composition de l'atmosphère gazeuse ou le diamètre des particules sont déterminants pour décrire les mécanismes de réaction.

Comme précédemment, un résumé relativement exhaustif des études expérimentales faites sur la caractérisation du temps de combustion est présenté ci-dessous. Il apparaît que l'influence de la nature de l'oxydant, de la taille de la particule, et de la pression vont fortement dépendre du régime de combustion mis en jeu (diffusion et/ou cinétique).

Davis (1963) a utilisé une flamme de $CO/O_2/N_2$ pour enflammer des particules d'aluminium ($d_0 = 1 - 66\,\mu$m). Il a pu discerner dans ses images que le diamètre de la flamme était bien supérieur au diamètre des particules, mettant en évidence la présence d'une flamme en phase vapeur. Le temps de combustion était essentiellement dépendant de la fraction molaire d'oxydant dans l'atmosphère gazeuse, et Davis a proposé une relation de proportionnalité inverse entre ces deux paramètres. Davis a également observé que le taux de combustion augmentait avec la pression quand celle-ci était comprise entre $20 - 70$ atm, et était indépendant pour des pressions plus importantes.

Belyaev et al. (1968) ont incorporé des particules d'aluminium en faible concentration dans des charges énergétiques à compositions variées, constituées d'un composant combustible (C_2H_4, $C_5H_8O_2$, ou CH_2O) dans du perchlorate d'ammonium. Les charges ont été allumées dans une enceinte sphérique semi-confinée, de manière à ce que la pression reste constante pendant l'essai. Parmi les différents produits de combustion, seulement CO_2, H_2O, et CO sont présents en quantité significative, et ce dernier a été négligé en tant qu'oxydant. En faisant varier la concentration de CO_2 et H_2O dans l'environnement gazeux par la variation de la composition de la charge explosive, le diamètre des particules, et la pression, les auteurs ont déterminé expérimentalement une expression pour le temps de combustion τ_b, exprimé en ms :

$$\tau_b = \frac{0.67\, d_0^{1.5}}{a^{0.9}} \tag{2.3}$$

où a est la somme des concentrations relatives de CO_2 et H_2O dans l'environnement gazeux. Une variation de la pression de 10 à 30 atm a entrainé une réduction du temps de combustion de l'ordre de 10%. Pour des pressions plus importantes, aucune influence de la pression sur le temps de combustion n'a été observée. Ainsi, Belyaev et al. (1968) affirment que la combustion de l'aluminium dans un milieu gazeux dans lequel le CO_2 et H_2O sont les principaux oxydants se déroule essentiellement par un mécanisme de diffusion dans la phase vapeur.

Hartman (1971) a étudié la combustion des poudres d'aluminium dont le diamètre moyen était de 23, 54 ou 94 μm. Il a utilisé un propergol double-base, en faisant varier la composition de ce dernier pour étudier l'influence de l'environnement gazeux. Pour des pressions de 19, 26 et 50 atm, Hartman a observé des dépendances du temps de combustion avec la pression similaires aux résultats de Davis (1963), mais avec $\tau_b \propto P^{-0.4}$.

Wilson and Williams (1971) se sont intéressés à la combustion des particules isolées d'aluminium dans un environnement d'O_2/Ar. Ils ont observé que le taux de combustion augmentait avec la fraction d'O_2 du mélange. La présence d'argon serait responsable de la suppression du lobe d'alumine en surface des particules. Sans ce lobe, ils ont observé que les particules brûlaient en phase vapeur tel que le modèle de Glassman le suggère.

Prentice (1974) a étudié la combustion des particules de 250 à 400 μm en chute libre dans des mélanges O_2/Ar, O_2/CO_2 et O_2/N_2. Ses résultats montrent que l'augmentation de la concentration d'oxydant dans l'environnement gazeux réduit fortement le temps de combustion. Il a également constaté que le temps de combustion était proportionnel au diamètre initial de la particule au carré. Ceci s'explique par une combustion contrôlée par la diffusion (Eq. 1.2), où la concentration d'oxydant est le principal moteur du transport massique.

Olsen and Beckstead (1996) ont utilisé une flamme de $O_2/CO/H_2$ pour enflammer des particules d'aluminium isolées de 40 à 80 μm. Ils ont constaté une forte influence de la concentration de l'oxydant sur le taux de combustion. Leur étude suggère que l'exposant de la loi en d^n qui décrit le temps de combustion varie pendant la réaction, allant de $n = 2$ au moment de l'inflammation jusqu'à $n \approx 1$ proche de l'extinction. Ceci serait dû à l'augmentation du lobe de Al_2O_3 sur la surface de la particule. Olsen et Beckstead (1996) proposent que l'écart entre les différents auteurs concernant la valeur de l'exposant de la loi de type d^n soit dû aux différentes conditions expérimentales ainsi qu'aux différents diagnostics utilisés pour la détermination du temps de combustion. L'influence du milieu oxydant sur le temps de combustion a été décrite auparavant (Olsen and Beckstead, 1995) sous une loi de type d^2 :

$$\tau_b = C \cdot \frac{d_0^2}{\sum c_i \cdot x_i} \tag{2.4}$$

où x_i est la fraction molaire de chaque oxydant, c_i est un coefficient d'efficacité de l'oxydant i, et C une constante déduite empiriquement.

Dreizin (1996) a étudié la combustion de particules d'aluminium de diamètres 85, 120, 165 et 190 μm en chute libre dans l'air. Il identifie trois phases pour la combustion d'une particule isolée. La première phase est caractérisée par une flamme sphérique et une émission lumineuse constante. Ensuite, la particule présente de fortes oscillations d'intensité lumineuse. La dernière phase correspond à une chute d'intensité lumineuse à une valeur presque constante. La présence du lobe d'alumine en surface de la particule serait responsable de l'asymétrie de la particule, ce qui entraînerait les oscillations lumineuses observées. Les temps de combustion observés sont en accord avec les résultats de Prentice (1974), corrélés au diamètre initial de la particule au carré. Par la suite, l'auteur a étudié l'influence de l'environnement gazeux sur le temps de combustion (Dreizin, 1999b), observant une diminution du temps de combustion avec l'augmentation de la fraction molaire d'oxygène. Le remplacement de l'azote inerte du mélange par de l'argon n'a pas provoqué de changements importants sur le temps de combustion, tandis que ce dernier a diminué pour des particules brûlant dans des mélanges O_2/He.

Marion et al. (1996) ont mesuré des temps de combustion pour des particules de $50-80$ μm en lévitation sous des pressions de 1 à 40 atm. Une légère influence de la pression a été observée lorsque celle-ci est faible. Le modèle présenté pour le calcul du temps de combustion prend en compte la présence de l'oxyde sur la surface de la particule pendant la combustion et donc un exposant de la loi d^n inférieur à 2.

Zenin et al. (1999) ont étudié la combustion en gravité réduite des particules d'aluminium,

en faisant varier le diamètre des particules, la composition du milieu gazeux et la pression. Il a été observé que le lobe d'alumine augmente avec la pression. Le temps de combustion varie avec le diamètre initial de la particule selon une loi en $d_0^{1.5}$ pour du CO_2 et de l'air, et une loi en d_0^2 pour le mélange O_2/Ar. Les temps de combustion dans 100% de CO_2 et dans l'air sont similaires. Beckstead (2004) conclut que l'oxygène aurait une efficacité oxydante environ cinq fois plus grande que celle du dioxyde de carbone.

Rossi et al. (2001) se sont intéressés au CO_2 comme oxydant. Les temps de combustion des particules en chute libre à pression atmosphérique dans le CO_2 ont été décrits par une loi $\tau_b \propto d_0^{2.5}$.

Legrand et al. (2001) a étudié la combustion des particules d'aluminium de diamètre $53-63$ μm en lévitation pour plusieurs pressions et plusieurs environnements gazeux. Les temps de combustion ont été généralement attribués à une loi en d_0^2 et il a été mis en évidence l'aspect inhibiteur du HCl dans la combustion de l'aluminium. L'influence de la pression a été également étudiée. Nous pouvons déduire de manière approximative que les résultats présentés indiquent que $\dfrac{\tau_b}{d_0^2} \propto P^{-0.25}$.

Shoshin and Dreizin (2002) ont mis en place un brûleur à flamme liftée. Une flamme de particules d'aluminium ($d_0 = 10-14\,\mu$m) a été stabilisée et caractérisée. Le temps de combustion a été estimé à partir de la vitesse de l'écoulement et l'épaisseur de la flamme. Ils obtiennent ainsi des temps de combustion plusieurs fois supérieurs à ce que d'autres auteurs avaient reporté auparavant dans la littérature. Cette différence a été attribuée au fait que la diffusion d'oxygène dans la flamme est plus lente que pour une particule isolée. En effet, la richesse dans une flamme à forte concentration de particules peut subir des variations intrinsèques à la présence d'une distribution de tailles de particules. Par exemple, les particules plus fines ayant un temps de combustion plus court, elles peuvent modifier la concentration locale d'oxygène au détriment des particules plus grosses.

Par la suite, Shoshin and Dreizin (2003) ont reconstruit les profils de rayonnement des flammes obtenues avec ce montage expérimental en utilisant un modèle de flamme théorique simplifié, dans lequel le temps de combustion et l'intensité du rayonnement d'une particule sont décrits par des lois faisant intervenir respectivement $d_0^{n_1}$ et $d_0^{n_2}$, où les exposants n_1 et n_2 sont des paramètres ajustables. Afin de reconstruire les profils de rayonnement obtenus expérimentalement, différentes valeurs pour n_1 et n_2 ont été comparées. Pour l'aluminium, le meilleur accord entre l'expérimentation et le modèle est obtenu pour $n_1 = 1$, avec une loi de temps de combustion (ms) en fonction du diamètre de particule (mm) donnée par :

$$\tau_b = 310 d_0 \tag{2.5}$$

Beckstead (2005) a rassemblé plus de 400 points obtenus expérimentalement dans la littérature dans un graphique donnant le temps de combustion en fonction de la taille de particule. Ces travaux ont exploré différentes conditions expérimentales (pression, composition du milieu, et diamètre de particule). A partir de l'analyse de ces données, Beckstead (2005) propose une loi du type $\tau_b \propto d_0^n$ capable de décrire la combustion de l'aluminium sous ces différentes conditions. Il a été observé que l'oxygène était deux fois plus efficace que la vapeur d'eau et cinq fois plus efficace que le dioxyde de carbone. Les effets de la pression et de la température initiale sur le temps de combustion étaient faibles. Il est important de noter que la majorité des données utilisées par Beckstead (2005) concerne des particules de taille relativement grande ($d_0 > 50\,\mu$m). En se basant sur l'analyse de l'ensemble des données récoltées, il écrit le temps de combustion τ_b, en ms, comme étant :

$$\tau_b = \frac{a\,d_0^n}{X_{eff}\,P^{0.1}\,T_0^{0.2}} \tag{2.6}$$

où, pour la meilleure corrélation avec l'ensemble des données utilisées par Beckstead (2005), $X_{eff} = X_{O_2} + 0.6X_{H_2O} + 0.22X_{CO_2}$ est la fraction molaire efficace d'oxydant ; P est la pression en atm ; T_0 est la température initiale en kelvin ; d_0 est le diamètre initial en μm ; $n = 1.8$ et $a = 0.00735$. Les résultats obtenus par Beckstead avec cette loi sont présentés dans la figure 2.4, où l'ordonnée modifiée vaut $\tau_b X_{eff} P^{0.1} T_0^{0.2}$.

La synthèse de Beckstead soutient l'hypothèse d'une combustion en phase vapeur, contrôlée par la diffusion de l'oxydant vers la zone de réaction. Il est généralement accepté que l'exposant de la loi d^n qui décrit le temps de combustion doit être inférieur à deux, dû à la présence du lobe d'alumine en surface de la particule en combustion et donc réduisant la surface réactive. La plus grande efficacité d'oxydation de la vapeur d'eau en comparaison avec le dioxyde de carbone peut être expliquée au moins en partie par son plus grand coefficient de diffusion. Cette vision classique de la combustion de l'aluminium prévoit aussi que le temps de combustion est indépendant de la pression, car une analyse dimensionnelle montre que la densité du gaz est proportionnelle à la pression et que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la pression. Une analyse simplifiée analogue pour la température donnerait $\tau_b \propto T_0^{-0.5}$.

Bazyn et al. (2005) ont étudié les temps de combustion des particules sphériques d'aluminium de diamètre nominal de 10 μm brûlant dans un tube à choc en observant l'émission lumineuse du AlO. Les expériences ont eu lieu à haute température, tandis que la composition du milieu gazeux (O_2, CO_2 ou H_2O dilués dans Ar) et la pression (de 3 à 30 atm) ont été variées. Ils ont observé une réduction du temps de combustion avec l'augmentation de la fraction molaire d'oxydant dans le mélange gazeux. L'oxygène a été l'oxydant le plus efficace, suivi par

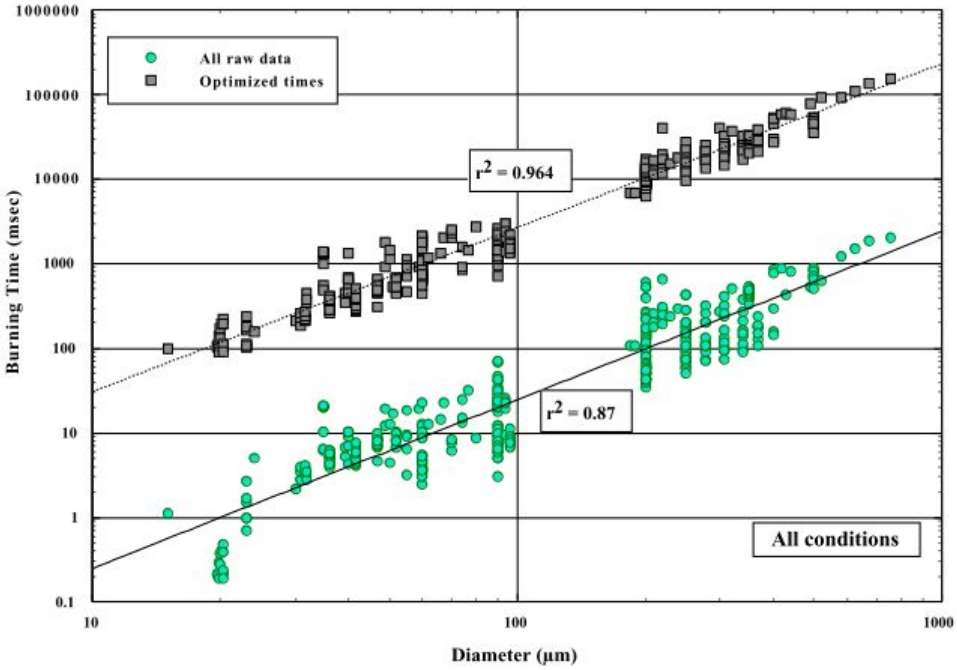


FIGURE 2.4 – Temps de combustion des particules d'aluminium de différentes tailles sous différentes conditions. En vert, les données brutes, corrélées par la courbe $\tau_b = 0.003 d_0^{1.99}$. En gris, l'ordonnée modifiée $\tau_b' = \tau_b X_{eff} P^{0.1} T_0^{0.2}$, corrélée par la courbe $\tau_b' = 0.00735 d_0^{1.8}$ (Beckstead, 2005).

le dioxyde de carbone et ensuite par la vapeur d'eau. Les auteurs ont également observé que le temps de combustion dans du CO_2 ou H_2O augmente légèrement avec la pression, tandis que dans l'O_2 le temps de combustion diminue avec l'augmentation de la pression.

Si la vapeur d'eau est en effet un oxydant plus efficace que le dioxyde de carbone pour des particules plus larges grâce à son coefficient de diffusion plus élevé comme l'indique Beckstead (2005), alors les résultats de Bazyn et al. (2005) fournissent des indices sur le fait que la diffusion n'est peut-être pas le mécanisme dominant le taux de réaction. En outre, pour des mélanges 40% O_2/ 60% Ar, Bazyn et al. (2005) ont obtenu empiriquement une relation $\tau_b \propto P^{-0.9}$. Ces résultats contredisent la vision classique d'une combustion contrôlée par la diffusion et indiquent que les particules d'aluminium de diamètre de l'ordre de quelques micromètres peuvent brûler dans un régime dans lequel les réactions en surface sont importantes. En effet, l'équation 1.4 prédit que le temps de combustion pour un processus limité par la cinétique de réaction est inversement proportionnel à la pression, ce qui s'approche des résultats de Bazyn et al. (2005).

Par la suite, Bazyn et al. (2006) ont étudié la combustion des nanoparticules d'aluminium ($d_0 \sim 80$ nm) avec le même dispositif expérimental. Ils ont observé que la température ambiante a une grande influence sur le temps de combustion, en suivant une loi du type Arrhenius. Et que l'augmentation de la pression de 8 atm à 32 atm a provoqué une diminution du temps de combustion d'un facteur de $1.6-4$ selon la température ambiante. Ces mesures indiquent que la

combustion n'est plus contrôlée par la diffusion avec une flamme détachée en phase vapeur.

Lynch et al. (2009) ont réalisé une étude paramétrique du temps de combustion pour des particules d'aluminium de diamètre de 3 μm à 11μm dans O_2, CO_2 et de la vapeur d'eau à différentes concentrations d'oxydant et en faisant varier également la pression (4 atm à 25 atm), en utilisant les mêmes techniques expérimentales de Bazyn et al. (2005, 2006, 2007). Les auteurs trouvent des résultats qui mettent en évidence l'inadéquation de la corrélation de Beckstead (Eq. 2.6) pour des particules dans le régime transitionnel tels que la réduction de la dépendance à l'égard du diamètre, l'influence de la pression, et une inversion de l'efficacité d'oxydation du CO_2 et H_2O par rapport à des travaux sur des particules de diamètre plus conséquent. Les auteurs écrivent la corrélation ci-dessous pour décrire le temps de combustion pour une particule dans le régime transitionnel :

$$\tau_b = a_0 X_{ox}^{a_1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_2} d^n \tag{2.7}$$

où, dans l'air, $a_0 = 0.2$ ms, X_{ox} est la fraction volumique d'oxydant dans le mélange gazeux, $a_1 = 0.5$, P est la pression, $P_0 = 8.5$ atm, $a_2 = -0.5$ et $n = 2\exp(-4.3X_{ox})\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0.3}$. On peut remarquer que, à la différence de la corrélation de Beckstead (Eq. 2.6), la température ambiante n'a pas d'influence sur le temps de combustion selon la corrélation de Lynch (Eq. 2.7). Par contre, il faut cependant faire remarquer que les mesures de Lynch et al. (2009) ont été réalisées à haute température ($T_0 > 2400$ K).

Gill et al. (2010) ont mesuré des temps de combustion pour des particules d'aluminium de diamètre entre 3 μm et 20 μm en utilisant un brûleur à flamme liftée (Shoshin and Dreizin, 2002). Les mesures ont été faites avec différents milieux oxydants, constitués d'oxygène, de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau dilués dans un gaz inerte. Les mesures de temps de combustion ont été corrélées à des mesures de diamètre de particule avant la combustion, obtenues par dispersion lumineuse, et le meilleur coefficient pour une corrélation du type $\tau_b \propto d_0^n$ est déterminé et comparé avec les différentes corrélations existantes. Les valeurs de n se situent typiquement entre 0.3 et 1. Dans l'air, $n \approx 1$ et la relation proposée par Shoshin and Dreizin (2006) présente un bon accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, les auteurs observent qu'aucune corrélation (Beckstead, 2005, Lynch et al., 2009, Shoshin and Dreizin, 2006) n'est capable de décrire l'évolution du temps de combustion en fonction de la taille des particules au-delà des conditions expérimentales pour lesquelles elles ont été originalement obtenues. Les valeurs relativement faibles de l'exposant n suggèrent que le taux de combustion est limité par un processus différent, vraisemblablement l'oxydation hétérogène sur la surface de la particule.

En effet, pour des particules d'aluminium plus fines et à faibles pressions, il est généralement accepté que la cinétique de réaction aura un rôle plus important sur le taux de réaction en comparaison avec la diffusion d'oxydant vers la zone de réaction (Équation 1.5). Les différentes valeurs observées pour l'exposant n de la loi en d^n sont généralement expliqués par l'existence d'un régime de transition vers la limite cinétique (Bazyn et al., 2007, Gill et al., 2010, Lynch et al., 2009).

Corcoran et al. (2013b) ont étudié l'effet de l'intensité turbulente sur le temps de combustion des particules d'aluminium de diamètre compris entre 0.1 et 50 μm injectées dans une flamme d'acétylène-air accrochée à un brûleur. Des jets d'air tangentiels permettaient d'ajuster l'intensité turbulente, et le temps de combustion a été estimé en suivant la trajectoire des particules dans la flamme. Il a été observé que le temps de combustion était proportionnel au diamètre de la particule selon une loi en $d^{0.3}$, et que la turbulence réduit le temps de combustion.

Wang et al. (2016) ont mené une étude similaire portant sur l'influence de l'intensité turbulente sur la combustion de l'aluminium et de titane dans l'air. En effet, le dispositif expérimental employé par Corcoran et al. (2013b) est repris, mais en l'absence de la flamme d'hydrocarbure. L'allumage des particules et la mesure du temps de combustion sont celles employées par Gill et al. (2010), avec une mesure *in situ* du diamètre de la particule suivie de l'allumage par laser CO_2 focalisé en dessus de l'injection des particules. Les résultats montrent une augmentation du taux de combustion avec l'intensité turbulente de l'écoulement pour les deux métaux, mais plus intense pour l'aluminium. Une réduction de la température de flamme a aussi été observée lors de la combustion turbulente des particules de Al, ce qui a été attribué à une distorsion de la flamme gazeuse par les petits tourbillons. Cet effet n'a pas été observé pour des particules de Ti, dont la combustion est contrôlée par la cinétique de surface. Les auteurs argumentent que le nuage d'alumine formée derrière la micro flamme gazeuse autour de la particule peut être partiellement dispersée dû aux petites échelles de turbulence, ce qui augmente le taux de perte de chaleur par la particule et entraîne une réduction de la température. D'autre part, l'augmentation du taux de transport de chaleur serait responsable de la promotion du taux de combustion plus élevé malgré une chute de la température de flamme.

2.1.3 Temperature de flamme

Pour des particules d'aluminium suffisamment grandes, les expérimentations présentées dans la sous-section précédente montrent que la combustion a lieu en phase vapeur et que le temps de combustion peut être décrit par la corrélation de Beckstead (Équation 2.6). La réaction en phase vapeur dans des milieux contenant de l'oxygène consiste tout d'abord à former du monoxyde d'aluminium ($Al(g) + O_2(g) \rightarrow AlO(g) + O(g)$). Des sub oxydes gazeux comme Al_2O, Al_2O_2 et AlO formés dans la flamme détachée se condensent sous forme d'alumine

liquide. Cette alumine liquide va être rétro diffusée en partie vers la surface de la particule, occasionnant la croissance du lobe d'oxyde, qui rompt la symétrie de vaporisation de l'aluminium et de dégagement de chaleur, entraînant un *spin* dans la particule pendant les étapes ultérieures de la combustion. La Figure 2.5 représente ce mode de combustion. La température de flamme, limitée par la température de vaporisation-dissociation de l'alumine, est supérieure à la température de la particule, limitée par la température de vaporisation de l'aluminium. En effet, la température adiabatique de flamme à 1 atm calculée à l'aide du logiciel *NASA Chemical Equilibrium with Applications* (McBride and Gordon, 1996) est de 3540 K. Expérimentalement, les pertes de chaleur par radiation de la zone de combustion feront que les températures maximales seront inférieures à la température de flamme adiabatique pour des particules isolées ou pour des nuages optiquement minces. A l'intérieur des nuages suffisamment larges, il serait possible d'obtenir des valeurs plus proches de la température théorique. D'après la loi de Stefan-Boltzmann, l'émission de la flamme est très supérieure à celle de la particule. L'émission lumineuse globale observée peut donc être attribuée à la zone de réaction et a été utilisée par plusieurs auteurs pour déterminer expérimentalement la température de flamme.

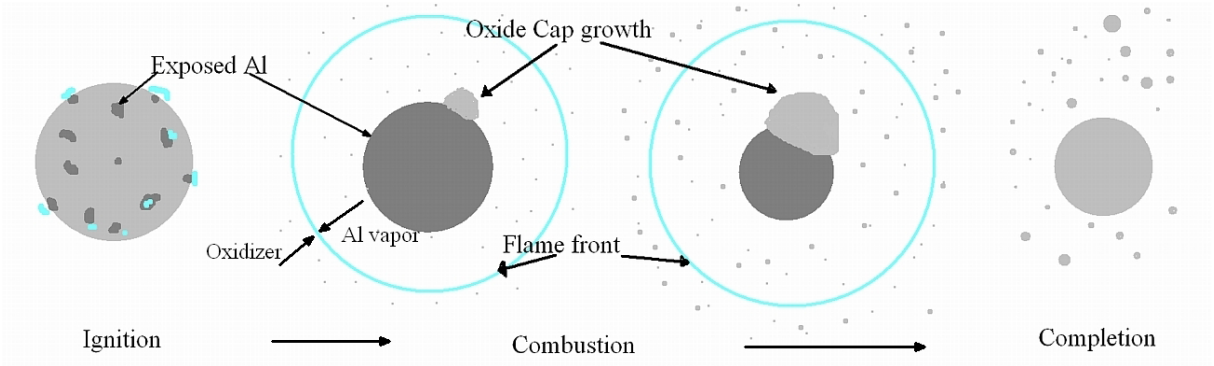


FIGURE 2.5 – Schéma représentant la combustion en phase vapeur des particules d'aluminium (Lynch, 2010).

Typiquement, l'émission lumineuse d'une flamme d'aluminium est la somme de l'émission due aux espèces condensées et de l'émission due aux espèces gazeuses. La première contribution correspond à la radiation thermique des oxydes condensés, et peut être modélisée par la loi de Planck couplée à des hypothèses supplémentaires décrivant l'émissivité (Goroshin et al., 2007). Les espèces en phase gazeuse sont l'aluminium vaporisé et des sub oxydes gazeux tels que Al_2O, AlO et Al_2O_2. Le spectre d'émission d'AlO, en particulier, est sensible à la température et peut être utilisé pour mesurer la température de la phase gazeuse autour de la particule.

Dreizin (1996) a utilisé un pyromètre tri couleur (520, 580 et 458 nm) pour observer la température pendant la combustion d'une particule isolée d'aluminium de diamètre entre 85 μm et 190 μm en chute libre dans l'air. Ces longueurs d'onde ont été choisies pour ne pas appartenir aux bandes d'émission moléculaires d'AlO. Le pyromètre a été calibré à l'aide d'une lampe de tungstène jusqu'à 2300 K et sous l'hypothèse de corps noir. Les températures déduites

par l'auteur ont été d'environ 3000 K pendant la première phase de combustion identifiée.

Bucher et al. (1996) ont réalisé des mesures résolues spatialement de la structure de flammes de particules d'aluminium isolées de diamètre d'environ 210μm brûlant en chute libre dans l'air. La température a été déduite à partir de la fluorescence induite par plan laser (PLIF) de l'AlO. Des images de PLIF ont été obtenues par stimulation des bandes (1,0) et (2,1) du spectre $B-X$ des transitions de AlO, et le rapport entre les deux signaux LIF a été simulé pour obtenir une température de flamme. Bucher et al. (1996) ont obtenu des températures proches de 2350 K aux alentours de la surface de la particule et jusqu'à 3800 K dans la zone de réaction.

Rossi et al. (2001) ont utilisé le même générateur de particules que Dreizin (1996) pour étudier la combustion de l'aluminium dans une atmosphère de CO_2. La température observée en utilisant un pyromètre tri couleur était proche de 2730 K, ce qui est en accord avec la température adiabatique de flamme dans du CO_2 à 1 atm. Contrairement à la combustion dans l'air, les auteurs n'ont identifié la présence de AlO en phase gazeuse qu'en début de combustion.

Shoshin et al. (2003) ont conçu un générateur d'aérosol électrostatique capable de produire un écoulement laminaire d'un mélange stœchiométrique d'air et de particules d'aluminium (diamètre nominal compris entre 10μm et 30μm) et de stabiliser une flamme liftée. Des mesures de pyrométrie tri couleur indiquent une température de 2800 ± 150 K, en accord avec les mesures réalisées précédemment sur des particules isolées de 165μm.

Kwon et al. (2003) ont mené une étude expérimentale sur la combustion des particules superfines d'aluminium (diamètre moyen d'environ 100 nm) dans l'air. La température mesurée par un thermocouple et correspondant au moment du maximum d'émission lumineuse était de 2800 K.

Quand le nombre de Damköhler (équation 1.5) s'approche de l'unité, le temps de combustion est influencé par la cinétique de réaction. Le mécanisme de réaction s'éloigne, donc, d'un mécanisme contrôlé par la diffusion et la particule brûle dans un régime transitoire. Cette réduction du nombre de Damköhler peut être liée à une réduction de la taille des particules ou à des environnements où le CO_2 agit en tant qu'oxydant. Différents auteurs (voir la section 2.1.2) ont présenté des résultats en accord avec cette transition vers un régime cinétique en étudiant l'influence du diamètre de la particule sur le temps de combustion. Pour des particules dans le régime transitoire, la flamme s'approcherait donc de la surface de la particule, qui deviendrait un puits énergétique, entraînant ainsi une température de flamme proche du point d'ébullition de l'aluminium.

Glumac et al. (2005) ont étudié le champ de température autour de particules d'aluminium

entre 5 et 10 μm brûlant derrière une onde de choc réfléchie et sous des atmosphères CO_2/N_2 et CO_2/Ar. Les températures ont été obtenues via la pyrométrie trois couleurs et la spectroscopie de l'AlO. Les deux techniques de mesure donnent des températures très proches et comprises entre 3000 et 3200 K. Ces résultats, bien en dessous de la température adiabatique de flamme, suggèrent un équilibre entre les phases gazeuse et condensée et une structure de flamme où la combustion a lieu sur la surface de la particule ou très proche de celle-ci.

Sarou-Kanian et al. (2005) ont mesuré la température de combustion de particules millimétriques d'aluminium en suspension aérodynamique dans le CO_2 en utilisant un pyromètre. Les auteurs obtiennent des températures de 2600 K pour un mélange H_2O/CO_2 et de 2450 K pour un mélange $H_2O/CO_2/N_2$.

Bazyn et al. (2006) se sont intéressés à la combustion des nanoparticules d'aluminium (80 nm) dans un tube à choc avec des atmosphères de O_2 ou CO_2 dilués dans du N_2. Pour une pression de 32 atm derrière le choc et une concentration de O_2 de 50%, la température mesurée par pyrométrie a été de 3500 K et la spectroscopie de l'AlO a donné une température de 4159 K. Inversement, pour des atmosphères contenant 50% de CO_2, la température observée en pyrométrie n'a été que légèrement supérieure à la température ambiante et les bandes d'émission de AlO n'ont pas été observées en spectroscopie.

Par la suite (Bazyn et al., 2007), les auteurs ont présenté une étude portant sur ce changement de structure de flamme, également réalisée dans un tube à choc, pour une gamme de taille allant du nanométrique à environ 40 μm. Dans un mélange 50% O_2/ 50% Ar à 8.5 atm, ils ont observé une réduction de la température de flamme pour des particules de diamètre inférieur à 10 μm, ce qui peut être expliqué par un rapprochement de la zone de réaction de la surface de la particule. Quand l'oxydant était du CO_2, les températures mesurées pour des particules de diamètre jusqu'à 40 μm sont restées proches du point de vaporisation de Al, laissant donc imaginer une structure de flamme proche de la surface. En effet, cette structure a été observée par Legrand et al. (2001) pour des particules de diamètre comparable dans du CO_2.

Cashdollar and Zlochower (2007) ont réalisé des mesures de température utilisant un pyromètre IR à six voies pour la combustion de différentes poudres métalliques dans une enceinte quasi sphérique de 20L. Pour de l'aluminium de 15 μm, la température a été mesurée à 2800 K, alors que pour un diamètre moyen de 40 μm, les auteurs ont observé une température de 2400 K. En revanche, les concentrations indiquées correspondent à une concentration nominale, donnée par le rapport entre la masse injectée et le volume de la chambre, et n'ont pas été validées expérimentalement par les auteurs.

Goroshin et al. (2007) ont présenté des spectres d'émission résolus spatialement pour des

flammes d'aluminium-(air ; O_2/Ar ; O_2/He) stabilisées sur un brûleur de type Bunsen. Les températures maximales des émetteurs condensés étaient d'environ 3250 K pour des flammes aluminium-air et d'environ 3350 K quand l'oxygène était dilué dans l'argon ou l'hélium. Les températures dérivées de spectres de AlO sont très proches de la température des émetteurs condensés et ne sont que légèrement inférieures à la température adiabatique de flamme.

Bocanegra et al. (2010) et Bocanegra (2007) ont comparé les vitesses de propagation de flamme et la température de flamme pour des nuages de particules d'aluminium de 4.8 μm et 187 nm. Dans les deux cas, les températures des phases gazeuse et condensée ont pu être obtenues. Pour les particules micrométriques, les deux diagnostics ont donné des températures de 3300 K. Pour des nuages nanométriques, la température de la phase gazeuse était de 2900 K et celle des émetteurs condensés, de 3100 K. La morphologie des produits de combustion suggère que dans les deux cas la réaction a lieu en phase gaz.

Les travaux de Badiola et al. (2011) et Badiola and Dreizin (2012) ont porté sur la combustion des particules isolées d'aluminium dans un mélange O_2/N_2 avec différentes concentrations d'oxygène. Les particules traversaient deux faisceaux laser : un premier permettant de mesurer leur taille individuellement et un deuxième responsable de l'allumage. Pour la gamme de taille étudiée (2 à 20 μm), la température maximale de la phase condensée observée était de 3026 K. L'augmentation de taille de la particule n'a augmenté la température de flamme que légèrement, uniquement pour des particules plus petites que 7.4 μm. Les auteurs ont également détecté une présence non négligeable de réaction en phase vapeur, et une très légère réduction des intensités relatives des bandes d'émission de AlO avec la réduction de la taille des particules. Badiola and Dreizin (2012) interprètent leurs résultats comme étant en opposition avec l'idée que, pour des particules d'aluminium de quelques microns, le régime de combustion limité par la diffusion des espèces gazeuses est remplacé par un régime plus lent, contrôlé par la cinétique des réactions hétérogènes en surface de la particule.

2.1.4 Vitesse de flamme laminaire et instabilités

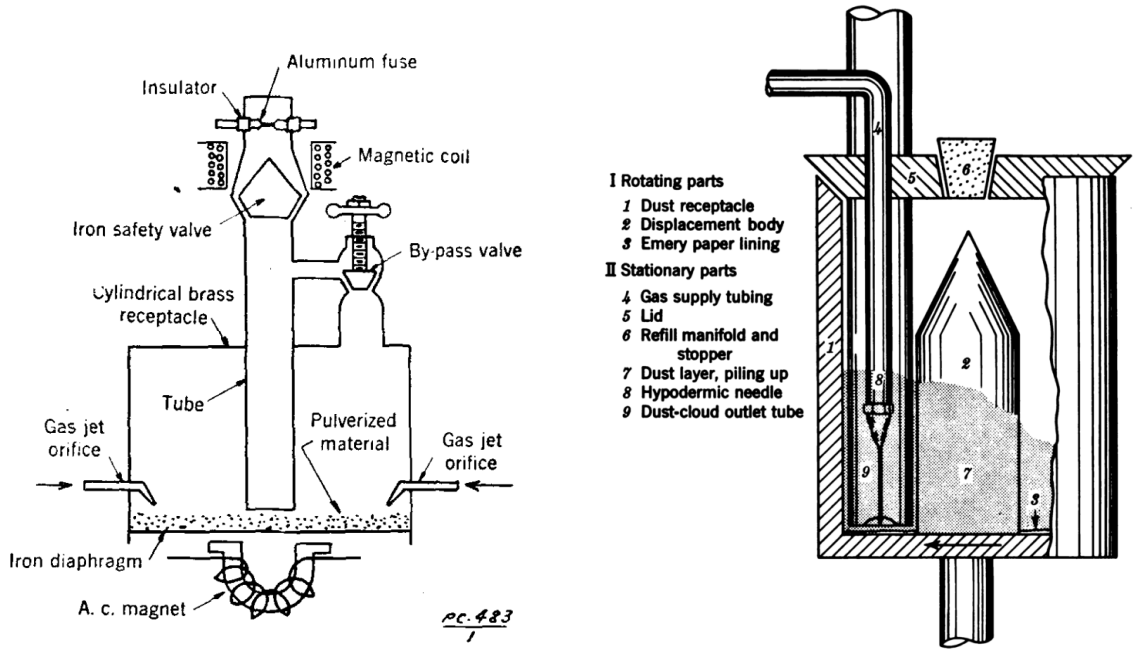
L'interprétation macroscopique de la vitesse de flamme laminaire d'un nuage de poudres d'aluminium est essentiellement basée sur des théories simplifiées de propagation de flamme. La flamme est donc décrite comme une zone de préchauffage et une zone de dégagement de chaleur, dont l'épaisseur δ_f est fonction du temps de combustion d'une particule isolée, τ_b, et de la conductivité thermique du mélange, λ : $\delta_f \propto \sqrt{\lambda\ \tau_b}$. Dans ce cas, une particule incidente au front de flamme voit sa température augmenter jusqu'à l'allumage, et traverse un front d'épaisseur δ_f pendant son temps de combustion τ_b. La vitesse de flamme laminaire S_L est telle que $S_L \sim \frac{\delta_f}{\tau_b} \sim \sqrt{\frac{\lambda}{\tau_b}}$. A la limite du contrôle par diffusion, la vitesse de flamme laminaire serait donc proportionnelle à d^{-1}. A la limite du contrôle cinétique, cette relation s'écrit $S_L \propto d^{-0.5}$.

Cette description considère donc que le nuage de particules est optiquement mince et que le rayonnement de la flamme ne sert pas à préchauffer l'aérosol. L'augmentation de température serait due exclusivement au transport de chaleur par conduction. En outre, des effets issus de la nature discrète du mélange peuvent également intervenir, puisque la distance moyenne entre les particules dans l'aérosol est typiquement d'un ordre de grandeur supérieure au libre parcours moyen du gaz environnant. De plus, les flammes de poudres métalliques, en opposition aux flammes de prémélanges gazeux, peuvent présenter un comportement en déflagration qui dépend du facteur d'échelle, puisque pour de larges aérosols, les pertes par rayonnement peuvent être moins importantes. Ainsi, la vitesse de flamme laminaire des aérosols métalliques n'est pas aussi bien définie que pour des prémélanges gazeux, car elle ne peut pas être considérée comme une propriété fondamentale du mélange.

Malgré les différences entre un prémélange gazeux et un nuage de particules, plusieurs métaux sont capables de produire une flamme laminaire auto-entretenue présentant les mêmes caractéristiques qu'une flamme d'un pré-mélange gazeux : cône intérieur bien défini, *blowoff*, *flash-back*, et *quenching*. Cassel et al. (1948) ont été les premiers à produire une flamme d'Al-air stabilisée sur un brûleur de type Bunsen. Par la suite, Cassel (1964) a mesuré des vitesses de flamme des mélanges Al-air avec des brûleurs de type Bunsen et des brûleurs à flamme plate. Pour des particules d'aluminium atomisé ($d < 10\,\mu$m), la vitesse de flamme dans l'air varie de 20 à 25 cm/s pour une richesse $\phi \sim 0.4$, à 40 cm/s, pour une richesse $\phi \sim 0.8$. Pour des particules plus grandes ($d < 30\,\mu$m), les vitesses de flamme laminaire varient de 12 à 24 cm/s pour une même variation de richesse. Cassel (1964) trouve également que la vitesse de propagation de flamme pour des mélanges pauvres est proportionnelle à $\sqrt{X_{O_2}}$, quand la fraction d'oxygène (X_{O_2}) dans le mélange $O_2 - N_2$ augmente de 21% à 100 %. Ces résultats sont interprétés comme étant un indice fort que les flammes d'aluminium-air sont pilotées par la diffusion de l'oxydant vers les particules. L'auteur observe également que les vitesses de flamme laminaires obtenues avec des tubes plus larges sont moins importantes, contrairement à ce qui pouvait être imaginé à partir des considérations sur le rôle du rayonnement sur la propagation de flamme. Ceci peut être expliqué par une courbure plus importante de la flamme dans le cas des petits brûleurs, ce qui est plausible vis-à-vis de l'épaisseur de flamme importante des flammes métalliques.

Les travaux pionniers de Cassel ont été basés sur la construction de disperseurs de poussières capables de générer un aérosol à concentration stable pour une durée suffisamment importante pour effectuer des diagnostics. Le disperseur utilisé par Cassel et al. (1948) est représenté sur la figure 2.6a et consiste en un réservoir dont le fond en fer est agité par voie électromagnétique. Deux jets d'air incidents viennent par la suite créer l'aérosol. Cassel (1964) a ensuite utilisé un autre disperseur, représenté sur la figure 2.6b. Dans ce dispositif, le gaz porteur est introduit par le biais d'une aiguille creuse sous la couche de poudre dont la hauteur est maintenue constante

au fond du tube du brûleur.



(a) Disperseur de Cassel et al. (1948)

(b) Disperseur de Cassel (1964)

FIGURE 2.6 – Disperseurs utilisés par Cassel

Ballal (1983) utilise un système de vis sans fin pour amener des particules en contact avec l'écoulement. Le mélange initial entre dans une chambre de tourbillonnement pour assurer la dispersion de la poudre (figure 2.7). Ballal a obtenu des vitesses de flamme d'aluminium, de magnésium et de charbon dans l'air, en observant la propagation des flammes dans un tube en microgravité. Pour l'aluminium atomisé, la vitesse de flamme laminaire augmente de 14 cm/s à 41 cm/s quand le diamètre moyen de Sauter diminue de 38 μm à 10 μm. Des flocons d'aluminium avec un diamètre moyen de Sauter $d_{32} = 40$ μm présentent une vitesse de flamme laminaire d'environ 18 cm/s, supérieure à l'aluminium atomisé de diamètre équivalent. Ces résultats sont comparables à ceux présentés par Cassel (1964).

Goroshin et al. (1996b) ont mesuré des vitesses de flammes laminaires d'aluminium sous différentes conditions. Le montage expérimental employé utilise un piston piloté par un actionneur électromécanique qui pousse le lit de particules vers une chambre de dispersion. A l'entrée de cette chambre, un écoulement à haute vitesse, transversal au déplacement du piston, prélève une fine couche de matière, tout en générant assez de turbulence pour bien disperser les particules et éviter la formation d'agglomérats. Le mélange passe ensuite par un col Venturi donnant sur un tube assez long pour laminariser le flux. La masse injectée est pilotée par la vitesse de déplacement du piston et le débit en sortie du brûleur est réglé à l'aide d'un éjecteur pour stabiliser la flamme (Fig. 2.8).

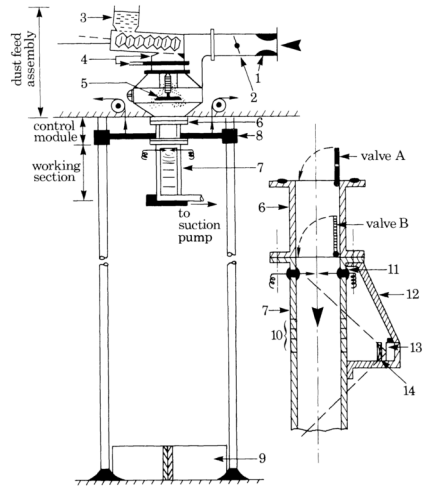


FIGURE 1. Testing for zero-gravity combustion. 1, Venturi air-flow meter; 2, air-flow regulating valve; 3, dust bin and worm conveyor assembly; 4, swirl chamber with air supply; 5, rotary disc for dust dispersion; 6, control module with valves A and B; 7, working section with ignition electrodes; 8, guide bushes and guide rods; 9, impact absorber; 10, phototransistor bank; 11, ignition electrodes; 12, camera bracket; 13, camera; 14, light chopper.

FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental de Ballal (1983).

Ces résultats indiquent une faible dépendance de la vitesse de flamme laminaire à la concentration massique de l'aérosol pour des mélanges riches. Avec de l'air comme gaz porteur, Goroshin trouve une vitesse de flamme d'environ 22 cm/s pour des particules d'aluminium de 5.6 μm de diamètre. L'influence des paramètres tels que le débit d'air et le diamètre du brûleur dans ce dispositif expérimental a été étudié par Kolbe (2001). De façon similaire à Cassel, il a été observé que la vitesse de flamme laminaire mesurée pour des petits diamètres de brûleur était plus importante. Cet effet a été attribué à la courbure plus importante du front de flamme.

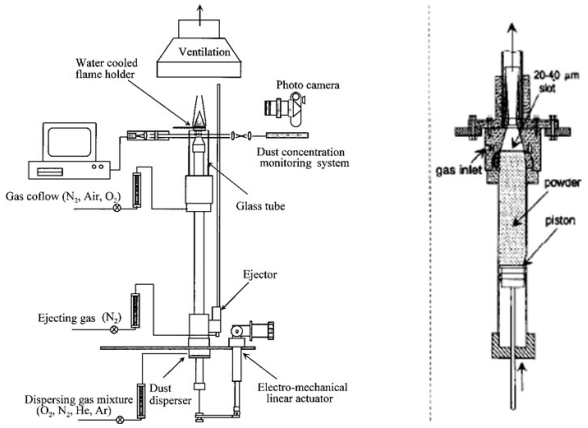


FIGURE 2.8 – Dispositif expérimental employé par Goroshin et al. (1996b).

Boichuk et al. (2002) et Aslanov et al. (1993) ont étudié la propagation des flammes métalliques dans un tube en quartz, utilisant un disperseur très similaire à celui représenté sur la figure 2.8. Pendant la phase de propagation laminaire, la vitesse normale de propagation de la flamme pour un aérosol d'aluminium-air proche de la stœchiométrie est de 26 – 28 cm/s. Des instabilités

oscillatoires ont également été observées. Comme pour des pré-mélanges gazeux, ces instabilités sont probablement dues à un mécanisme de *feed-back* entre les oscillations acoustiques dans le tube et le front de flamme. La particularité présentée par des flammes de poussières métalliques est une série de transitions plus compliquées, en fonction de la concentration de l'aérosol, en comparaison aux cas entièrement gazeux.

Shoshin and Dreizin (2002) ont mis au point un brûleur à flamme liftée pour des particules métalliques. La méthode utilisée pour la génération de l'aérosol consiste à charger les particules avec les électrodes d'un condensateur à plaques planes et ensuite de créer un champ électrostatique entre les plaques. Les particules, ayant une conductivité surfacique, sont attirées vers l'électrode supérieure, où la charge des particules change de signe, créant un mouvement d'aller-retour des particules et un nuage à concentration constante entre les plaques du condensateur. La concentration est réglée en faisant varier l'intensité du champ électrostatique (quelques kV/cm). Le jet principal du brûleur est obtenu en faisant passer un gaz porteur entre les plaques du condensateur. L'aérosol formé sort par un orifice de faible diamètre dans l'électrode supérieure. Ce faible diamètre est essentiel pour s'assurer que les particules aient subi plusieurs collisions avant de sortir du brûleur afin de casser les agglomérats.

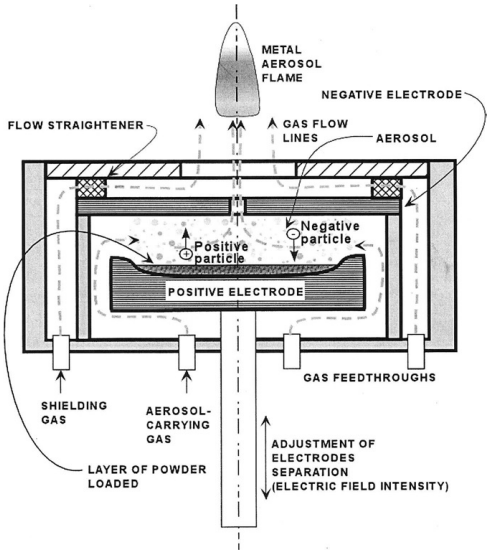


FIGURE 2.9 – Dispositif expérimental employé par Shoshin and Dreizin (2002).

Le profil de vitesse axial au-dessus du brûleur a été caractérisé par un écoulement non-réactif par un procédé de suivi de particules. Les vitesses de flamme laminaire ont pu être obtenues en mesurant la hauteur de stabilisation de la flamme, et en faisant l'hypothèse d'égalité des vitesses (vitesse débitante et vitesse de flamme). Pour des poudres d'aluminium composées de particules non sphériques de diamètre moyen de 11 μm et 20 μm, Shoshin and Dreizin (2004) reportent des vitesses de flamme laminaire d'environ 40 cm/s et 27 cm/s respectivement. Les flammes ont été stabilisées pour des mélanges riches avec des concentrations massiques allant de 400 à 800

g/m^3. Dans cette plage de valeurs, la concentration de l'aérosol n'a pas influencé la vitesse de flamme laminaire.

Risha et al. (2005) ont repris la méthode de dispersion présentée par Goroshin et al. (1996a) pour construire un brûleur de type Bunsen et mesurer l'influence du pourcentage en masse de nano particules d'aluminium dans un mélange de poudres nanométrique et micrométrique d'aluminium sur la vitesse de flamme laminaire dans l'air à pression atmosphérique. Le diamètre des particules était entre 5 et 8 μm pour le lot micrométrique et de 100 nm pour le lot nanométrique. Pour une poudre entièrement composée de particules micrométriques, les vitesses de flamme laminaire obtenues pour une gamme de concentration allant de $\phi = 0.8$ à $\phi = 1.5$ étaient d'environ 14 cm/s. L'augmentation de la concentration en masse des particules nanométriques dans des poudres mixtes a contribué à l'augmentation de la vitesse de flamme laminaire : pour une concentration de 30% en masse de nanoparticules, la vitesse de flamme laminaire observée était de 34 cm/s. L'influence positive du débit d'air sur la vitesse de flamme a également été constatée. Cet effet a été attribué à la meilleure efficacité d'un fort débit à disperser les particules et à éviter la formation d'agglomérats. Huang et al. (2007) ont repris ce montage pour développer un modèle mathématique permettant de prédire la vitesse de propagation de flamme et la température de flamme pour des distributions de tailles de particules bimodales.

Bocanegra et al. (2010) ont étudié la propagation de flammes d'aluminium dans un tube. Deux distributions de taille ont été utilisées, l'une à $d = 4.8\,\mu$m et l'autre à $d = 187$ nm. Les nuages ont été obtenus par un pulse d'air sous les particules initialement déposées sur une plaque poreuse. Un délai d'allumage est respecté, et puisque les vitesses de sédimentation sont faibles, un nuage quasi stable est obtenu. Des vitesses de propagation du front de flamme ont été obtenues pour des mélanges riches, et l'effet de taille observé s'est avéré faible. La vitesse de propagation pour des particules micrométriques était de 29 cm/s et de 32 cm/s pour la poudre nanométrique.

Julien et al. (2015) se sont intéressés à des flammes d'aluminium en examinant l'effet du facteur d'échelle. La poudre était dispersée dans un ballon de latex de 30 cm de diamètre avec différents environnements gazeux. Après la dispersion initiale, un délai d'allumage de 1.3 s pour réduire l'intensité turbulente, le mélange a été enflammé avec un fil chauffé. Les vitesses de propagation du front de flamme obtenues pour un mélange aluminium-air proche de la stœchiométrie étaient environ de 1.8 m/s. Des flammes à grandes échelles (nuage d'environ 4 m de hauteur) ont été obtenues en employant une version plus large du disperseur mis en place par Goroshin et al. (1996a). Dans cette configuration, le délai d'allumage a été fixé à 0.4 s et des vitesses de propagation de flamme d'environ 2.5 m/s ont été obtenues. Dans les deux cas, les vitesses de flamme laminaire ont été estimées en divisant la vitesse de propagation par le co-

efficient d'expansion des gaz chauds, calculé à partir de la température adiabatique de flamme obtenue par des calculs à l'équilibre chimique. Avec l'expérience du ballon, les auteurs obtiennent des valeurs proches de 20 cm/s, en accord avec les résultats de Goroshin et al. (1996b). Pour des nuages à grande échelle, les vitesses de flamme laminaire ont été estimées à 45 ± 10 cm/s. Cette augmentation est attribuée à un préchauffage du mélange dû au rayonnement.

Wright et al. (2015) ont mené une étude mettant en évidence la nature discrète des sources de chaleur dans le cas d'une combustion de particules de combustible solide dans un environnement gazeux. L'importance de cet effet dépend du rapport entre deux échelles de temps distinctes, le temps de combustion τ_c et le temps de diffusion thermique. Les auteurs définissent un paramètre de discrétisation $\chi = \frac{\tau_c \cdot \alpha}{l^2}$, où α est le coefficient de diffusivité thermique du gaz et l est la distance moyenne entre les particules. Le dispositif expérimental utilisé est composé du disperseur développé par Goroshin et al. (1996a,b) couplé à un tube en quartz de 5 cm de diamètre et long de 60 cm. Le mélange est allumé en haut du tube en utilisant un filament de tungstène chauffé, et la propagation de flamme est suivie en utilisant des caméras à haute fréquence. Pour le prémélange d'aluminium avec un paramètre de discrétisation $\chi < 0.3$, la concentration en oxygène dans le mélange O_2/Ar ne contribue pas à augmenter la vitesse de propagation du front de flamme, vérifiant ainsi une caractéristique unique de la propagation de flamme dans un mélange discret.

Wright et al. (2015) mettent également en évidence différents types d'instabilités thermo diffusives et thermo acoustiques pouvant se produire lors de la propagation d'une flamme métallique dans un tube. Lorsque le nombre de Lewis *Le*, défini comme le rapport entre la diffusivité thermique et la diffusivité massique du réactif déficient, est inférieur à l'unité, des instabilités cellulaires peuvent se former (Law, 2006). Typiquement, des mélanges riches de poussières métalliques dans un oxydant gazeux présentent des nombres de Lewis inférieurs à l'unité et sont sensibles à ces instabilités. Pour des pré-mélanges gazeux, il est difficile d'obtenir $Le \gg 1$. En revanche, pour les mélanges pauvres d'une poussière métallique dans un oxydant gazeux, $Le \to \infty$ (Weber et al., 1997). Dans ce cas, des instabilités pulsatives de nature thermo diffusive peuvent se produire. Ces pulsations peuvent être couplées à des instabilités pulsatives de nature thermo acoustique lors de la propagation dans un tube, comme observé par Aslanov et al. (1993). Wright et al. (2015) ont suivi l'évolution du front de flamme d'un mélange pauvre aluminium-42% d'oxygène-58% d'argon, et ont étudié les fréquences composant le signal de position du front de flamme. Dans une première étape, les instabilités sont d'origine thermo diffusive et sont associées à une fréquence d'environ 310 Hz. Par la suite, la fréquence observée chute à une valeur proche de 140 Hz. Ceci est interprété comme une transition vers des oscillations thermo acoustiques, car la fréquence naturelle du tube utilisé se situe aux alentours de 100 Hz. Les auteurs ont observé que l'occurrence des instabilités de combustion dépend de la composition du gaz oxydant et de la concentration de l'aérosol.

Julien et al. (2016) ont adapté le brûleur présenté par Goroshin et al. (1996b) pour stabiliser des flammes plates d'aluminium-air dans un brûleur à jets opposés, ce qui permet de s'affranchir des pertes de chaleur associées à une flamme accrochée sur un anneau refroidi et de mieux maîtriser les effets d'étirement et de courbure. Pour les flammes obtenues avec des particules d'aluminium de 5.6 μm et un étirement $K \sim 180$ s^{-1}, la vitesse de flamme laminaire moyenne est de 33.4 cm/s. Cette valeur reste globalement stable dans une plage de richesse allant de 1 à 1.9.

2.1.5 Conclusion sur la bibliographie de l'aluminium

La revue bibliographique sur la combustion de l'aluminium permet d'identifier ses principales caractéristiques et de déterminer les lacunes présentes dans la littérature. Même si beaucoup de progrès ont été réalisés lors des cinquante dernières années, plusieurs points ne sont pas encore bien établis. Naturellement, des analogies avec la combustion des gouttelettes et des théories classiques de propagation de flamme ont guidé le développement initial des études sur la combustion métallique, dont l'aluminium est le principal représentant. La présence simultanée de différents phénomènes, en revanche, fait que la modélisation d'une flamme d'aluminium est beaucoup plus complexe et non encore entièrement maîtrisée.

L'alumine étant très protectrice, l'inflammation des particules d'aluminium de taille micrométrique semble être liée à la fusion/rupture de la couche d'oxyde. Ceci se produit à des températures élevées, de sorte qu'une fois la particule exposée à l'oxydant, le critère de Semenov (Law, 2006) est rempli. Expérimentalement, il a été observé que la température de fusion de l'alumine (e.g. 2350 K) est une bonne estimation de la température d'allumage pour des particules suffisamment larges (au-delà de quelques dizaines de microns). Pour des particules de l'ordre de quelques microns, la couche d'oxyde serait fissurée dû à l'expansion de l'aluminium liquide à l'intérieur. L'allumage de nanoparticules d'aluminium a été observé pour des températures aussi faibles que 900 K. Trunov et al. (2005) ont suggéré que les transformations polymorphiques de l'alumine et le transport massique à travers la couche d'oxyde par effet tunnel peuvent avoir un rôle dans la détermination de la température d'allumage et ont proposé un modèle capable d'expliquer une plage de températures aussi large.

Le mécanisme de combustion s'est également montré complexe. Pour des particules suffisamment larges, une loi du type $\tau_c \propto d^2$, comme pour des gouttelettes, reste une bonne estimation. En revanche, un exposant de l'ordre de $d^{1.8}$ s'avère plus adapté. Ceci est dû au fait que l'alumine s'accumule sur la surface de la particule lors de la combustion, et rompt ainsi la symétrie sphérique de la particule pour la suite de la combustion, ce qui engendre un mouvement de la particule et une phase de dégagement de chaleur oscillatoire. Pour des particules de l'ordre de

quelques microns, il a été observé que le temps de combustion n'est plus décrit par la même loi. La présence simultanée de réactions en phase gazeuse et de réactions hétérogènes en surface est souvent évoquée pour expliquer ce phénomène. En revanche, l'influence des réactions en surface et le moment où elles deviennent significatives ne sont toujours pas clairement établis. De plus, d'autres phénomènes ont été évoqués pour expliquer le comportement des fines particules micrométriques, tels que des effets de transport de masse et de chaleur dans le régime de libre parcours moléculaire (Mohan et al., 2009) ainsi que la cinétique de réaction en phase gazeuse (Bojko et al., 2014).

La propagation du front de flamme a souvent été traitée de manière analogue à des flammes de prémélanges gazeux. En effet, il est possible de définir une vitesse de flamme laminaire et le comportement en propagation exhibe des caractéristiques et des propriétés communes, comme la proportionnalité en $\sqrt{X_{O_2}}$, la distance de *quenching*, etc. La plupart des travaux expérimentaux concernant les vitesses de flamme laminaire sont restreints à des diamètres de l'ordre de quelques microns. Ceci est dû au fait que générer un aérosol à concentration stable pour des particules plus larges ou nanométriques est expérimentalement difficile, du fait des effets de sédimentation ou d'agglomération. Pour des poudres d'aluminium dans l'air avec un diamètre moyen d'environ $10\,\mu$m, les vitesses de flamme laminaire ont été estimées entre 20 et 40 cm/s, proche des valeurs caractéristiques des mélanges hydrocarbures-air. Le potentiel énergétique des nanoparticules s'est avéré plus difficile à exploiter : les vitesses de propagation de flamme observées ne sont pas très supérieures à celles des particules micrométriques. Ceci est dû au fait que les particules de nanoaluminium dans la zone de préchauffage subissent un processus de frittage, formant de gros agglomérats qui se comportent comme des particules micrométriques. En plus des interactions entre les particules, d'autres particularités des flammes métalliques ont été mises en évidence, comme des instabilités difficilement retrouvées dans les mélanges gazeux, liés aux effets de discrétisation de l'aérosol. L'influence du rayonnement et de l'étirement ont été également évoquées, mais la littérature reste sommaire sur ces sujets.

La combustion des fines particules micrométriques d'aluminium est particulièrement intéressante, proposant un compromis entre réactivité et facilité de manipulation. En revanche, elle fait intervenir une série de phénomènes encore mal maîtrisés, tel que le changement de la structure de flamme aux alentours de 10μm. A partir de ces observations, trois distributions de tailles de particules ont été sélectionnées et étudiées dans le chapitre 3, dont les diamètres moyens de Sauter valent 7.1 μm, 11.7 μm, et 17.9 μm.

2.2 Etudes sur la combustion du magnésium

La combustion du magnésium apparaît dans la littérature comme la base du développement de la théorie décrivant la combustion métallique comme un processus contrôlé par la diffusion de l'oxygène (Derevyaga et al., 1978). Étant un métal relativement volatile, avec un point d'ébullition à 1363 K et une pression de vapeur élevée, et formant principalement de la magnésie, MgO, la chimie des systèmes de magnésium-oxygène est relativement plus simple que celle des autres métaux. De plus, la magnésie est un oxyde très stable, avec un point de fusion à 3092 K et un point de vaporisation-dissociation à 3430 K. Le point de fusion du MgO n'étant que légèrement inférieur à la température adiabatique de flamme dans l'air, calculée à 3130 K à l'aide du logiciel Chemical Equilibrium with Applications fourni par la NASA, et prenant en compte les pertes thermiques par rayonnement des phases condensées pendant la combustion, il peut être assumé que la magnésie formée par la réaction passe à l'état solide.

Alors que le magnésium est moins abondant que l'aluminium sur la surface terrestre, il représente encore 1.5% de sa masse. Comme pour l'aluminium, il n'existe naturellement que sous la forme d'oxyde. L'obtention du magnésium dans son état pur passe principalement par l'électrolyse de la saumure, et les principaux fournisseurs mondiaux sont la Russie, la Chine et la Corée du Nord. L'addition de magnésium à l'aluminium permet de former des alliages encore plus légers tout en gardant une résistance mécanique adéquate. Malgré une densité énergétique moins importante, le magnésium possède diverses applications dans le domaine de la combustion. Il est souvent employé dans les explosifs et les engins pyrotechniques. Par ailleurs, la combustion du magnésium dans du CO_2 possède des taux de combustion élevés, et cela présente un fort potentiel pour la génération d'énergie lors des missions d'exploration de Mars.

La combustion du magnésium partage beaucoup de caractéristiques avec celle de l'aluminium. Les deux métaux satisfont au critère de Glassman (équation 1.1), et donc leur température de flamme est bornée par la température de vaporisation-dissociation de l'oxyde métallique correspondant. De plus, leur température adiabatique de flamme est supérieure à la température de vaporisation du métal, ce qui permet de supposer la présence de la vapeur métallique. Ainsi, la revue bibliographique présentée dans cette section a pour but de souligner les différences dans les mécanismes et les propriétés de combustion qui séparent la combustion du magnésium de celle de l'aluminium. Comme précédemment, une revue bibliographique non exhaustive des travaux expérimentaux dans la littérature portant sur la combustion de magnésium est présentée dans le tableau 2.2. Une synthèse basée sur ces travaux est présentée dans la section 2.2.5.

TABLEAU 2.2 – Récapitulatif des travaux expérimentaux sur la combustion de magnésium

Référence	d_0 (μm)	P (atm)	Atmosphère gazeuse
Wolfhard and Parker (1949)	rubans	1	Air
Fassell et al. (1951)	–	1	Air
Cassel and Liebman (1959)	15−70	1	Air, O_2
Cassel and Liebman (1962)	50−120	1	Air, O_2, O_2/He, O_2/Ar
Cassel (1964)	20−120	1	Air, O_2, O_2/He, O_2/Ar
Laurendeau and Glassman (1971)	Masse	0.4−5	O_2
Prachukho et al. (1971)	1−250	1	H_2O/N_2
Liebman et al. (1972)	28−120	1	Air
Law and Williams (1974)	50-100	0.5−2	Air, O_2/Ar
Shevtsov et al. (1976)	40−200	1	Air
Derevyaga et al. (1978)	3000−6000	1	Air, O_2/N_2
Takeno and Yuasa (1980)	Disque	1	Air
Ballal (1983)	15−70	1	O_2/N_2
Derevyaga (1983)	6000	1−20	Air, O_2/N_2, O_2/Ar
Newman and Payne (1987)	Cylindre/Ruban/Poudre	1	Air ; O_2/Ar
Boiko et al. (1989)	40−80	10−30	O_2
Aslanov et al. (1993)	7	1	Air
Yuasa and Fukuchi (1994)	Cylindre	0.1−1	CO_2/CO
Valov et al. (1994)	200−500	1	Air, CO_2
Shafirovich and Goldshleger (1992a)	Cylindre	1	CO_2/CO
Shafirovich and Goldshleger (1992b)	Cylindre	0.1−1	CO_2/CO
Roberts et al. (1993)	21	8.5−34	O_2
Abbud-Madrid et al. (1996)	Cylindre	1	O_2
Legrand et al. (1998)	50−100	0.1−2	CO_2/Ar
Goroshin et al. (1999)	< 44	1	CO_2/Ar
Dreizin et al. (2000)	250-400	1	Air
Shoshin and Altman (2002)	1000−2500	1	Air

TABLEAU 2.2 – (suite)

Référence	d_0 (μm)	P (atm)	Atmosphère gazeuse
Shoshin and Dreizin (2003)	20−50	1	Air
Gol'dshleger and Amosov (2004)	Cylindre	1	O_2/Ar
Cashdollar and Zlochower (2007)	16	1	Air
Corcoran et al. (2013a)	1−12	1	H_2O/N_2
Lim et al. (2014)	30−106	1	Air
Wang et al. (2015)	2−50	1	CO_2 / H_2O / N_2

2.2.1 Allumage

De façon similaire aux particules d'aluminium, une couche d'oxyde enveloppe les particules de magnésium. En revanche, le MgO forme une couche poreuse et non-protectrice au-delà d'une température de 720 K (Laurendeau and Glassman, 1971), ce qui entraîne que l'allumage des particules de magnésium ne soit pas directement lié à la fonte de la couche d'oxyde. En effet, Fassell et al. (1951) trouvent une température d'allumage de 896 K (légèrement en dessous de la température de fusion du magnésium, 924 K) et celle-ci est indépendante de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Par conséquent, les premières interprétations données à la température d'allumage d'une particule de magnésium isolée suivent le critère de Semenov d'allumage thermique. Dans une telle analyse, on considère que la génération de chaleur G due à l'oxydation peut être décrite par une réaction exothermique en une seule étape qui suit une loi de type Arrhenius. Le terme de génération de chaleur G s'écrit donc en fonction de l'enthalpie molaire de réaction $-Q$, la concentration surfacique du réactif c_F, un facteur pré exponentiel F indépendant de la température, de la température d'activation T_a et de la température de la particule T (Cassel and Liebman, 1959) :

$$G = Q c_F F exp(-T_a/T) \tag{2.8}$$

Les pertes de chaleur par unité de surface L, en négligeant l'effet du rayonnement et en supposant que la conductivité thermique du métal est très supérieure à celle de l'air, k, peuvent s'écrire en fonction du rayon de la particule r et de la température ambiante T_0 :

$$L = (k/r)(T - T_0) \tag{2.9}$$

L'évolution de la température de la particule en fonction de la densité ρ et de la capacité thermique c du magnésium est donc donnée par :

$$(4\pi r^3/3)\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 4\pi r^2 (G - L) \tag{2.10}$$

La température d'allumage T_i est donc la température satisfaisant les conditions $G = L$ et $\partial G/\partial T = \partial L/\partial T$. A partir de cette formulation, Cassel and Liebman (1959) ont développé une expression simplifiée pour la température d'allumage d'une particule isolée en fonction du diamètre de la particule, qui indique que la température d'allumage diminue lorsque de diamètre augmente. Cassel and Liebman (1959) ont également réalisé des mesures expérimentales sur les températures d'allumage pour des particules de magnésium entre 15 μm et 70 μm dans un four. Il a été observé que la température d'allumage décroît quand le diamètre de la particule augmente, allant de 1050 K à 913 K. Pour des nuages de particules, les auteurs argumentent que, puisque les particules à l'intérieur du nuage sont partiellement protégées des pertes de chaleur par les particules avoisinantes et reçoivent également une partie de la chaleur dégagée lors de la réaction de ces dernières, les aérosols de magnésium s'allument plus aisément que des particules isolées. Du fait de ces effets collectifs, la température d'allumage décroît lorsque la concentration du nuage augmente. Expérimentalement, les auteurs ont observé qu'une augmentation de la concentration d'un nuage de magnésium à 7 μm de 60 g/m^3 à 160 g/m^3 réduit la température d'allumage d'environ 250 K. Pour un nuage à 55 μm, cet effet est beaucoup moins important, avec une réduction d'environ 35 K. Les auteurs ont expliqué ce comportement comme une conséquence du fait que la distance moyenne entre les particules est plus faible quand le diamètre des particules est moins important. La concentration en oxygène n'exerce qu'une légère influence sur la température d'allumage.

Pour confirmer ces résultats, Cassel and Liebman (1963) ont étudié l'allumage des particules de magnésium de taille entre 20 μm et 120 μm avec de l'air et des mélanges 20% O_2 + 80 % He et 20% O_2 + 80 % Ar, ce qui fait varier la conductivité thermique de l'atmosphère environnante. Dans la plage de diamètres étudiés, il a été observé que les températures d'allumage déterminées expérimentalement augmentent quand la taille de la particule diminue et quand la conductivité thermique augmente, ce qui est consistant avec la théorie d'allumage thermique. De plus, les estimations des coefficients de conductivité thermique à partir de la théorie de Semenov et les mesures expérimentales de la température d'allumage sont en accord avec les valeurs théoriques pour les mélanges gazeux étudiés.

Takeno and Yuasa (1980) ont proposé une étude expérimentale sur l'allumage de disques de 20 mm de diamètre de magnésium et des alliages Mg-Al en utilisant un écoulement chauffé incident sur l'échantillon. Cette étude a montré que l'allumage du magnésium se fait par un processus hétérogène de surface à quatre étapes, puis la réaction transite vers une réaction ho-

mogène en phase gazeuse. Pour du Mg pur, les températures critiques d'allumage sont de 880 K, et l'observation des bandes d'émission dans le système $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ du MgO met en évidence la présence d'une réaction homogène après l'allumage.

Boiko et al. (1989) ont aussi étudié l'allumage des particules de magnésium dans de l'oxygène dans un tube à choc (section 2.1.1). Pour des particules de Mg comprises entre 40 et 80 μm, une température d'allumage de 1368 K fournit un accord satisfaisant avec les délais d'allumage mesurés expérimentalement. Cette température correspond aussi à la température de vaporisation du Mg, et les auteurs affirment donc qu'une montée de température jusqu'au point de vaporisation du Mg est une condition suffisante pour son allumage.

Roberts et al. (1993) ont étudié l'allumage de particules d'aluminium, de magnésium et de leurs alliages derrière une onde de choc réfléchie. Le temps d'allumage a été mesuré à partir de la durée qui s'écoule entre l'onde réfléchie et l'apparition d'un signal lumineux. Ils ont trouvé que l'augmentation de la masse de magnésium dans l'alliage contribue à diminuer le temps d'allumage. Cet effet s'atténue pour de fortes températures et pressions. Pour des particules de magnésium à 20 μm, une pression de 17 atm et une température de 2250 K derrière l'onde de choc réfléchie, l'allumage de ces particules a été observé à 1500 K.

Yuasa and Fukuchi (1994) se sont intéressés à l'allumage des cylindres de magnésium de diamètre 9.5 mm et 5 mm d'épaisseur dans un écoulement de CO_2/CO. Leurs observations indiquent que le processus d'allumage démarre par une première étape, contrôlée par la cinétique chimique, et est suivi d'une étape de réactions en phase gazeuse, contrôlée par la diffusion du CO_2. Les auteurs observent aussi la formation, pendant la première étape, d'une couche protectrice dont la rupture marque la transition vers les réactions en phase gazeuse, puis vers un régime de combustion établie. Les températures d'allumage diminuent pour de faibles pressions et pour de fortes concentrations de CO_2, et ont été mesurées entre 1070 K et 1170 K.

Abbud-Madrid et al. (1996) ont proposé une étude de l'effet de la gravité sur l'allumage et la combustion du magnésium sous forme d'un échantillon de 4 mm de diamètre par 4 mm de hauteur, dans de l'oxygène et à pression atmosphérique. Lors de la combustion, les auteurs ont observé des bandes d'émission liées au MgO(g) et au Mg(g), ce qui met en évidence la présence des réactions en phase gazeuse en plus des observations qualitatives de la flamme. Les températures d'allumage obtenues étaient d'environ 1100 K, et l'absence de gravité n'a pas eu d'influence sur cette valeur. Les auteurs argumentent que, puisque l'allumage est une conséquence de la compétition entre perte et génération de chaleur, les températures d'allumage varient selon le dispositif expérimental et ne sont pas une propriété intrinsèque au métal. Les principales sources de pertes de chaleur seraient la conduction et le rayonnement. Le faible rôle de la convection expliquerait l'absence d'influence de la gravité sur l'allumage.

Legrand et al. (1998) ont étudié l'allumage par laser et la combustion des particules isolées de magnésium en lévitation électrostatique dans des atmosphères de CO_2/Ar pour une plage de pressions allant de 0.1 à 2 MPa. Ils ont observé que l'augmentation de la pression partielle de CO_2 contribue à augmenter la probabilité d'allumage de la particule. Il peut donc être déduit que le processus d'allumage dans du CO_2 est lié à la cinétique chimique. Les particules de plus faible diamètre ont nécessité des pressions plus importantes pour assurer l'allumage, ce qui est en accord avec les mesures de température d'allumage discutées précédemment et peut être attribué à des pertes de chaleur plus importantes.

Gol'dshleger and Amosov (2004) ont mené des essais isothermes dans un dispositif de thermogravimétrie pour des échantillons cylindriques de magnésium de 2 mm de diamètre et de hauteur. Les différents régimes d'oxydation ont été observés selon la température ambiante et la concentration d'oxygène dilué dans de l'argon. Les auteurs soulignent l'importance de la couche d'oxyde dans les mécanismes de cinétique hétérogène qui gouvernent l'allumage du magnésium.

2.2.2 Temps de combustion

La nature de la magnésie entraîne quelques particularités dans la combustion du magnésium. En effet, le fait que la couche d'oxyde soit perméable au Mg permet que l'allumage se produise à des températures beaucoup plus faibles que pour l'aluminium. De plus, dans la plupart des configurations expérimentales, la température de flamme reste en dessous de la température de fusion de la magnésie, et donc la structure de la particule pendant sa combustion n'est pas analogue à l'aluminium, puisqu'il est possible que la couche d'oxyde se maintienne intacte s'il n'y a pas de fracture mécanique. Néanmoins, une fois l'allumage achevé, plusieurs auteurs ont observé une combustion en phase gazeuse pour différentes conditions expérimentales.

Cassel and Liebman (1962) et Cassel (1964) ont mené des études sur la combustion des particules de magnésium isolées de diamètre entre 20 μm et 120 μm dans différents mélanges d'oxygène dilués avec un gaz inerte. Les résultats sont en accord avec le modèle d'une cenosphère (figure 2.10). Alors que la couche d'oxyde resterait intacte, il existe à l'intérieur un équilibre à haute température entre le métal fondu et la vapeur métallique. La nature poreuse de la couche d'oxyde permettrait l'éjection de la vapeur de Mg, et la combustion aurait lieu en phase gazeuse, contrôlée par la diffusion d'oxygène. Les temps de combustion ont été mesurés pour des particules de 50, 80 et 100 μm de diamètre dans un four avec 20% O_2/ 80% Ar à 1200 K. La constante de taux de combustion β obtenue pour ces expériences a été déterminée entre $0.86 \cdot 10^{-2} < \beta < 1.36 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s.

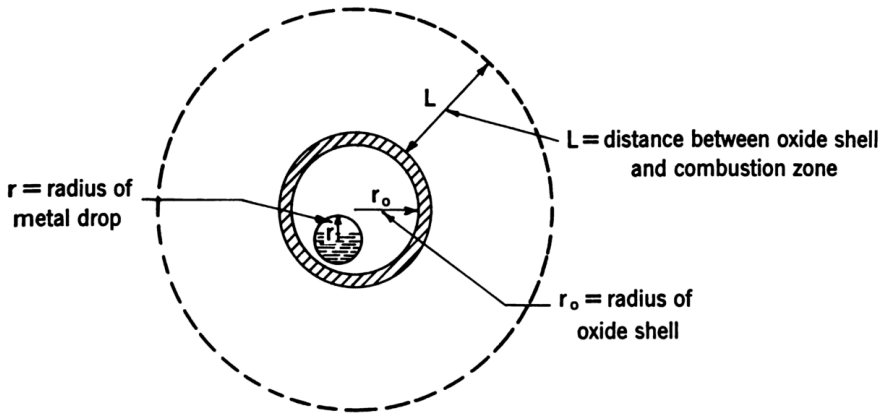


FIGURE 2.10 – Modèle pour la combustion d'une particule de magnésium isolée (Cassel, 1964).

Prachukho et al. (1971) se sont intéressés à la combustion des particules de Mg de diamètre entre 20 μm et 120 μm brûlant derrière une flamme de H_2/O_2 diluée à l'azote, pour des pressions de 1, 6 et 11 atm. L'observation du temps de combustion τ_c a permis d'établir une corrélation en fonction du diamètre initial du type $\tau_c = 2 \cdot 10^{-5} d^{2.5}$ pour la pression atmosphérique et de $\tau_c = 4.8 \cdot 10^{-3} d^{1.6}$ pour des pressions de 6 et 11 atm.

Les temps de combustion des particules de Mg de diamètre 60 μm, 84 μm et 120 μm en lévitation électrostatique et allumées par laser dans l'air ont été mesurés par Liebman et al. (1972). L'étude propose que, lors de l'allumage laser, la température de la particule augmente rapidement jusqu'au point de vaporisation du Mg, permettant la mise en place d'une combustion en phase gazeuse. La constante β décrivant le taux de combustion en fonction du diamètre a été déterminée entre $0.72 \cdot 10^{-2} < \beta < 1.3 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s.

Law and Williams (1974) ont étudié la combustion des particules de magnésium de diamètre entre 50 μm et 200 μm suspendues par une fibre de verre et allumées par laser. Les auteurs ont observé que la combustion se déroule principalement en phase gazeuse, ainsi que l'accumulation de l'oxyde métallique à la surface de la particule. Cette accumulation est responsable de l'extinction de la réaction avant l'épuisement du métal, empêchant de définir un temps de combustion. En remplacement, le temps jusqu'à l'extinction a été mesuré et corrélé au diamètre initial par une loi en d^2. Les auteurs ont également observé une influence importante de la concentration de O_2 sur les taux de combustion. Pour une fraction molaire d'oxygène proche de celle de l'air, les temps de combustion τ_c obtenus correspondent à une constante de taux de combustion $\beta = d^2/\tau_c$ de $1.28 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s.

Shevtsov et al. (1976) ont suivi la combustion des particules de magnésium (diamètre entre 40 μm et 200 μm) dans l'air et à pression atmosphérique. Les particules ont été placées dans un tube chauffé dont la température du gaz intérieur était suivie par un thermocouple. Une

première étape a été observée entre 870 K et 1070 K, et pour une durée de quelques secondes, pendant laquelle le diamètre de la particule augmente sans la détection d'émission lumineuse. Cette étape est suivie par une forte émission lumineuse dont la durée est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Les auteurs ont observé que la durée de l'émission lumineuse, τ, était corrélée au diamètre initial de la particule, d, par une loi $\tau \propto d^2$. A la fin de l'expérimentation, les produits de combustion étaient composés principalement d'une sphère creuse et d'une faible quantité d'oxyde sub micrométrique sous forme d'un dépôt blanc autour de la position initiale.

Derevyaga et al. (1978) ont utilisé des sphères allant de 2 à 6 mm pour étudier la combustion du magnésium dans l'air et des atmosphères O_2/N_2 avec différentes concentrations en oxygène. L'allumage est produit soit par l'injection d'un écoulement chauffé dans un four ou par induction thermique via un filament chauffé, et des résultats similaires ont été obtenus ont été dans les deux cas. Les auteurs observent que l'échantillon perd progressivement sa couche d'oxyde, et une flamme en phase vapeur se forme à une certaine distance de la surface de la particule. Les temps de combustion obtenus ont été corrélés à une loi en d^2.

Derevyaga (1983) a poursuivi la recherche sur les sphères de magnésium de 6 mm dans des conditions expérimentales similaires et en faisant varier la pression. Dans une première étape, une combustion en phase vapeur a été observée, formant une zone de forte émission lumineuse qui correspond à la zone de condensation des produits de combustion. Au fur et à mesure que les produits se condensent et passent à l'état solide dans cette zone de fortes températures, une couche d'oxyde se forme, enveloppant la particule. Les auteurs soulignent que le frittage et l'agglomération de la magnésie peuvent être responsables de la formation de cette couche. Cette couche externe peut se connecter à la couche interne à certains endroits. Quand la couche externe est complètement formée, la combustion en phase gazeuse s'arrête, mais la combustion se poursuit à l'intérieur de la structure formée. La durée de cette première étape de réactions en phase gazeuse diminue avec la température. A cela, l'auteur attribue le fait qu'à de fortes pressions, la pression de vapeur du métal est plus importante, ce qui entraîne que la concentration de produits solides dans la zone de condensation augmente aussi.

Dans le contexte de l'exploration de Mars, Shafirovich and Goldshleger (1992a) se sont intéressés à la combustion des échantillons cylindriques de magnésium de diamètre et hauteur de 2 mm dans des mélanges CO_2/CO et à des fortes températures (1000 K), en suivant la température du gaz et l'émission lumineuse pendant la combustion. Pour des mélanges avec une fraction molaire de CO_2 supérieure à 60%, l'augmentation de ce pourcentage réduit le temps de combustion. De plus, la réaction Mg + CO_2 se produit en phase vapeur. En réduisant encore la concentration de CO_2, le temps de combustion augmente de manière significative, ainsi que l'émission de la flamme et de son rayon. En dessous de 50% CO_2, la fraction molaire n'a plus eu d'effet clair sur le temps de combustion. Le principal effet observé a été un accroissement de

la dispersion des mesures. Les auteurs concluent donc que pendant la combustion dans le CO_2, deux réactions coexistent. La première, homogène en phase vapeur, est Mg + CO_2 $\rightarrow$ MgO + CO. La réaction Mg + CO $\rightarrow$ MgO + C, plus lente, correspond à une réaction hétérogène. Les deux phénomènes coexistent et sont en compétition. Les conditions expérimentales déterminent la transition d'un régime vers l'autre.

En utilisant le même dispositif expérimental, Shafirovich and Goldshleger (1992b) ont suivi la température de l'échantillon dans une atmosphère de CO_2 en attachant ce dernier à un thermocouple. Les mesures montrent que, plus la taille de l'échantillon est faible, plus sa température augmente. Pour une taille de 1 mm, la température de la goutte est de 300 à 400 K supérieure à la température de vaporisation du magnésium. Cette augmentation de la température est associée à des taux de réaction et de transport de masse et de chaleur plus élevées pour des diamètres plus faibles. La stabilité de la particule surchauffée est attribuée à la formation de couches d'oxyde similaires à celles proposées par Derevyaga (1983).

Valov et al. (1994) ont mené des observations sur la combustion et notamment sur le spectre d'émissions de particules de magnésium entre 200 μm et 500 μm dans l'air et dans le dioxyde de carbone à pression atmosphérique. Dans les deux cas, les bandes vertes de la magnésie vapeur et des pics correspondant au Mg vapeur ont été observés, pour ensuite disparaitre avant la fin de la luminescence totale de la particule. La durée des émissions en phase vapeur serait donc une mesure plus appropriée du temps de combustion, puisque les produits de combustion chauds continuent d'émettre après la fin de la réaction. Dans l'air, le temps de combustion s'est montré proportionnel au diamètre de la particule selon une loi en $d^{1.36}$. Dans du CO_2, la durée d'émission des bandes gazeuses dues à MgO(g) a été plus courte que la durée des pics correspondant au Mg(g). Ceci a été attribué au fait que, lorsque la combustion avance, la concentration de CO augmente, ce que fait diminuer le taux de réaction en phase vapeur.

Legrand et al. (1998), lors de l'étude des particules de Mg en lévitation dans du CO_2, et Legrand et al. (2001), dans une étude complémentaire sur l'allumage et la combustion d'un échantillon de magnésium attaché à un filament chauffant, ont pu mesurer des temps de combustion, définis à partir de l'émission lumineuse, dans des conditions de gravité normale et de microgravité. Les auteurs proposent une corrélation pour le temps de combustion τ_c dans le CO_2 pour des particules de diamètre d entre 50μm et 2 mm et lorsque les pertes par convection sont négligeables selon $\tau_c = 0.68\,d^2$. Lorsque la convection naturelle intervient, la meilleure corrélation est donnée par $\tau_c = 0.48\,d^2$.

Dreizin et al. (2000) ont étudié la combustion des particules de magnésium de diamètre entre 250 μm et 400 μm en chute libre dans l'air. Les temps de combustion, définis à partir de la durée de l'émission lumineuse, correspondent à une constante de taux de combustion β

comprise entre $0.89 \cdot 10^{-2}$ à $1.0 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s.

Shoshin and Altman (2002) se sont intéressés à la mesure directe de la quantité d'énergie perdue par rayonnement lors de la combustion des particules isolées de Mg dans l'air, en utilisant des particules de diamètre entre 1 mm et 2.5 mm. Pour la globalité des cas étudiés, la radiation correspond à 40% de l'énergie dégagée par la combustion. Les temps de combustion ont également été mesurés, et suivent la corrélation $\tau_c = 0.95 \cdot d^2$, où le temps de combustion τ_c est donné en secondes et le diamètre est donné en mm^2.

Des résultats similaires sont présentés par Shoshin and Dreizin (2003), à partir de la reconstruction du profil de rayonnement d'une flamme laminaire de magnésium-air. A partir d'un modèle simplifié, les auteurs trouvent que l'émission de la flamme est mieux décrite lorsque le temps de combustion τ_c, donné en secondes, est corrélé au diamètre de la particule en centimètres selon $\tau_c = 1.0 \cdot 10^2 \cdot d^2$. La constante β pour le taux de combustion vaut donc $\beta = 1.0 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s, ce qui donne un bon accord avec les résultats d'autres auteurs (Cassel, 1964, Dreizin et al., 2000, Law and Williams, 1974, Liebman et al., 1972, Shoshin and Altman, 2002).

Corcoran et al. (2013a) ont injecté des particules micrométriques de Al et Mg dans un écoulement d'azote coaxial à l'écoulement principal de H_2/O_2. Les particules brûlent donc dans un environnement de vapeur d'eau à 2500 K. Les temps de combustion τ_c ont été estimés en suivant les traces individuelles des particules. Pour les particules de magnésium ce temps a été décrit en fonction du diamètre de la particule comme étant $\tau_c \propto d^{0.68}$.

Lim et al. (2014) ont mis en place un dispositif de lévitation électrostatique très similaire à celui présenté par Legrand et al. (1998, 2001) et Marion et al. (1996) pour étudier la combustion des particules isolées d'aluminium et de magnésium, de diamètres entre 30 μm et 106 μm, dans l'air. L'allumage des particules de magnésium se fait plus aisément que pour l'aluminium, et leur temps de combustion est de 3 à 5 fois plus petit que pour ce dernier. L'exposant de la loi en d^n décrivant le temps de combustion est de 1.55 pour des particules de Mg et de 1.24 pour des particules d'aluminium.

2.2.3 Température de flamme

Plusieurs étapes ont pu être observées lors de la combustion du magnésium, de l'allumage par des réactions hétérogènes, à la formation d'une phase vapeur et à la condensation ou accumulation des produits solides de combustion. Alors que la particule peut avoir une température propre au métal non oxydé pendant la combustion, l'oxyde formé est, par définition, à

la température de la flamme et il va donc émettre un spectre continu selon une loi de Planck et l'émissivité du matériel. Il est donc possible d'évaluer la température de combustion d'une poudre en analysant son spectre d'émission. En revanche, pour des poudres métalliques ayant une réaction en phase vapeur, la faible taille des oxydes formés par la combustion en phase vapeur et l'émission des espèces gazeuses font que cette analyse du rayonnement nécessite d'une attention particulière.

Wolfhard and Parker (1949) ont observé l'émission des rubans de magnésium dans l'air et ont essayé de déterminer des températures de flamme en faisant l'hypothèse d'un corps noir. Ils ont mesuré des températures d'environ 4200 K pour la combustion du magnésium, ce qui n'est pas physique. Les températures mesurées par inversion de la ligne d'émission du sodium dans cette même étude ont été d'environ 3150 K, ce qui est plus vraisemblable. Les auteurs ont attribué cet écart à la présence des oxydes nanométriques dont le diamètre est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde visibles.

Derevyaga et al. (1978) ont suivi la température des particules de magnésium de 2 mm à 6 mm attachées à un thermocouple dans des atmosphères O_2/N_2 à différentes concentrations en oxygène. Lorsque la concentration en oxygène est très importante, la température de la particule monte rapidement jusqu'à la température de vaporisation du Mg, et la goutte métallique éclate. Une explication possible à ce phénomène a été fournie par Yetter et al. (2009). Lors de la combustion en excès d'oxygène, celui-ci peut diffuser jusqu'à la surface du métal et se dissoudre dans le métal liquide. Comme l'oxygène est très peu soluble dans le Mg, la solution devient sursaturée et la particule éclate.

Newman and Payne (1987) ont mesuré des températures lors de la combustion du magnésium, sous forme de bloc de métal, de ruban et de poudre, dans l'air et des mélanges O_2/Ar. Les températures mesurées par pyrométrie et avec un thermocouple ont été similaires, de 1820 K à 1930 K. Le spectre d'émission de la flamme a également été observé en utilisant un prisme, et deux contributions ont été observées. La première correspond à une émission continue provenant des espèces condensées. Les bandes d'émission associées au MgO(g) et Mg(g) ont été observées superposées à l'émission continue, mettant en évidence la combustion en phase vapeur.

Dreizin et al. (2000) ont étudié des particules de magnésium en chute libre en combustion dans l'air. L'intensité de l'oxydation en phase gazeuse a été étudiée en comparant l'intensité lumineuse à 500 nm, correspondant à la principale tête de bande des bandes vertes du MgO(g), et à 510 nm, longueur d'onde dépourvue de contributions gazeuses et proche de 500 nm. Pour des particules de 400 μm, l'intensité à 500 nm est supérieure à l'émission continue de fond au début de la réaction, et s'approche de cette dernière lorsque la combustion de la particule progresse, ce

qui est similaire aux observations de Valov et al. (1994). Pour des particules de diamètre de 250 μm, l'intensité de l'émission à 500 nm (MgO) est supérieure à l'intensité de l'émission à 510 nm (phase condensée). Les températures de flamme ont été mesurées par pyrométrie, à environ 2850 K. Ces valeurs élevées pour la température de flamme, très supérieures à la température de vaporisation du Mg, soulignent la présence d'une réaction en phase gazeuse. De plus, l'étude des particules ayant subi un *quenching* avant la fin de la combustion a montré la présence d'une fumée d'oxyde autour de la particule confirmant cette hypothèse. En revanche, l'étude de la composition élémentaire du résidu a mis en évidence la présence de l'oxygène dissous dans la particule. Dreizin et al. (2000) proposent donc que le taux de combustion en phase gazeuse soit insuffisant pour consommer tout l'oxygène environnant. Ce dernier peut donc diffuser vers la surface de la particule et former une solution Mg$-$O liquide. Cette dissolution et la séparation exothermique qui s'ensuit ont lieu de façon simultanée à la flamme gazeuse, et peuvent devenir par la suite le principal mécanisme de combustion.

Shoshin et al. (2003), en utilisant le système de génération d'aérosol électrostatique représenté dans la figure 2.9, se sont également intéressés aux flammes de magnésium-air. La température de flamme mesurée par pyrométrie a été de 3000 $\pm$ 200 K pour les poudres de magnésium à différentes distributions de taille de particule.

Cashdollar and Zlochower (2007), lors de leurs travaux sur l'explosion de poussières dans une enceinte quasi sphérique de 20 litres, ont également étudié l'explosion d'une poudre de magnésium de diamètre moyen de 16 μm, et ont mesuré la température de flamme à l'aide d'un pyromètre à six voies dans l'infrarouge. Les auteurs obtiennent une température de 2800 $\pm$ 100 K, équivalente aux résultats obtenus pour une poudre d'aluminium de diamètre similaire.

Lim et al. (2014) ont également mesuré les températures de flamme des particules de Mg et Al en lévitation électrostatique dans l'air à l'aide d'un pyromètre bi couleur. Pour la gamme de tailles étudiées, les températures de flammes d'une particule de Mg ont été entre 3064 K et 3081 K, très proches de la température adiabatique de flamme et de la température de vaporisation-dissociation du MgO.

Wang et al. (2015) ont étudié le comportement de poudres de magnésium de diamètre moyen de 7 μm et 32 μm insérées dans une flamme d'acétylène-air, cette dernière pouvant être laminaire ou turbulente. L'émission des particules individuelles est superposée à l'émission de la flamme d'acétylène et a été suivie à différentes longueurs d'onde, permettant une mesure de la température et du temps de combustion. Les températures de flamme dans les produits de combustion de la flamme d'acétylène ont été d'environ 2300 K pour la poudre de 32 μm et 2600 K pour la poudre de 7 μm, sans effet remarquable de la turbulence. Les auteurs observent que les temps de combustion sont proportionnels à $d^{0.8}$, et que l'augmentation de l'intensité de

turbulence contribue à diminuer le temps de combustion.

2.2.4 Vitesse de flamme

Après l'allumage, les particules de magnésium montent en température, produisant de la vapeur de Mg qui s'oxyde à une certaine distance de la surface de la particule. Dans l'air, les différents travaux expérimentaux dans la littérature présentés dans la section 2.2.2 montrent que le taux de combustion est fonction du diamètre de la particule au carré. Un aérosol de magnésium-air produit un front de flamme dont la vitesse de propagation est contrôlée principalement par la combustion des particules individuelles. En revanche, comme cela a été souligné dans la section 2.1.4, la transposition des conclusions obtenues pour des particules isolées pour estimer les vitesses de flamme laminaire des nuages de particules n'est pas immédiate à cause des effets de coopération entre les particules et des changements locaux de concentration en oxygène. A ce titre, un front de flamme Mg-air est similaire à celui produit par un mélange aluminium-air, et la plupart des dispositifs expérimentaux présentés dans la section 2.1.4 ont également servi à étudier la combustion du magnésium.

Ballal (1983) a observé la propagation d'une flamme de magnésium-air dans un tube sous microgravité (2.7). Il s'est intéressé aux effets de la granulométrie, de la concentration de poudre et de la concentration d'oxygène. En faisant varier la richesse d'environ 0.5 à 1, la vitesse de flamme laminaire dans l'air pour une poudre de Mg à 70μm a augmenté de 8 cm/s à 15 cm/s, et celle d'une poudre à 15μm a augmenté de 25 cm/s à 42 cm/s. Ce comportement est similaire à celui observé par l'auteur pour des particules de aluminium de 38 μm et 10 μm, respectivement. L'effet de la pression partielle d'oxygène a été étudié pour une poudre à 34 μm, et il a été observé que son augmentation de 0.21 (air) à 0.6 entraîne une augmentation de la vitesse de flamme laminaire de 20 cm/s à 35 cm/s, ce qui s'approche d'une dépendance du type $S_L \propto \sqrt{X_{O_2}}$.

Aslanov et al. (1993) ont étudié la propagation des flammes métalliques dans un tube en quartz et la transition d'un régime de propagation laminaire à un régime oscillatoire. Pour des mélanges pauvres de Mg de diamètre 7 μm dans l'air, les vitesses de flamme laminaire obtenues par les auteurs ont été comprises entre 17 cm/s et 35 cm/s, pour des richesses allant de 0.25 à 0.9. Ainsi comme pour les autres poudres métalliques étudiées, des instabilités oscillatoires ont été observées, de façon similaire à des flammes gazeuses. Ceci a été attribué au couplage entre les oscillations acoustiques et la combustion.

Goroshin et al. (1999) se sont intéressés à des concepts de propulsion pour des missions sur Mars basés sur la combustion de Mg. En effet, si un transport est lancé depuis la Terre avec le

but de réaliser un trajet aller-retour vers Mars, plus de la moitié de sa masse correspondrait aux besoins de propulsion pour le trajet de retour. L'utilisation des ressources martiennes est donc fondamentale pour viabiliser cette nouvelle étape de l'exploration spatiale, et la combustion de Mg dans le dioxyde de carbone permettrait d'utiliser l'atmosphère de Mars (95.3% CO_2, 2.7% N_2, 1.6% Ar) en tant qu'oxydant. Goroshin et al. (1999) ont donc utilisé le dispositif expérimental (figure 2.8) qui avait déjà servi pour la caractérisation des vitesses de flamme des mélanges Al-air pour étudier des mélanges Mg-CO_2. Malgré une première estimation qui indiquait que les vitesses de flamme de ces deux mélanges étaient similaires, les auteurs n'ont pas réussi à stabiliser une flamme de Mg-CO_2, et ont attribué cela à une difficulté expérimentale à produire des mélanges stœchiométriques. La vitesse de propagation des flammes dans un tube a donc été étudiée au lieu des flammes de type Bunsen. Pour des mélanges de Mg-CO_2, la vitesse de propagation du front de flamme a été mesurée à 1 m/s, assez proche de la vitesse de propagation pour de mélanges Al-air (environ 0.9 m/s).

Shoshin and Dreizin (2003) ont également mesuré des vitesses de flamme pour des mélanges Mg-air dans un système de génération d'aérosol par lévitation électrostatique (figure 2.9). Ces données ont été obtenues à partir de la distance de stabilisation du front de flamme par rapport à la sortie de l'aérosol. Trois lots de poudres, obtenus par tamisage, ont été employés, correspondant à des diamètres $< 37\ \mu$m, $< 44\ \mu$m et $37\ \mu\text{m} < d < 44\ \mu$m. L'influence de la taille des particules est mise en évidence, puisque les vitesses de flamme obtenues ont été de 100 cm/s, 75 cm/s et 43 cm/s, respectivement.

2.2.5 Conclusion sur la bibliographie du magnésium

L'analyse bibliographique de la combustion du magnésium montre que, si au départ la chimie relativement plus simple associée à l'oxydation de Mg était appréciée pour faciliter la compréhension du phénomène, d'autres particularités intrinsèques au système Mg/O/MgO font que sa combustion reste assez complexe.

La nature réfractaire et poreuse de l'oxyde de magnésium entraîne notamment des différences importantes dans le processus d'inflammation par rapport à l'aluminium. En effet, la couche de MgO est non-protectrice au-delà d'environ 720 K, et il existe donc un phénomène d'oxydation due à la diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde avant que celle-ci soit rompue. L'allumage de magnésium est lié à la température pour laquelle le taux de génération de chaleur augmente de manière abrupte, et est souvent décrit par le critère de Semenov. La température d'allumage dépend donc de la taille de la particule, de la concentration du nuage et des conditions expérimentales d'échange de chaleur. Dans ce sens, cette température n'est pas une propriété fondamentale du mélange, et cette synthèse bibliographique montre que l'allu-

mage se produit pour une large plage de températures entre 900 K, alors que le magnésium est encore solide, et 1363 K, la température de vaporisation du Mg, selon la méthode expérimentale employée. En effet, la température d'allumage augmente lorsque le taux de chauffage augmente (Boiko et al., 1989). Pour des particules micrométriques, une température de 1000 K semble décrire relativement bien le phénomène lorsqu'elle est utilisée en tant que donnée d'entrée pour les modélisations de flamme (Shoshin and Dreizin, 2003).

Une fois la particule allumée, le magnésium commence à se vaporiser et une flamme alimentée par la vapeur se forme. Néanmoins, le rôle de l'oxyde MgO est toujours important. Son accumulation sur la surface de la particule (Law and Williams, 1974) ou la condensation dans la zone de réaction (Derevyaga, 1983) peut contribuer à la passivation de la particule. Pendant la phase d'intense émission lumineuse, la présence d'une phase gazeuse revient de manière systématique et aussi bien dans le CO_2 que dans l'air. Pour ce dernier oxydant, il existe un accord expérimental raisonnable entre plusieurs auteurs mettant en relation le temps de combustion τ_c et le diamètre de la particule au carré selon une constante $\beta = d^2/\tau_c \approx 1.0 \cdot 10^{-2}$ cm^2/s. Dans le CO_2 également, une corrélation en d^2 décrit l'évolution du temps de combustion en fonction de la taille de la particule. En revanche, lorsqu'une particule brûle dans de la vapeur d'eau, les résultats sont moins concluants, avec les exposants n des corrélations du type d^n compris entre 0.6 et 2.5. Contrairement à l'aluminium, l'effet de la taille sur le mécanisme de combustion, et spécifiquement des petits diamètres (< 10 μm et nanométrique), n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études.

Les différentes mesures de temps de combustion montrent également que le magnésium possède une plus grande réactivité que l'aluminium. Dans l'air, une première estimation du temps de combustion pour des particules micrométriques de magnésium et aluminium peut être obtenue par :

$$\tau_c^{Mg}[\text{ms}] = 10^{-3}\, d^2[\mu\text{m}], \quad \text{(Cassel, 1964, Shoshin and Dreizin, 2003)} \tag{2.11a}$$

$$\tau_c^{Al}[\text{ms}] = 3 \cdot 10^{-3}\, d^2[\mu\text{m}], \quad \text{(Beckstead, 2004, Shoshin and Dreizin, 2006)} \tag{2.11b}$$

Puisque la combustion des deux métaux fait intervenir une réaction en phase gazeuse, il est possible, dans une première analyse simplifiée, de traiter la propagation du front de flamme de manière analogue à des prémélanges gazeux (section 2.1.4). La vitesse de flamme laminaire S_L est donc corrélée au temps de combustion τ_c : $S_L \propto \tau_c^{-1/2}$. A diamètre équivalent, cette analyse mène à la conclusion que la propagation du front de flamme de magnésium serait environ 1.75 fois plus rapide que pour les poudres d'aluminium. Ballal (1983) a mesuré la vitesse de flamme d'une poudre d'aluminium de 10 μm et a obtenu une valeur de 41 cm/s. Pour une poudre de magnésium de 15 μm, cette analyse donne une valeur de $1.75 \cdot (10/15)^2 \cdot 41[\text{cm/s}] = 32$ cm/s,

très proche de la valeur de 35 cm/s trouvée expérimentalement. Une analyse comparative similaire est applicable aux travaux de Boichuk et al. (2002) et Aslanov et al. (1993). La vitesse de flamme d'Al-air à 6 μm est de 28 cm/s, et la vitesse de flamme estimée pour la poudre de Mg utilisée par les auteurs est de 36 cm/s, ce qui correspond bien à la vitesse de flamme expérimentalement mesurée de 35 cm/s. Ceci montre que, malgré la complexité du mécanisme de combustion, certaines simplifications peuvent être utiles, notamment la définition d'une surface de flamme ayant des propriétés similaires à celles des flammes gazeuses.

L'analyse bibliographique de la combustion du magnésium montre que si la chimie est relativement plus simple que celle décrivant la combustion de l'aluminium, de nombreux phénomènes, telle que la condensation de l'oxyde autour de la particule, font que le mécanisme de combustion n'est pas moins complexe. La présence d'une phase gazeuse, en revanche, semble bien établie, et ce pour différents milieux oxydants.

Chapitre 3

Caractérisations Préliminaires

3.1 Caractérisation des poudres

Les propriétés de combustion des poudres métalliques sont couramment données en fonction d'un diamètre représentatif. Ce travail suit la démarche couramment utilisée de la littérature en faisant référence aux poudres étudiées en fonction du diamètre moyen de Sauter, d_{32}, défini comme le diamètre de la sphère ayant le même rapport surface/volume que la particule d'intérêt. En revanche, le diamètre moyen de Sauter ne suffit pas pour caractériser des poudres métalliques. Celles-ci peuvent se différencier par rapport à d'autres paramètres, tels que l'étendue de la distribution de tailles, la pureté et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. Ces différences peuvent impacter de manière significative le comportement en combustion, et il est donc important de caractériser au mieux les poudres étudiées.

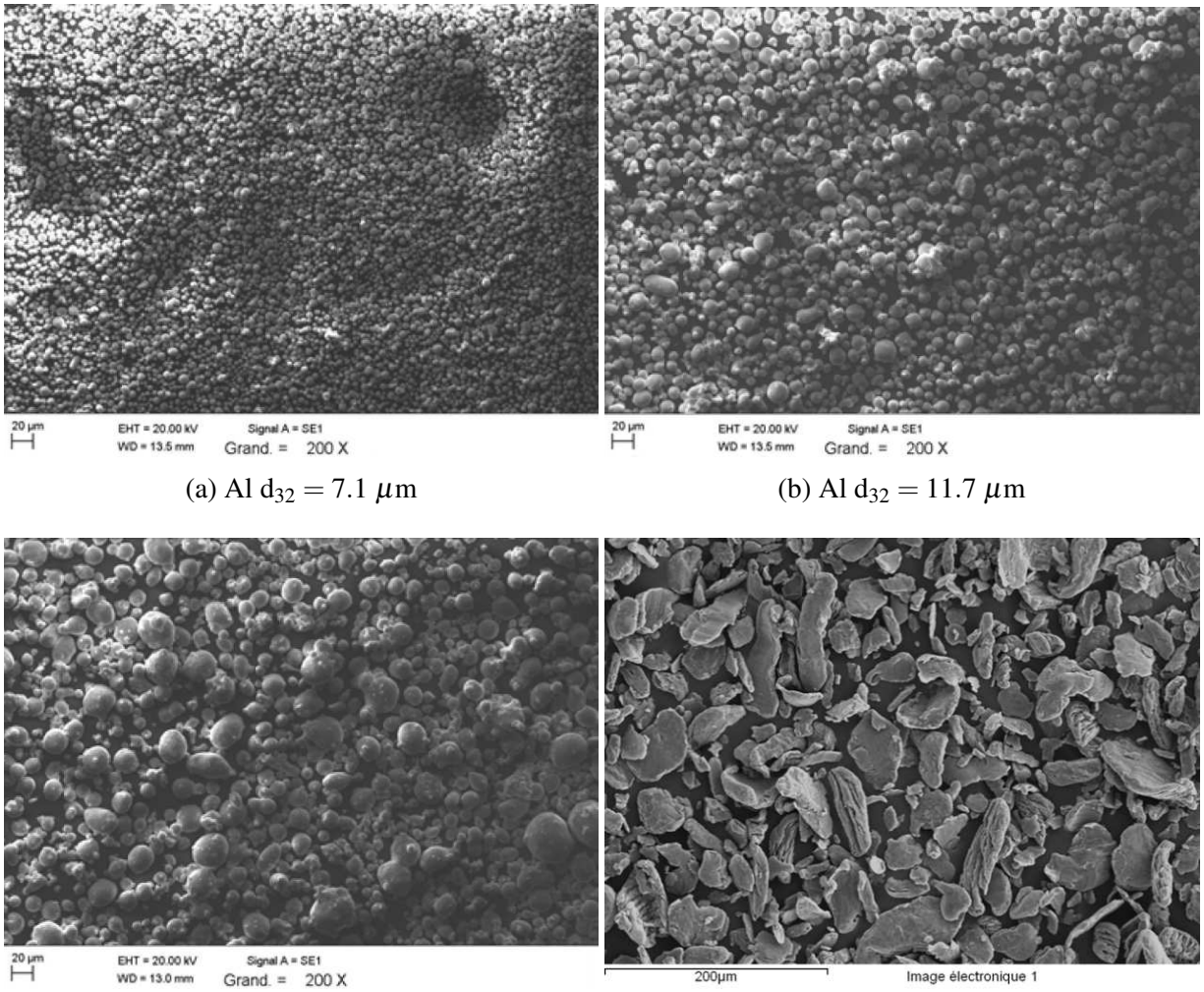
Ce chapitre décrit les moyens expérimentaux et les techniques utilisées pour déterminer la morphologie, la composition et la facilité d'allumage des poudres étudiées.

3.1.1 Distribution de tailles de particules

Les poudres d'aluminium utilisées dans cette étude ont été fournies par Poudres Hermillon. Elles sont pures (> 99.8 %) et sphériques, avec un diamètre moyen de Sauter compris entre 7 μm et 18 μm. La poudre de magnésium utilisée est également pure ($> 99.8\%$), mais irrégulière en forme. Fournie par Alfa Aesar, son diamètre moyen de Sauter est de $d_{32} = 38.3\,\mu$m et la distribution en taille des particules est plus étendue. En faisant subir à cette poudre un processus de tamisage, la distribution de tailles des particules a été améliorée, et le diamètre moyen diminué ($d_{32} = 23.5\,\mu$m).

La granulométrie de ces poudres a été caractérisée par un granulomètre laser Spraytec Malvern Instruments ayant les caractéristiques suivantes : la longueur d'onde du faisceau laser est de 670 nm et la focale de la lentille est de 100 mm. Il permet la mesure de particules dont le

diamètre est compris entre 0.5 et 200 μm. Les particules ont été mises en suspension avec le dispositif de dispersion d'un tube d'Hartmann (figure 3.5) entre le module émetteur et le module récepteur du granulomètre. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.2. L'observation des poudres (à l'exception du Mg à $d_{32} = 23.5$ μm) a également été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), afin d'évaluer leur morphologie de manière qualitative (figure 3.1).



(a) Al $d_{32} = 7.1$ μm

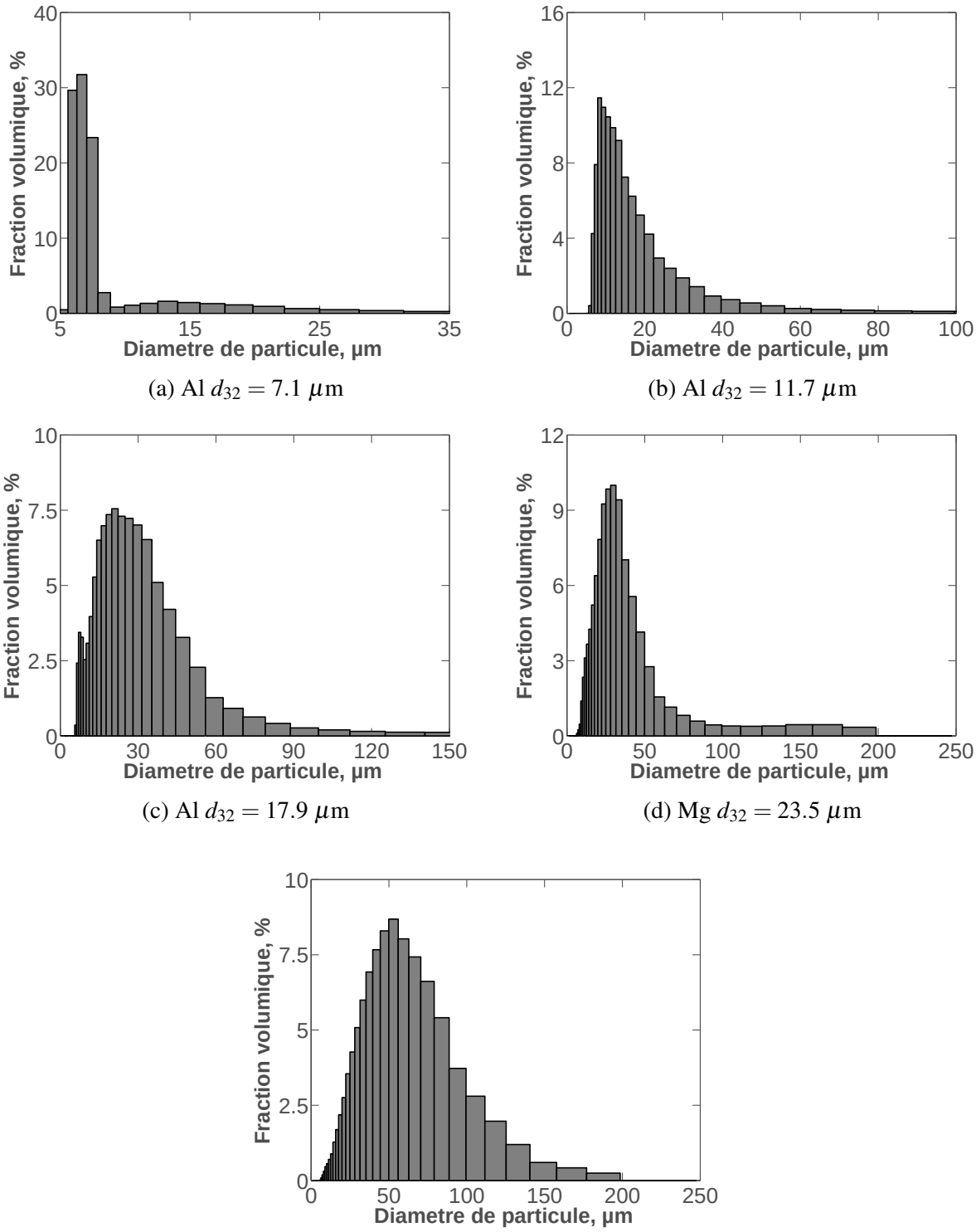
(b) Al $d_{32} = 11.7$ μm

(c) Al $d_{32} = 17.9$ μm

(d) Mg $d_{32} = 23.5$ μm

FIGURE 3.1 – Images en MEB à grandissement équivalent (200x) des poudres métalliques étudiées .

Ces analyses montrent que les poudres d'aluminium sont relativement sphériques. Lorsque le diamètre moyen augmente de 7.1 à 17.9 μm, les particules deviennent plus irrégulières et présentent des distributions de taille plus étendues. Les particules de magnésium sont beaucoup plus irrégulières, et présentent des tailles très diverses. Puisque le granulomètre laser est basé sur le principe de la diffraction de la lumière par une particule sphérique, les diamètres volumiques (fig. 3.2e) peuvent être biaisés (Baudry et al., 2007). L'intérêt d'utiliser le diamètre de Sauter est de corriger ces déviations de morphologie. A volume constant, des particules allongées



(a) Al $d_{32} = 7.1\ \mu$m

(b) Al $d_{32} = 11.7\ \mu$m

(c) Al $d_{32} = 17.9\ \mu$m

(d) Mg $d_{32} = 23.5\ \mu$m

(e) Mg $d_{32} = 38.3\ \mu$m

FIGURE 3.2 – Distributions de tailles des particules des différentes poudres étudiées.

présentent une plus grande surface spécifique, ce qui augmente leur réactivité. Le diamètre de Sauter prend en compte le rapport surface-volume de la particule, ce qui est généralement mieux adapté pour les corrélations de temps de combustion, et donc des vitesses des flammes.

3.1.2 Analyse thermogravimétrique

Des analyses de thermogravimétrie (ATG) ont été effectuées sur les cinq distributions de tailles étudiées, à l'aide d'une balance Setaram Setsys 16/18. Les principaux objectifs de ces expérimentations sont la détermination des concentrations massiques en oxyde métallique et d'eau dans la poudre non oxydée, ainsi que la température pour laquelle l'évaporation de l'eau adsorbée devient importante.

La concentration en oxyde sert à évaluer le pourcentage en masse de matière non réactive et à établir la concentration en masse de poudre équivalente à la stœchiométrie. Si l'on assume que les particules sont sphériques, il est possible de définir une épaisseur moyenne de la couche d'oxyde enveloppant la particule. Différentes expérimentations au cours du temps peuvent également servir à mesurer le vieillissement de la poudre ("perte de charge"). Pendant le stockage, la couche d'oxyde peut adsorber l'humidité de l'air. Pour ne pas subir cet effet lors de la caractérisation des propriétés de combustion, il est courant d'étuver la poudre avant de réaliser des essais. L'observation de la perte de masse en ATG correspondant à l'évaporation de l'eau permet de valider la température adéquate de l'étuve.

Des échantillons de 10 mg de poudre d'aluminium ont été placés dans une nacelle en alumine, et chauffés de 20 ^{o}C à 1570 ^{o}C à une vitesse de 20 $^{o}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ sous un balayage d'air. Ensuite, un plateau de température à 1570 ^{o}C a été maintenu pendant 1h30min pour assurer l'oxydation complète de l'échantillon. Pour les poudres de magnésium, la même procédure expérimentale a été employée, à l'exception de la température maximale, qui a été fixée à 1190 ^{o}C. Les tracés de l'évolution de la masse des échantillons en thermogravimétrie sont représentés dans la figure 3.3 en fonction du temps, et montrent que tous les échantillons ont été intégralement oxydés.

La masse d'eau évaporée lors des expérimentations est négligeable (de l'ordre de 0.1%), et le pic de perte de masse a lieu à une température proche de 65 ^{o}C. Pour assurer l'évaporation de l'eau avant les essais de combustion, les poudres seront donc étuvées à 60 ^{o}C pendant une durée minimale de 3 heures. La prise de masse subséquente est due à l'oxydation du métal. Puisque l'aluminium et le magnésium ne forment qu'un oxyde de manière préférentielle, il est possible de définir le gain massique dm dû à l'oxydation d'une masse m_0 de métal pur. L'écart entre cette valeur et la valeur mesurée correspond donc à la masse d'oxyde déjà présente sur l'échantillon (Baudry et al., 2007).

$$dm_{Al} = 0.89 \cdot m_0^{Al} \tag{3.1a}$$

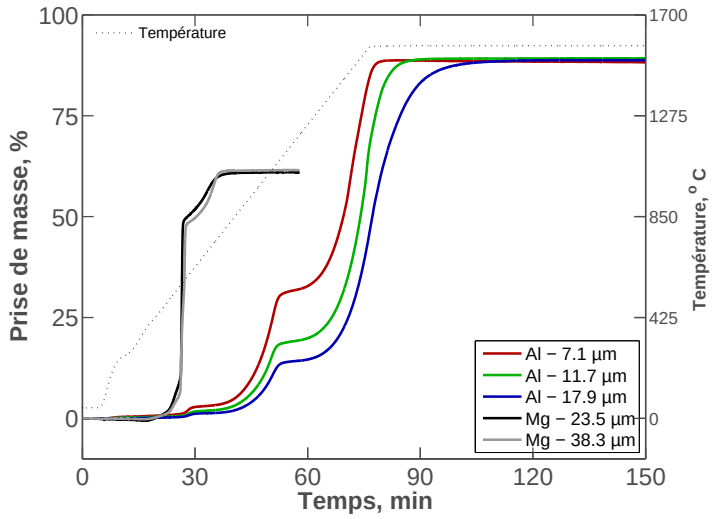


FIGURE 3.3 – Evolution de la masse des poudres étudiées en thermogravimétrie en fonction du temps. L'évolution temporelle de la température est représentée en trait pointillé.

$$dm_{Mg} = 0.66 \cdot m_0^{Mg} \tag{3.1b}$$

Cette hypothèse a été validée par un calcul d'équilibre chimique à pression atmosphérique et à la température finale lors des mesures en ATG, exécuté en utilisant le code NASA CEA (McBride and Gordon, 1996). Pour l'aluminium, le seul autre composant formé a été le AlN, à une fraction massique Y_{AlN} de 3.7% des produits solides. Pour le magnésium, on observe la formation de Mg_3N_2 à une fraction massique de 3.8% des produits solides. On observe que les poudres de magnésium présentent une plus grande fraction oxydée, de l'ordre de 6%, alors que la fraction massique d'alumine dans les poudres d'aluminium n'est que d'environ 0.2%. A partir de ces mesures, et du diamètre moyen de Sauter, on définit une épaisseur moyenne de la couche d'oxyde, δ_{oxyde}. Les caractéristiques de morphologie et les compositions obtenues sont indiquées dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Résumé des caractéristiques des distributions des tailles des particules

Nom commercial	Forme	d_{10} (μm)	d_{32} (μm)	d_{90} (μm)	Y_{oxyde}, wt%	δ_{oxyde} (nm)
Mg tamisé	Irrégulière	13.5	23.5	49.7	6.46	128
Mg-325	Irrégulière	21.3	38.3	91.44	5.68	183
Al ULTE 0665	Sphérique	5.8	7.1	10.8	0.227	1.54
Al ULTE 01065	Sphérique	7.6	11.7	24.7	0.097	1.10
Al ULT 02065	Sphérique	9.1	17.9	44.3	0.236	5.36

Les dérivées des signaux de thermogravimétrie sont représentées dans la figure 3.4. Pour l'aluminium, les résultats obtenus correspondent aux résultats présentés par Trunov et al. (2005) (fig. 2.2). Selon les auteurs, le premier pic d'oxydation commence à 550 °C et est dû à la

transformation de l'alumine amorphe en $\gamma-Al_2O_3$, plus dense que la phase amorphe. Ainsi, le volume recouvert par la $\gamma-Al_2O_3$ est plus faible, ce qui expose le noyau métallique de la particule. Le premier pic de prise de masse correspond à l'oxydation de l'aluminium exposé lors de cette transformation de phase. Une fois que la couche d'oxyde se rétablit, le taux d'oxydation augmente lentement, pendant que la $\theta-Al_2O_3$, similaire à la phase γ, est formée. Vers 1050 ^{o}C, la formation de $\alpha-Al_2O_3$ fait chuter de façon drastique le taux d'oxydation. L'oxydation a été plus importante en terme de taux d'oxydation pour les poudres de faible diamètre moyen. Ce résultat peut vraisemblablement être attribué à une plus grande surface spécifique.

Les poudres de magnésium présentent un comportement différent, et on retrouve dans la figure 3.4 certains aspects discutés dans la section 2.2.1. Tout d'abord, une deuxième perte de masse peut être observée aux alentours de 350 ^{o}C dans la figure 3.3. Chunmiao et al. (2013) ont obtenu des résultats similaires, et ont attribué cette phase à la dissociation de l'hydroxyde de magnésium. Une première étape d'oxydation lente peut être observée à partir de 450 ^{o}C. A cette température, la couche de MgO devient non-protectrice (Laurendeau and Glassman, 1971) et la diffusion de l'oxygène à travers celle-ci est facilitée. Quand la température atteint à 550 ^{o}C, le taux d'oxydation augmente considérablement. En effet, pour les deux poudres, environ 80% de la prise de masse se fait pendant cette phase. Ceci peut être expliqué par la proximité à la température d'allumage du matériel, aux alentours de 650 ^{o}C selon différents auteurs (section 2.2.1). Par la suite, le taux d'oxydation chute brusquement, et le reste de l'oxydation se fait pendant cette phase. Ceci peut être lié à une passivation de la particule due à la formation et croissance de la couche d'oxyde autour de la particule, de manière similaire à ce qui a été observé par Chunmiao et al. (2013) en thermogravimétrie et par Cassel (1964) et Derevyaga (1983) en observant la combustion des particules isolées.

3.1.3 Énergie minimale d'inflammation

Les combustibles métalliques présentent des températures d'allumage généralement très supérieures à celles des hydrocarbures couramment utilisés dans le domaine du transport. Dans le cadre de son utilisation en tant que vecteur énergétique, il est donc nécessaire de caractériser le processus d'amorçage de la combustion pour évaluer quel dispositif d'allumage serait pertinent pour éviter des ratés d'allumage. Par ailleurs, les poussières métalliques ont été responsables de plusieurs explosions accidentelles dans le passé (France, 2005 ; Japon, 2000 ; entre autres). Il est donc important, dans un contexte de sécurité du stockage et du transport, de caractériser le danger d'allumage accidentel des poussières étudiées. Pour mitiger les risques d'explosion, la directive ATEX 137 (1999/92/EU) demande, entre autres, la caractérisation de la sensibilité à l'allumage en termes d'énergie minimale d'inflammation (MIE).

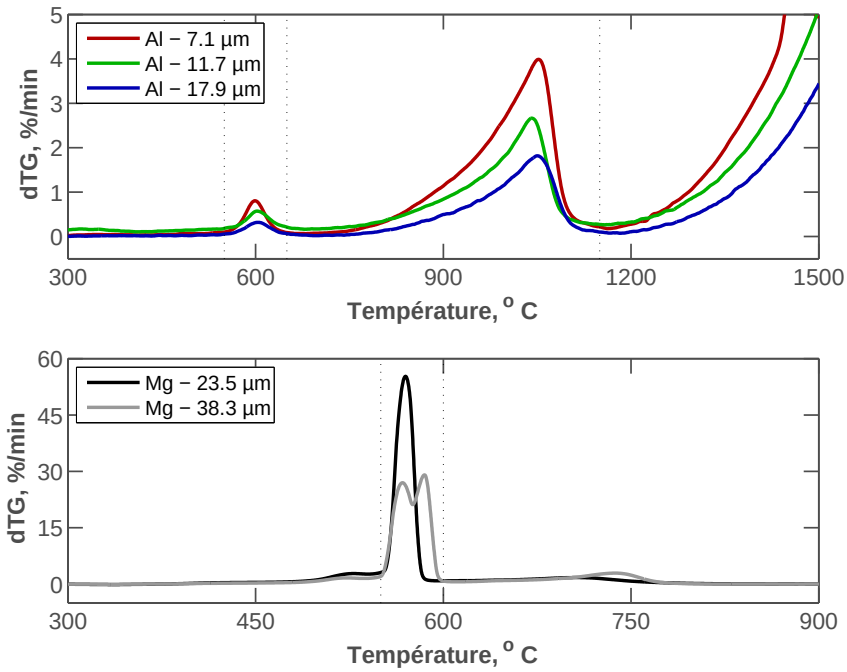


FIGURE 3.4 – Dérivées des signaux de thermogravimétrie (dTG) des poudres étudiées.

L'énergie minimale d'inflammation est définie dans le standard CEN (2002) EN 13821 comme étant la plus faible énergie électrique emmagasinée dans un condensateur qui, délivrée à un mélange de poussière dans des conditions de mesure spécifiques, est capable d'allumer un tel mélange. Pour la détermination des MIEs, celle-ci est définie comme l'énergie électrique conduisant à une probabilité d'allumage de 10 %. Pour la détermination de cette énergie, le standard CEN (2002) EN 13821 préconise l'utilisation d'un tube d'Hartmann (Dorsett et al., 1960, Hartmann et al., 1943). Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 3.5, et décrit en détail par Baudry et al. (2007), Bernard et al. (2010). Dans cette étude, une quantité stœchiométrique de poudre a été déposée autour du déflecteur. A l'actionnement de l'électrovanne, une injection d'air comprimé à 1.5 bar pendant 100 ms disperse la poudre au long d'un tube de 1.2 l, semi-confiné par un filtre en papier perforé par 13 orifices de 1 mm de diamètre placé à l'extrémité supérieure du tube. Après un délai de 100 ms, employé pour réduire l'intensité turbulente du mélange, un arc électrique est déclenché entre deux électrodes de tungstène. L'énergie électrique associée à cette décharge est contrôlée par la durée de l'arc (Bernard et al., 2010).

Suite au claquage de l'arc, l'allumage peut se produire ou non. Le critère d'inflammation utilisé est défini dans la norme IEC (1994) et correspond à une propagation verticale de 6 cm. Typiquement, en cas d'allumage, la surpression causée par les gaz chauds est suffisante pour rompre le filtre en papier, mais ceci n'est pas une condition nécessaire. La détermination de la MIE se base sur la méthode de Langlie et la construction d'une loi du type log-normale

décrivant la probabilité d'allumage en fonction de l'énergie électrique (Bernard et al., 2010). Tout d'abord, une série de tirs avec une approche dichotomique (inflammation ou non) est réalisée. Après un nombre suffisant d'essais (typiquement 20 tirs), il est possible d'estimer E_{50}, où E_x correspond à l'énergie électrique associée à une probabilité d'allumage de $x\%$, en fonction de X_M et X_m, la plus grande énergie pour laquelle l'allumage ne s'est pas produit et la plus petite énergie pour laquelle le mélange s'est allumé, respectivement :

$$E_{50} = \frac{X_m + X_M}{2} \tag{3.2}$$

L'écart-type de la loi log-normale σ_{ln} est donné en fonction de N, le nombre total d'essais, et n, le nombre d'essais entre X_M et X_m :

$$\sigma_{ln} = N\frac{log(X_M) - log(X_m)}{8(n+2)} \tag{3.3}$$

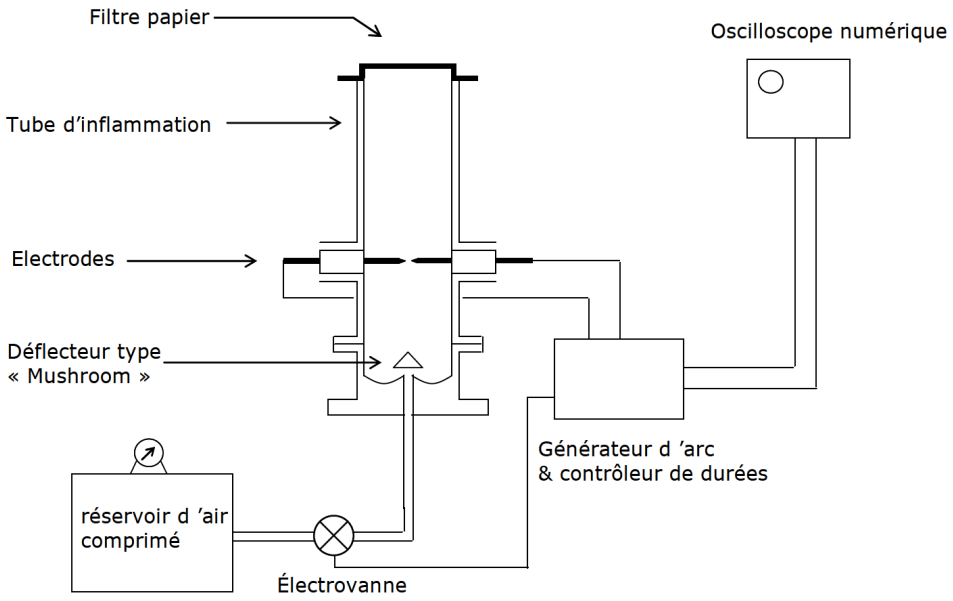


FIGURE 3.5 – Dispositif d'Hartmann utilisé pour la détermination des MIEs.

La valeur de l'énergie minimale d'inflammation est donc obtenue par l'évaluation de la distribution de probabilités d'allumage à E_{10}. Un exemple d'une campagne d'essais pour la poudre de magnésium à $d_{32} = 38.3\mu$m est donné dans la figure 3.6. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 3.2. On observe que les poudres de magnésium sont beaucoup plus sensibles à l'allumage que les poudres d'aluminium à diamètre équivalent. Pour les poudres de magnésium, les valeurs obtenues pour les deux granulométries sont très proches. Ceci peut s'expliquer par le fait que la poudre de Mg à 23.5 μm provient de celle à 38.3 μm. Donc, les petites particules qui composent la poudre la plus fine sont également présentes dans la poudre originale, et peuvent avoir une grande influence sur la sensibilité à l'allumage du mélange de par la plus grande réactivité. Pour l'aluminium, la distribution de tailles ne se recouvre pas autant,

et le diamètre moyen des particules a un plus grand impact sur la MIE. Ce résultat était attendu, au vu de la discussion sur les travaux de Huang et al. (2009) (figure 2.3) évoquée dans la section 2.1.1.

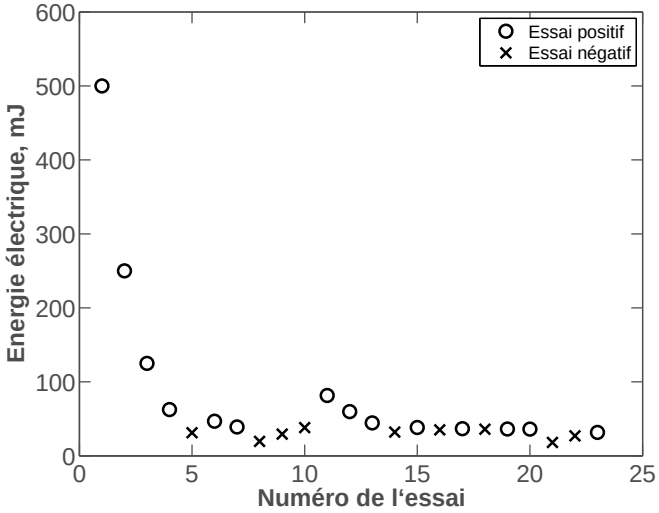


FIGURE 3.6 – Série d'essais suivant la méthode de Langlie pour la détermination de la MIE de la poudre de Mg à $d_{32} = 38.3\mu$m.

TABLEAU 3.2 – Énergies minimales d'inflammation

	Al, 7.1 μm	Al, 11.7 μm	Al, 17.9 μm	Mg, 23.5 μm	Mg, 38.3 μm
MIE, mJ	6.4	14	21	3.6	4.1

Il est important de noter, néanmoins, que l'énergie minimale d'inflammation telle que définie dans le standard CEN (2002) EN 13821 est différente de l'énergie effectivement transmise au mélange particules-air. Il est difficile d'établir une relation entre ces deux grandeurs, car des informations telles que la fraction de l'énergie absorbée par les électrodes et la fraction de l'énergie qui sert à créer le plasma entre les électrodes sont difficiles à quantifier. Néanmoins, la détermination de la MIE permet une estimation de l'énergie nécessaire pour l'allumage du mélange, et permet d'établir une classification des poudres selon leur sensibilité à l'allumage par décharge électrique.

Dans le contexte de la définition des risques associés à la sensibilité aux sources d'inflammation d'origine électrostatique, les poudres dont les MIEs sont compris entre 1 mJ et 10 mJ sont classées comme étant très sensibles, alors qu'entre 10 mJ et 100 mJ, les poudres sont considérées comme sensibles. Il faut donc faire attention à la granulométrie et au classement de la poudre lors des définitions des procédures de sécurité. Concernant l'autre facette, les énergies menant à une inflammation réussie du mélange sont de l'ordre de l'énergie électrique délivrée

par une bougie automobile traditionnelle ($\sim$ 100 mJ). Donc, malgré des températures d'allumage beaucoup plus élevées, surtout pour l'aluminium, que pour les hydrocarbures classiques, il est probable que des dispositifs d'allumages relativement simples puissent être employés lors de la conception d'une machine thermique à base de combustibles métalliques.

3.2 Explosions à volume constant

Malgré l'intérêt porté à la combustion des particules métalliques, les données expérimentales sur la combustion des poussières métalliques sont toujours peu abondantes, comme évoqué précédemment dans les sections 2.1.5 et 2.2.5. Les études concernant les diamètres inférieurs à 20 μm sont particulièrement peu nombreuses. Il est communément admis qu'une réduction des diamètres des particules peut entraîner une altération significative dans le mécanisme de combustion. Le nombre de Damkhöler d'une particule d'aluminium, défini comme le temps caractéristique de diffusion de l'oxydant sur le temps caractéristique de la cinétique de réaction (équation 1.5), décroît avec le diamètre des particules et tend vers une valeur proche de l'unité, et les taux cinétiques de réactions peuvent influencer le taux de combustion. Dans ce conditions, les temps caractéristiques de diffusion peuvent devenir petits par rapport aux temps cinétiques. L'oxydant peut alors diffuser vers la surface de la particule et y réagir de façon hétérogène avec la surface de métal fondu.

En effet, Bojko et al. (2014) ont modélisé la combustion d'une particule d'aluminium isolée, en calculant explicitement le taux de transport des espèces et le taux de réaction en phase gazeuse. Les auteurs ont observé que pour des particules de diamètre inférieur à 10 μm, la cinétique en phase gazeuse devient l'étape limitante. D'autres effets peuvent également être significatifs. Par exemple, Mohan et al. (2009) argumentent que le transport de chaleur et de masse dans le régime de libre parcours moléculaire doit être pris en compte. En effet, pour des particules d'aluminium, les auteurs affirment l'existence d'un diamètre critique en dessous duquel une flamme purement gazeuse, détachée de la surface de la particule, ne peut plus s'auto-entretenir. Dans ce cas, les équations de bilan de chaleur sont équilibrées grâce au dégagement de chaleur supplémentaire provenant des réactions hétérogènes en surface et/ou à une réduction de la température de flamme.

Lors de l'analyse bibliographique des travaux expérimentaux présentée dans le chapitre 2, une transition dans la structure de flamme a bien été observée (Badiola and Dreizin, 2012, Badiola et al., 2011, Bazyn et al., 2007, Gill et al., 2010, Lynch et al., 2009), et elle est normalement associée à des diamètres faibles ou à des milieux où le CO_2 agit en tant qu'oxydant. En revanche, on ne sait pas à partir de quel moment cette transition devient importante, et dans quelle mesure elle affecte les propriétés de combustion de l'aluminium. Pour les particules de magnésium, une combustion en phase vapeur aussi bien dans l'air que dans du CO_2 a été obser-

vée par Legrand et al. (2001), bien que des indications de la présence d'oxydation hétérogène à travers la formation d'une solution liquide de Mg−O sur la surface de la particule et une subséquente séparation exothermique ont été présentées par Dreizin et al. (2000).

Ce manque de données expérimentales, en particulier en ce qui concerne les nuages de poussière à densité élevée, entrave la prédiction du comportement de la combustion et la conception des applications plus complexes utilisant des poudres métalliques. Dans ce contexte, les expériences d'explosion à volume constant (CVE), peuvent être utilisées comme une première estimation des caractéristiques de combustion. Elles constituent une technique expérimentale simple et adaptée pour effectuer des comparaisons entre différentes poudres. Précédemment, Santhanam et al. (2010) ont évalué les caractéristiques de combustion des poudres d'aluminium obtenues à partir des essais de CVE. Cette section décrit les essais réalisés dans une bombe sphérique de 20 litres, ayant pour objectif de proposer une comparaison des caractéristiques mesurées de la combustion de poudres de magnésium et d'aluminium dans l'air. En outre, une comparaison avec la littérature existante est proposée.

3.2.1 Dispositif expérimental

Même si les résultats en ATG ont montré une adsorption d'eau négligeable pendant le stockage, les poudres ont été systématiquement étuvées dans un four électrique à 60 °C et tamisées au travers d'un tamis de 100 μm, pour améliorer les caractéristiques de dispersion et casser les plus gros agglomérats de particules.

Les essais d'explosion ont été effectués dans une bombe sphérique de 20-l en respectant la norme internationale EN 14034-3 (2006), à l'exception du système d'allumage. Avant chaque essai, le réservoir de poudre a été chargé avec une concentration stœchiométrique (par rapport au volume de 20 litres) de poudre métallique et pressurisé à 12 bar, et l'enceinte sphérique a été partiellement vidée à 0.6 bar. Cette pression est ajustée de manière à ce qu'en fin d'injection, une pression de 1.0 bar soit obtenue à l'intérieur de l'enceinte, respectant les temps d'injection prévus par la norme EN 14034-3 (2006). Lors du déclenchement externe, une vanne électro-pneumatique séparant le réservoir de poudre de l'intérieur de l'enceinte est ouverte pendant 70 ms. Le mélange de métal et d'air synthétique (Air Liquide, 80% O_2/ 20% N_2) est injecté dans la sphère, et un déflecteur(Kühner AG) disperse l'aérosol en générant un écoulement turbulent.

A la fin de l'injection, une pression de 1.0 bar est obtenue à l'intérieur de l'enceinte. Pour réduire l'intensité de turbulence, un délai standard de 60 ms est respecté entre l'injection et l'allumage. Malgré le fait qu'aucune mesure de concentration de particules ou mesure de la turbulence n'ait été employée, ce mécanisme de dispersion est bien caractérisé dans la littérature. La turbulence peut être considérée comme étant spatialement homogène et isotrope (Dahoe

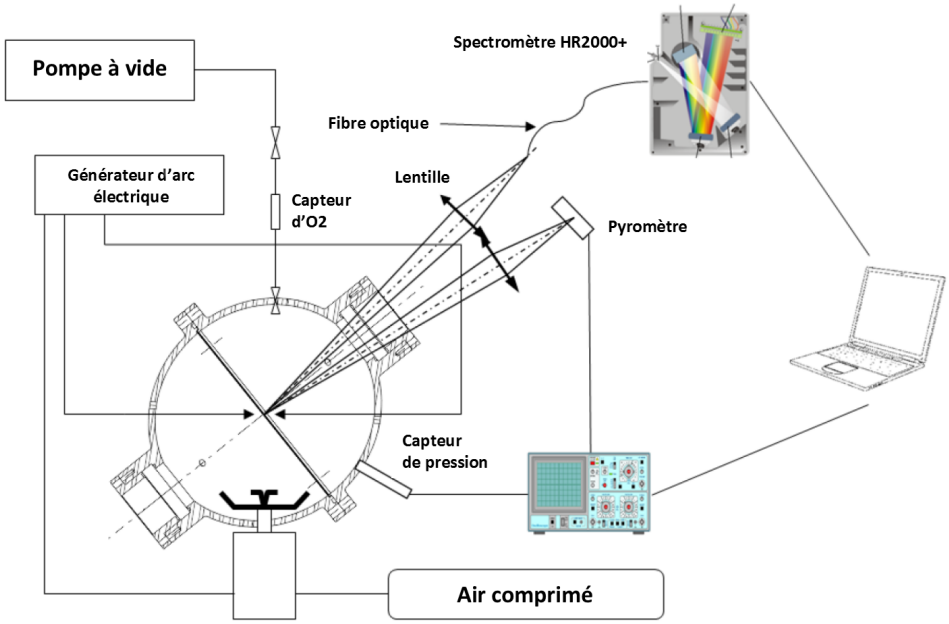


FIGURE 3.7 – Schéma du dispositif expérimental de chambre à volume constant.

et al., 2001). La concentration de l'aérosol a été étudiée aussi bien expérimentalement que numériquement (Di Sarli et al., 2014, Kalejaiye et al., 2010). Bien que la concentration obtenue numériquement ait été typiquement plus faible que la concentration nominale, en raison d'effets de sédimentation et de l'accumulation concentrée aux bords des tourbillons les plus larges, une bonne homogénéité a été observée au centre de l'enceinte. La figure 3.8 représente les mesures de concentration par atténuation de lumière dans la sphère de 20 litres réalisées par Kalejaiye et al. (2010), et montrent que la valeur de la concentration (inversement proportionnelle au logarithme de la transmission de lumière) est spatialement et temporellement stable. Après le délai de tranquilisation évoqué, l'aérosol est enflammé par un arc électrique formé entre deux électrodes de tungstène au centre de la sphère. Ce système d'allumage a été préféré au système d'allumage pyrotechnique normalement utilisé afin d'éviter la surpression causée par ce dernier.

L'ensemble du système d'acquisition de données permettant le suivi de la propagation des flammes est constitué d'un capteur de pression (701A Kistler, plage d'opération : 0 −20 bar), d'un pyromètre infrarouge bicolore (Gillard and Roux, 2002, Gillard et al., 2002), et d'un spectromètre OceanOptics HR 2000+, placés derrière un accès optique. Un jeu de lentilles focalise l'émission de la flamme sur les capteurs du pyromètre et du spectromètre. Les fréquences d'acquisition utilisées sont de 2.5 kHz pour le capteur de pression et le pyromètre, et de 500 Hz pour le spectromètre. Après la propagation de la flamme, on laisse l'enceinte se refroidir jusqu'à la température ambiante, puis on relie une sonde lambda UEGO à la phase gazeuse interne pour mesurer la concentration résiduelle d'oxygène, et ainsi quantifier une efficacité de combustion. Entre chaque expérience, l'enceinte est ouverte et entièrement nettoyée. La figure 3.7 représente schématiquement l'enceinte de combustion ainsi que l'ensemble des acquisitions effectuées.

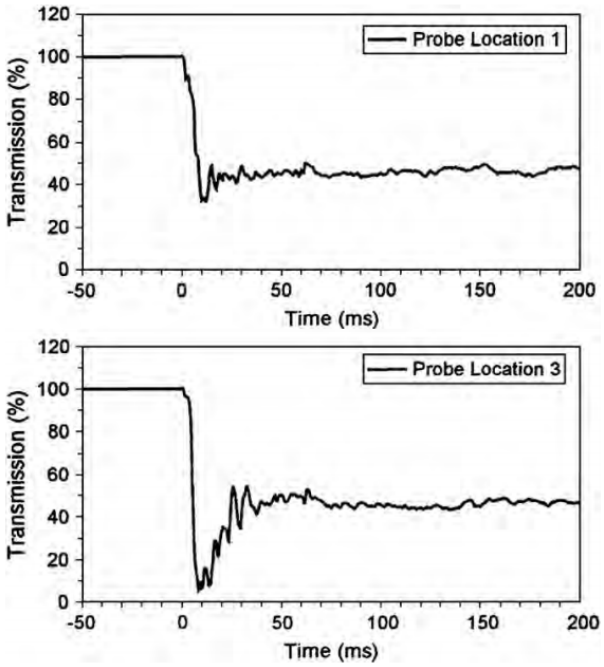


FIGURE 3.8 – Évolution temporelle des mesures de concentration réalisées par Kalejaiye et al. (2010).

Le rendement de combustion η_{comb} a été estimé sous l'hypothèse que les seules réactions qui ont lieu lors de la combustion de Al et de Mg sont, respectivement, 4 Al + 3 $O_2 \rightarrow$ 2 Al_2O_3 et 2 Mg + $O_2 \rightarrow$ 2 MgO. Le réservoir ayant été chargé avec une quantité stœchiométrique de poudre métallique, l'oxygène résiduel peut être directement corrélé à la masse des particules non brûlées. En revanche, puisque la concentration nominale de l'aérosol, qui est calculée avec la masse totale des particules solides et le volume d'air dans la sphère, ne tient pas compte de l'efficacité de dispersion, ceci affectera les valeurs mesurées de η_{comb}. Dans ce sens, η_{comb} correspond plus à une efficacité globale de l'expérience qu'à un rendement de la réaction proprement dite.

Les températures de flamme obtenues avec le pyromètre bicolore sont dérivées de la partie continue des spectres d'émission des flammes, et correspondent donc à la température associée aux émetteurs présents en phase condensée. La luminance spectrale $L(\lambda, T)$ à une longueur d'onde λ d'un émetteur à une température T est écrite selon la loi de Planck. Puisque les longueurs d'onde sont petites, la loi de Planck peut être simplifiée par la loi de Wien :

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T)\,\frac{2hc^2}{\lambda^5}\,\exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \tag{3.4}$$

où $\varepsilon(\lambda, T)$ est l'émissivité dépendante de la température et de la longueur d'onde, h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann et c est la célérité de la lumière. En faisant l'hypothèse d'un corps gris, l'émissivité ε ne dépend que de la température. La tension de réponse fournie par le pyromètre ou le spectromètre à une longueur d'onde λ_1, V_{λ_1}, peut donc

s'écrire comme :

$$V_{\lambda_1} = b_{\lambda_1} L(\lambda_1, T) \tag{3.5}$$

où b_{λ_1} est un terme représentant le champ de vision de l'instrument et un facteur de calibration. Le logarithme du rapport entre les tensions de réponse à deux longueurs d'onde distinctes, λ_1 et λ_2, ne dépends donc que de la température et de deux termes de calibration :

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{V_{\lambda_1}}{V_{\lambda_1}}\right) &= \log\left(\frac{b_{\lambda_1}}{b_{\lambda_2}}\frac{L(\lambda_1, T)}{L(\lambda_2, T)}\right) \\ \log\left(\frac{V_{\lambda_1}}{V_{\lambda_1}}\right) &= \log\left(\frac{b_{\lambda_1}\lambda_2^5}{b_{\lambda_2}\lambda_1^5}\right) + \frac{hc(\lambda_1 - \lambda_2)}{k(\lambda_1\lambda_2)} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ainsi, la température des émetteurs en phase condensée peut être obtenue en fixant un couple de longueurs d'onde et en calibrant la réponse du pyromètre. Dans ce travail, une lampe de tungstène a été utilisée pour déterminer les paramètres d'étalonnage dans une plage de températures comprises entre 2000 K et 3200 K, et les longueurs d'onde utilisées sont 750 nm et 950 nm. La figure 3.9 présente les données de calibration, permettant ainsi d'estimer les températures avec une incertitude de ± 100 K. Durant les expériences, l'évolution de la température obtenue est relativement stable au cours de la montée en pression à l'intérieur du récipient. La température de flamme a été prise comme étant la température au moment où le taux de montée en pression est maximum, de sorte que le front de flamme se propage toujours et que le rayon de la flamme soit suffisamment proche du rayon de la sphère. Étant donné que l'instrument observe la luminance cumulée au long de son champ de vision, cela permet d'éviter les problèmes d'alignement en raison de la convection de la flamme au début de la propagation et minimise l'atténuation de la lumière par le mélange non brûlé.

Les vitesses de propagation de flamme ont été estimées en supposant que la surface de flamme peut être moyennée et décrite par une sphère de rayon équivalent r_b, et que le comportement de la combustion est toujours localement régi par des processus laminaires. Sous ces hypothèses, la vitesse de propagation de flamme S_F peut être définie comme la dérivée $S_F = dr_b/dt$. Prenant en considération l'expansion des gaz brûlés et sans tenir compte de la variation du nombre de moles et de la masse molaire du gaz, la vitesse de flamme turbulente S_T peut être écrite comme $S_T = (\rho_b/\rho_u)S_F$, où ρ_b et ρ_u sont, respectivement , la densité moyenne du mélange brûlé et des gaz frais. L'intérieur de l'enceinte, de rayon R, peut être divisé en deux régions séparées par la surface de flamme équivalente, supposée infiniment mince : les gaz frais (indice u) et gaz brûlés (indice b). La consommation massique des gaz frais dm_u/dt s'écrit :

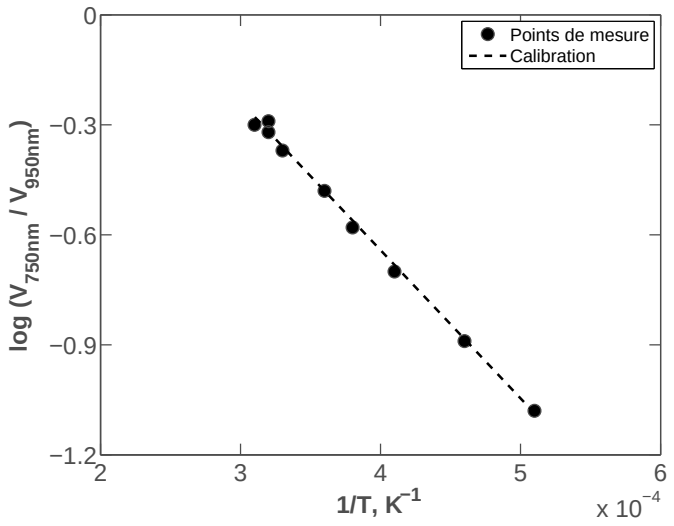


FIGURE 3.9 – Calibration de la réponse du pyromètre bicolore avec une lampe de tungstène.

$$\frac{dm_u}{dt} = -4\,\pi\, r_b^2\, \rho_u\, S_T$$
$$\frac{d}{dt}\left[\left(R^3 - r_b^3\right)\cdot \rho_u\right] = -3\, r_b^2\, \rho_u\, S_T \tag{3.7}$$

Par la suite, on définit la fraction massique des gaz brûlés, y. En supposant une combustion adiabatique, cette quantité sert de variable d'avancement pour la montée en pression. On désigne par P_e la pression finale après l'explosion, P la pression à l'instant t, ρ_0 et P_0 respectivement la densité du mélange et la pression interne avant l'allumage. Lewis and von Elbe (1961) modélisent la fraction massique des gaz brûlées en fonction de la fraction d'augmentation de la pression. Ainsi, y et $1-y$ peuvent être écrits comme :

$$y = \frac{P - P_0}{P_e - P_0} \tag{3.8}$$

$$1 - y = \frac{\rho_u (R^3 - r_b^3)}{\rho_0 R^3} \tag{3.9}$$

En remplaçant les équations (3.8) et (3.9) dans l'équation (3.7), la consommation massique des gaz frais devient :

$$\frac{\rho_0 R^3}{P_e - P_0}\,\frac{dP}{dt} = 3\, r_b^2\, \rho_u\, S_T \tag{3.10}$$

En utilisant l'expression pour la compression adiabatique des gaz frais, il est possible d'écrire ρ_u en fonction de ρ_0 et de l'indice adiabatique γ. Dans cette étude, une valeur de $\gamma = 7/5$ a été considérée.

$$\left.\begin{aligned}\frac{\rho_0}{\rho_u} &= \frac{P_0 T_u}{P T_0} \\ T_u &= T_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\end{aligned}\right\} \quad \frac{\rho_0}{\rho_u} = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/\gamma} \tag{3.11}$$

Il est donc possible d'écrire le rayon équivalent r_b (3.9) à partir des équations (3.8) et (3.11) :

$$r_b = R\left[1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/\gamma} \frac{P_e - P}{P_e - P_0}\right]^{1/3} \tag{3.12}$$

Il en résulte, à partir des équations (3.10), (3.11)et (3.12), que la vitesse de flamme turbulente S_T est donnée par l'expression (Bradley and Mitcheson, 1976) :

$$S_T = \frac{dP}{dt}\frac{R}{3}\left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/\gamma} \frac{1}{P_e - P_0}\left[1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/\gamma} \frac{P_e - P}{P_e - P_0}\right]^{-2/3} \tag{3.13}$$

Les paramètres typiquement utilisés lors des études de combustion de poussières en volume constant pour caractériser la sévérité de la propagation sont la pression maximale P_e, qui reflète la quantité de chaleur totale générée par la combustion, et l'index de déflagration K_{st}, qui reflète le taux de montée en pression et donc un taux de dégagement de chaleur. Le paramètre K_{st} est défini en fonction du volume de l'enceinte V :

$$K_{st} = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} V^{1/3} \tag{3.14}$$

Un exemple de montée en pression est montré dans la figure 3.10, qui définit graphiquement les temps Δt et Δt^*. La vitesse moyenne de propagation du front de flamme est donnée par $\overline{S_F} = R/\Delta t$. Silvestrini et al. (2008), dans une analyse simplifiée, écrivent que le temps Δt est proportionnel au taux maximum de montée en pression :

$$\Delta t \propto \Delta t^* = (P_e - P_0)\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}^{-1} \tag{3.15}$$

Les équations (3.14) et (3.15), couplées, donnent :

$$\overline{S_F} = \left(\frac{\rho_u}{\rho_b}\right)\overline{S_T} \propto \frac{K_{st}}{P_e - P_0} \tag{3.16}$$

Silvestrini et al. (2008) proposent une séparation de la contribution des effets laminaires et de la turbulence dans la vitesse de flamme turbulente du type $S_T = S_L + K u'_{rms}$, où S_L est la vitesse de flamme laminaire, K est une constante qui représente la réponse de la flamme à la turbulence, et u'_{rms} est l'intensité de turbulence. Les auteurs ont compilé un nombre conséquent

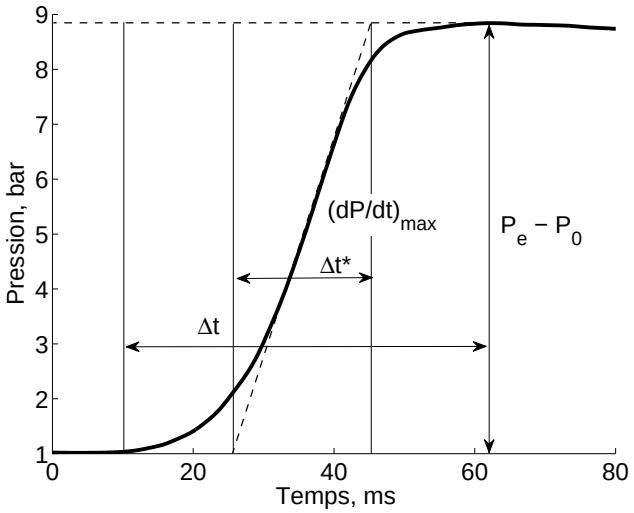


FIGURE 3.10 – Trace de pression représentant une montée en pression typiquement observée lors des essais en volume constant.

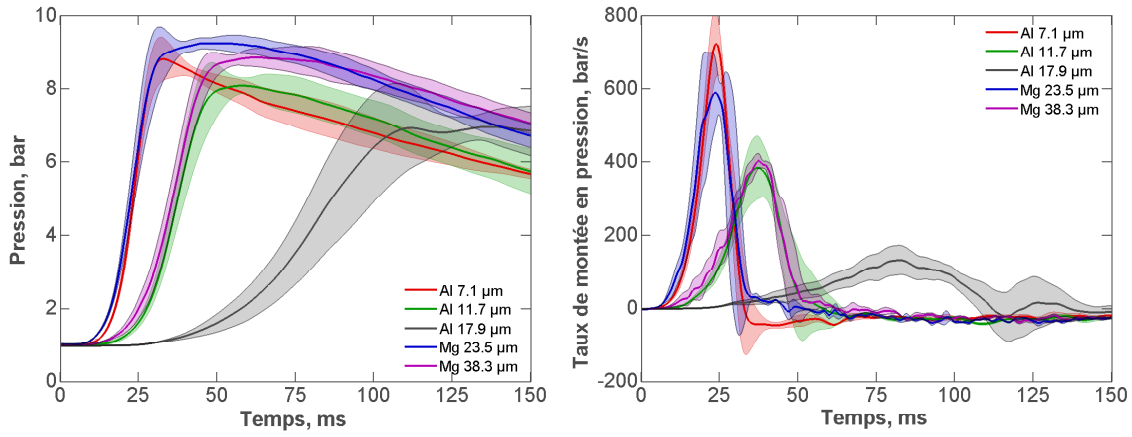
de vitesses de flammes laminaires obtenues expérimentalement pour les différents mélanges poussière-air et les ont corrélés avec des valeurs de $K_{st}/(P_e - P_0)$ provenant d'essais d'explosion menés dans la sphère standard de 20-L, ils ont ainsi établi une corrélation semi-empirique représentée par l'équation 3.17. Cette corrélation a été utilisée dans ce travail pour obtenir une première estimation des vitesses de flamme pour les poudres métalliques étudiées, et les valeurs ainsi obtenues ont été comparées avec les valeurs existantes dans la littérature.

$$S_L = \frac{0.11\,K_{st}}{(P_e - P_0)} \left(\frac{P_0}{P_e}\right)^{0.14+1/\gamma} \tag{3.17}$$

3.3.1 Résultats et discussions

3.3.1.1 Sévérité d'explosion et rendement

Pour chaque condition expérimentale, un minimum de deux essais a été effectué. Des traces de pression pour une même poudre ont présenté des valeurs similaires de P_e et de K_{st}. L'ensemble des essais est représenté dans la figure 3.11a, où les régions colorées illustrent la variabilité observée, et les lignes solides à l'intérieur de ces régions sont les traces moyennes de pression. La figure 3.11b représente l'évolution du taux de montée en pression pendant la combustion pour les mêmes cas que ceux de la figure 3.11a. Ce taux est directement corrélé au taux de réaction à l'intérieur de l'enceinte, et illustre l'influence significative du diamètre moyen dans la combustion des poudres métalliques. On peut observer que les poudres de diamètre important brûlent plus lentement que les poudres plus fines. Les évolutions de pression pour les poudres de magnésium sont très similaires à celles des deux poudres les plus fines d'aluminium. Donc, une poudre de magnésium brûle plus vite qu'une poudre d'aluminium à diamètre moyen équivalent.



(a) (b)

FIGURE 3.11 – Evolution temporelle de (a)la pression et du (b)taux de montée en pression dans l'enceinte de combustion pour les poudres de Al et Mg.

La sévérité d'explosion a été quantifiée en termes de pression maximale P_e et d'index de déflagration K_{st} (équation 3.14), comme discuté dans la section 3.2.1. Un délai d'allumage précédant la montée en pression a été défini similairement à Santhanam et al. (2010), comme étant la période entre le début de la décharge électrique et le moment où une pression équivalente à 10% de P_e est observée. La figure 3.12 montre que l'augmentation du diamètre moyen entraîne une réduction de la sévérité de l'explosion. L'influence de la taille paraît moins importante pour les poudres de magnésium que pour les poudres d'aluminium dans la gamme de tailles étudiée : Pour l'aluminium une réduction d'un facteur 3 du diamètre entraîne une augmentation d'un facteur 5 du K_{st}, pour le magnésium, le K_{st} augmente inversement proportionnellement au diamètre. Cette influence modérée peut être expliquée par le fait que, puisque les deux poudres de magnésium sont originaires du même lot, la poudre à 23.5 μm est en effet comprise dans la distribution de tailles de la poudre à 38.3 μm. Il est donc possible que la combustion de la poudre de Mg à 38.3 μm soit pilotée principalement par les particules les plus fines présentes dans la poudre. Il est important de noter que les paramètres K_{st} présentés dans cette étude sont plus faibles que ceux typiquement retrouvés dans la littérature. L'explication tient principalement au fait que dans la littérature le risque industriel étant le principal objectif des études, la valeur du K_{st} est donnée pour des concentrations élevées (Dufaud et al., 2010).

Les pressions maximales indiquent la quantité de chaleur totale dégagée par la combustion. Ainsi, les valeurs de P_e plus importantes observées pour les petites particules indiquent soit une réaction plus complète, soit des pertes de chaleur moins importantes. En effet, la figure 3.11b montre que, après la combustion, dP/dt présente une valeur négative, constante, et presque identique pour toutes les poudres à l'exception d'Al à 17.9 μm. Ceci indique un taux de refroidissement similaire lors de ces essais.

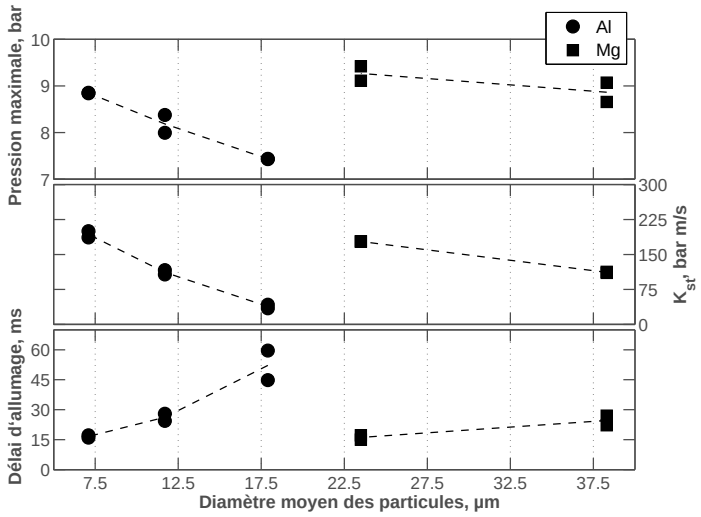


FIGURE 3.12 – Influence de la taille des particules sur les paramètres de sévérité d'explosion.

Il est couramment admis que les effets de paroi deviennent significatifs après $(dP/dt)_{max}$. La propagation de la flamme étant plus lente pour des grands diamètres, les effets des pertes aux parois agissent sur une durée plus longue, entraînant une réduction de P_e. Par ailleurs, il est aussi possible qu'une partie de la combustion se poursuive après P_e. Ces différentes suppositions peuvent être mises en évidence dans la figure 3.11a en suivant particulièrement la trace de pression pour la poudre d'aluminium à 17.9 μm. Ceci indique qu'une fraction de la masse de combustible continue de brûler après que la flamme ait touché les parois, et par conséquent la pression P_e seule n'est pas un bon indicateur du rendement de combustion sur les expériences de CVE.

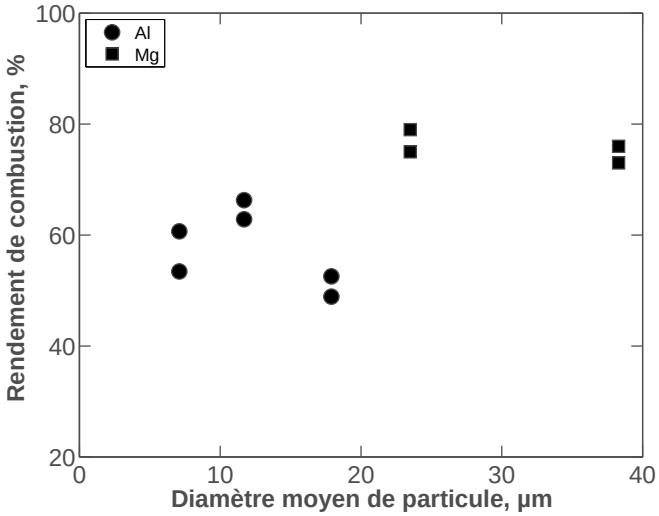


FIGURE 3.13 – Influence de la taille des particules sur le rendement de combustion des poudres de Al et Mg.

Le rendement de combustion η_{comb} a été estimé en mesurant la concentration résiduelle

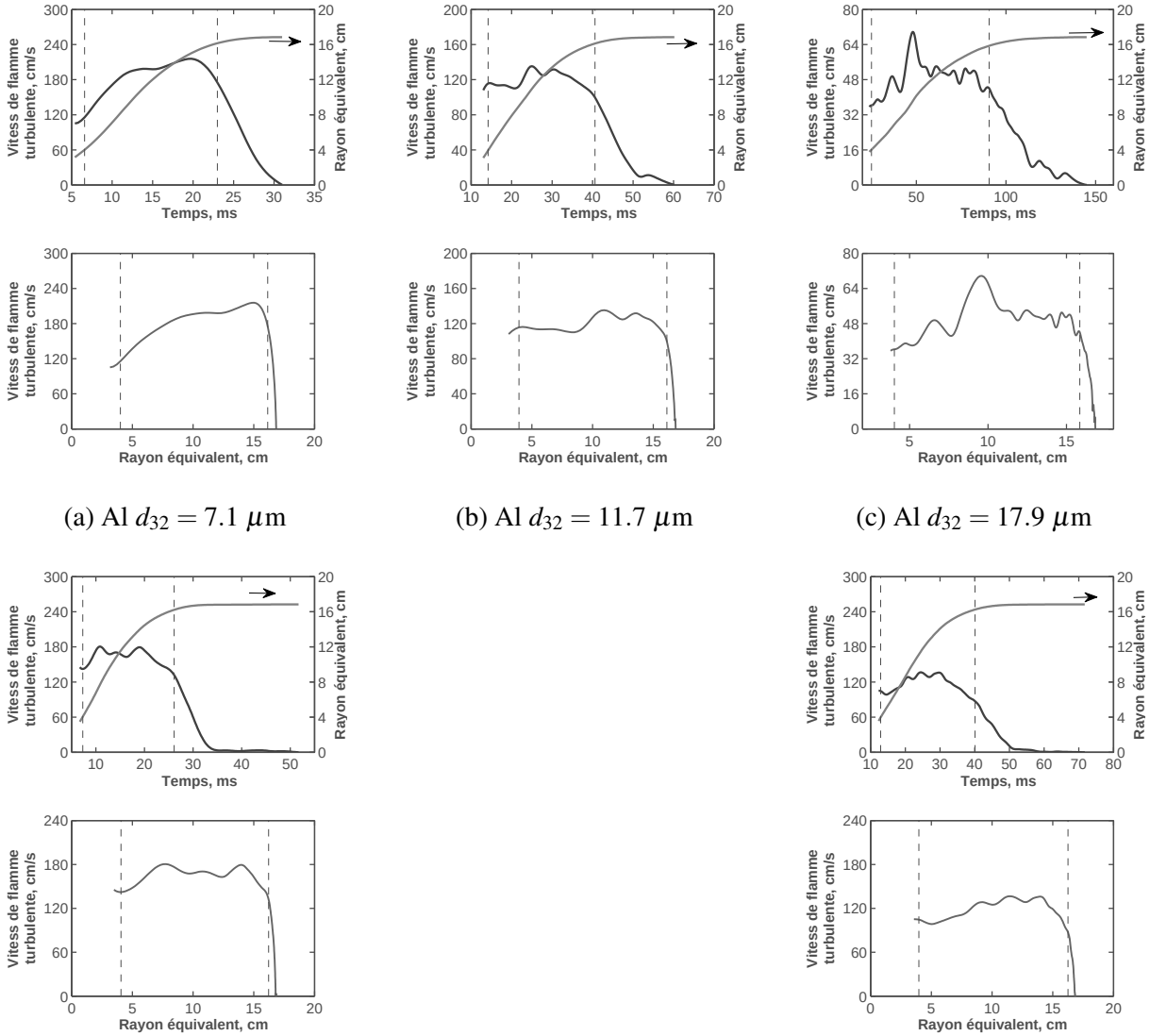
d'oxygène après que l'enceinte soit refroidie à la température ambiante. La figure 3.13 montre que le diamètre moyen des particules n'a pas eu une influence remarquable sur le rendement mesuré. Les poudres de magnésium présentent une efficacité de combustion plus importante que les poudres d'aluminium. Les valeurs relativement faibles, aux alentours de 60 % pour l'aluminium et 80 % pour le magnésium, peuvent être expliquées par la faible efficacité du système de dispersion utilisé. En effet, la concentration réelle obtenue par des calculs CFD par Di Sarli et al. (2014) dans la sphère standardisée de 20 litres après un délai de 150 ms après le début de l'injection a été d'environ 70% de la concentration nominale. Les rendements plus élevés obtenus pour les poudres de magnésium peuvent être liés aux différences présentes dans les traces de pression (figure 3.11a). Même si le comportement en propagation des poudres d'Al à 7.1 et 11.7 μm, représenté par la montée en pression, a été similaire, respectivement, aux poudres de Mg à 23.5 et 38.3 μm autant en termes de délai d'allumage et de taux de montée en pression, les poudres de magnésium présentent une valeur de P_e plus importante. Ce résultat était inattendu, car la pression maximale théorique obtenue pour une concentration stœchiométrique est de 12.83 bars pour l'Al et de 11.89 bars pour le Mg. Ces calculs ont été obtenus par des calculs d'équilibre chimique à l'aide du code CEA développé par la NASA (McBride and Gordon, 1996). Les poudres de Mg présentent également un taux de refroidissement moins élevé après P_e, ce qui est probablement dû à des particules qui continuent de brûler proche des parois, et qui est corroboré par une plus grande réactivité et facilité d'allumage des particules de magnésium par rapport à l'aluminium, comme constaté au chapitre 2.

3.3.1.2 Vitesse de propagation de flamme

Les évolutions des vitesses de flammes turbulentes S_T obtenues avec le modèle de Bradley and Mitcheson (1976) sont montrées dans la figure 3.14. La partie supérieure des figures montre l'évolution de S_T et du rayon équivalent de flamme r_b en fonction du temps, et la partie inférieure montre l'évolution de St_T en fontion de r_b. Afin d'être en mesure de proposer une valeur unique de vitesse moyenne par essai, nous devons définir un intervalle de temps pendant lequel le phénomène de combustion est stable. Cet intervalle peut être défini par une borne inférieure correspondant à la disparition des effets d'allumage, et une borne supérieure correspondant à l'apparition des effets de parois. Les traits en pointillé sur les figures 3.14 représentent l'intervalle utilisé dans cette étude.

Dans une démarche similaire, Santhanam et al. (2010), dans une configuration équivalente, ont défini un intervalle d'évaluation entre le moment où le rayon équivalent de la flamme est supérieur au diamètre de leur système allumage, et le moment où (dP/dt) atteint sa valeur maximale. Ils ont observé que la vitesse de flamme était relativement stable dans cet intervalle.

Dans cette étude, la borne supérieure de l'intervalle d'évaluation sera aussi prise comme $(dP/dt)_{max}$, par contre, pour la borne inférieure de cet intervalle, nous ne pouvons pas nous



(a) Al $d_{32} = 7.1\ \mu$m

(b) Al $d_{32} = 11.7\ \mu$m

(c) Al $d_{32} = 17.9\ \mu$m

(d) Mg $d_{32} = 23.5\ \mu$m

(e) Mg $d_{32} = 38.3\ \mu$m

FIGURE 3.14 – Vitesses de flamme turbulente et rayons de flamme équivalents pour des poudres de Al et Mg estimés avec le modèle de Bradley and Mitcheson (1976).

appuyer sur le même critère à cause des différences dans le système d'allumage. Nous avons donc préféré utiliser la définition de rayon de flamme r_b critique introduite par Chen et al. (2009). Les auteurs ont montré l'existence d'un rayon de flamme r_b critique, dépendant du nombre de Lewis *Le*, en dessous duquel des modèles de propagation d'une flamme sphérique ne sont pas valables. Le nombre de Lewis est défini comme le rapport entre la diffusivité thermique et la diffusivité massique de l'espèce minoritaire, et vaut 1 pour la diffusion de l'oxygène dans l'air. En supposant que la combustion est contrôlée par la diffusion de l'oxydant, et en prenant *Le* unitaire, ce diamètre critique est de l'ordre de $r_b^{crit} = 7.5\,\delta_L$, où δ_L est l'épaisseur du front de flamme.

Goroshin et al. (1996a) ont mesuré les distances de *quenching* pour des poudres d'alumi-

nium à un diamètre moyen de Sauter de 5.6 μm, et ont estimé une épaisseur de flamme de $\delta_L =$ 2.8 mm. En prenant $\delta_L \propto \tau_b^{1/2}$, où τ_b est le temps de combustion, et $\tau_b \propto d^{1.8}$ (Beckstead, 2004), où d est le diamètre de la particule, il est donc possible d'estimer une épaisseur de flamme pour les poudres d'aluminium dans cette étude à partir des résultats de Goroshin et al. (1996a), et par conséquent le rayon de flamme critique associé à chaque poudre d'Al. Pour la poudre dont les taux de réaction sont les moins élevés, Al à $d_{32} = 17.9$ μm, cette valeur de rayon critique est de l'ordre de 40 mm. La borne inférieure de l'intervalle d'évaluation a donc été placée à $r_b = 40$ mm, et gardée constante par simplicité. Les valeurs des vitesses des flammes turbulentes ont été définies comme la moyenne des valeurs instantanées dans cet intervalle d'évaluation.

Dans la figure 3.14, on confirme que les particules plus fines brûlent plus vite que les grosses particules. Des vitesses de flamme turbulente pour des poudres d'aluminium de diamètre moyen de 7.1 μm et 11.7 μm sont d'environ 1.8 m/s et 1.2 m/s, ce qui correspond aux valeurs observées pour des poudres de magnésium de 23.5 μm et 38.3 μm, respectivement. La poudre qui réagit le plus lentement, l'aluminium à 17.9 μm, est celle qui présente également la trace de vitesse de flamme turbulente la plus oscillante, comportement pouvant être attribué à une distribution de tailles des particules plus étendue que les autres poudres d'aluminium. En effet, l'écoulement turbulent peut séparer les particules présentant des nombres de Stokes différents, générant une inhomogénéité de répartition spatiale du mélange et par conséquent une inhomogénéité des propriétés de combustion.

Il est important de noter que si la vitesse de flamme laminaire est une propriété fondamentale du mélange combustible-oxydant, les vitesses de flamme turbulente présentées sont moins bien définies. La supposition que le front de flamme peut être moyenné et décrit par une sphère de surface équivalente est une hypothèse forte, bien que cette hypothèse soit relativement courante dans le domaine de la combustion de poussières. De plus, l'hypothèse d'un front de flamme mince qui sépare deux régions homogènes (gaz brûlés et gaz frais) est peut être inadaptée, à cause d'une épaisseur de flamme importante et spécifiquement à cause de la possibilité que des particules plus larges puissent continuer à réagir même après avoir traversé le front de flamme, générant un gradient de température dans la région des gaz brûlés. Il est donc possible que les vitesses des flammes turbulentes présentées ici soient associées à une surface de rayon r_b dépourvue d'interprétation physique. Par conséquent, les vitesses des flammes turbulentes obtenues ne doivent pas être considérées nécessairement comme les vraies valeurs de la vitesse de flamme à une intensité de turbulence équivalente. Néanmoins, il est pratique de la prendre en compte pour effectuer une analyse comparative entre les différentes poudres.

Les valeurs de vitesse de flamme obtenues avec la corrélation proposée par Silvestrini et al. (2008) sont présentées dans la figure 3.15. Sur cette figure, les poudres d'aluminium sont représentées par les symboles pleins et les données pour le magnésium sont représentées par les

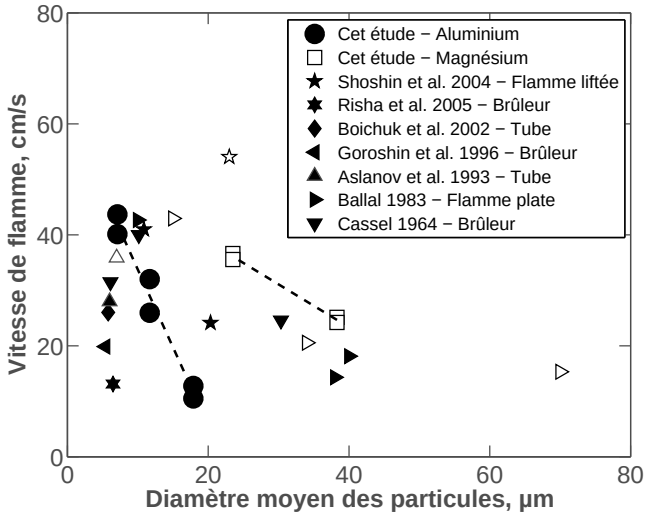


FIGURE 3.15 – Influence de la taille des particules sur la vitesse de flamme des poudres de Al et Mg.

symboles vides. Les vitesses de flamme estimées sont comparées avec les résultats de la littérature (Aslanov et al., 1993, Ballal, 1983, Boichuk et al., 2002, Cassel, 1964, Goroshin et al., 1996b, Risha et al., 2005, Shoshin and Dreizin, 2004). Cette comparaison montre un accord correct, même si globalement la dispersion des données pour les valeurs de la littérature est importante.

Plusieurs études dans la littérature ont montré l'influence de la taille des particules sur le temps de combustion des particules isolées ou des nuages à très faibles concentrations. En particulier, il a été montré que, pour des particules à $d < 10\,\mu$m, les lois de corrélation du temps de combustion en fonction du diamètre de particule de type $\tau_b \propto d^n$ assument une valeur de l'exposant n qui est proche de l'unité voire inférieure (Badiola and Dreizin, 2012, Badiola et al., 2011, Bazyn et al., 2007, Gill et al., 2010, Lynch et al., 2009, Shoshin and Dreizin, 2006), en contraste avec la valeur de 1.8 généralement attribuée aux particules plus larges (> 20 μm) (Beckstead, 2004).

A contrario, il n'y a aucune étude paramétrique fiable sur l'influence de la taille des particules sur la vitesse de flamme des poussières métalliques. Bien qu'il soit possible d'obtenir des estimations théoriques de la vitesse de flamme à partir des mesures de temps de combustion, les flammes des poussières métalliques sont potentiellement soumises à des influences particulières, telles que l'effet du rayonnement dans la phase de préchauffage des gaz frais, et des effets de la discrétisation des sources de chaleur (Julien et al., 2015, Wright et al., 2015).

Afin de mesurer une grandeur fondamentale de la combustion des particules métalliques telle que la vitesse de flamme, il est nécessaire d'employer des techniques où la dispersion des particules est parfaitement maîtrisée. Cependant, ces techniques sont souvent limitées en taille

des particules et concentration (Goroshin et al., 1996b, Julien et al., 2015), à cause principalement des effets de sédimentation des particules. Il est donc difficile de comparer les caractéristiques fondamentales de combustion des poudres très différentes en utilisant un même dispositif expérimental.

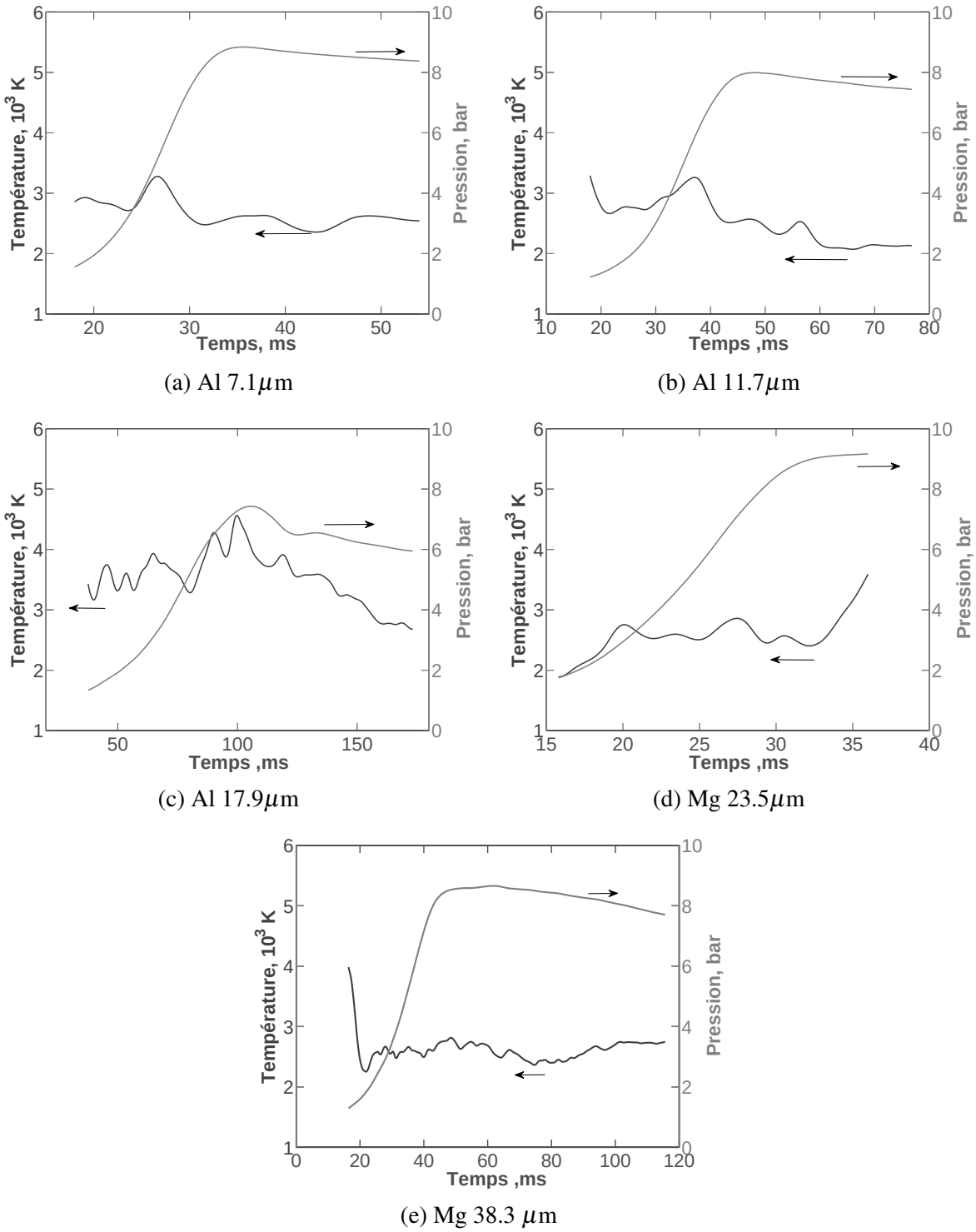
Dans ce contexte, les expériences d'explosions à volume constant sont moins restrictives et plus simples. Elles peuvent être utilisées dans une démarche comparative, et fournir dans un premier temps des estimations des vitesses de propagation. Cette analyse peut aider à la compréhension de l'influence de la taille des particules dans la propagation macroscopique des flammes métalliques, et à choisir la poudre la plus intéressante pour chaque application pratique.

3.3.1.3 Température de flamme

Les températures de flamme ont été estimées à partir de l'intensité de la radiance spectrale des deux longueurs d'onde observées par un pyromètre infrarouge (750 nm et 950 nm). La figure 3.16 montre un exemple de trace de température obtenu à partir des mesures du pyromètre pour chaque poudre étudiée, avec la trace de pression obtenue pour le même essai. Il a été observé que la température reste relativement stable pendant la montée en pression dans l'enceinte. En revanche, au début de la combustion, la mesure de la température n'est pas fiable, car la surface de flamme est encore petite par rapport au champ de vision du pyromètre. Les luminances totales incidentes sur chacun des deux photomultiplicateurs ne sont pas identiques, et peuvent être parasitées par l'émission lumineuse de l'arc électrique. Pour éviter ces problèmes, les températures de flamme n'ont été calculées que dans un intervalle de temps pour lequel les intensités des deux longueurs d'onde sont supérieures à 5% de leurs valeurs maximales respectives.

La figure 3.17 montre l'influence de la taille des particules sur la température de flamme mesurée par pyrométrie pour des poudres d'aluminium et magnésium. Comme défini dans la section 3.2.1, la température de flamme est prise comme la température mesurée au moment où dP/dt est maximal. L'impact de ce choix est faible, car la température reste relativement stable (figure 3.16) pendant les essais. Alors que les deux poudres de Mg présentent une température de flamme assez proche, autour de 2750 $\pm$ 250 K, une tendance très nette peut être observée pour les poudres d'aluminium, pour laquelle la température de flamme décroît avec le diamètre moyen. La figure 3.17 présente également des études de la littérature sur la dépendance de la température de flamme de l'aluminium au diamètre des particules, réalisées avec des expérimentations en tube à choc. Malgré le fait que les valeurs absolues des températures peuvent varier beaucoup avec les conditions expérimentales, un bon accord entre les expérimentations de CVE et les travaux précédents a pu être observé, en particulier en ce qui concerne la dépendance de la température de flamme au diamètre moyen des particules.

Les mesures de température de flamme de l'aluminium ont été interprétées dans un contexte



(a) Al 7.1μm

(b) Al 11.7μm

(c) Al 17.9μm

(d) Mg 23.5μm

(e) Mg 38.3 μm

FIGURE 3.16 – Traces de température et pression obtenues lors des expérimentations à volume constant.

de changement de mode de combustion. Il a été observé que les particules plus larges (Al 17.9 μm) brûlent à des températures proches de la température de vaporisation-dissociation de l'alumine et très supérieures au point de vaporisation de l'aluminium, ce qui est un indicateur de la présence d'une flamme détachée en phase vapeur, contrôlée par la diffusion, comme observé

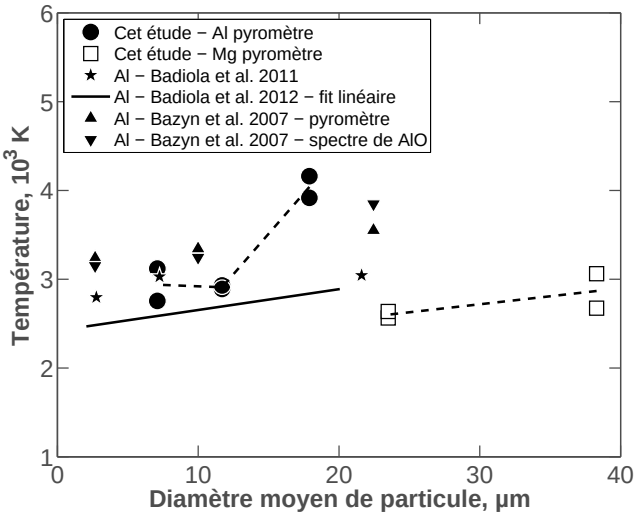


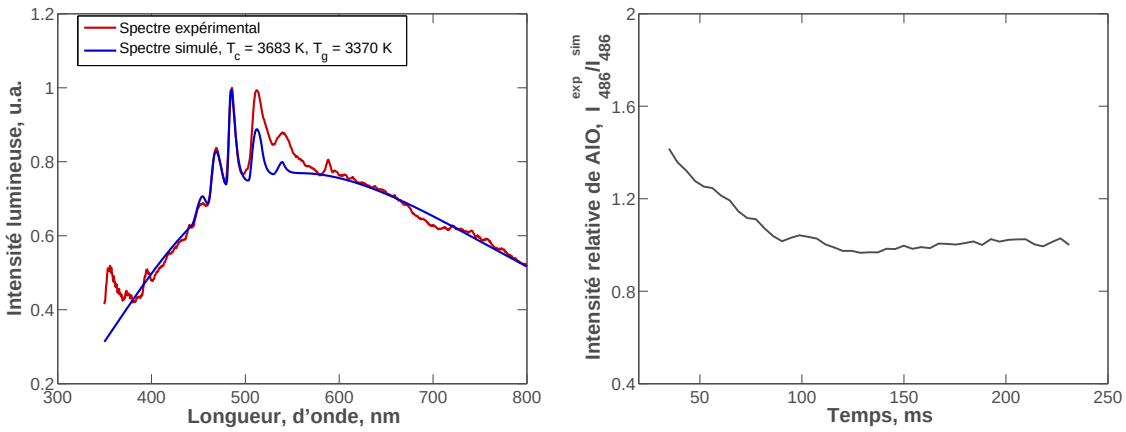
FIGURE 3.17 – Influence de la taille des particules sur la température de flamme des poudres de Al et Mg.

pour des particules assez larges (Dreizin, 1996). Lorsque la taille de particule décroît, il est supposé que la flamme s'approche de la surface de la particule et la température de flamme diminue jusqu'à une valeur proche de la température de vaporisation de l'aluminium. Ceci est couramment interprété comme étant un indicateur que les réactions hétérogènes en surface sont dominantes (Bazyn et al., 2007) ou comparables (Badiola et al., 2011) avec les réactions en phase vapeur. En plus des mesures des températures de flamme, cette hypothèse est également en accord avec les corrélations de temps de combustion présentées par différents auteurs comme discuté précédemment. En effet, il est généralement accepté qu'un mécanisme de combustion purement contrôlé par la cinétique résulterait dans une relation du type $\tau_b \propto d$. En revanche, il existe aussi des résultats expérimentaux qui montrent que le AlO(g), un intermédiaire de réaction en phase gazeuse, est présent lors de la combustion des particules fines d'aluminium Badiola and Dreizin (2012), Bazyn et al. (2007), Goroshin et al. (2007), ce qui suggère qu'une flamme en phase vapeur est toujours présente.

Pour quantifier la présence de cet intermédiaire de réaction en phase gazeuse, une approche similaire à celle présentée par Badiola et al. (2011) a été utilisée. D'abord, l'émission provenant des produits condensés de combustion, mesurée par le spectromètre, est simulée en utilisant la loi de Wien (équation 3.4) laquelle décrit l'émission d'un corps non gris et en optimisant deux paramètres avec une méthode des moindres carrés : la température des émetteurs et un paramètre d'échelle. L'émissivité ε est supposée varier avec la longueur d'onde, $\varepsilon(\lambda) \propto \lambda^{-2}$ (Goroshin et al., 2007). L'optimisation est réalisée pour toutes les longueurs d'onde mesurées dans l'intervalle [350 nm, 800 nm] ne correspondant pas à des bandes d'émission des produits en phase gazeuse. Ensuite, l'intensité d'émission à une longueur d'onde spécifique, correspondant à la principale ligne d'émission du principal intermédiaire de réaction gazeux mesurée ex-

périmentalement, est comparée à l'intensité d'émission simulée à cette même longueur d'onde, correspondant donc à l'émission due à la phase condensée. On définit ainsi une intensité relative des pics d'émissions de la phase gazeuse.

Pour les poudres d'aluminium, la principale bande d'émission a lieu à 486 nm, et correspond aux transitions $\Delta\upsilon = 0$ du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de AlO(g). L'intensité relative du pic de AlO a été définie comme $I_{486}^{exp}/I_{486}^{sim}$ dans l'intervalle pour lequel les intensités des émissions à 750 nm sont supérieures à 5% de sa valeur maximale. Pour les poudres de magnésium, le principal système de bandes est le $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ provenant du MgO(g). Sa bande principale, $\Delta\upsilon = 0$, a été observée à 499 nm, et donc l'intensité relative de pic de MgO a été définie comme $I_{499}^{exp}/I_{499}^{sim}$. Lorsque des systèmes de bandes d'émission sont observés, il est possible d'obtenir la température des émetteurs en phase gazeuse en ajustant un spectre calculé ligne par ligne en fonction de la température au spectre résiduel obtenu par la soustraction des émissions de la phase condensée du spectre expérimental, en utilisant les constantes de spectroscopie du AlO et du MgO (Daily et al., 2002, Glumac et al., 2005). Le processus d'obtention des températures des émetteurs gazeux et condensés est décrit en détail dans le chapitre 4. Pour les expérimentations dans la sphère de 20 litres, la résolution du spectromètre n'était pas suffisamment importante pour résoudre individuellement chaque tête de bande comprise dans chaque bande vibrationnelle. Par conséquent, la température en phase gazeuse n'a pas pu être estimée avec précision, et les émissions en phase gazeuse simulées sont présentées uniquement à titre d'illustration.



(a) (b)

FIGURE 3.18 – Exemple d'un (a) spectre d'émission et (b) intensité relative du pic de AlO pour un essai avec la poudre de Al à 17.9 μm.

La figure 3.18 illustre un spectre d'émission théorique calculé à un instant correspondant au début de la propagation de la flamme pour la poudre d'Al à 17.9 μm, et la figure 3.18b illustre l'évolution de l'intensité relative du pic d'AlO en fonction du temps. On peut remarquer que l'émission d'AlO est plus importante au début de la combustion, et que l'intensité relative du

pic d'AlO chute et se stabilise à une valeur proche de l'unité. Ceci peut-être interprété comme le fait que, à mesure que l'AlO(g) est consommé pour former des sub oxydes d'aluminium et de l'alumine, son émission devient de moins en moins remarquable par rapport aux émissions de fond continues provenant des produits solides, de plus en plus nombreux. La comparaison des intensités d'AlO maximales pour les trois poudres d'aluminium dans le tableau 3.3 ne montre pas de réduction significative de cette valeur. Il est intéressant de noter que la comparaison de la température du spectre continu d'émission montre la même tendance observée qu'avec les mesures de pyrométrie (tableau 3.3).

TABLEAU 3.3 – Résumé des caractéristiques de combustion obtenues par spectroscopie

	Aluminium			Magnésium	
Diamètre moyen de Sauter	7.1 μm	11.7 μm	17.9 μm	23.5 μm	38.3 μm
Pic d'intensité de la phase gazeuse	1.52	1.60	1.55	1.35	1.54
Température de la phase condensée, K	3244	3432	3995	2753	2909

Les observations sur AlO suggèrent une flamme en phase vapeur toujours importante pour des particules d'aluminium à 7 μm en combustion dans l'air. Si les réactions hétérogènes en surface correspondaient au principal mécanisme de réaction pour les particules en dessous de 10 μm, moins de AlO(g) serait formé et son émission serait moins intense par rapport au spectre continu. Donc, même si la température décroît pour les particules plus fines, il est peu probable que l'oxydation ait lieu majoritairement sur la surface de la particule pour des particules de diamètre autour de 7 μm.

Ceci marque une différence entre cette étude et les études présentées dans la figure 3.17 (Badiola et al., 2011, Bazyn et al., 2007), pour lesquelles la réduction de la température est synonyme d'une prédominance des réactions hétérogènes. Une des différences entre cette étude et la littérature, qui porte sur des particules isolées ou à des concentrations très faibles, concerne la présence d'une distribution plus large de la taille de particules.

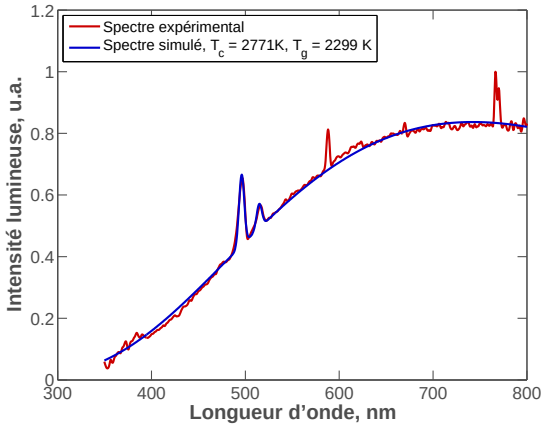
Les plus petites particules dans la poudre pourraient présenter un comportement caractéristique d'un régime de combustion marqué par les réactions hétérogènes en surface, tandis que les particules les plus larges pourraient brûler en formant une flamme détachée en phase vapeur à une température supérieure. Ceci pourrait expliquer en partie les émissions d'AlO(g) observées au cours de la combustion de la poudre d'aluminium à 7 μm tout en étant associé à une température de flamme plus faible. Cette hypothèse, en revanche, est peu probable car, l'intensité d'émission lumineuse proportionnelle à T^4, aurait impacté considérablement les températures

mesurées par le pyromètre.

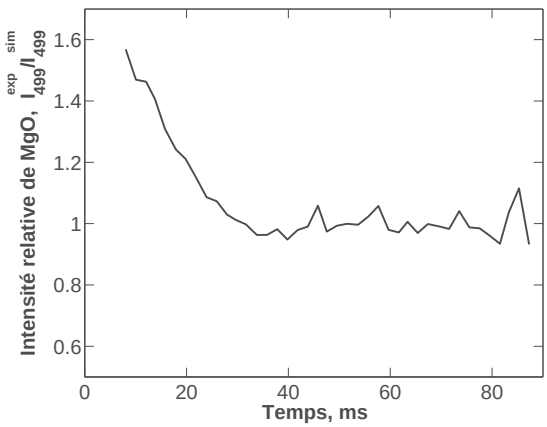
En effet, la transition vers un régime contrôlé par la cinétique de réaction n'est pas le seul phénomène qui peut intervenir lors de la combustion des particules micrométriques fines d'aluminium. La modélisation des taux de transport et de réaction proposée par Bojko et al. (2014) conclue que la cinétique en phase gazeuse est l'étape dominante pour des particules d'aluminium en dessous de 10 μm. Glorian et al. (2016) ont estimé que pour des particules de 10 μm, des réactions hétérogènes en surface représentent 30% de l'oxydation totale, et que AlO(g) est présent non dans une couche mince de réaction détachée de la particule, mais le long d'une région épaisse autour de la particule allant de la surface de la particule à une distance radiale d'environ 6 fois le rayon de particule. A cause de cette multitude d'effets possibles, modéliser de façon précise la combustion des particules fines d'aluminium n'est pas évident, et une telle modélisation devra prendre en compte la présence des réactions en phase vapeur.

Le comportement observé pour les bandes vertes du magnésium est similaire à celui des émissions d'AlO : un pic d'intensité relative initialement élevé, suivi d'un déclin progressive à mesure que la masse des gaz brûlés augmente jusqu'à une valeur finale unitaire, ce qui suggère également la présence d'une flamme en phase vapeur. La figure 3.19a représente le comportement initial du spectre de flamme, et la figure 3.19b montre le déclin des émissions relatives des bandes de MgO par rapport aux émissions du fond continu. Une comparaison entre le début et la fin de la combustion est exprimée en fonction de la valeur de la variable d'avancement y, définie auparavant dans l'équation (3.8). A une longueur d'onde de 589 nm, une ligne effectue une transition d'un comportement en émission à un comportement en absorption (figure 3.19c). Ce pic est beaucoup trop étroit pour être attribué aux bandes rouges de MgO ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi^+$), et est probablement dû à des impuretés de FeO ou Na. Le premier peut être présent dû à l'usure des parois en acier de l'enceinte, et le deuxième est une possible impureté de la poudre. Cette dernière possibilité semble moins probable, car le fabricant indique une concentration de Na typiquement de 50 ppm dans la poudre de magnésium. Bien qu'il ne soit pas encore clair, ce passage de l'émission à l'absorption de l'émission de fond provenant des produits condensés de combustion pourrait être lié à une transformation de phase au cours de l'événement de combustion. L'intensité relative du pic à 589 nm est définie de manière analogue aux intensités relatives des intermédiaires gazeux de réaction, et est montrée dans la figure 3.19d. Un résumé des mesures de spectroscopie est donné dans le tableau 3.3.

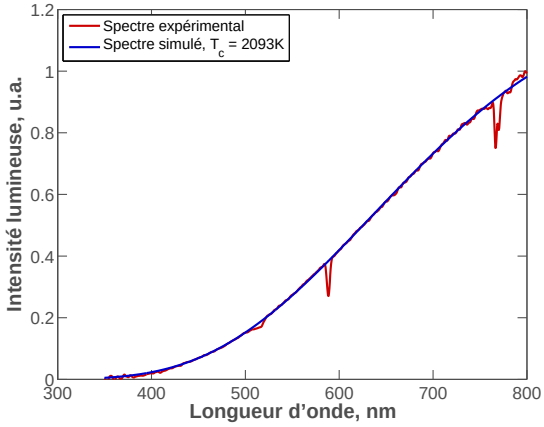
Afin d'apporter des informations complémentaires, les produits de combustion ont été collectés et analysés utilisant de l'imagerie par MEB (figure 3.20), analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX), et diffraction des rayons X (XRD). Aucune trace d'impureté n'a pu être observée sous EDX, et il n'a donc pas été possible d'identifier l'élément responsable de la ligne d'émission/absorption à 589 nm. L'analyse en XRD (figure 3.21) a montré que les particules de



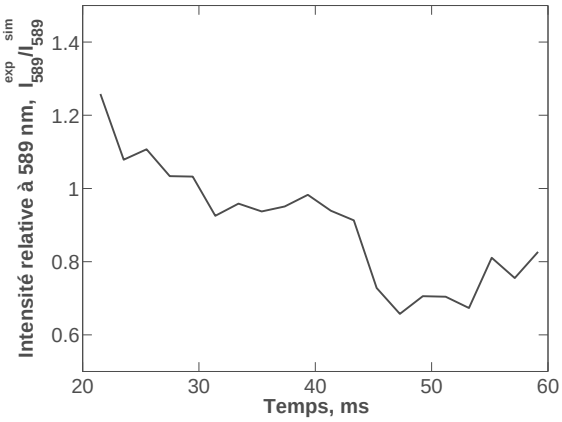
(a) Spectre à 22% d'avancement de la combustion



(b) Evolution des intensités relatives d'émissions de MgO(g).



(c) Spectre à 92% d'avancement de la combustion



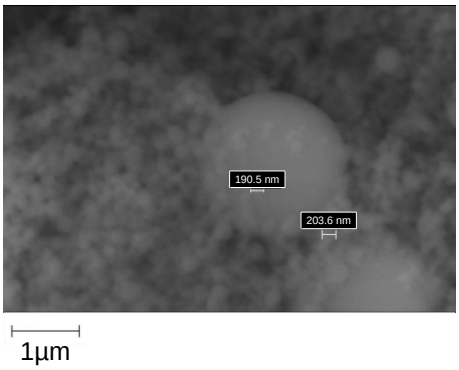
(d) Evolution des intensités relatives d'émission à 589 nm.

FIGURE 3.19 – Spectres d'émission et intensités relatives de pic pour un essai avec la poudre de Mg à 38.3 μm.

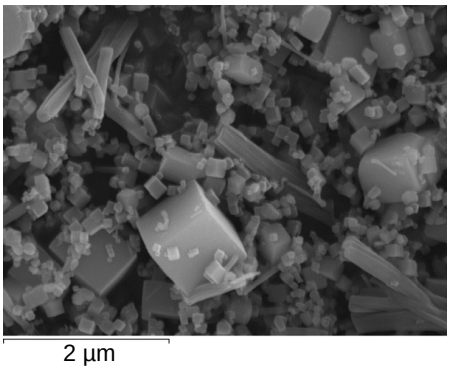
MgO produites sont beaucoup mieux cristallisées que le résidu de Al_2O_3. Lors de l'étude par diffraction des rayons X, les phases cristallines vont générer des pics de réponse à des angles d'incidence spécifiques, alors que les phases amorphes vont présenter une réponse continue, représentée par des "bosses". Le résidu de Al_2O_3 est composé de plusieurs phases cristallines polymorphes mélangées avec une phase amorphe, alors que le MgO est globalement cristallisé.

Pour les deux métaux, les images en MEB ont montré que le résidu de combustion consiste principalement en des agglomérats de particules très fines. Pour l'aluminium, on obtient des sphères d'alumine de diamètre d'environ 200 nm et quelques sphères plus grosses, de l'ordre de 1 μm de diamètre. Pour le magnésium, le MgO est présent sous la forme de petits cubes dont l'arête mesure environ 200 nm, ainsi que des cubes plus larges ($\sim$ 1 μm) et des bâtonnets, composés en fait d'agglomérats de cubes plus fins. La présence des particules nanométriques est cohérente avec la présence d'une flamme en phase vapeur, où l'oxyde métallique formé se

condenserait sous forme de gouttelettes nanométriques. Les structures plus larges observées ont présenté une réponse en EDX qui indique que ces structures sont aussi des oxydes métalliques. Pour le magnésium, contrairement à ce qui avait été observé par Dreizin and Hoffmann (2000), les plus larges structures dans le résidu sont considérablement plus petites que les particules originelles, et composées de couches cubiques plus fines. Bien que des réactions en surface ne peuvent pas être écartées, il est peu probable qu'elles soient responsables majoritairement de l'oxydation du magnésium.

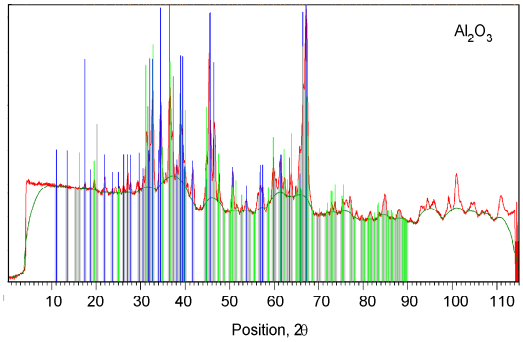


(a) Al 7.1 μm - Magnification : x17000

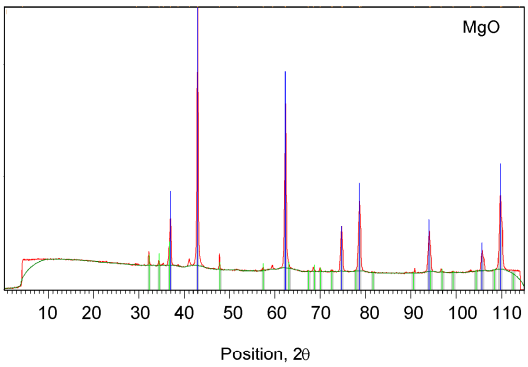


(b) Mg 38.3 μm - Magnification : x20000

FIGURE 3.20 – Images en MEB des résidus de combustion des poudres de (a) Al à 7.1 μm et (b) Mg à 38.3 μm.



(a) Al 7.1 μm



(b) Mg 38.3 μm

FIGURE 3.21 – Analyses en diffraction des rayons X.

3.4.1 Conclusion

Des expérimentations avec différentes poudres d'aluminium et magnésium dans une enceinte sphérique de combustion de 20 litres ont permis de caractériser leurs propriétés réactives. Il a été observé que les poudres de magnésium brûlent plus vite que les poudres d'aluminium à un diamètre équivalent. Pour un même métal, les poudres plus fines présentent des taux de

combustion plus importants que les poudres plus grosses. La corrélation semi-empirique proposée par Silvestrini et al. (2008) pour estimer des vitesses de flamme à partir des résultats dans la sphère standardisée de 20 litres fournit des valeurs qui sont en bon accord avec la littérature existante. Les mesures de température confirment une réduction de la température de flamme des aérosols d'aluminium-air pour des poudres plus fines, ce qui est un indicateur que la zone de réaction s'est rapprochée de la surface de particule. Les températures de flamme des aérosols de magnésium-air sont légèrement plus faibles que celles des poudres fines d'Al, et l'effet de la taille n'a pas été très remarquable. Les émissions moléculaires de AlO détectées dans cette étude indiquent qu'une flamme en phase vapeur est toujours présente pour des poudres de Al dont le diamètre moyen est supérieur à 7 μm. La présence de MgO(g) lors de la combustion de Mg est aussi un indicateur que l'oxydation a lieu en phase gazeuse.

Dans le but d'évaluer et de caractériser la combustion de ces deux métaux en vue de leur potentielle utilisation en tant que vecteur énergétique, les expérimentations standardisées de CVE se montrent utiles. D'une part, en dépit de ses restrictions, ce montage a été capable de fournir une première estimation des caractéristiques de combustion qui ont servi pour le dimensionnement du montage présenté dans le chapitre 4. D'autre part, les explosions à volume constant sont des expérimentations moins contraignantes que des montages plus complexes, comme le brûleur présenté par Goroshin et al. (1996b), et permettent donc l'étude aisée d'une plus large gamme de poudres. Par conséquent, il a été possible de mettre en évidence, par des mesures de température, l'influence du diamètre moyen de la poudre dans le changement de la structure de flamme d'aluminium pour des aérosols à des concentrations proches de la stœchiométrie.

Parmi les différentes poudres étudiées dans ce chapitre, les résultats obtenus en combustion isochore montrent que l'aluminium à 7 μm présente le plus grand intérêt pour répondre aux objectifs de cette thèse. Malgré la formation des produits de combustion nanométriques, cette poudre présente le meilleur compromis entre vitesse de propagation de flamme et taux de sédimentation. En effet, les diamètres plus importants des poudres de magnésium, liés à une concentration stœchiométrique en g/m^3 plus élevée, peuvent poser des difficultés additionnelles pour la dispersion. La caractérisation préliminaire des propriétés de combustion de la poudre d'Al à 7 μm a servi de base pour le développement d'un dispositif expérimental représentatif d'une source de chaleur stabilisée, approprié pour la détermination précise des propriétés de flamme de cette poudre. La conception de ce dispositif est le sujet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Brûleur à Particules

Bien que les explosions à volume constant puissent fournir des informations intéressantes sur les caractéristiques de combustion des poussières, ces expérimentations présentent généralement des problèmes intrinsèques au dispositif de chambre isochore, qui limitent l'accès à la détermination des propriétés fondamentales de combustion.

Une première question se pose par rapport à l'homogénéité du nuage des particules. Le système de dispersion utilisé est contraint par une norme, EN 14034-3 (2006), et bien que le nombre de Stokes soit faible et que de nombreux travaux de la littérature ont caractérisé l'efficacité de dispersion dans l'enceinte de combustion, aucun moyen de mesure spatiale ou temporelle de la concentration n'a été employé dans cette étude. Il n'est donc pas possible de connaître la richesse de l'aérosol pendant la combustion, ni la répartition spatiale des particules. En outre, lors de la dispersion turbulente, il est possible que la distribution de tailles des particules injectées dans l'enceinte ne soit pas homogène dû à des réponses différentes des particules à l'écoulement turbulent. Ainsi, puisque la granulométrie et la richesse locale peuvent varier, les propriétés de combustion peuvent aussi être différentes selon la position du front de flamme. De façon similaire, la turbulence générée par le système de dispersion n'a pas été caractérisée dans cette étude. Des travaux antérieurs de la littérature fournissent une bonne estimation de l'intensité turbulente avant l'allumage, qui est de l'ordre de 2 m/s (Dahoe et al., 2001). Ce degré de turbulence peut provoquer un plissement important de la flamme de poudre métallique, surtout car les épaisseurs du front de flamme sont typiquement importantes pour ces mélanges. Les résultats des interactions flamme-turbulence sont encore méconnus, et peuvent modifier le régime de propagation de la combustion.

Ces considérations limitent l'interprétation des caractéristiques de combustion obtenues en CVE à une analyse comparative, en particulier concernant les vitesses de flamme. Il est donc nécessaire de mieux maîtriser les conditions expérimentales pour mesurer les propriétés fondamentales de la flamme. Par ailleurs, si l'on considère le concept d'une machine thermique à combustion externe discutée dans le chapitre 1, la combustion des poudres métalliques ne

sera pas utilisée comme une série d'événements de combustion successifs, mais comme une source continue de chaleur. D'où la nécessité de comprendre les phénomènes de stabilisation de flamme et les instabilités de combustion pour une source de chaleur représentative. Pour répondre à ces objectifs, un dispositif expérimental avec des conditions maîtrisées a été développé, il permet à la fois des études fondamentales sur les propriétés des flammes métalliques ainsi que sa caractérisation en tant que source de chaleur stabilisée. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse en particulier aux flammes de poudre d'aluminium de 7 μm. Ce choix est basé sur l'analyse des résultats en combustion isochore et représente le meilleur compromis entre la réactivité et la facilité de dispersion (section 3.2).

Le dispositif consiste en un brûleur laminaire à particules de type Bunsen, inspiré de celui présenté par Goroshin et al. (1996b) et discuté dans la section 2.1.4. Certaines modifications ont été effectuées pour répondre aux besoins spécifiques du projet de propulsion automobile avec de la combustion de poudres métalliques, notamment en matière de stabilité temporelle de la concentration des particules. En effet, l'objectif du dispositif est la production d'un aérosol spatialement homogène et dont la concentration est stable temporellement, permettant la stabilisation d'une flamme laminaire et la détermination des propriétés fondamentales de combustion. En outre, ce dispositif doit servir de base pour des travaux futurs portant sur la caractérisation des flux thermiques et pour la construction d'un démonstrateur *proof of concept*. Pour répondre à ce dernier volet, la puissance totale dégagée par le brûleur est supérieure aux travaux précédents de la littérature.

4.1 Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté dans la figure 4.1. Le système de dispersion consiste en un générateur d'aérosol Palas BEG 1000, et est détaillé sur la figure 4.2. La poudre est chargée dans un réservoir agité, elle tombe ensuite sur un tapis roulant par l'intermédiaire d'une fente située au fond du réservoir. A l'extrémité du tapis roulant, une brosse tournante récupère la poudre et l'entraîne dans une chambre de dispersion. Cette chambre de dispersion est connectée à la pression atmosphérique d'un côté et à une buse d'éjection venturi de l'autre. Un débit d'air, contrôlé par un débitmètre régulateur, est injecté au niveau de la deuxième entrée de la buse d'éjection venturi, créant une dépression à l'intérieur de celui-ci. Cette dépression génère un écoulement d'aspiration d'air atmosphérique traversant la chambre de dispersion, et récupérant ainsi les particules de la brosse tournante.

Les principaux avantages de ce système de dispersion, outre le fait qu'il soit commercialement disponible, sont la dispersion en deux étapes (premièrement dans la chambre de dispersion et puis dans la buse d'éjection venturi), et l'autonomie. En effet, le réservoir principal de poudre

a une capacité d'environ 2 kg et peut être rechargé durant le fonctionnement du dispositif. En revanche, il a été observé que la consigne de dispersion massique donnée n'est pas intégralement prédictive. En effet, le réglage de la masse de particules injectée se fait par action sur la vitesse de défilement du tapis roulant. Cette masse est basée sur un volume (section transversale x vitesse du tapis), et sur la densité apparente de la poudre ; or celle-ci dépend fortement du niveau de compactage local. Par ailleurs, puisque la dispersion est basée sur l'aspiration d'air atmosphérique, le débit total d'air n'est pas contrôlé par le débitmètre, mais par la somme du débit injecté et du débit aspiré, qu'il faut donc absolument connaître.

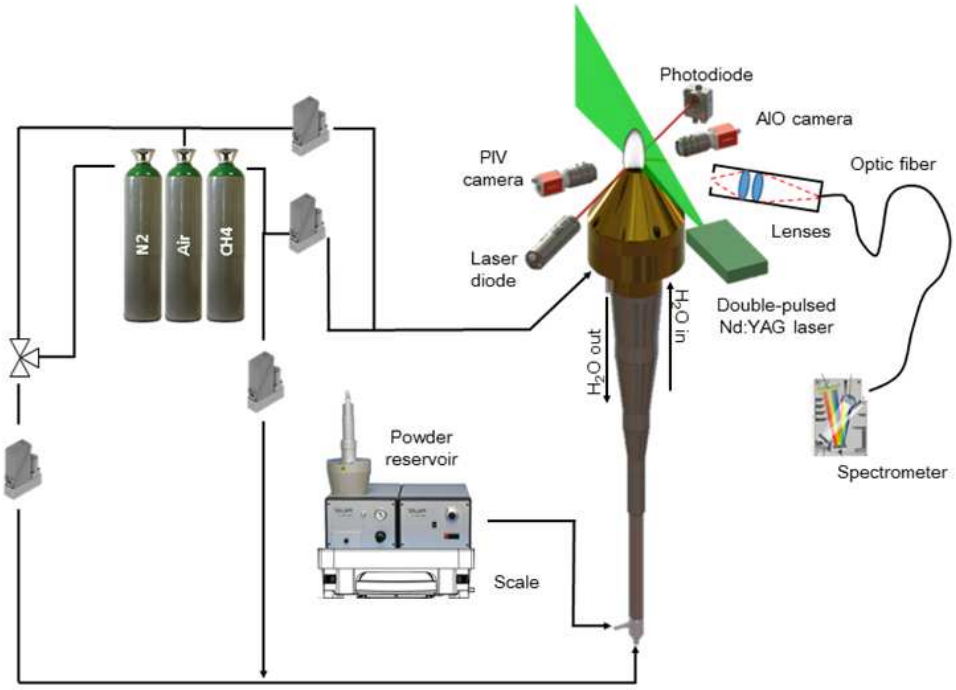


FIGURE 4.1 – Schéma du dispositif expérimental.

Pour compléter la mesure de la masse de poudre injectée dans le brûleur, le disperseur a été placé sur une balance Ohaus Explorer dont la précision est de 0.1 g et le temps de réponse est de 1 s. Un exemple de l'évolution de la masse du réservoir pendant l'injection est donné dans la figure 4.3, et le débit massique de poudre peut-être calculé comme la pente d'une droite ajustée sur les valeurs des mesures de la balance. Le débit d'air total est calculé par l'intégration des profils de vitesse mesurés par vélocimétrie par images de particules (PIV), et calibré en fonction du débit d'air injecté au venturi et de la masse de poudre dispersée. Les sections 4.1.1 et 4.1.2 décrivent en détail les procédures employées pour la calibration de la concentration et du champ de vitesses de l'aérosol.

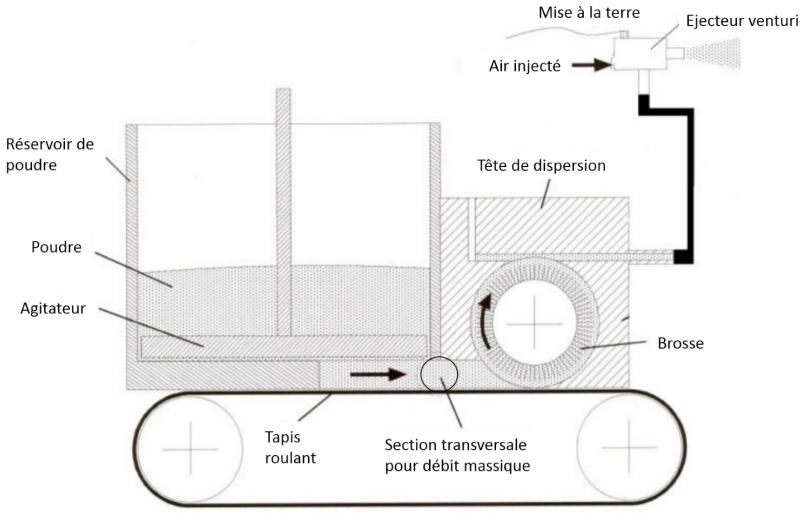


FIGURE 4.2 – Schéma du générateur d'aérosol (adapté du guide d'utilisation).

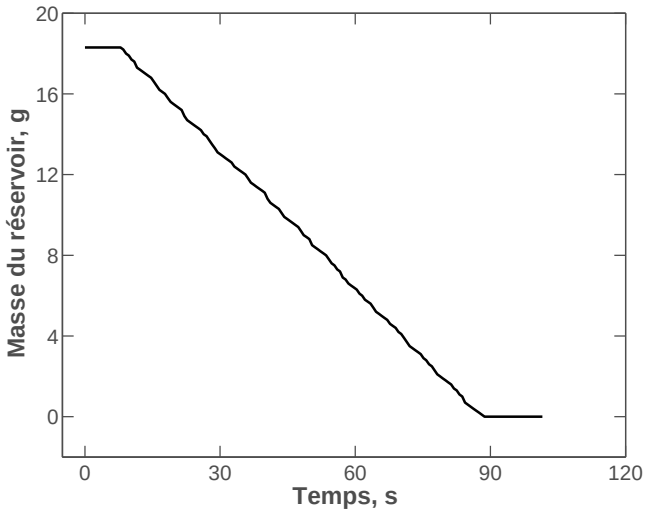


FIGURE 4.3 – Évolution de la masse du réservoir de poudre mesurée par la balance.

L'aérosol dispersé dans la buse d'éjection venturi est par la suite injecté dans un tube de 8 mm de diamètre interne et 200 mm de longueur. Pour l'ensemble des débits utilisés lors des expériences, les longueurs de développement sont typiquement comprises entre 100 et 150 mm, et donc l'écoulement à l'extrémité de ce tube est considéré comme étant développé. Ensuite, l'aérosol passe par un diffuseur conique à 5°, qui sert à assurer la laminarisation de l'écoulement et son expansion jusqu'à un diamètre interne de 72 mm. Enfin, un profil de contraction ramène l'écoulement à un diamètre final de 32 mm. Le profil de contraction est tel que les couches limites sont écrasées et un profil de vitesse plat est obtenu en sortie, conforme aux consignes de conception proposées par Morel (1975). Les buses profilées sont illustrées dans la figure 4.4.

La procédure expérimentale de mise en marche du brûleur est la suivante : Initialement, une flamme prémélangée méthane/air avec une richesse proche de 0.8 est stabilisée sur le brû-

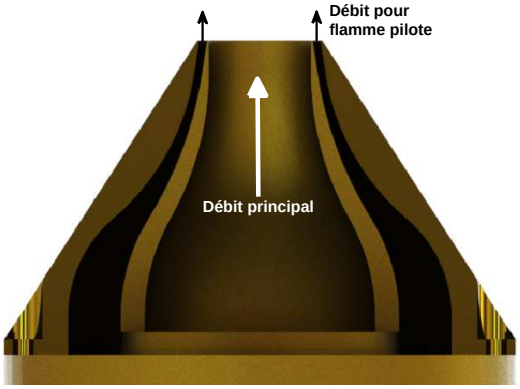


FIGURE 4.4 – Profil intérieur de la buse de sortie du brûleur, permettant l'obtention d'un profil de vitesses plat.

leur. L'injection du nuage de particules est établie ensuite, et la flamme de méthane permet l'inflammation de l'aluminium dispersé, donnant origine à une flamme de structure hybride Al/CH_4-air. Ensuite, le débit de méthane est interrompu, et une flamme pure d'aluminium-air auto-entretenue se stabilise en aval de la buse de sortie à une distance d'environ 10 mm. L'accrochage de la flamme est facilitée grâce à une flamme pilote annulaire de méthane-air établie sur une couronne d'épaisseur 1.5 mm (figure 4.4). Le débit de méthane utilisé est typiquement de 0.6 l/min, et l'apport énergétique de la flamme pilote est estimé inférieur à 3% de l'énergie libérée par l'aluminium brûlé, et par conséquent sa présence n'affecte pas de manière significative la vitesse de la flamme métal-air dans l'écoulement principal. Les buses en laiton qui composent la partie supérieure du brûleur sont refroidies à l'eau, comme ceci est illustré par la figure 4.1, et les produits de combustion sont collectés dans un circuit d'échappement.

Le suivi de la combustion est assuré par visualisation directe avec une caméra AVT MAKO G-419B POE placée derrière un filtre passe-bande centré à 488 nm avec une largeur à mi-hauteur de 6 nm. La bande passante du filtre recouvre donc les bandes à $\Delta v = 0$ du système bleu-vert du monoxyde d'aluminium. L'intégralité des émissions de la flamme est mesurée par un spectromètre OceanOptics HR 4000. Un système de tomographie rapide a également été mis en place grâce à la synchronisation d'un laser Thales ETNA-HP et d'une caméra rapide Phantom V341 couplée à un filtre passe-bande centré à 532 nm avec une largeur à mi-hauteur de 2 nm. L'exposition de la caméra rapide a été réglée de façon à ce que l'émission propre à la flamme d'aluminium ne soit pas détectée, et la puissance du laser a été augmentée jusqu'à l'obtention d'une image nette de tomographie de flamme. Une fois les acquisitions réalisées à la fréquence de 3125 images par seconde et l'essai terminé, une électrovanne trois voies est actionnée, celle-ci remplace le débit d'air par un débit équivalent d'azote, et permet ainsi l'extinction de la flamme de manière rapide et sûre.

4.1.1 Caractérisation de l'écoulement

La caractérisation de l'écoulement en sortie du brûleur est faite par des mesures de vélocimétrie par images de particules (PIV). L'aérosol est éclairé par un plan laser généré en faisant passer un faisceau laser pulsé d'un Nd :YAG Continuum Minilite PIV par un jeu de lentilles. L'intervalle entre les deux pulses est de 30 μs, et la fréquence entre chaque doublet de pulses est de 1.81 Hz. Les particules métalliques servent de traceurs et sont utilisées pour la formation des images de PIV, sous l'hypothèse que leur nombre de Stokes est faible et donc qu'elles suivent parfaitement l'écoulement. La lumière du plan laser est diffusée par les particules dans l'aérosol, et les images sont capturées avec une caméra TSI PowerView Plus de 11 MP. La position de la caméra et la hauteur de l'aérosol éclairée par la nappe laser permettent que les calculs de vélocimétrie soient effectués sur une région d'environ 32 mm de largeur x 16 mm de hauteur, avec une résolution de 52 px/mm.

L'acquisition des images et la synchronisation sont faites à l'aide du logiciel TSI Insight 4G. La durée d'acquisition est d'environ 1 minute. Le traitement des données est réalisé avec l'application PIVLab 1.4 (Thielicke and Stamhuis, 2014) dans l'environnement du logiciel MATLAB. Cette application a été modifiée par nos soins, afin que lors du premier balayage de l'image, et après la binarisation de l'image, la concentration massique dans la fenêtre d'interrogation soit estimée en comptant le nombre de pixels illuminés. Cette estimation reste qualitative, mais elle fournit une caractérisation de l'homogénéité spatiale de l'aérosol.

Les principaux critères à respecter pour assurer une bonne corrélation du déplacement, et par conséquent une bonne fiabilité des mesures de vitesse sont : une densité supérieure à 10 particules par fenêtre d'interrogation, un déplacement inférieur à un quart de la première fenêtre d'interrogation (lors d'un calcul à multi étapes), et un nombre de Stokes faible (Keane and Adrian, 1993). La figure 4.5 représente un champ moyen des vitesses obtenu avec les conditions d'acquisition décrites ci-dessus. La buse du brûleur est discernable en bas de l'image, et le sens de l'écoulement est du bas vers le haut.

Les profils radiaux extraits des champs instantanés de vitesses à une distance de 10 mm de la sortie du brûleur sont illustrés dans la figure 4.6. Ces profils instantanés, acquis à différents temps de mesure, montrent la bonne stabilité temporelle de la vitesse longitudinale (figure 4.6a). Le profil moyen obtenu (figure 4.6b) est plat et axisymétrique. Le débit total d'air est donc calculé par intégration de ce profil moyen sur la surface totale du brûleur en imposant une vitesse longitudinale nulle aux parois du brûleur ($u(\pm 16\text{mm}) = 0$ m/s).

Ce débit total d'air correspond à la somme du débit injecté et du débit aspiré par la buse venturi, et sa caractérisation est essentielle pour déterminer la concentration et la vitesse de

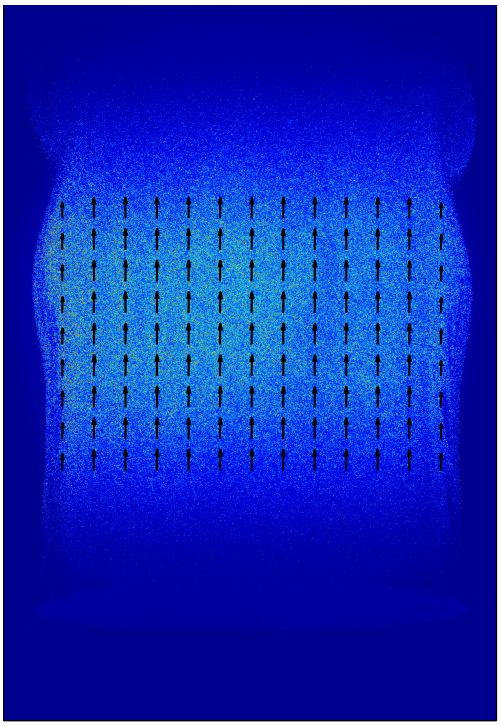
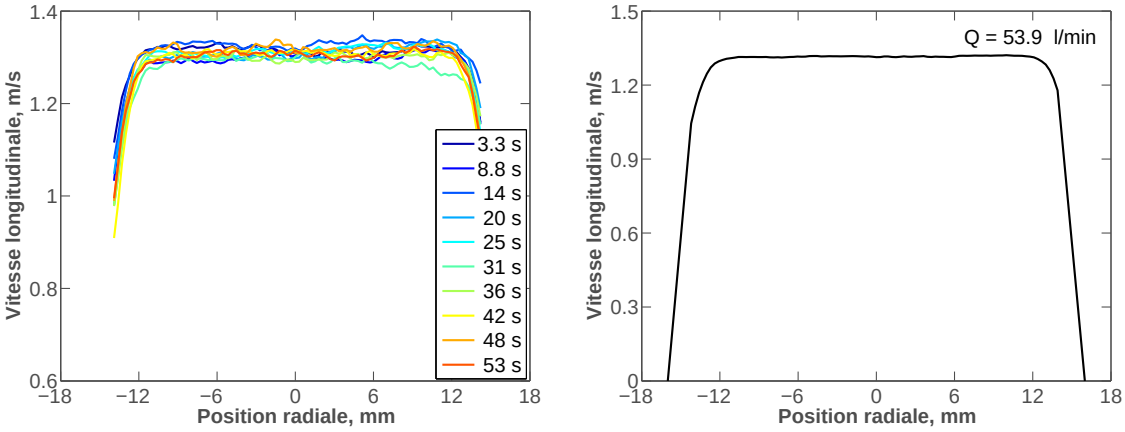


FIGURE 4.5 – Champ de vitesses en sortie du brûleur obtenu par PIV.



(a) (b)

FIGURE 4.6 – (a) Évolution des profils radiaux de la vitesse longitudinale en fonction du temps de mesure et (b) profil radial moyen de la vitesse longitudinale.

flamme associées à l'aérosol en sortie du brûleur. L'aspiration est provoquée par la dépression créée au niveau de la buse d'éjection venturi, et est donc proportionnelle au volume spécifique du fluide aspiré, c'est à dire, l'aérosol composé d'air et de particules métalliques. L'influence de la masse de particules injectée dans le débit d'air aspiré a été caractérisée, et est montrée dans la figure 4.7. La courbe de calibration utilisée pour déterminer le débit total d'air en fonction de la masse d'aluminium dispersée et du débit d'air injecté est aussi représentée sur cette figure.

Le nombre de Reynolds de l'aérosol Re_p décrit le rapport entre les forces d'inertie et les

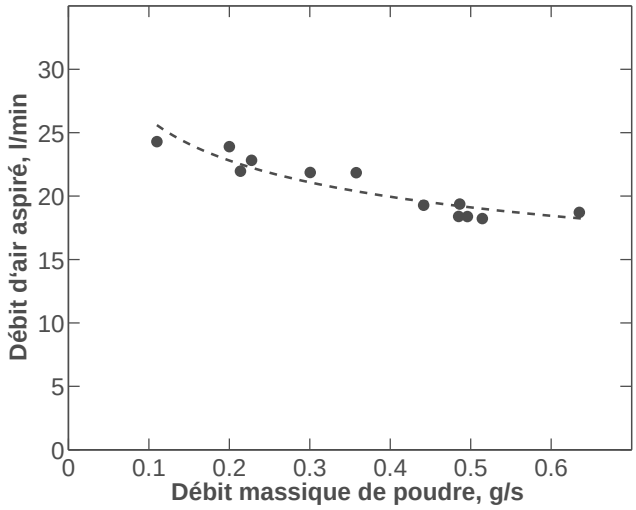
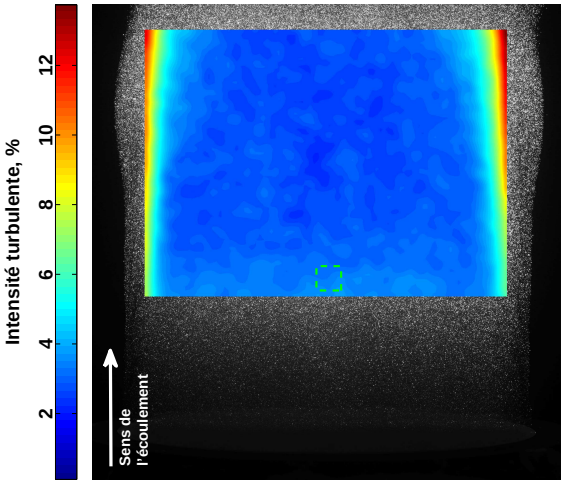


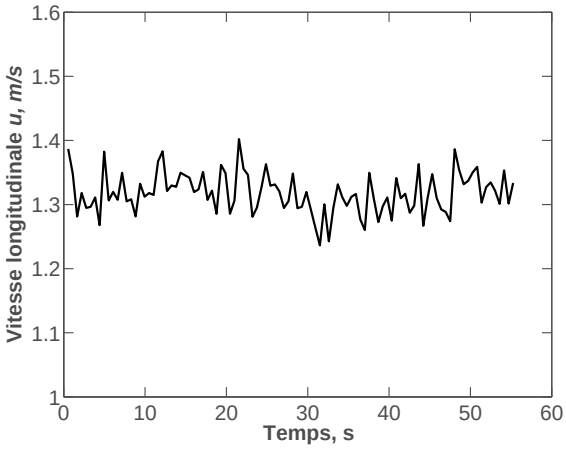
FIGURE 4.7 – Débit d'air aspiré par l'éjecteur en fonction de la masse totale d'aluminium dispersée, pour un débit injecté de 30 l/min.

forces visqueuses autour de chaque particule, et s'écrit $Re_p = ud_p/\nu$, où ν est la viscosité cinétique de l'air et u est la composante longitudinale de la vitesse (Flagan and Seinfeld, 2013). Le nombre de Reynolds de l'air, $Re = uD/\nu$, où D est le diamètre de la buse, décrit le comportement de l'écoulement gazeux en sortie de la buse du brûleur. Pour la plupart des applications techniques, on considère que lorsque $Re < Re_{crit} = 2300$, l'écoulement est laminaire (Spurk and Aksel, 2008). A partir de la courbe de tendance dans la figure 4.7, la moyenne de la composante longitudinale $\bar{u}$ est obtenue par le rapport entre le débit total et la surface de sortie du brûleur. Cette valeur varie entre 1.12 m/s et 0.99 m/s en fonction du débit massique de poudre, ce qui entraîne $Re_p \sim 0.5$ et $Re \sim 2290$. La figure 4.8a illustre le champ de l'intensité turbulente moyennes relatives à la composante u. Loin des couches limites, l'intensité turbulente est inférieure à 4%, et sa moyenne globale est de 3.4%. Ainsi, malgré un nombre de Reynolds proche de Re_{crit}, l'écoulement peut être considéré comme étant laminaire.

Pour valider les calculs de vélocimétrie par images de particules avec les particules d'aluminium, il est nécessaire d'estimer le nombre de Stokes et le déplacement moyen des particules. Un filtrage gaussien est appliqué sur la figure 4.8a en déplaçant une fenêtre carrée de 2 mm de côté sur l'ensemble de l'image. Un exemple d'évolution temporelle de la vitesse moyenne dans cette fenêtre est donné dans la figure 4.8b. La valeur moyenne temporelle obtenue est égale à $\bar{u} = 1.31$ m/s, tandis que la moyenne quadratique des fluctuations de vitesse vaut $\langle u'^2 \rangle = 0.032$ m/s. Dans cet exemple, l'intensité turbulente n'est donc que de 2.4 %. Prenant en compte le délai entre les deux pulses laser et la résolution des images, le déplacement moyen est de $1.31[\text{mm/ms}] \cdot 52[\text{px/mm}] \cdot 0.03[1/\text{ms}] = 2$ pixels, bien inférieur à 1/4 de la fenêtre d'interrogation la plus petite utilisée lors du calcul des corrélations (16 pixels).



(a) Champ d'intensité turbulente



(b) Évolution de la vitesse longitudinale moyenne dans la fenêtre carrée verte.

FIGURE 4.8 – (a) Champ d'intensité turbulente et (b) fluctuations de la vitesse longitudinale moyenne pour un débit injecté de 30 l/min.

Différentes échelles de temps et de longueur sont présentes dans un écoulement turbulent. Les plus grands tourbillons dans l'écoulement représentent la majeure partie du transport de la quantité de mouvement et de l'énergie. Lorsqu'on s'approche des plus petites échelles, les effets de viscosité deviennent plus importants et l'énergie cinétique est dissipée sous forme de chaleur. Les fluctuations turbulentes de la vitesse sont associées à l'échelle de Taylor, une échelle intermédiaire en dessous de laquelle les effets de viscosité deviennent importants. Un temps caractéristique des petites échelles de turbulence,τ_f, peut être approximé par :

$$\frac{\langle u'^2 \rangle}{\tau_f} \simeq \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\rangle \tag{4.1}$$

Le nombre de Stokes est défini comme le rapport entre le temps caractéristique de relaxation d'une particule, τ_0, et le temps caractéristique de l'écoulement, τ_f. Dans une première approximation, et puisque $Re_p < 1$, τ_0 peut-être écrit comme pour un écoulement de Stokes :

$$\tau_0 = \frac{d_p^2 \rho_p C_c}{18\,\mu} \tag{4.2}$$

où d_p et ρ_p sont respectivement le diamètre et la densité de la particule, C_c est le facteur de correction de Cunningham, et μ est la viscosité dynamique de l'air. A partir des équations (4.2) et (4.1), on obtient donc une estimation du nombre de Stokes. Dans l'exemple de la figure 4.8b, $Stk \approx 1.01 \cdot 10^{-3} \ll 1$. On peut donc affirmer que les approximations faites pour estimer Stk ne sont pas déterminantes et que $Stk \ll 1$. Ceci indique que l'énergie cinétique de la particule est faible en comparaison aux forces visqueuses, et que le mouvement de la particule est indiscer-

nable de celui du fluide. Les particules suivent les lignes de courant de l'air et sont immobiles par rapport au gaz oxydant.

Les images de PIV servent également à obtenir une première caractérisation qualitative de l'homogénéité spatiale de la concentration, car elles sont une mesure de l'intensité de lumière diffusée par le milieu. Cette intensité est proportionnelle à l'intensité de lumière incidente, à la concentration de particules, et à la distance parcourue par le faisceau, comme détaillé dans la section 4.1.2.2. Une mesure de la concentration locale est donc prise comme le logarithme de la moyenne des intensités des pixels (lumière diffusée) dans une fenêtre de 64 x 64 pixels, ce qui correspond à la première étape du calcul de PIV. On obtient ainsi le profil spatial montré dans la figure 4.9a. Ce profil est aussi cohérent avec le profil d'atténuation attendu pour la nappe laser. Les axes de la figure correspondent aux positions par rapport à la région d'intérêt de la PIV, et l'incidence de la nappe laser se fait sur la gauche de l'image. En se fixant à une position verticale de 10 mm dans ce référentiel, le profil radial résultant est donné dans la figure 4.9b. Cette analyse montre une décroissance linéaire avec la position radiale, ce qui suggère une concentration spatialement homogène (l'équation (4.5), définie ultérieurement, montre cette dépendance linéaire).

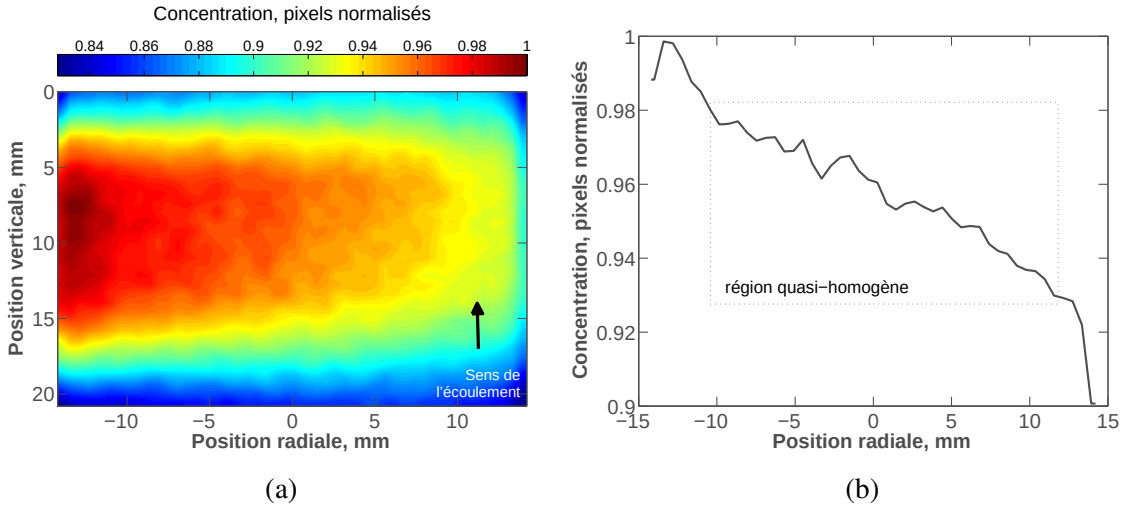


FIGURE 4.9 – (a) Estimation de la concentration spatiale par rapport à l'intensité de l'image de PIV et (b) profil radial de la concentration.

Les résultats en vélocimétrie par images de particules montrent que le dispositif expérimental est capable de produire un écoulement avec un profil de vitesse plat et homogène en sortie et avec une intensité turbulente négligeable. L'influence de la masse de particules dans le débit total a été étudiée afin d'établir une calibration pour un débit d'air injecté défini à 30 l/min. Cette influence, bien que faible, est prise en compte pour l'estimation prédictive du débit d'air en sortie, qui est fondamental pour la détermination de la concentration de l'aérosol et de la vitesse de flamme. Dans la région d'intérêt considérée pour les calculs de PIV, une analyse qualitative de la concentration montre que celle-ci est spatialement homogène. Sa caractérisation

quantitative est le sujet de la section 4.1.2.

4.1.2 Concentration de l'aérosol

Dans la section 4.1.1, nous avons montré comment le débit d'air total a pu être mesuré. Ceci peut être corrélé avec le débit massique du réservoir (figure 4.3) pour obtenir la concentration de l'aérosol à l'entrée du brûleur, appelée concentration nominale. En revanche, le phénomène d'accumulation de poudre sur les parois peut modifier de manière significative la concentration réelle en sortie de brûleur.

Pour déterminer cette concentration en sortie du brûleur, des mesures complémentaires ont été effectuées en utilisant deux méthodes différentes. La première approche consiste à mesurer le rapport entre la masse totale de poudre injectée et la masse de poudre accumulée aux parois du brûleur. Pour cela, le brûleur est démonté et pesé avant chaque essai de dispersion, et sa masse est notée m_0^B. Le générateur d'aérosol est ensuite démarré, et la masse du réservoir est suivie pendant l'essai, comme illustré dans la figure 4.3. Ensuite, le brûleur est soigneusement démonté et pesé, et sa masse finale est notée m_f^B. La différence de masse du brûleur avant et après la mise en suspension des particules donne la masse de poudre accumulée aux parois. Le rapport entre cette valeur et la masse totale de poudre injectée m_T, mesurée à partir de la perte en masse du réservoir lors de l'essai, donne une mesure de *l'efficacité de dispersion* du dispositif, η_{disp}^m. Cette méthode de pesage a pour avantage de mesurer des quantités simples et bien déterminées, mais elle ne fournit qu'une mesure moyenne de l'efficacité de dispersion. On peut corréler cette efficacité de dispersion avec le débit massique total, $\dot{m}_T$, avec le débit total d'air mesuré par PIV, Q_T (section 4.1.1), pour obtenir la concentration moyenne en sortie du brûleur, $\bar{B}$.

$$\eta_{disp}^m = 1 - \frac{m_f^B - m_0^B}{m_T} \tag{4.3}$$

$$\bar{B} = \eta_{disp}^m \cdot \frac{\dot{m}_T}{Q_T} \quad \frac{[\text{kg d'Al}]}{[\text{m}^3\,\text{d'air}]} \tag{4.4}$$

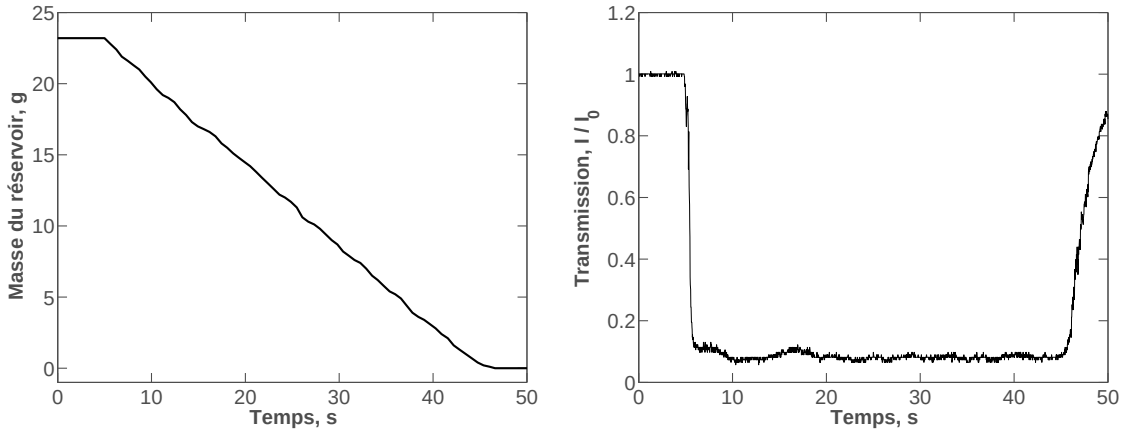
Une deuxième méthode complémentaire de caractérisation de la concentration en sortie est employée afin d'obtenir des mesures instantanées. L'intensité d'un faisceau laser à 635 nm (LDM635 de Thorlabs) traversant l'écoulement d'air et de particules est mesurée à l'aide d'une photodiode (DET10A de Thorlabs). Le rapport entre l'intensité incidente, I_0, et l'intensité transmise par l'aérosol, I, peut être directement corrélé à la concentration de particules par la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{3\,Q_{ext}\,x\,B}{2\,\rho\,d} \tag{4.5}$$

où x est l'épaisseur du milieu dense traversé, ρ est la densité du métal, d est le diamètre des particules, et Q_{ext} est le coefficient d'extinction, qui peut être calculé par la théorie de Mie ou déterminé expérimentalement à partir des mesures de pesage.

4.1.2.1 Détermination expérimentale du Q_{ext} par pesage

La figure 4.10 représente un essai typique de caractérisation de la concentration de l'aérosol en sortie du brûleur, et montre une très bonne stabilité temporelle de la masse injectée et de la concentration de l'aérosol. Les temps de transition pour que l'intensité transmise chute à sa valeur atténuée et pour qu'elle remonte à sa valeur sans ensemencement de particules sont faibles. Cela montre que, une fois la dispersion arrêtée (t=45s sur la figure 4.10), la masse de poudre éjectée après cet instant et non mesurée par la balance, est négligeable en comparaison de la masse totale de poudre injectée.



(a) (b)

FIGURE 4.10 – Évolution de la masse du réservoir mesurée par la balance et de l'intensité normalisée du faisceau laser traversant l'écoulement en sortie du brûleur.

Il est donc possible de corréler directement les essais de pesage, représentés par l'équation (4.4), avec les mesures de la transmission de lumière au travers de l'aérosol dans l'équation (4.5), puisque $B \approx \bar{B}$, pour déterminer un coefficient d'extinction expérimental, $Q_{ext}^{expé}$. La figure 4.11 illustre l'obtention du $Q_{ext}^{expé}$. Ce coefficient a comme avantage de ne pas dépendre des mesures de granulométrie effectuées hors brûleur (section 3.1.1). En effet, il est possible que la granulométrie en sortie du dispositif dévie de la granulométrie originale de la poudre due à des agglomérats qui peuvent se former à l'intérieur du brûleur, ou à une sédimentation favorisée pour les grandes particules. Ainsi, ce coefficient ne représente pas uniquement une propriété optique des particules, et il est intéressant de comparer le coefficient expérimental avec un coefficient théorique pour estimer de manière qualitative si la granulométrie de la poudre est respectée dans l'aérosol obtenu.

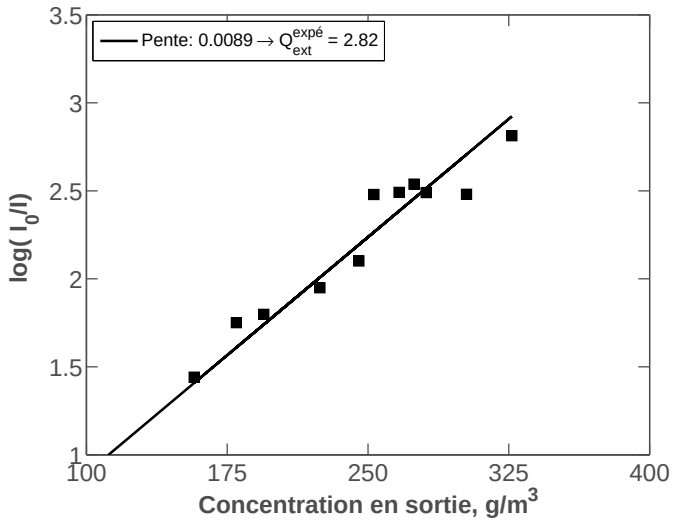


FIGURE 4.11 – Logarithme de la transmission en fonction de la concentration en sortie du brûleur, mesurée par des essais de pesage.

4.1.2.2 Loi de Beer-Lambert et théorie de Mie

Un faisceau de lumière traversant un milieu peut être transmis (la lumière continue à se propager dans la direction d'incidence), absorbé (si l'énergie des photons correspond à un état énergétique possible au niveau des électrons des atomes ou molécules du milieu traversé) ou diffusé. La probabilité que la lumière soit absorbée ou diffusée est liée à la section efficace de la particule, σ_a ou σ_s respectivement. L'ensemble des contributions de l'absorption et diffusion est appelé l'extinction de la lumière, et on note donc une section efficace d'extinction :

$$\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s \tag{4.6}$$

Soit un milieu avec une concentration C (en nombre de particules par unité de volume) sous forme d'un bloc rectangulaire d'épaisseur infinitésimale dl, tel que représenté dans la figure 4.12, et un faisceau de lumière incident de manière uniforme sur une face de surface A. Le nombre total de particules s'écrit $CAdl$, et la probabilité pour qu'une particule absorbe ou diffuse la lumière est donnée par le rapport entre la section efficace d'extinction et la surface totale, σ_e/A. En concaténant des blocs d'épaisseur infinitésimale pour former une épaisseur L, il est possible de décrire l'extinction totale du faisceau :

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma_e CA}{A} dl$$

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_0^L \frac{\sigma_e CA}{A} dl$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma_e C L \tag{4.7}$$

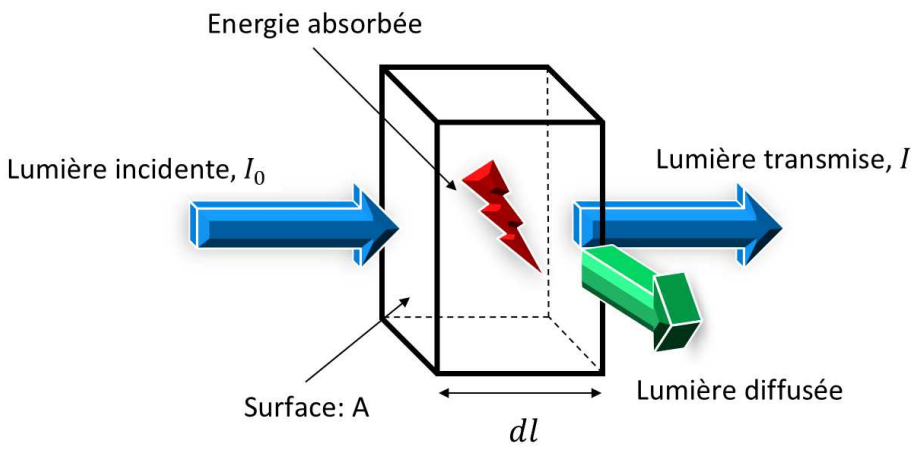


FIGURE 4.12 – Illustration d'un faisceau de lumière incident sur un milieu.

Il est possible d'écrire la concentration C en fonction de la concentration massique B, de la densité ρ, et du diamètre d de la particule. Le coefficient d'extinction Q_{ext} est défini comme le rapport entre la section efficace σ_e et la section transversale de la particule :

$$C = B\left(\frac{6}{\pi d^3 \rho}\right) \quad \frac{[\text{particules}]}{[\text{m}^3\,\text{d'air}]} \tag{4.8}$$

$$Q_{ext} = \frac{4\,\sigma_e}{\pi d^2} \tag{4.9}$$

En remplaçant les équations (4.8) et (4.9) dans (4.7), on démontre l'équation (4.5). Le coefficient d'extinction peut être obtenu à partir de la théorie de Mie, qui consiste en une solution particulière des équations de Maxwell pour des sphères homogènes, caractérisées par un seul indice de réfraction complexe à une longueur d'onde donnée, $m(\lambda) = n + ik$. Bohren and Huffman (1983) décrivent la solution détaillée pour obtenir l'expression du Q_{ext} en fonction des coefficients de diffusion complexes a_j et b_j, qui sont déterminés à partir du paramètre de taille x, défini par l'expression $x = \pi d/\lambda$, et de $m(\lambda)$:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)Re\left\{a_j + b_j\right\} \tag{4.10}$$

L'équation (4.10) et les termes a_j et b_j sont résolus pour le cas d'une particule enrobée à l'aide du code développé pour le logiciel MATLAB par Maetzler (2002). L'indice de ré-

fraction pour l'aluminium et l'alumine sont données, respectivement, par Rakic et al. (1998) et DeSalvo et al. (1996). La dépendance du coefficient d'extinction au paramètre de taille est donnée en exemple pour une particule d'aluminium dans la figure 4.13. La partie réelle de l'indice de réfraction a pour effet de décaler horizontalement l'évolution sinusoïdale du coefficient d'extinction, alors que la partie imaginaire est responsable de l'atténuation de l'amplitude des oscillations. En outre, lorsque $x \to \infty$, $Q_{ext} \to 2$.

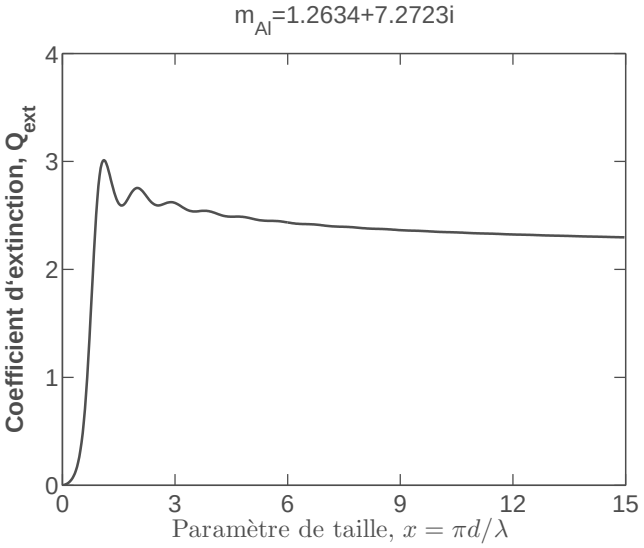


FIGURE 4.13 – Coefficient d'extinction en fonction du paramètre de taille.

4.1.2.3 Calibration de la concentration

Deux méthodes indépendantes pour la détermination de la concentration de poudre en sortie du brûleur ont été mises en place. Par l'emploi de la loi de Beer-Lambert, ces deux mesures se traduisent par deux coefficients d'extinction : un coefficient théorique, qui dépend du diamètre moyen de la poudre ; et un coefficient expérimental, donné par des mesures de pesage et qui regroupe l'ensemble des effets de taille et d'optique. La comparaison des deux mesures de concentration permet de déterminer si la granulométrie nominale de la poudre est respectée en sortie du brûleur. Si des agglomérats sont formés lors de la dispersion de la poudre, le diamètre moyen en sortie divergera du diamètre mesuré par le granulomètre laser (figure 3.2), et l'estimation théorique de la concentration divergera de la mesure expérimentale.

La figure 4.14 montre les résultats de concentration en sortie du brûleur en fonction de la concentration nominale pour les deux méthodes de mesure. La proximité des points obtenus montre que la présence d'agglomérats en sortie a été évitée, et que la dispersion de poudre se fait de manière efficace dans la gamme de concentrations étudiée. Une tendance linéaire peut être observée à partir des points expérimentaux, et est utilisée pour définir une droite de calibration avec une bande de prédiction à plus ou moins deux écarts-types ($\sim$ 95% de confiance) de ± 25 g/m^3. Traduit en termes de richesse d'aluminium-air, ceci représente une précision de ± 0.08.

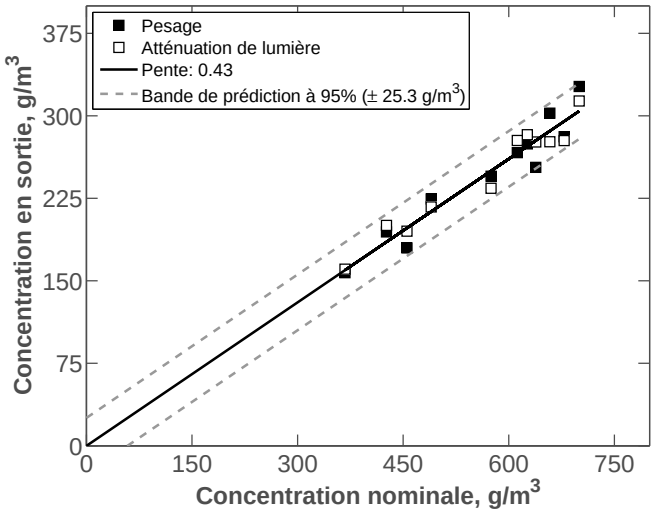
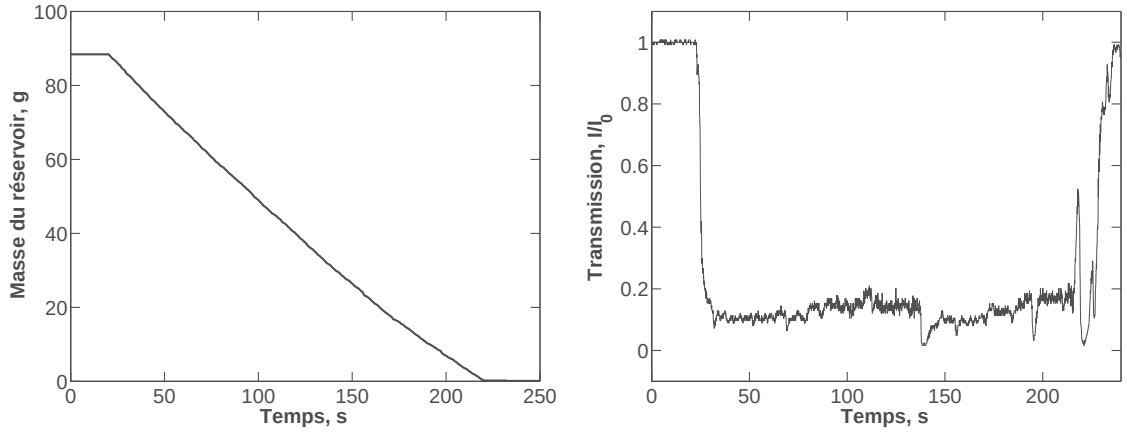


FIGURE 4.14 – Courbe de calibration de la concentration de l'aérosol en sortie du brûleur.

La pente de la droite de calibration correspond donc à l'efficacité de dispersion du brûleur, qui est indépendante de la masse dispersée et qui vaut 43%. Cette perte de masse constante fait que l'on s'interroge sur la stabilité de la dispersion lors des longues durées d'opération. Cet effet a été étudié et est montré dans la figure 4.15. Le taux massique de dispersion d'aluminium reste constant (figure 4.15a), mais l'on observe des pics de concentration sur la figure 4.15b, correspondants à des dégagements de paquets de poudre qui étaient agglomérés aux parois du brûleur. Pour éviter d'apparition de ces fluctuations de concentration, la durée des essais sur le brûleur à particules a été limitée à 2 minutes.



(a) (b)

FIGURE 4.15 – Évolution de la masse du réservoir mesurée par la balance et de l'intensité normalisée du faisceau laser traversant l'écoulement en sortie du brûleur pour un essai de longue durée.

4.1.3 Evolution du dispositif et prototypes précédents

4.1.3.1 Système de dispersion

Le dispositif expérimental final (section 4.1) est le résultat d'une succession de développements de prototypes et de choix de conception visant à améliorer la maîtrise de l'aérosol. Cette sous-section a pour but de récapituler les différentes évolutions et les améliorations apportées.

Le premier système de dispersion de particules utilisé était constitué d'une brosse et d'une tête de dispersion Palas RBG 2000 (figure 4.16) couplés à un système piston-cylindre d'alimentation assemblé au laboratoire. Un actuateur linéaire fait avancer le piston dans le cylindre et alimente l'unité de dispersion. Ce système est similaire à celui employé par Goroshin et al. (1996b) (figure 2.8), et présente l'avantage de n'avoir qu'une seule entrée d'air, ce qui permet de contrôler le débit d'air directement. En revanche, les difficultés rencontrées nous ont contraints à écarter cette solution. Tout d'abord, l'autonomie proposée était assez restreinte, avec seulement 5 minutes de dispersion continue. A cause des utilisations successives, et bien que le piston soit équipé d'anneaux d'étanchéité, ceux-ci n'étaient pas suffisants pour empêcher l'infiltration des particules le long des parois du cylindre, occasionnant le blocage du piston.

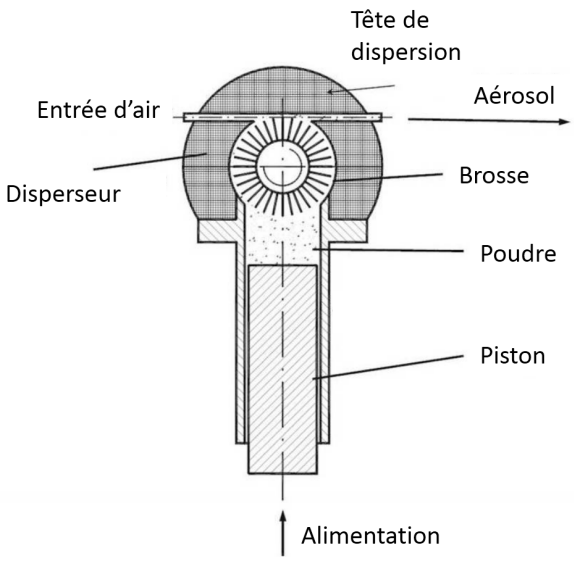
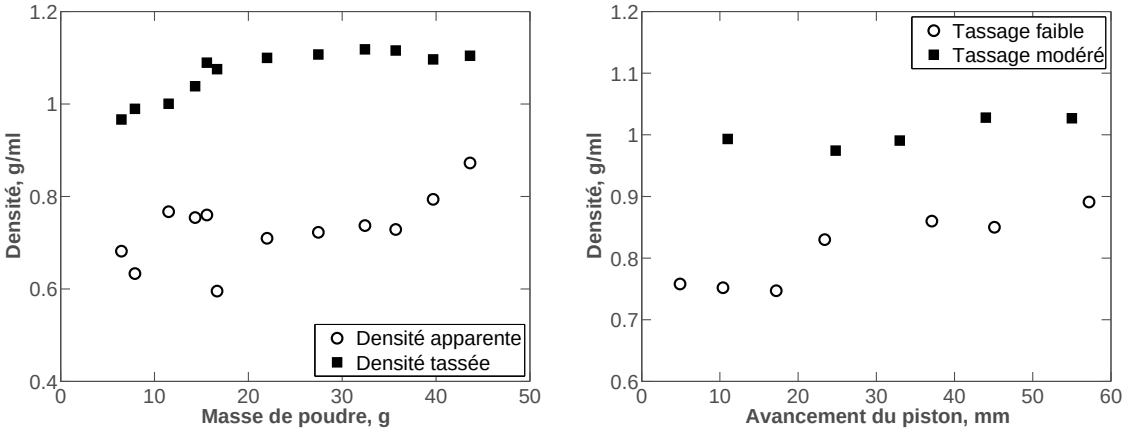


FIGURE 4.16 – Schéma de l'unité de dispersion Palas RBG 2000, adapté du guide d'utilisation du matériel.

Par ailleurs, nous avons observé que des écarts de compactage le long du cylindre-réservoir modifiaient la densité apparente en fonction de la position du piston lors de l'injection, et ne permettaient pas l'obtention d'une concentration d'aérosol stable en sortie du brûleur. Cet effet a été caractérisé en mesurant les densités apparentes d'une poudre d'aluminium Alfa Aesar -325 Mesh. La poudre a été étuvée, puis passée dans un tamis de 100 μm. Dans un premier moment, différentes masses ont été chargées dans une éprouvette en verre graduée. La densité apparente,

sans compactage, est ainsi mesurée. Puis, la poudre va être compactée en assénant à l'éprouvette graduée une série de chocs de 5 mm de hauteur, jusqu'à ce que la densité tassée reste inchangée après 50 chutes supplémentaires (environ 250 chocs sont nécessaires). La figure 4.17a montre les différentes densités obtenues pour différentes masses de poudre chargée dans le cylindre. Sur cette figure, on observe que la densité des poudres tassées reste approximativement constante pour des masses relativement importantes, par contre la densité peut varier beaucoup selon le niveau de tassage. La figure 4.17b représente l'impact de cette variation sur la masse injectée par le piston en fonction de son déplacement. Dans ce cas, le cylindre a été chargé successivement avec 2 poudres tassées différemment : un tassage faible correspondant à 50 chutes de 5 mm, et un tassage modéré avec 100 chutes.



(a) (b)

FIGURE 4.17 – Variations des densités apparentes d'une poudre d'aluminium -325 Mesh en fonction de la masse totale et de l'avancement du piston.

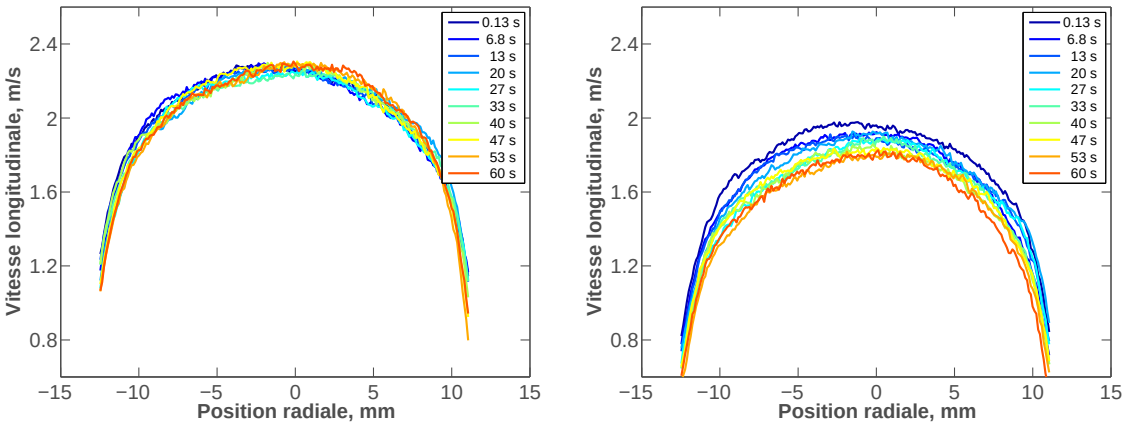
La figure 4.17b montre que l'on peut s'affranchir du problème de densité apparente si la poudre est relativement compacte. En revanche, cette poudre tassée gêne la progression régulière du piston, et la dispersion se traduit par des bouffées de poudre. Il n'a donc pas été possible d'obtenir une concentration stable avec ce système de dispersion, qui a été écarté en faveur du disperseur présenté dans la figure 4.2.

4.1.3.2 Géométrie du brûleur

Le brûleur initialement conçu était constitué d'un tube de section constante circulaire avec un diamètre interne de 26 mm (prototype 1, figure 4.18). La buse d'éjection était connectée à un divergent profilé à l'amont de ce tube de 470 mm de longueur. Des essais préliminaires ont montré qu'il était possible de stabiliser une flamme d'aluminium (11.7 μm) et d'air sur ce brûleur, en utilisant un débit d'entrée entre 22 et 25 l/min, ce qui correspond à un débit total d'air, mesuré par l'intégration du profil de vitesse moyen obtenu par PIV, compris entre 37 à

43 l/min. En revanche, ce système nous a permis de découvrir que le système de dispersion nécessite un débit minimal en entrée de 30 l/min. La figure 4.19 montre différents profils de vitesse mesurés par PIV, après différents temps de fonctionnement. Pour un débit injecté de 30 l/min (figure 4.19a), les profils se superposent. Pour un débit injecté de 25 l/min (figure 4.19b), le débit total diminue avec le temps d'opération. Ceci indique que le débit d'air aspiré par l'effet venturi est insuffisant pour entraîner toute la poudre de la brosse de dispersion. Cette poudre s'agglomère au niveau de la tête de dispersion et réduit la section efficace d'aspiration, réduisant par voie de conséquence le débit aspiré. Ce régime de fonctionnement n'est donc pas envisageable, car le débit total n'est pas constant dans le temps, et son évolution favorise d'éventuels retours de flamme. Sur ce montage, l'acquisition PIV a été faite avec une caméra de 4 MPixs de résolution et à une fréquence de 7.5 Hz.

FIGURE 4.18 – Schéma du premier prototype de brûleur (prototype 1).



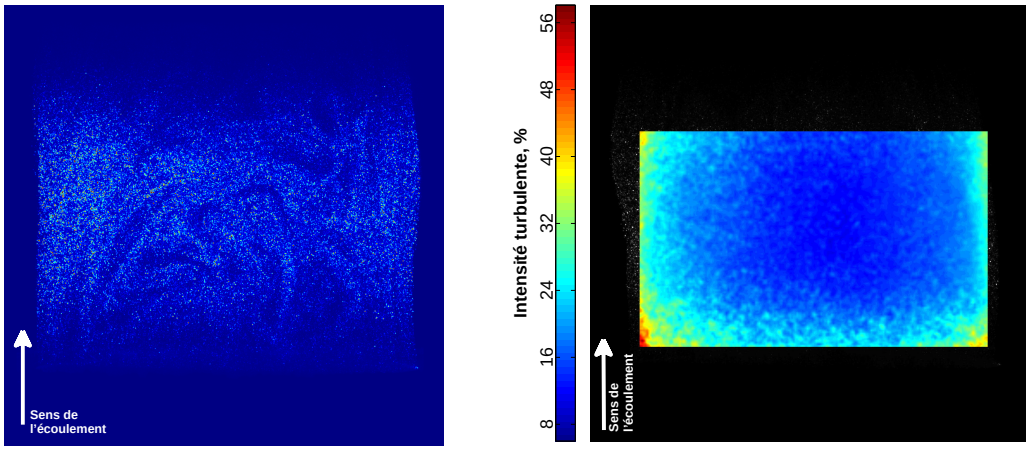
(a) 30 l/min

(b) 25 l/min

FIGURE 4.19 – Évolution temporelle des profils de vitesses pour deux débits initiaux différents obtenus avec le prototype 1.

Pour un débit injecté de 30 l/min, le nombre de Reynolds en sortie est de l'ordre de 2900, et quelques larges structures tourbillonnaires peuvent être observées dans les images de PIV. La figure 4.20 illustre ces structures. Les fluctuations de la composante longitudinale de la vitesse u sont montrées dans la figure 4.20b par le champ d'intensité turbulente. On peut ainsi y observer une fluctuation relativement importante de la composante verticale de la vitesse moyenne. Ces

fluctuations correspondent à une intensité turbulente moyenne de 13.7 %. C'est la raison qui nous a encouragé à augmenter le diamètre en sortie du brûleur, afin de réduire la vitesse de l'écoulement (et par conséquent le nombre de Reynolds car le débit total est gardé constant) et obtenir ainsi un comportement laminaire.



(a) Image de PIV

(b) Champ d'intensité turbulente

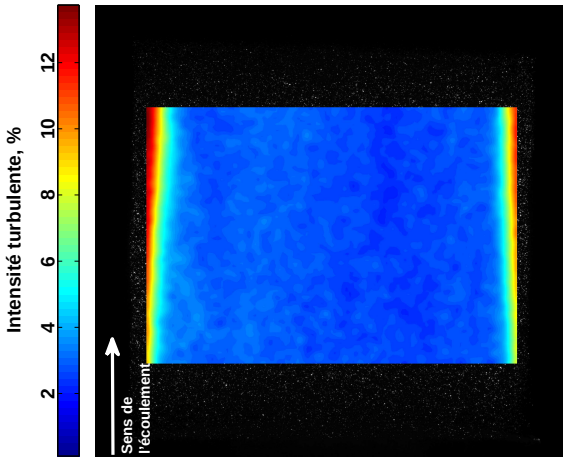
FIGURE 4.20 – (a) Image de PIV illustrant les structures tourbillonnaires et (b) champ d'intensité turbulente pour un débit injecté de 30 l/min dans le prototype 1.

Afin d'obtenir un écoulement plus laminaire, le diamètre de sortie a été fixé à 32 mm, ce qui correspond à un compromis entre la vitesse de l'aérosol en sortie (estimée à partir des mesures de PIV sur le prototype 1), la vitesse de flamme (estimée à partir des études en chambre sphérique présentées dans la section 3.2), et la section du tube avant contraction. Cette contraction est conçue pour obtenir un profil plat de vitesse en sortie et facilite la stabilisation d'une flamme conique. Par contre, si un taux de contraction minimal doit être respecté pour assurer un profil plat en sortie (Keane and Adrian, 1993), il ne faut pas non plus négliger la vitesse longitudinale dans le tube qui doit être suffisamment importante pour empêcher la sédimentation des particules. Un deuxième dispositif a donc été conçu pour répondre à ces critères (prototype 2, figure 4.21). Ce dispositif est constitué de la buse d'éjection des particules, d'un divergent profilé, d'un tube et des buses du brûleur. Ces dernières en laiton sont refroidies à l'eau et sont celles utilisées aussi dans la version finale du dispositif expérimental (figure 4.4). Le tube en acier de 400 mm de longueur et de 72 mm de diamètre interne connecte les buses de sortie à un divergent profilé en entrée. Ce dernier relie la buse d'éjection de 8 mm de diamètre interne au tube en acier.

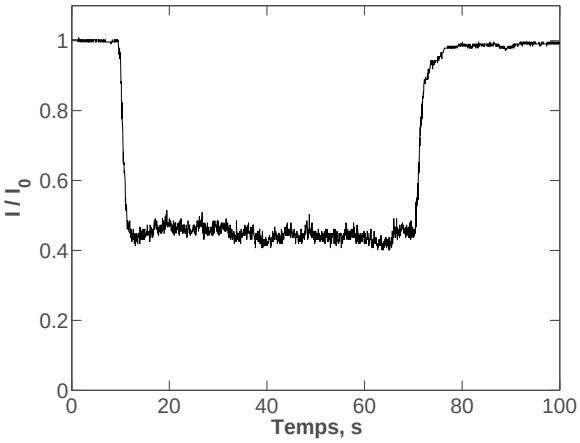
Cette évolution de brûleur a permis d'améliorer considérablement la stabilité de l'aérosol en sortie. Cette amélioration se traduit sur les mesures de vitesse par PIV et sur les mesures

FIGURE 4.21 – Schéma du deuxième prototype de brûleur (prototype 2).

d'atténuation du faisceau laser par des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus avec le dispositif final. La figure 4.22 illustre ces résultats. Le profil de vitesses obtenu est plat (figure 4.24). Une analyse du champ d'intensité turbulente représentée dans la figure 4.22a donne une valeur moyenne de 2.8 %. Lors de ces mesures de PIV, l'acquisition a été réalisée avec une fréquence de 1.81 Hz et une caméra avec un capteur de 11 MPix a été utilisée. La concentration est également stable temporellement, comme illustrée sur la figure 4.22b par l'évolution du rapport entre l'intensité incidente d'un faisceau laser et l'intensité atténuée par l'aérosol, I et I_0 respectivement. En revanche, nous avons constaté une sévère augmentation du phénomène d'agglomération des particules aux parois. C'est la raison qui a motivé des développements supplémentaires.



(a) Champ d'intensité turbulente



(b) Évolution de l'atténuation du faisceau laser.

FIGURE 4.22 – (a) Champ d'intensité turbulente et (b) de l'atténuation du faisceau laser traversant l'aérosol pour le prototype 2.

Une campagne intensive de caractérisation de la concentration a été entreprise afin de mieux comprendre l'origine de l'agglomération aux parois. Ceci nous a permis de mettre au point et de valider les procédures expérimentales présentées dans la section 4.1.2. Les paramètres

étudiés lors de ces mesures ont été le débit d'air total(varié entre 30 l/min et 45 l/min) et la longueurs du tube en acier (100 mm et 400 mm). Le choix de ces paramètres est guidé par notre volonté de diminuer la sédimentation due à la faible vitesse longitudinale le long de la surface intérieure du brûleur. Les 23 essais réalisés sont représentés sur la figure 4.23. Les symboles pleins correspondent aux mesures par pesage, et les symboles vides correspondent aux mesures d'atténuation de lumière. La forme des symboles représente les conditions de l'essai (les essais avec le tube de 100 mm ont été réalisés avec un débit total de 53 l/min et les essais à débit plus élevé ont été réalisés dans le tube de 400 mm). On peut ainsi remarquer que le débit d'air et la longueur du tube n'exercent pas d'influence notable sur les mesures de concentration. Les deux méthodes de mesure de concentration présentent un assez bon accord entre elles, et les résultats sont bien corrélés par une droite passant par l'origine. Cette droite correspond à une efficacité de dispersion de 33%.

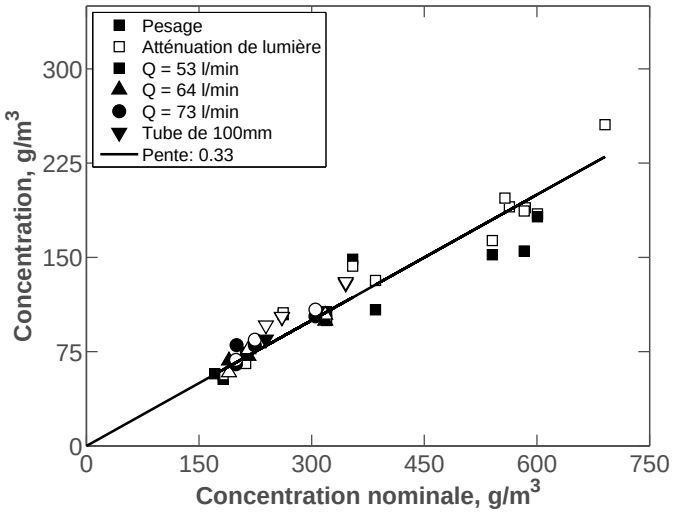


FIGURE 4.23 – Concentration en sortie du brûleur en fonction de la concentration nominale injectée.

Les modifications proposées ne permettent pas d'améliorer l'efficacité de dispersion. Le passage à des débits plus importants que 70 l/min n'était pas envisageable par rapport aux estimations des vitesses de flamme et à l'intensité turbulente en sortie, et la réduction de la longueur du tube dégradait le profil de vitesses. Ainsi, la solution envisagée a été de s'intéresser à l'aérodynamique interne du brûleur et en particulier à la formation des tourbillons à l'intérieur de celui-ci. En effet, Goroshin et al. (1996b) rapportent que lorsque des tourbillons ont été observés à cause des fortes concentrations de poudre, l'agglomération aux parois a été intensifiée, et la concentration de particules dans l'aérosol a été diminuée. Nous avons décidé de réaliser des simulations numériques avec le logiciel ANSYS Fluent pour caractériser l'écoulement à l'intérieur du brûleur. Le brûleur a été modélisé dans son intégralité, y compris la buse d'éjection, car nous avions aussi besoin d'obtenir par calcul le débit d'air aspiré. Ainsi comme conditions

aux limites, seul le débit d'air principal a été imposé (30 l/min), par ailleurs deux conditions de pression atmosphérique ont été imposées, l'une à l'entrée de la buse venturi côté aspiration et l'autre à la sortie du brûleur. L'intensité turbulente en sortie et le débit total d'air, mesurés par PIV, ont servi de critère de validation des résultats numériques, comme représenté dans la figure 4.24. Un bon accord entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux existe pour le profil de vitesse ainsi que pour le débit total. L'intensité turbulente obtenue numériquement a été estimée à 4%, ce que représente un accord raisonnable avec la valeur expérimentale de 2.8%.

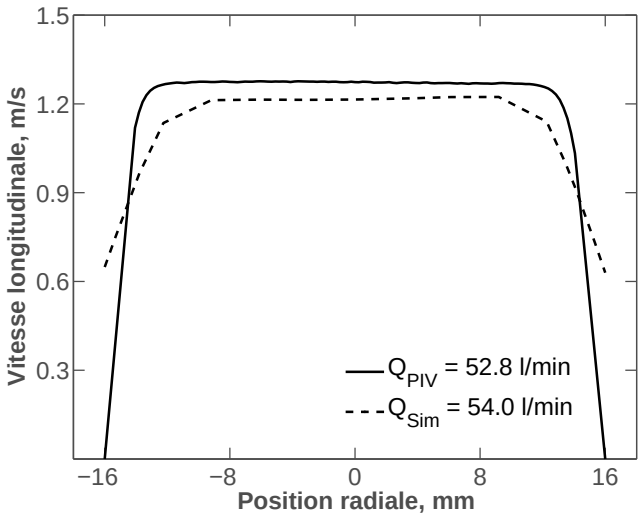


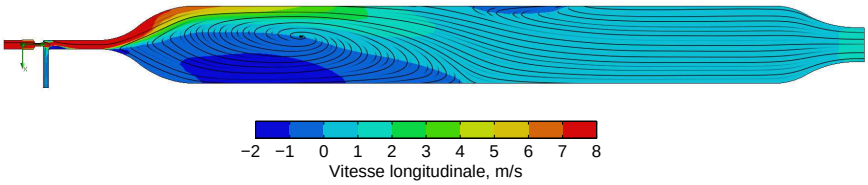
FIGURE 4.24 – Profils moyens des vitesses obtenus par des mesures de PIV et par simulation numérique sur le prototype 2.

Les résultats des simulations sont représentés dans la figure 4.25a sous la forme d'une cartographie du champ de vitesse et des lignes de courant. L'injection de la poudre et de l'air aspiré, transversalement à l'écoulement d'air principal injecté, provoque une déviation des lignes de courant. Dans la première moitié de la longueur du brûleur, l'expansion brutale de l'écoulement provoque un tourbillon sur toute la section transversale du tube, dont le sens de rotation est défini par la déviation provoquée par la buse d'éjection. Dans la deuxième moitié du brûleur, les lignes de courant se redressent et sortent sous forme d'un profil plat de vitesses (figure 4.24). L'existence d'une telle zone de recirculation à l'intérieur du brûleur, est certainement très favorable à l'agglomération et aux dépôts des particules sur les parois du brûleur.

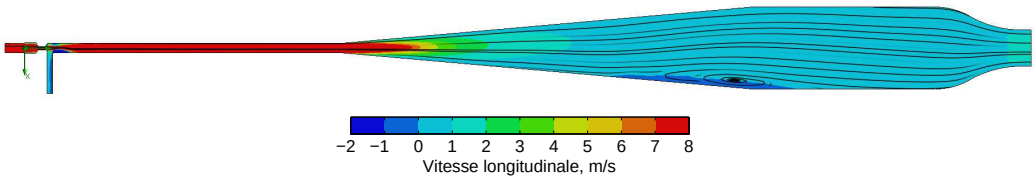
Pour éviter la formation des tourbillons à l'intérieur du brûleur, et donc diminuer l'agglomération aux parois, la première opération a consisté à limiter la déviation lors de l'injection. Ceci a été réalisé en rajoutant une section droite avant l'expansion de l'écoulement, d'une longueur supérieure à la longueur d'entrée. Cette longueur d'entrée pour un écoulement turbulent peut être approximée par $L_{h,turb} \approx 1.359 D Re^{1/4}$, où D est le diamètre du tube et Re est le nombre

de Reynolds (Çengel and Cimbala, 2013). Cette expression donne une valeur de $L_{h,turb} \approx 120$ mm, et donc la longueur de la section droite rajoutée a été fixée à 200 mm. La seconde opération pour éviter la formation de tourbillons a concerné l'expansion de l'aérosol. Le tube a été remplacé par un diffuseur conique à 5°(Mehta and Bradshaw, 1979). La figure 4.25b montre les résultats de simulation numérique de l'écoulement à l'intérieur du dispositif final. L'expansion et la contraction de l'écoulement se font sans la formation de tourbillons importants (uniquement une zone de recirculation réduite est présente), et le profil de vitesse en sortie, ainsi que le débit total, sont comparables à ceux du prototype 2 (figure 4.26a). L'intensité turbulente a convergé vers une valeur de 5.2 %, ce qui ne représente pas une augmentation significative par rapport à la valeur de 4 % obtenue pour le prototype 2.

L'effet de l'ajout du tube de 200 mm de longueur entre la buse d'éjection et le diffuseur conique est illustré dans la figure 4.26b. Au départ, le profil de vitesses est dévié à cause de l'injection. A la sortie, l'écoulement est symétrique, et le profil de vitesse est caractéristique d'un écoulement turbulent.



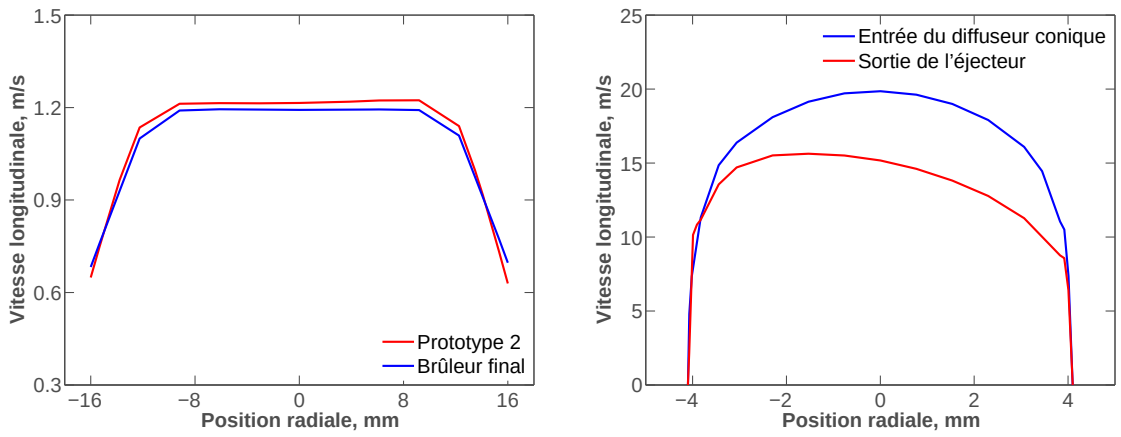
(a) Prototype 2



(b) Brûleur final

FIGURE 4.25 – Lignes de courant à l'intérieur du brûleur, obtenues avec le logiciel ANSYS Fluent.

Le brûleur à particules a donc été conçu afin d'obtenir un écoulement laminaire à concentration de poudre métallique homogène et maîtrisée en sortie, tout en respectant les contraintes de fonctionnement du disperseur de particules et en minimisant l'agglomération de poudre aux parois. Pour y parvenir, il a été nécessaire d'utiliser tout aussi bien des outils numériques pour la simulation de l'écoulement à l'intérieur du brûleur que des outils expérimentaux. Le dépôt des particules sur les parois est toujours présent mais il a été notablement réduit (section 4.1.2),



(a) Comparaison entre le profil en sortie de brûleur

(b) Comparaison entre la sortie de l'éjecteur et l'entrée du diffuseur conique

FIGURE 4.26 – Profils de vitesse obtenus numériquement à différentes sections du brûleur final.

et l'aérosol en sortie peut être considéré comme laminaire (section 4.1.1).

4.1.4 Conclusions sur la caractérisation du brûleur

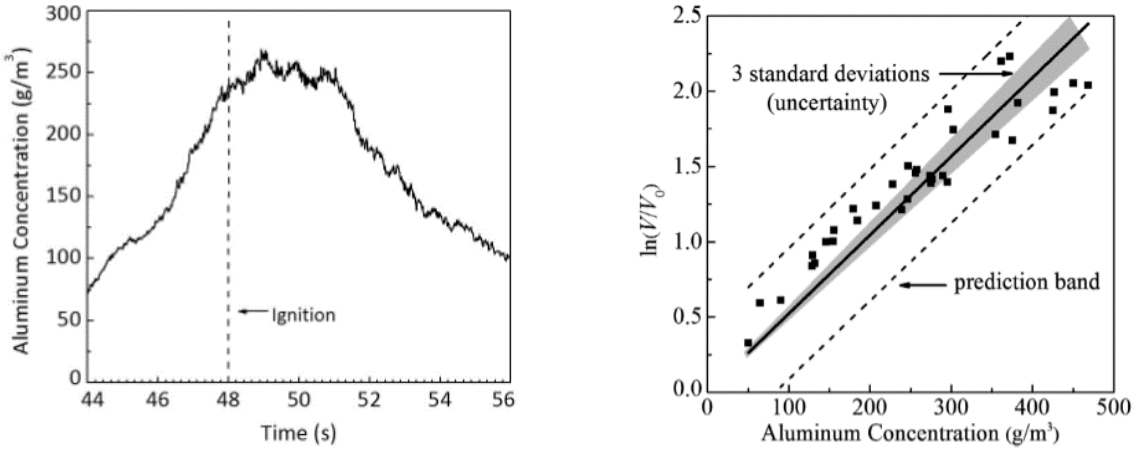
L'étude numérique menée sur l'écoulement à l'intérieur du brûleur a permis d'apporter des modifications permettant de répondre aux difficultés expérimentales identifiées lors de l'étape de prototypage.

Le résultat est un dispositif capable de générer un profil de vitesse plat et homogène, et un aérosol de particules à concentration maîtrisée et stable aussi bien spatialement que temporellement. La dispersion des particules est efficace pour éviter la formation des agglomérats et produire, en sortie de brûleur, une distribution de taille des particules similaire à celle mesurée avec le granulomètre laser. Le débit total d'air, Q_T, et la concentration de poudre, B, constituent des conditions expérimentales fondamentales pour la détermination précise de la vitesse de flamme. Le brûleur à particules développé est également capable d'une bonne prédiction de ces paramètres à partir de la mesure de la masse de poudre injectée.

Certains désavantages ont été relevés. D'abord, un certain manque de flexibilité du débit d'air peut s'avérer une difficulté lors de l'étude des mélanges à des vitesses de flamme considérablement différentes. Malgré les faibles fluctuations de vitesse, le nombre de Reynolds est proche de la transition laminaire-turbulent, et l'augmentation du débit d'air pour des mélanges plus réactifs peut dégrader l'écoulement en sortie. Inversement, une diminution du débit d'air est déconseillée car la dépression créée au niveau de l'éjecteur venturi n'est pas suffisante pour disperser toute la poudre injectée, et peut finir par nuire à la stabilité temporelle du profil de vi-

tesse. En outre, le taux d'agglomération des particules aux parois reste relativement important, ce qui limite le temps total de stabilisation de la flamme et limite la richesse maximale que le dispositif est capable de produire.

Malgré ces limitations, le dispositif expérimental représente une amélioration par rapport à la maîtrise des conditions expérimentales dans l'aérosol et en termes de la stabilité d'opération. Le brûleur mis en place par Goroshin et al. (1996a) demeure la référence la plus importante concernant les flammes métalliques stabilisées. Les auteurs reportent typiquement une prédiction de la concentration à 95% de confiance à $\pm$ 50 g/m^3, et un exemple de courbe de calibration par atténuation de lumière est reprise dans la figure 4.27b. Le brûleur présenté dans cette section 4.1 affiche une prédiction à 95% de confiance à $\pm$ 25.3 g/m^3, comme montré sur la figure 4.14. La stabilité de la concentration du dispositif présenté par Goroshin et al. (1996a) peut être attribuée à la déviation d'une majeure partie de l'écoulement par l'éjecteur vers un écoulement secondaire rejeté (figure 2.8), ce qui limite la puissance du dispositif. Lorsque cet écoulement secondaire n'existe pas, la stabilité temporelle de la concentration est donnée par Palecka et al. (2015) dans la figure 4.27a.



(a) Concentration en fonction du temps (Palecka et al., 2015).

(b) Concentration par atténuation de lumière (Julien et al., 2014).

FIGURE 4.27 – Mesures de concentration réalisées sur des systèmes de dispersion à McGill University. En (a), la stabilité temporelle est dégradée à cause de l'absence de l'écoulement dévié.

La section 4.1 décrit la mise en place et caractérisation d'un nouveau dispositif expérimental pour l'étude des flammes stabilisées d'aluminium-air et aluminium/méthane-air, capable de produire des conditions d'écoulement et concentration bien maîtrisées, et dont la puissance est estimée entre 5 kW et 10 kW. Le brûleur à particules est donc à la fois adapté pour l'étude des propriétés fondamentales de flamme et représentatif d'une source de chaleur.

4.2 Paramètres physiques déterminés expérimentalement

4.2.1 Température de flamme

4.2.1.1 Description du montage expérimental

La combustion des particules métalliques produit une lumière très intense qui mérite d'être analysée par la spectroscopie d'émission. Ce diagnostic optique permet d'une part d'identifier les espèces formées par la chimie de la flamme et de déterminer éventuellement certains paramètres physiques comme la température des composants.

En effet, ce signal lumineux émis par la combustion des particules métalliques peut être décomposé en deux parties. Une partie est due à l'excitation thermique des produits de combustion condensés, qui génèrent une émission de fond continue. Ce signal rayonnant dans le visible peut être décrit par la loi de Wien, formulée par l'équation (3.4). Une deuxième partie du signal provient de la phase gazeuse qui existe dans la zone de réaction. Cette zone présente des raies d'émission dues à des transitions rotationnelles-vibrationnelles des niveaux électroniques des espèces gazeuses formées.

La spectroscopie optique d'émission a l'avantage d'être non intrusive, et nécessite la collection de la lumière émise par le milieu à analyser. A cette fin, l'ensemble des émissions lumineuses est récupéré à l'aide d'une fibre optique de diamètre 1000 μm connecté à un spectromètre Ocean Optics. En vue d'obtenir une analyse fine des composants formés par la flamme, et étant donné que l'intensité lumineuse n'est pas limitante, les expériences ont été réalisées avec une fente d'entrée de 5μm. A cause de la très forte intensité lumineuse produite par la combustion des particules, un filtre de densité gris de facteur de transmission 0.1 est placé devant la fibre optique ayant pour but d'éviter de saturer l'instrument et de l'endommager. Deux types de spectromètres ont été utilisés lors de cette étude : L'Ocean Optics HR4000 et le HR 2000+. Le premier modèle a été utilisé pour l'étude des flammes stabilisées, car il permet une meilleure résolution spectrale. Le deuxième a été choisi pour les expérimentations de CVE, décrites dans le chapitre 3.2, grâce à une fréquence d'acquisition plus importante. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.1.

Les mesures brutes de spectroscopie résultent du produit de l'irradiance de la source lumineuse par la réponse spectrale du montage expérimental. Afin de s'affranchir de cette réponse spectrale et de mesurer uniquement l'irradiance du phénomène observé, les spectres bruts doivent être étalonnés à l'aide d'une source lumineuse à émission connue. Expérimentalement, la source connue est une lampe de calibration dont la courbe d'irradiance est fournie par le constructeur. Plusieurs lampes de calibration ont été utilisées pour les différentes expériences et configurations d'acquisition, mais la méthode d'étalonnage reste identique quel que soit le

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques techniques des spectromètres

	HR4000	HR2000+
Détecteur	Toshiba TCD1304AP 3648 pixels	Sony ILX511B 2048 pixels
Gamme de longueur d'onde	200-1100 nm	190-1100 nm
Résolution spectrale d'entrée	0.02-8.4 nm	0.035-6.8 nm
Temps d'intégration	3.8 ms - 10 s	1 ms - 65 s

montage optique. La procédure d'étalonnage détaillée ci-dessous a été appliquée pour les essais en combustion à volume constant, où le montage optique comporte le spectromètre HR2000+, la fibre optique et le filtre neutre de densité 0.1.

La réponse de l'ensemble optique est calibrée avec une lampe de tungstène-halogène OceanOptics HL-2000-HP, représentant l'émission d'un corps gris à une température de 3000 K dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 360 et 2400nm. La luminance spectrale de la lampe à une longueur d'onde λ, $L^{lamp}(\lambda)$, s'écrit :

$$L^{lamp}(\lambda) = \varepsilon^l L^0(\lambda, T) \tag{4.11}$$

où ε^l est l'émissivité de la lampe (supposée indépendante de la longueur d'onde) et $L^0(\lambda, T)$ est la luminance d'un corps noir à la température T. Le rapport entre l'intensité mesurée par le spectromètre à une longueur d'onde λ, $I^{lamp}(\lambda)$, et la luminance spectrale de la lampe de calibration à la même longueur d'onde, $L^{lamp}(\lambda)$, défini la réponse de l'appareil, $f(\lambda)$:

$$f(\lambda) = \frac{I^{lamp}(\lambda)}{\varepsilon^l L^0(\lambda, 3000)} \tag{4.12}$$

La figure 4.28 illustre la réponse de l'appareil $f(\lambda)$ pour le spectromètre OceanOptics HR 2000+, utilisé lors des expérimentations en chambre à volume constant. Cette fonction permet de passer du spectre brut obtenu par l'appareil, $I(\lambda)$, au spectre réel, $L(\lambda)$. Celui-ci résulte de la somme des contributions des émissions de la phase condensée, $L^C(\lambda)$, et de la phase gazeuse, $L^G(\lambda)$:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= f(\lambda) L(\lambda) \\ I(\lambda) &= f(\lambda)(L^C(\lambda) + L^G(\lambda)) \end{aligned} \tag{4.13}$$

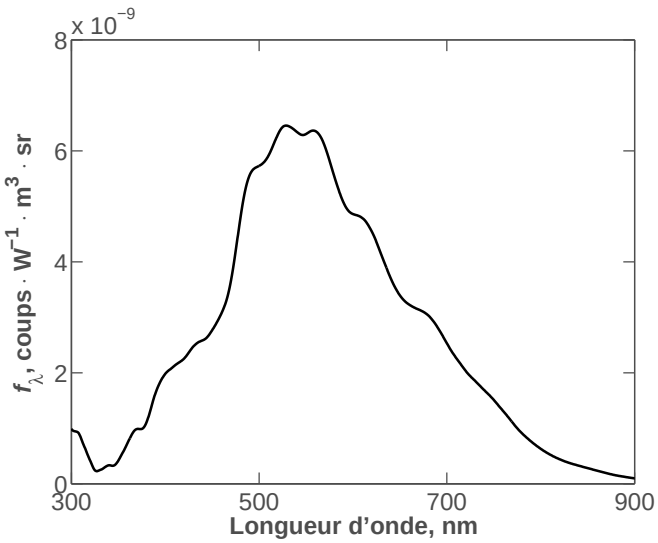


FIGURE 4.28 – Réponse de l'appareil obtenue avec le spectromètre HR 2000+ et la lampe Hl-2000-HP.

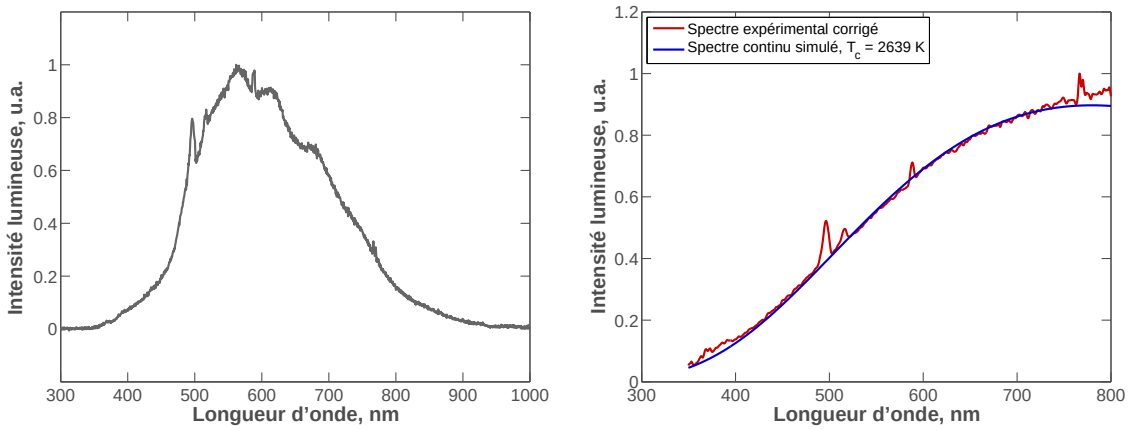
4.2.1.2 Détermination de la température de la phase condensée

En dehors des systèmes d'émission des espèces gazeuses, $L^G(\lambda) = 0$ et le spectre d'émission correspond à l'émission de fond continu provenant des produits condensés. Afin de décrire ces émissions, il est nécessaire de faire des hypothèses concernant l'émissivité des produits de combustion.

Pour les expérimentations à volume constant, la ligne de visée du spectromètre comprend un grand volume de gaz brûlés, et les produits de combustion sont nanométriques (section 3.2). Il est donc assumé que l'émissivité de l'aérosol $\varepsilon(\lambda)$ ne dépend que de la longueur d'onde, et que $\varepsilon(\lambda) \sim 1/\lambda^2$ (Goroshin et al., 2007). D'après les auteurs, puisque la taille des particules d'oxyde métallique ($\approx$ 200 nm, voir figure 3.20) est inférieure aux longueurs d'onde observées, la section transversale d'émission est proportionnelle à $1/\lambda$ (limite de Rayleigh). En outre, l'indice d'absorption de l'oxyde d'aluminium décroît avec la longueur d'onde dans l'intervalle entre 200 nm et 1000 nm (Parry and Brewster, 1991). Cette dépendance peut être approximée comme $\sim 1/\lambda$, et Goroshin et al. (2007) proposent que l'émissivité soit inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde. La luminance due à la phase condensée s'écrit donc en fonction de sa température T_c et de la luminance d'un corps noir à la température T_c, $L^C(\lambda) = \varepsilon(\lambda) L^0(\lambda, T_c)$. Dans l'ensemble de longueurs d'onde pour lesquelles des raies d'émission des espèces gazeuses n'existent pas, on peut écrire :

$$
\begin{aligned}
I(\lambda) &= f(\lambda)\,\varepsilon(\lambda)\,L^0(\lambda, T_c) \\
I(\lambda) &= A_c \frac{I^{lamp}(\lambda)}{L^0(\lambda, 3000)} \frac{L^0(\lambda, T_c)}{\lambda^2}
\end{aligned}
\tag{4.14}
$$

L'équation (4.14) est résolue par la méthode des moindres carrés pour obtenir A_c, un paramètre d'échelle représentant les émissivités, et T_c, la température des produits condensés. La figure 4.29 représente le processus d'obtention du spectre continu de fond. La figure 4.29a, représente un spectre brut obtenu pour la combustion de particules de Mg ayant un diamètre moyen de 38.3 μm. Dans la figure 4.29b, ce spectre est corrigé et comparé au spectre calculé pour représenter les émissions des produits condensés. L'hypothèse d'émissivité proposée par Goroshin et al. (2007) se montre bien adaptée pour décrire le continuum des émissions de la flamme, ce qui est en bon accord avec la présence des nanoparticules illustrée dans la figure 3.20b.



(a) (b)

FIGURE 4.29 – Exemple d'un (a) spectre brut d'émissions et (b) spectre corrigé par la fonction de l'appareil et spectre continu calculé pour un essai en CVE pour la poudre de Mg à 38.3 μm.

L'hypothèse d'émissivité employée pour les expérimentations en CVE repose sur un paramètre de taille $x = \pi d/\lambda < 1$. Lorsque les produits de combustion sont tels que $x > 1$, à cause par exemple de la formation d'agglomérats ou la présence d'un mécanisme contrôlé par les réactions en surface, la diffusion de la lumière est décrite par la théorie de Mie ou l'optique géométrique ($x \gg 1$).

Dans le cas des flammes d'aluminium-air stabilisées sur le brûleur à particules (section 5.1), il existe une séparation spatiale entre les gaz frais, la flamme, et les gaz brûlés. Dans ce cas, la ligne de visée du spectromètre ne comprend qu'un petit volume de gaz brûlés et de produits de combustion, et le continuum de l'émission de la flamme est moins présent. Pour l'obtention des émissions dues à AlO(g), ce continuum a été représenté de manière simplifiée par une droite, et la température de la phase condensée n'a pas été calculée.

Dans la section 5.2, nous nous intéressons aux flammes hybrides d'aluminium/méthane-air

stabilisées sur le brûleur à particules. Ces flammes sont marquées par la présence d'un continuum dans ces spectres d'émission, et il a été observé que ces émissions sont mieux décrites par une hypothèse de corps gris à émissivité constante dans l'intervalle de longueurs d'onde entre 550 nm et 650 nm.

4.2.1.3 Détermination de la température de la phase gazeuse

Une fois que le spectre d'émission de la phase condensée est calculé, on le soustrait au spectre expérimental corrigé et on obtient ainsi le spectre résultant qui correspond aux émissions de la phase gazeuse, selon l'équation (4.13). Dans ce travail, seuls les intervalles de longueurs d'onde correspondants aux principaux systèmes de bandes du AlO(g) et MgO(g) ont été considérés. La méthode consiste à reconstruire numériquement l'intensité d'émission spectrale des bandes vibrationnelles considérées pour la molécule (AlO ou MgO) pour obtenir des spectres synthétiques avec la température comme paramètre ajustable. Les spectres expérimentaux adimensionnés seront approchés par des spectres synthétiques afin d'en déduire, à partir d'un critère de convergence fixé, une température ro-vibrationnelle associée aux émissions gazeuses (on suppose que la température de rotation est égale à la température de vibration).

Ces systèmes de bandes ont été synthétisés en utilisant la procédure proposée par Arnold et al. (1969). Cette procédure, a été employée précédemment pour étudier les émissions de AlO(g) par Bocanegra (2007), Glumac et al. (2005), Goroshin et al. (2007), et par Langlois-Bertrand and De Izarra (2009) pour les émissions de MgO(g). Elle consiste à calculer ligne par ligne le spectre d'émission des molécules diatomiques. Les principales étapes de la méthode sont présentées dans ce qui suit.

La luminance spectrale en émission dans un milieu optiquement épais s'écrit :

$$L^G(\lambda,T) = L^0(\lambda,T)\left[1-\exp(-\alpha'_\lambda l)\right] \tag{4.15}$$

où L^0 est la luminance d'un corps noir, l est la longueur du chemin optique, et α'_λ est le coefficient d'absorption corrigé pour l'émission spontanée intégrée, $E(\lambda,T)$:

$$\alpha'_\lambda = \frac{E(\lambda,T)}{L^0(\lambda,T)} \tag{4.16}$$

Les principaux systèmes de bandes pour le AlO(g) et le MgO(g) sont, respectivement, le $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ (bleu-vert) et le $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (vert). On s'intéresse donc aux transitions électroniques d'un état excité B vers un état fondamental X. Dans les deux cas, les états électroniques concernés sont des états Σ, et donc le moment angulaire de l'orbitale électronique suivant l'axe internucléaire est nul (Herzberg, 1951). Le moment orbital étant $\Lambda(h/2\pi)$ alors, par définition,

le nombre quantique $\Lambda = 0$. Ces états électroniques sont peuplés par des électrons distribués sur des niveaux de vibration et de rotation auxquels on associe respectivement les nombres quantiques de vibration v et de rotation J. La désexcitation entre deux transitions $v' \rightarrow v''$ compose une bande de vibration Δv, alors que les lignes individuelles d'émission sont dues à une désexcitation entre deux niveaux rotationnels de nombre quantique de rotation J. L'origine de bande $\widetilde{\nu}_0$ pour une transition (v', v'') et la fréquence de la lumière émise v sont calculées par les expressions :

$$\widetilde{\nu}_0(v', v'') = (T'_e - T''_e) + [G'(v') - G''(v'')] \tag{4.17a}$$

$$v = \widetilde{\nu}_0(v', v'') + F'(J') - F''(J'') \tag{4.17b}$$

où T_e est l'énergie de l'état électronique, $G(v)$ est l'énergie vibrationnelle, et $F(J)$ est l'énergie rotationnelle. Dans ce travail, v est compris entre 0 et 6, et uniquement des transitions $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2$ sont considérées, les transitions avec un Δv supérieur étant peu probables et les niveaux à $v > 6$ étant peu peuplés.

L'intensité d'une ligne spectrale d'émission $I_{v'v''}$ est définie comme l'énergie émise par unité de temps (Herzberg, 1951). Si l'on définit par N_u le nombre de molécules dans l'état excité, et $A_{v'J'v''J''}$ la probabilité d'Einstein de transition en émission spontanée, alors l'intensité d'émission spectrale s'écrit :

$$I_{v'v''} = N_u(T)\, h\, c\, v A_{v'J'v''J''} \tag{4.18}$$

où h est la constante de Planck et c est la célérité de la lumière. La probabilité de transition est proportionnelle au carré de la norme du moment de transition électronique au r-centroïde de la bande $|R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2$ et au facteur de Franck-Coldon $q_{v'v''}$. La force absolue de bande est donc notée (Partridge et al., 1983) :

$$S_{v'v''} = |R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2 q_{v'v''} \tag{4.19}$$

L'intensité intégrée d'émission due à une ligne rotationnelle est obtenue à partir de l'expression :

$$E_\lambda = \frac{16\pi^3 N_u(T)\, c\, v^4}{3(2J'+1)} \cdot S_{v'v''} \cdot S^{J'\Lambda'}_{J''\Lambda''} \tag{4.20}$$

où $(2J'+1)$ est la multiplicité de spin et $S^{J'\Lambda'}_{J''\Lambda''}$ est le facteur de Hönl-London définissant la force de raie. Puisque les transitions sont parallèles, les seules transitions possibles sont celles à $\Delta J = \pm 1$, qui composent les branches P et R. Pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$, Arnold et al. (1969) attribuent les intensités des lignes comme pour des transitions ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$:

$$S_{J''}^{J'} = \begin{cases} J'+1, & \Delta J = -1 : P\text{-branch} \\ J' \ , & \Delta J = +1 : R\text{-branch} \end{cases} \tag{4.21}$$

Si l'on suppose que la température de l'électron est identique à la température de vibration et à la température de rotation, le nombre de molécules dans l'état excité s'écrit en fonction de la densité moléculaire N, de la constante de Boltzman k, et de la fonction de partition Q. Les sommes constituant celle-ci doivent être effectuées pour tous les niveaux électroniques et pour tous les niveaux vibrationnelles considérés.

$$N_u(T) = \frac{N(2J'+1)}{Q} \exp\left(-\frac{hc}{kT}[T_e' + G'(v') + F(J')]\right) \tag{4.22}$$

$$Q = \frac{kT}{hc} \sum_{i=B}^{X} \left\{ \exp\left(\frac{-hcT_e}{kT}\right) \sum_{v=0}^{6} \frac{1}{B_v} \exp\left(\frac{-hcG(v)}{kT}\right) \right\} \tag{4.23}$$

où B_v est une constante de rotation. De manière analogue, pour un rotor rigide ($\Lambda = 0$), le nombre de molécules dans l'état rotationnel J, N_J, peut s'écrire (Herzberg, 1951) :

$$N_j \propto (2J+1) \exp\left(\frac{-hc}{kT} BJ(J+1)\right) \tag{4.24}$$

L'équation (4.24) permet de déterminer un nombre quantique J maximal, au-dessus duquel les probabilités de transitions rotationnelles sont négligeables. La figure 4.30 illustre la distribution thermique des niveaux rotationnels pour une combustion d'aluminium. Les valeurs de $J < 200$ correspondent à 99.9% du nombre total de AlO(g) excité.

Les constantes spectroscopiques sont celles données dans la littérature (Coxon and Naxakis, 1985, Daily et al., 2002, Partridge et al., 1983). Pour une bande d'émission (v', v''), chaque raie de rotation est calculée individuellement, donnant lieu ainsi à un spectre de Dirac en intensité ro-vibrationnelle. Pour simuler les spectres obtenus expérimentalement, le spectre ro-vibrationnel de Dirac est convolué par un profil gaussien avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) représentant la résolution spectrale du spectromètre. Ainsi, on obtient un spectre pour un milieu optiquement mince en fonction de la température des espèces gazeuses et de la résolution de mesure. La figure 4.31 illustre l'obtention d'un spectre théorique de AlO.

Étant donné que certaines constantes spectroscopiques trouvées dans la littérature sont données par des valeurs relatives, l'intensité d'émission n'est pas déterminée en valeur absolue. Une normalisation doit intervenir pour qu'il soit possible de calculer le coefficient d'absorption corrigé donné dans l'équation (4.16). La longueur du chemin optique l est aussi considérée comme un paramètre à déterminer. L'équation (4.13) est donc résolue par la méthode des moindres car-

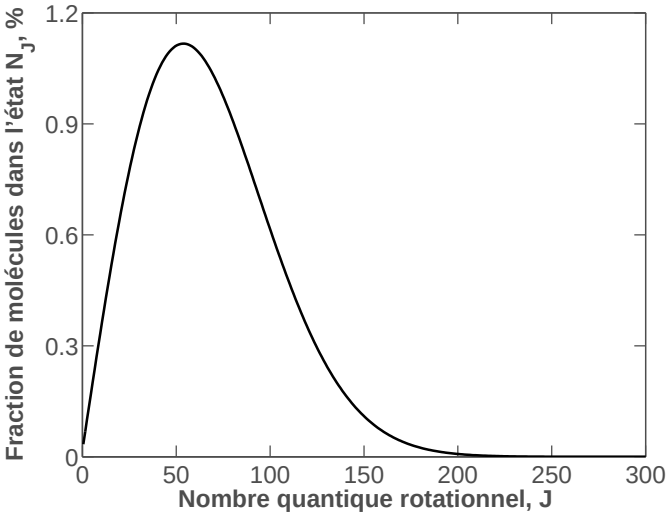


FIGURE 4.30 – Distribution thermique des niveaux rotationnels pour $T = 3540$ K et $B = 0.604$ cm^{-1}, correspondant à la température adiabatique de flamme de l'aluminium dans l'air à 1 bar et au niveau $B^2\Sigma^+$ du AlO(g).

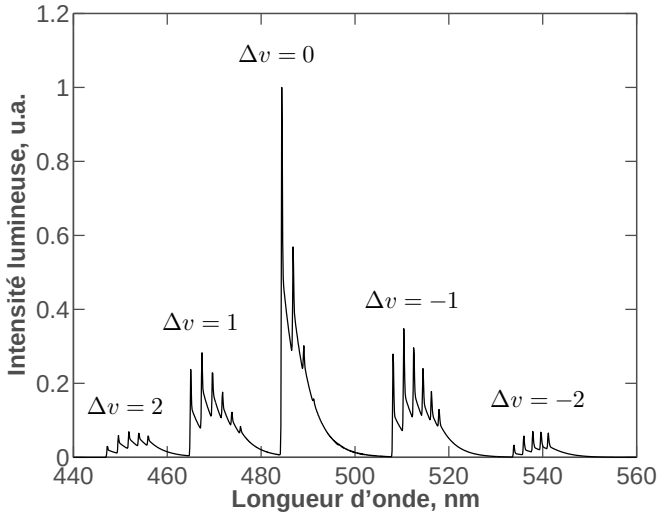


FIGURE 4.31 – Spectre d'émission théorique à 3000 K pour le système bleu-vert du AlO dans un milieu optiquement mince. FWHM = 0.2 nm.

rés dans l'intervalle de longueurs d'onde correspondant au système de bandes pour déterminer L^G. Le spectre est donc obtenu par l'optimisation de quatre paramètres, deux liés à la phase condensée (température et facteur d'échelle pour les CVE et flammes hybrides, ou deux paramètres décrivant une droite pour les flammes d'aluminium sur le brûleur), et deux liés à la phase gazeuse (température et longueur optique).

4.2.2 Vitesse de flamme

Lorsqu'un pré-mélange est allumé à un endroit spécifique, le taux de réaction exothermique détermine l'épaisseur du front de flamme et le gradient de température. Dans le cas des flammes laminaires (et aussi pour des flammes turbulentes dont la réaction est localement laminaire), ce gradient de température induit un transport de chaleur vers les gaz frais qui provoque la propagation de la zone de réaction. La vitesse de flamme S_L est définie comme la vitesse avec laquelle les gaz frais se déplacent à travers l'onde de combustion dans la direction normale à la surface d'onde (Glassman and Yetter, 2008).

Lorsque la vitesse des gaz frais est identique à la vitesse de flamme, un équilibre de vitesses s'établit et la zone de réaction reste stable. Si l'on s'intéresse à une surface infinitésimale de flamme dA, cette vitesse est donc liée au taux de consommation des gaz frais par leur densité ρ_f :

$$\dot{m}_f = \rho_f S_L dA \tag{4.25}$$

Dans le brûleur à particules, la vitesse des gaz frais est supérieure à S_L. Une flamme conique, de surface A, va donc se stabiliser avec un angle d'inclinaison tel que la composante du vecteur de vitesse des gaz frais normale à la surface de flamme vaut S_L. Un des inconvénients de ce dispositif expérimental pour la détermination des vitesses de flamme est le fait que cette grandeur n'est pas constante sur l'intégralité de la surface de flamme. A la base de la flamme, des pertes de chaleur vers la buse du brûleur sont plus importantes, et contribuent à baisser la température et, par conséquent, le taux de réaction. Au sommet de la flamme, des effets de convection contribuent, au contraire, à augmenter la vitesse de flamme. Par conservation de la masse globale, l'on définit donc :

$$S_L = \frac{Q_T}{A} \tag{4.26}$$

où Q_T est le débit total d'air en sortie du brûleur (section 4.1.1). Puisque le brûleur à particules est un montage axisymétrique, l'on peut reconstruire la surface de flamme A en intégrant son contour dans un plan contenant l'axe de symétrie. Les sections suivantes décrivent les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination du contour de flamme.

4.2.2.1 Visualisation directe des émissions d'AlO(g)

Une fois la flamme d'aluminium stabilisée sur le brûleur, les émissions d'AlO(g), un intermédiaire de réaction, sont visualisées par une caméra équipée d'un filtre interférentiel. Des mesures de spectroscopie d'émission confirment que, dans la bande passante du filtre, les bandes de AlO(g) dominent l'émission lumineuse.

L'intensité mesurée I_{mes} par le capteur de la caméra est le résultat de l'intégration sur toute la profondeur de champ de l'émission radiale de la flamme $I(r)$, comme illustré dans la figure 4.32. Sans considérer les effets d'auto absorption, on peut écrire :

$$I_{mes}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\sqrt{x^2+y^2})\,\mathrm{d}x \tag{4.27}$$

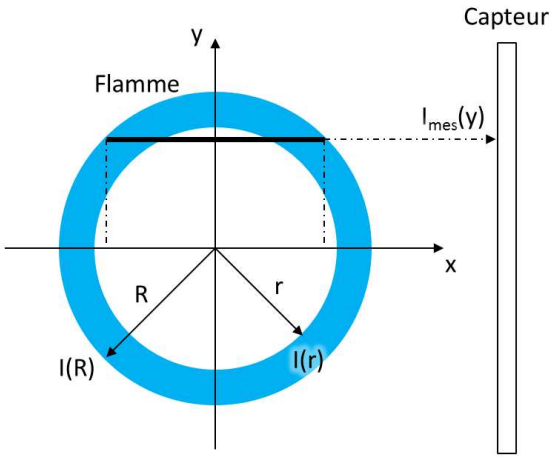


FIGURE 4.32 – Schéma illustrant l'intégration des émissions sur la profondeur de champ lors de la visualisation directe de la flamme.

Différents algorithmes existent pour résoudre l'intégrale de l'équation (4.27). La méthode la plus utilisée est, sans doute, celle connue sous le terme *onion-peeling* (épluchage d'oignon). Elle consiste à découper le profil radial des émissions en n couronnes et à résoudre le système de n équations linéaires (Legrand, 2000). Dans ce travail, l'intégrale est résolue par la méthode *Fourier-Hankel* [1] (Sudharsanan, 1986). La transformée de Fourier de $I(y)$ peut s'écrire en fonction de l'équation (4.27) en coordonnées polaires :

$$\begin{aligned} \mathscr{F}(I_{mes}) &= \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} I(r)\exp(-i2\pi\nu r\cos\theta)\,r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \\ \mathscr{F}(I_{mes}) &= 2\pi\int_0^{\infty} rI(r)\left[\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\exp(-i2\pi\nu r\cos\theta)\mathrm{d}\theta\right]\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{4.28}$$

L'intégrale entre crochets est la fonction de Bessel d'ordre zéro, $J_0(2\pi\nu r)$. Ainsi, toute la partie droite de l'équation (4.28) est la transformée de Fourier-Bessel ou la transformée de

1. Le code MATLAB utilisé a été développé par F. Thiesset.

Hankel d'ordre zéro de $I(r)$, qui est essentiellement la transformée de Fourier bidimensionnelle d'une fonction à symétrie circulaire :

$$\mathscr{F}(I_{mes}(y)) = \mathscr{H}_0(I(r)) \tag{4.29}$$

Il en découle que $I(r)$ peut être obtenue à partir de la transformée de Fourier et de la transformée inverse de Hankel de $I_{mes}(y)$:

$$I(r) = \mathscr{H}_0^{-1}(\mathscr{F}(I_{mes}(y))) \tag{4.30}$$

L'équation (4.30) est utilisée pour obtenir l'image de l'intensité des émissions de AlO(g) dans un plan de symétrie de la flamme à partir de la moyenne sur plus de 120 images ($\sim$ 6 s) obtenues par visualisation directe. L'image déconvoluée représente en effet la position moyenne de la flamme d'aluminium, puisque la production de AlO (g) est la première étape du mécanisme de cinétique de combustion en phase gazeuse.

Par la suite, l'image est binarisée par la méthode de Huang and Wang (1995), décrite dans la section 4.2.2.2, et le contour de flamme est ainsi obtenu.

4.2.2.2 Tomographie de flamme

La technique de tomographie par plan laser est une méthode de visualisation instantanée du front de flamme basée sur la diffusion de Mie (section 4.1.2.2) : l'image acquise est formée par la lumière du laser diffusée par les espèces condensées. Ainsi, en absence de flamme, elle est identique aux images de PIV. Comme cela a été observé dans la section 3.2, la combustion des particules d'aluminium à $d_{32} = 7.1\,\mu$m a lieu majoritairement en phase gazeuse. Au niveau du front de flamme, l'aluminium se vaporise et par conséquent l'intensité de la lumière diffusée diminue fortement. La température élevée dans cette zone contribue également à baisser la densité de particules, réduisant davantage la diffusion du plan laser. Par la suite, le AlO(g) formé continue à réagir et forme des sub oxydes tels que Al_2O, AlO_2, et Al_2O_2 qui vont produire de l'alumine condensée, Al_2O_3(l). Puisque le produit de combustion, étant condensé, diffuse la lumière incidente, une nouvelle zone éclairée apparaît derrière le front de flamme. La figure 4.33 illustre une image obtenue par cette technique expérimentale, ainsi que les trois zones distinctes.

L'interface entre les gaz frais et la zone sombre représente l'isotherme d'évaporation des particules d'aluminium, et on fait l'hypothèse, vérifiée dans le chapitre 5.1, que cette surface

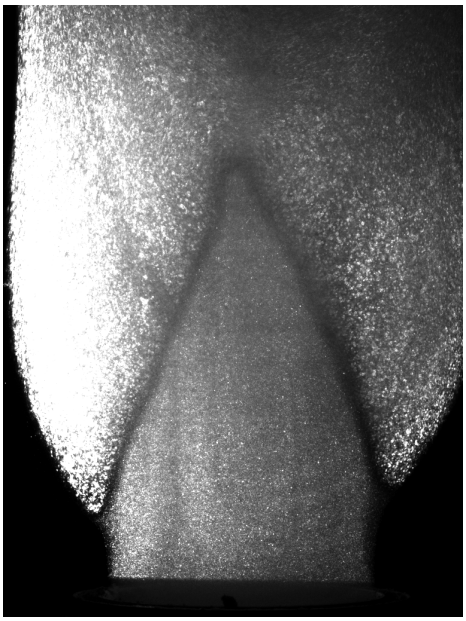


FIGURE 4.33 – Image de tomographie par plan laser d'une flamme d'aluminium-air.

est représentative de la position du front de flamme.

Dans la figure 4.33, le contour de flamme est facilement discernable par l'œil humain. En effet, des milliers d'années d'évolution nous ont rendus exceptionnellement performants pour détecter des formes, au point qu'on est capable d'imaginer des associations entre des objets entièrement décorrélés (nuages, constellations). Pourtant, l'image n'est composée que de niveaux de gris différents, et les méthodes classiques de détection de contour par ordinateur s'avèrent peu efficaces pour traiter les images de tomographie des flammes d'aluminium. L'inhomogénéité de la nappe laser, qui est liée au profil gaussien de l'intensité du faisceau laser, ne peut pas être corrigée par une image de fond représentant le cas non réactif, car la morphologie des produits de combustion (taille, indice de réfraction) est sensiblement différente des particules d'aluminium non oxydées.

Différentes techniques ont été développées pour émuler cette capacité intrinsèque de l'œil. Pour le traitement d'images, la logique floue (*fuzzy logic*, en anglais) est un outil performant grâce à sa capacité à traiter des données ambigües. Dans la logique classique, une affirmation peut être vraie ou fausse. L'appartenance d'un élément à un ensemble donné ne peut prendre que deux valeurs, 0 ou 1. Dans le cas d'un ensemble flou, il existe une fonction décrivant le degré d'appartenance d'un élément à cet ensemble. Deux algorithmes basés sur la construction des fonctions d'appartenance ont été utilisés pour traiter les images de tomographie.

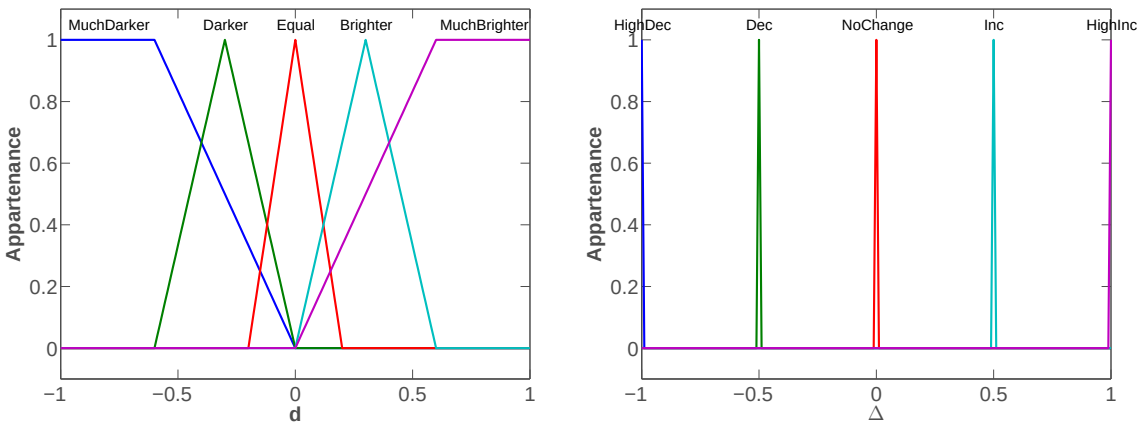
FRIEB : Prétraitement de l'image

Premièrement, l'histogramme des niveaux de gris est étendu pour recouvrir toute la profondeur des couleurs de l'image, et l'image est normalisée de sorte que la plus grande valeur associée à un pixel vaut 1. Pour corriger les effets d'inhomogénéité d'éclairage, la méthode adaptative d'amélioration de contraste développée par Dominguez (2009) (FRIEB, *fuzzy reasoning image enhancement for binarization*) a été employée.

L'algorithme consiste à balayer l'image avec une fenêtre n x n, où n=3,5,7,..., et à comparer l'intensité du pixel au centre de la fenêtre, I_{centre}, avec l'intensité moyenne des pixels voisins, notée N. On définit une variable $d = N - I_{centre}$ et cinq fonctions d'appartenance triangulaires décrivant si N est plus sombre ou plus clair que le pixel central, comme illustré dans la figure 4.34a. Cinq règles de type Mamdani définissent la valeur de la variable de sortie, Δ : si N est beaucoup plus sombre que I_{centre}, alors un décrément important est appliqué à la valeur du pixel central ; si N est identique à I_{centre}, alors on ne change pas la valeur du pixel central ; si N est beaucoup plus clair que I_{centre}, alors un incrément important est appliqué à la valeur du pixel central ; et ainsi de suite. Les fonctions d'appartenance de Δ sont montrées dans la figure 4.34b, et ne prennent que la valeur unitaire. Ainsi, chaque fonction d'appartenance de la variable de sortie ne génère qu'une seule valeur pour Δ, représentant la correction à appliquer.

Dans la méthode de Mamdani, les valeurs de chaque fonction de sortie sont combinées pour ne générer qu'une seule valeur pour Δ. Pour ce cas spécifique, Δ est la somme pondérée par les appartenances des différentes classes. Par exemple, dans la figure 4.34, si $d = -0.25$, alors $\Delta = (0.3) \cdot (-1) + (0.7) \cdot (-0.5) = -0.65$. La nouvelle valeur du pixel central s'écrit :

$$P = I_{centre} + \Delta \tag{4.31}$$



(a) Fonctions d'appartenance pour la variable d'entrée.

(b) Fonctions d'appartenance pour la variable de sortie.

FIGURE 4.34 – Fonctions d'appartenance pour la méthode FRIEB.

Les valeurs des pixels sont par la suite redistribuées dans l'intervalle [0, 1]. L'image résultante possède un contraste plus net, améliorant la performance des algorithmes de binarisation basés sur un seuillage unique.

Huang-Wang : Binarisation de l'image

Un seuillage optimal des niveaux de gris pour la binarisation peut être obtenu par la minimisation d'une mesure du flou (*fuzinness*) de l'image. La méthode utilisée a été présentée par Huang and Wang (1995) et est décrite ci-dessous.

Soit I une image de M x N pixels dont le niveau de gris du pixel (m, n) est noté z_{mn}, l'histogramme de l'image $H(z)$, et un seuil de position T dans le vecteur des profondeurs de gris, qui sépare les classes "arrière-plan" et "premier plan". A partir de ce seuillage, on définit deux fonctions d'appartenance μ_b et μ_f, qui définissent le degré d'appartenance d'un pixel donné à une de ces classes "arrière-plan" et "premier plan", respectivement. L'image I peut donc être représentée comme :

$$I(m,n) = [z_{mn}, \mu_b(m,n), \mu_f(m,n)] \tag{4.32}$$

Le niveau de gris moyen associé à chaque classe μ_b et μ_f s'écrit en fonction de l'histogramme de l'image :

$$\begin{aligned} G_1(T) &= \sum_{MinZ}^{T} [zH(z)] / \sum_{MinZ}^{T} H(z) \\ G_2(T) &= \sum_{T+1}^{MaxZ} [zH(z)] / \sum_{T+1}^{MaxZ} H(z) \end{aligned} \tag{4.33}$$

où $MaxZ$ et $MinZ$ désignent, respectivement, la position la plus élevée et la plus petite dans le vecteur des couleurs pour lesquelles $H(z)$ prend une valeur non nulle. On construit les fonctions μ_b et μ_f de sorte qu'il n'y ait pas de recouvrement entre elles et que $\mu_b(G_1) = 1$, $\mu_f(G_2) = 1$. Un opérateur d'agrégation de type somme peut être appliqué pour définir la fonction d'appartenance $\mu_I = \mu_b + \mu_f$, qui définit le degré avec lequel le pixel (m, n) appartient à une de ces deux classes. Dans la méthode proposée par Huang and Wang (1995) :

$$\mu_I(z) = \begin{cases} \dfrac{1}{1 + \dfrac{|z - G_1(T)|}{C}}, & z \leq T \\ \dfrac{1}{1 + \dfrac{|z - G_2(T)|}{C}}, & z > T \end{cases} \tag{4.34}$$

où C est une constante telle que $1/2 \leq \mu_I(z) \leq 1$. La figure 4.35 représente la fonction d'appartenance aux classes "arrière-plan" et "premier plan" pour un seuillage T donné.

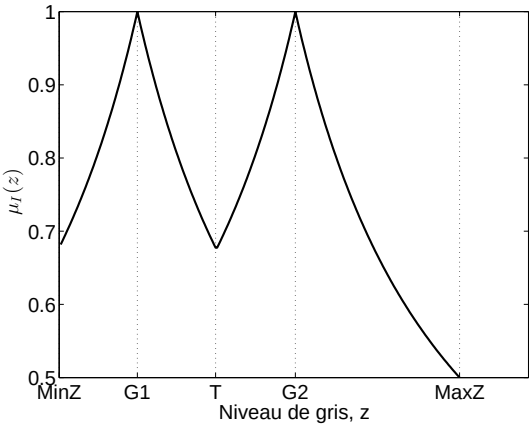


FIGURE 4.35 – Exemple de fonction d'appartenance définie selon la méthode de Huang and Wang (1995).

Ainsi, il est possible d'utiliser une fonction d'entropie de Shannon comme mesure du flou de l'image, puisque la fonction de Shannon est monotone décroissante dans l'intervalle [0.5, 1]. L'entropie de l'ensemble flou représentant l'image s'écrit donc :

$$\begin{aligned} E(I) &= \frac{1}{MN\log 2}\sum_M\sum_N S(\mu_I(z_{mn})) \\ E(I) &= \frac{1}{MN\log 2}\sum_{MinZ}^{MaxZ} S(\mu_I(z))\cdot H(z) \end{aligned} \tag{4.35}$$

où S est la fonction d'entropie de Shannon :

$$S(\mu_I(z)) = [-\mu_I(z)\cdot\log(\mu_I(z))] - [(1-\mu_I(z))\cdot\log(1-\mu_I(z))] \tag{4.36}$$

Ainsi, l'entropie E possède les propriétés suivantes :

1. $0 \leq E(I) \leq 1$
2. $E(I) = 0$ lorsque $\mu_I(z) = 1$.
3. $E(I) = 1$ lorsque $\mu_I(z) = 0.5$.
4. $E(I) = E(\bar{I})$, où $\bar{I}$ est le complément de I.

Le seuil T est choisi de manière à minimiser l'entropie E.

Détection du contour de flamme

L'efficacité de l'algorithme de binarisation employé est illustrée dans la figure 4.36 et comparée à l'application directe de la méthode d'Otsu (Otsu, 1975). Celle-ci n'est pas adaptée lorsque l'éclairage de l'image n'est pas homogène. La méthode FRIEB (Dominguez, 2009) est

appliquée pour contourner cette difficulté, et la binarisation est faite par le seuillage optimal de Huang and Wang (1995). Dans la figure 4.36, le sens de l'écoulement est de la gauche vers la droite.

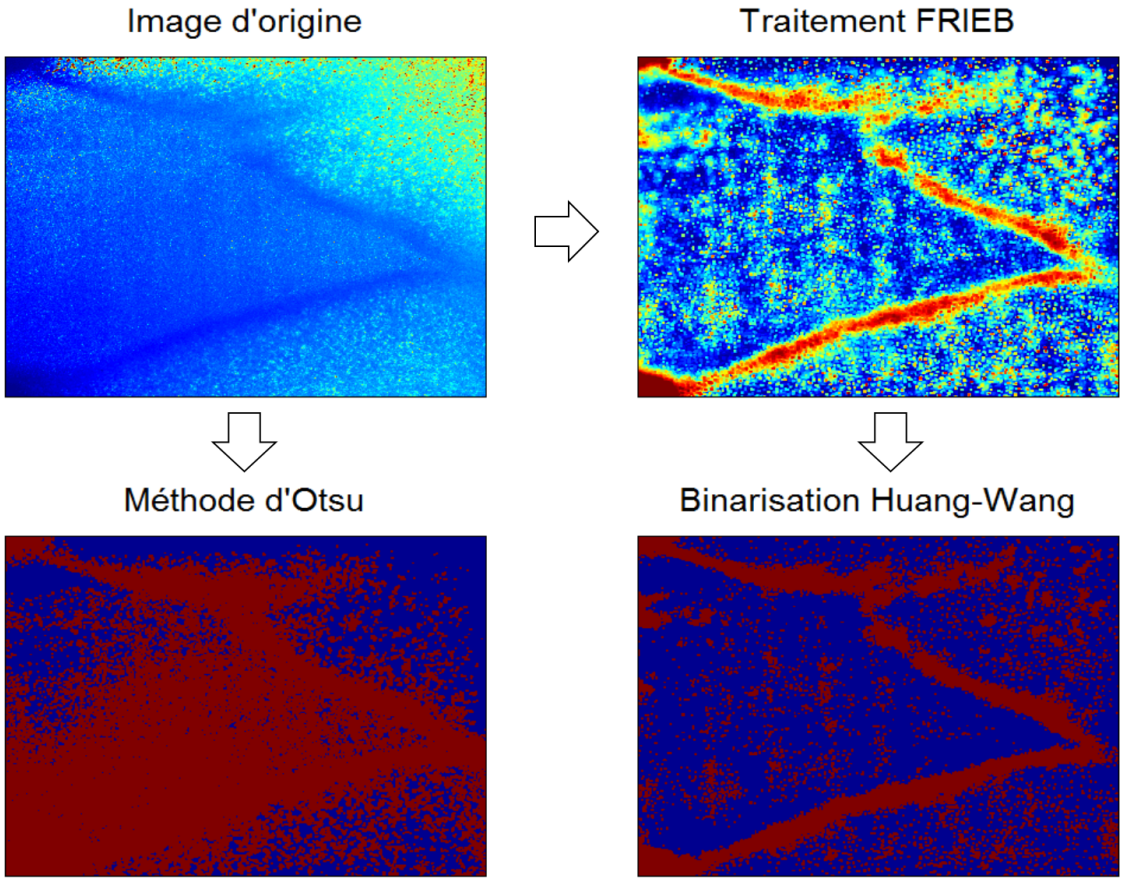


FIGURE 4.36 – Schéma de l'algorithme permettant de binariser les images de tomographie de flamme par plan laser.

Après l'obtention de l'image binaire, une série d'opérations morphologiques est appliquée : fermeture-ouverture et remplissage, permettant de faire disparaître les trous dans la flamme ; un seuillage basé sur la surface des objets, permettant de négliger les objets annexes à la flamme ; et une érosion en losange de la flamme, pour nettoyer des arêtes créées lors de la binarisation. En outre, le caractère discret de l'écoulement génère un plissement artificiel du front de flamme binarisé. Le contour final est donc convolué avec une matrice gaussienne normalisée dont les dimensions sont le double de la fenêtre de balayage employée par la méthode FRIEB. Cette opération représente un filtrage présentant un bon compromis entre la suppression du bruit de binarisation et la préservation des instabilités de combustion qui peuvent apparaître dans le front de flamme. La figure 4.37 montre le contour final obtenu à partir de l'image de tomographie montrée dans la figure 4.36, où une instabilité de flamme, qui peut être observée dans la partie supérieure de l'image, perturbe la détection de la flamme. Un bon accord entre la perception du

contour par l'œil et le contour calculé par l'algorithme est obtenu.

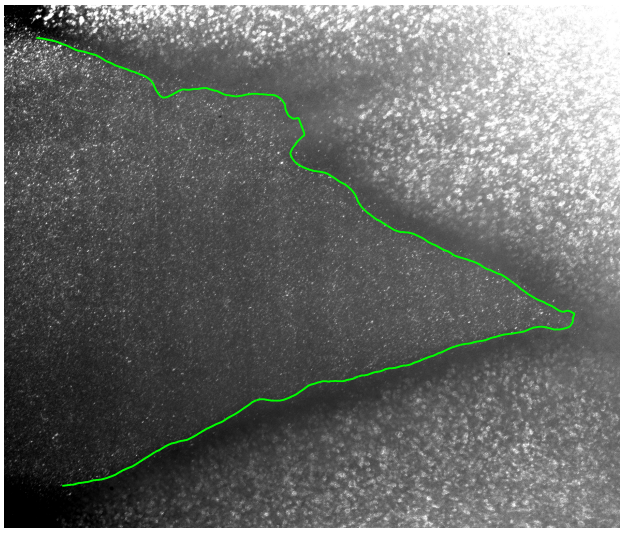


FIGURE 4.37 – Exemple d'un contour filtré obtenu pour l'image binarisée de la figure 4.36.

La surface de flamme est donc estimée par l'intégration de circulaire du contour de flamme mesuré, et la vitesse de flamme est obtenue à partir de l'équation (4.26). Dans le cas de la visualisation directe des émissions d'AlO (g), la procédure est similaire, la principale différence étant que, puisque la caméra mesure l'émission propre de la flamme, l'image moyenne obtenue par déconvolution d'Abel est binarisée sans l'application de la méthode FRIEB.

Chapitre 5

Propriétés des Flammes Stabilisées

Dans le chapitre 4, le brûleur type Bunsen mis en place permettant de stabiliser des flammes laminaires de poussières métalliques a été présenté et caractérisé. Les moyens de mesure et de traitement des données ont également fait l'objet du chapitre précédent. Ces diagnostics ont été utilisés pour la détermination expérimentale de la vitesse de flamme laminaire, du spectre d'émission, et de la température de flamme.

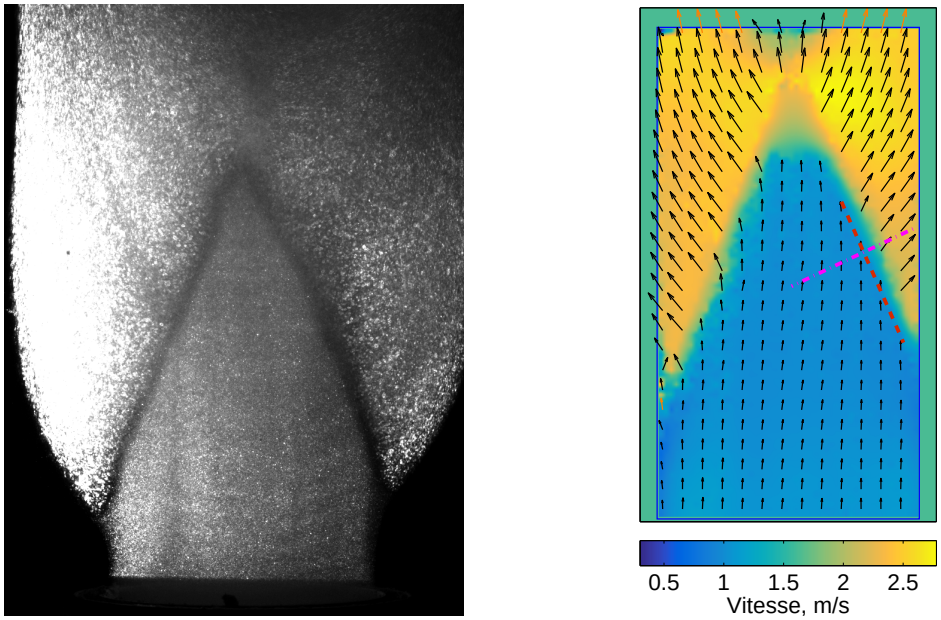
L'objectif de ce chapitre est de caractériser les propriétés fondamentales des flammes d'aluminium -air à l'aide d'un dispositif expérimental capable de produire des conditions bien maîtrisées. Le couplage de la visualisation directe, de la tomographie, et de la spectroscopie permet de contribuer à la compréhension de la structure des flammes d'aluminium. Enfin, une discussion sur le mécanisme de combustion est proposée à partir des flammes aluminium/méthane-air.

5.1 Flammes aluminium-air

5.1.1 Champ dynamique et instabilités

La dynamique de la flamme est observée à partir du comportement de la zone sombre dans les images de tomographie rapide par plan laser (figure 5.1a). Puisque l'image est formée par la diffusion du plan laser, cette région est marquée par une absence des phases condensées, ce qui peut être attribué à des températures élevées (et donc faibles densités de particules) et à l'évaporation de l'aluminium (réf. chapitre 3.2). Derrière cette zone, la formation de l'alumine condensée dans les gaz brûlés forme une région moins homogène, où les taches lumineuses sont plus grandes. Or, les produits de combustion de la poudre d'aluminium utilisée sont censés être majoritairement nanométriques (figure 3.20a). La seule explication que nous avons trouvée pour élucider cette observation est liée à l'agglomération des particules oxydées. Toutefois, une analyse approfondie complémentaire serait nécessaire pour étudier les produits de combustion formés dans le brûleur à particules.

Le suivi de la flamme par tomographie rapide permet l'obtention d'un champ de vitesse par vélocimétrie par images de particules. La caméra Phantom V341, synchronisée avec le laser à haute fréquence Thales ETNA-HP, acquiert des images à 3125 Hz et avec une résolution de 14.5 px/mm. Le déplacement des particules entre deux images est estimé, à partir des mesures de PIV (réf. section 4.1.1), à 1[mm/ms] · 14.5[px/mm] · 0.32[1/ms] = 4.6 pixels, et donc une première fenêtre d'interrogation de 32 pixels est employée. Les calculs sont réalisés en dehors de la zone sombre, puisque l'absence de diffusion de Mie dans cette région ne permet pas une bonne corrélation entre deux images de PIV successives. La figure 5.1b représente le champ de vitesse moyen obtenu à partir de 100 images de tomographie rapide successives, une image extraite de cette séquence est illustrée dans la figure 5.1a.



(a) Image en tomographie.

(b) Champ de vitesse moyen.

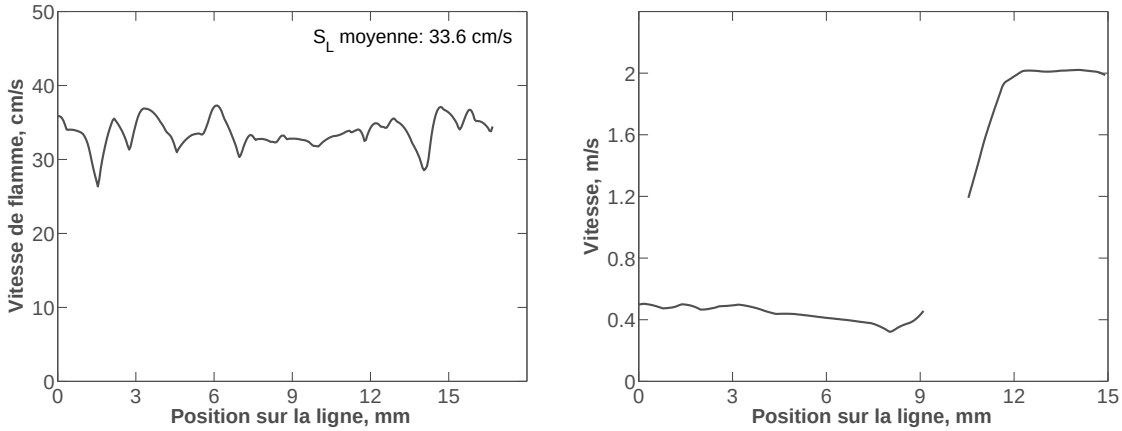
FIGURE 5.1 – Visualisation en tomographie rapide et champ de vitesse moyen d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.22).

La figure 5.1b met en évidence l'expansion des gaz chauds et la déviation des lignes de courant derrière la zone sombre, et on peut donc conclure que celle-ci contient la zone de réaction. Le trait rouge selon l'orientation du cône de la flamme dans la figure 5.1b représente l'interface entre le masque placé pour le calcul de PIV (région sombre) et les gaz frais. Ainsi, S_L peut être estimée pour chaque point du domaine de calcul à partir de la vitesse des gaz frais perpendiculaire au trait rouge suivant le front de flamme. La figure 5.2a montre les valeurs de vitesse de flamme laminaire obtenues en fonction de la position sur le trait rouge dans l'exemple montré dans la figure 5.1. Dans le référentiel du front de flamme, la vitesse de consommation des gaz frais est donnée par l'équation (4.25). La conservation de la masse du côté des gaz brûlés

s'écrit :

$$\dot{m}_f = \dot{m}_b = \rho_b S_F dA \tag{5.1}$$

où S_F est la vitesse perpendiculaire au front de flamme et ρ_b est la densité des gaz brûlés. Puisque ρ_f et ρ_b peuvent être corrélés aux températures respectives, la température des gaz brûlés peut être obtenue à partir du rapport $\frac{S_F}{S_L}$ et du facteur d'expansion. La figure 5.2b illustre l'amplitude du vecteur de vitesse perpendiculaire au front de flamme en fonction de la position sur le trait violet sur la figure 5.1b. En revanche, l'information sur l'accélération des produits de combustion est délicate à exploiter à cause de la possible formation d'agglomérats de nano alumine et la conséquente dégradation du nombre de Stokes de ces particules. Ainsi, et en l'absence d'une analyse plus approfondie des produits de combustion, leur vitesse ne correspond pas forcément à la vitesse des gaz brûlés, et introduit une forte incertitude dans la détermination de S_F.



(a) Trait rouge.

(b) Trait violet.

FIGURE 5.2 – Vitesses de la flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.22) représentée dans la figure 5.1suivant les traits parallèle et perpendiculaire au front de flamme.

La figure 5.3 illustre la séquence d'images obtenues par tomographie rapide utilisée pour les calculs de PIV de la figure 5.1. Le front de flamme est suffisamment stable pour la définition d'un masque unique. En revanche, cette approximation de la position du front de flamme peut s'avérer peu efficace lorsque des perturbations interviennent, et ceci constitue le principal inconvénient de cette méthode pour la détermination de S_L. En effet, la flamme peut présenter des effets de battement et des instabilités, limitant cette approximation spatialement et temporellement. La figure 5.4 montre le déplacement d'une instabilité le long d'une flamme stœchiométrique d'aluminium-air, avec une vitesse moyenne de 1.07 m/s. Le flux diffusif de chaleur contribue à augmenter la vitesse de flamme au sommet du cône et accroît perturbations dans cette région de la flamme.

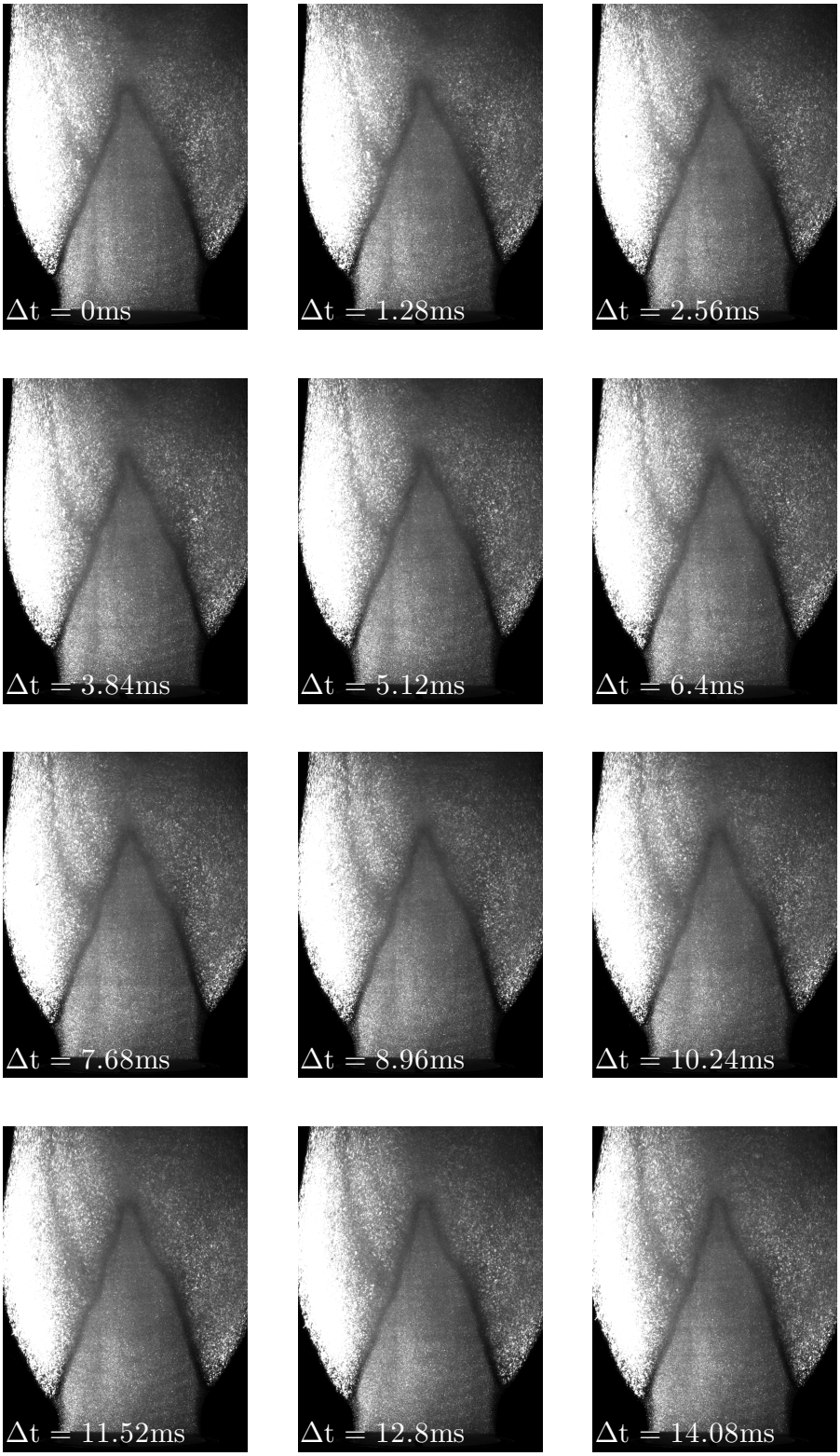


FIGURE 5.3 – Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 1.22).

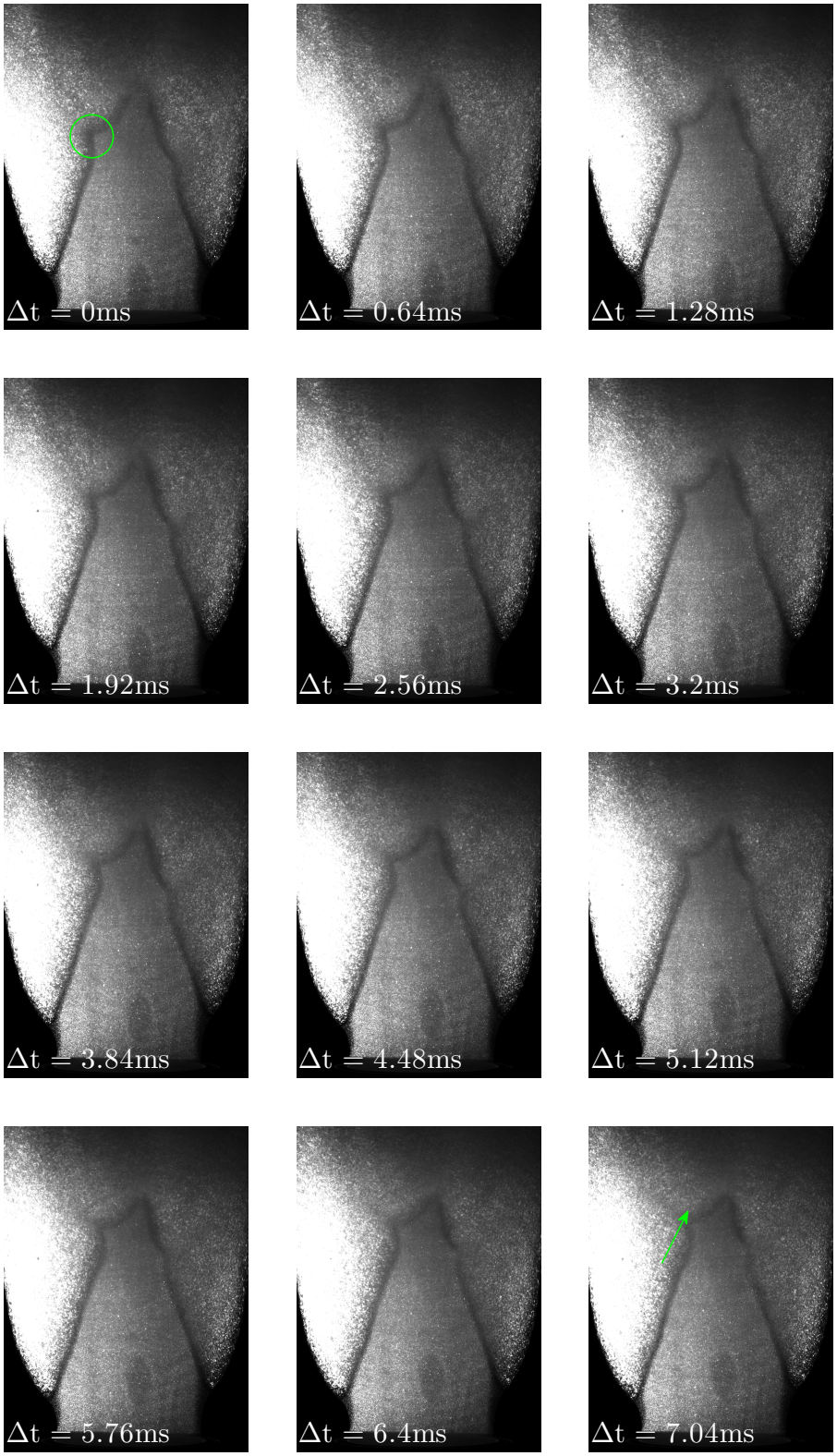
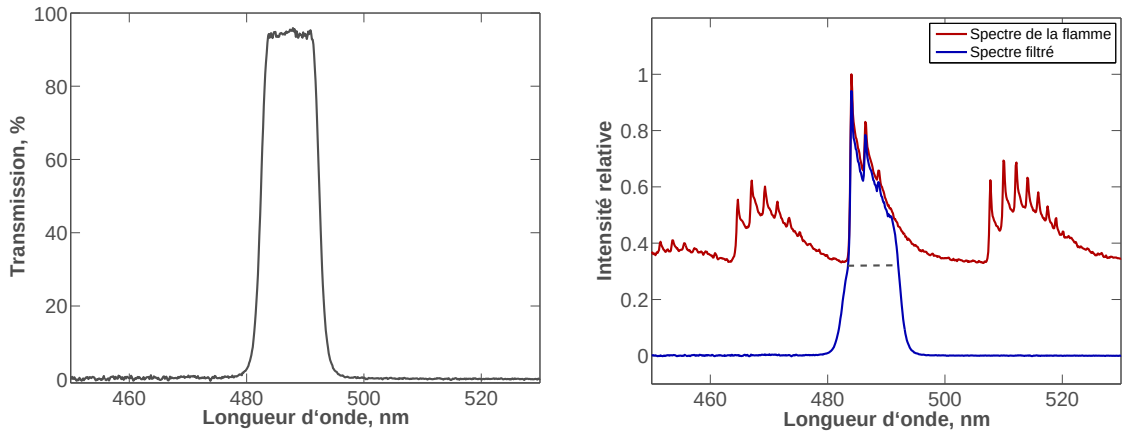


FIGURE 5.4 – Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 0.99).

5.1.2 Vitesse de flamme laminaire

Les vitesses de flamme laminaire ont été obtenues à partir de la détection du contour intérieur de la zone sombre observée dans les images de tomographie par plan laser (figure 5.1a). Afin de confirmer l'hypothèse que cette région correspond bien à la zone de réaction, des visualisations directes par mesure des émissions d'AlO(g) ont été effectuées. Les méthodes employées pour la détection des contours et pour déconvoluer les images de visualisation directe sont décrites dans la section 4.2.2.

La caméra AVT MAKO G-419B POE utilisée pour la détection des émissions d'AlO(g) possède une résolution spatiale de 19.6 px/mm, un temps d'exposition de 50 μs, et une fréquence d'acquisition de 20 fps. Pour isoler les bandes d'émission d'AlO(g), un filtre interférentiel centré à 488nm est utilisé. Puisque le spectre de la flamme est composé des émissions des espèces gazeuses superposées à un continuum d'émission, des mesures de spectroscopie ont été effectuées pour confirmer que les émissions de AlO(g) dominent en effet le spectre de la flamme dans la bande passante du filtre, et sont montrées dans la figure 5.5. D'abord, la transmission du filtre est caractérisée avec une lampe à spectre d'émission connu (figure 5.5a). Le spectre incident sur le capteur de la caméra peut donc être obtenu en appliquant la fonction de transmission à un spectre expérimental de la flamme, comme illustré dans la figure 5.5b. Le trait en pointillé indique la séparation entre les émissions dues aux espèces gazeuses et le continuum attribué aux espèces condensées. L'intégrale des émissions au dessus de ce trait, associée à l'AlO(g), correspond à environ 43% de l'intensité lumineuse totale. La bande passante du filtre est également entièrement comprise dans le système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ du AlO(g), et donc les images formées par visualisation directe sont associées aux champs de concentration de cet intermédiaire de réaction.



(a) Transmission du filtre centré à 488 nm.

(b) Spectre de flamme.

FIGURE 5.5 – Application de la fonction de transmission du filtre à 488 nm sur le spectre mesuré d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.03).

Typiquement, l'image moyenne pour une durée d'acquisition comprise entre 5s et 10s est obtenue et déconvoluée par une inversion d'Abel de type Fourier-Hankel, comme illustré sur la figure 5.6. La figure 5.8 montre une séquence d'images obtenues avec le filtre à 488 nm et la caméra rapide Phantom V341, et illustre des champs instantanés de concentration de AlO(g).

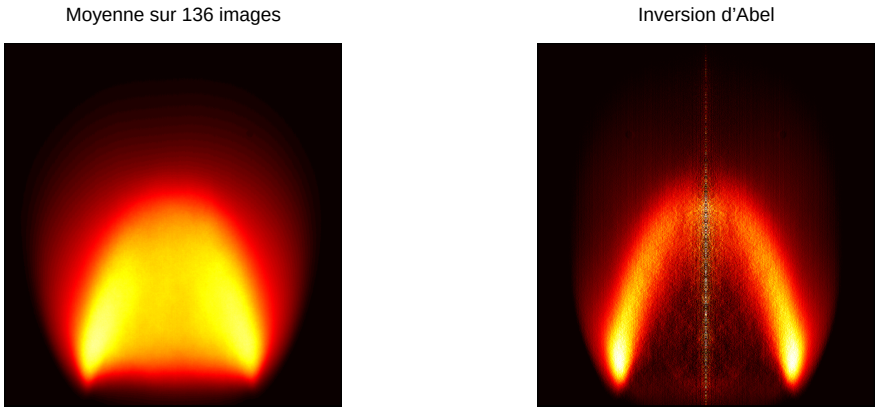


FIGURE 5.6 – Image moyenne et inversion d'Abel d'une flamme Al-air (ϕ = 1.03).

La figure 5.7 montre un bon accord entre les vitesses de flamme obtenues par tomographie et celles obtenues par visualisation directe, renforçant ainsi l'hypothèse que la zone sombre observée en tomographie correspond bien à la flamme. L'épaisseur de cette zone, environ 1.2 mm, peut donc être associée à un temps de réaction en phase gazeuse, et est indicative de l'épaisseur du front de flamme.

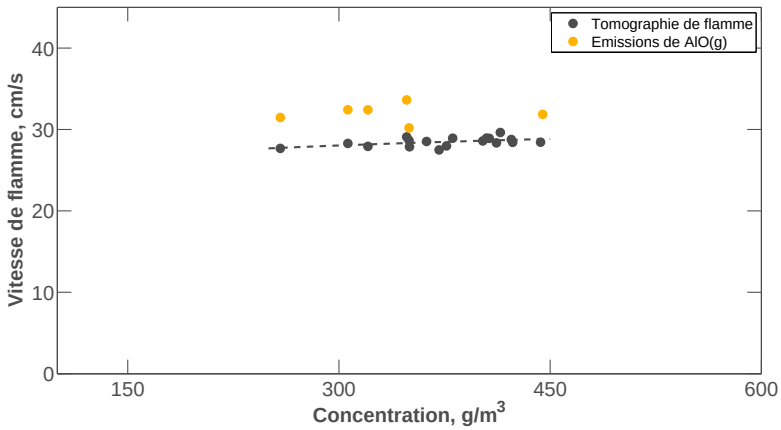


FIGURE 5.7 – Vitesses de flamme obtenues par tomographie et visualisation directe en fonction de la concentration de poudre pour des aérosols d'Al-air.

La figure 5.9 montre une comparaison concernant les vitesses de flamme obtenues par tomographie avec d'autres points expérimentaux de la littérature pour des poudres d'aluminium avec un diamètre moyen autour de 6 μm. Les premières mesures de vitesse de flamme pour des poudres d'aluminium ont été faites par Cassel (1964). D'importants travaux ont été publiés par

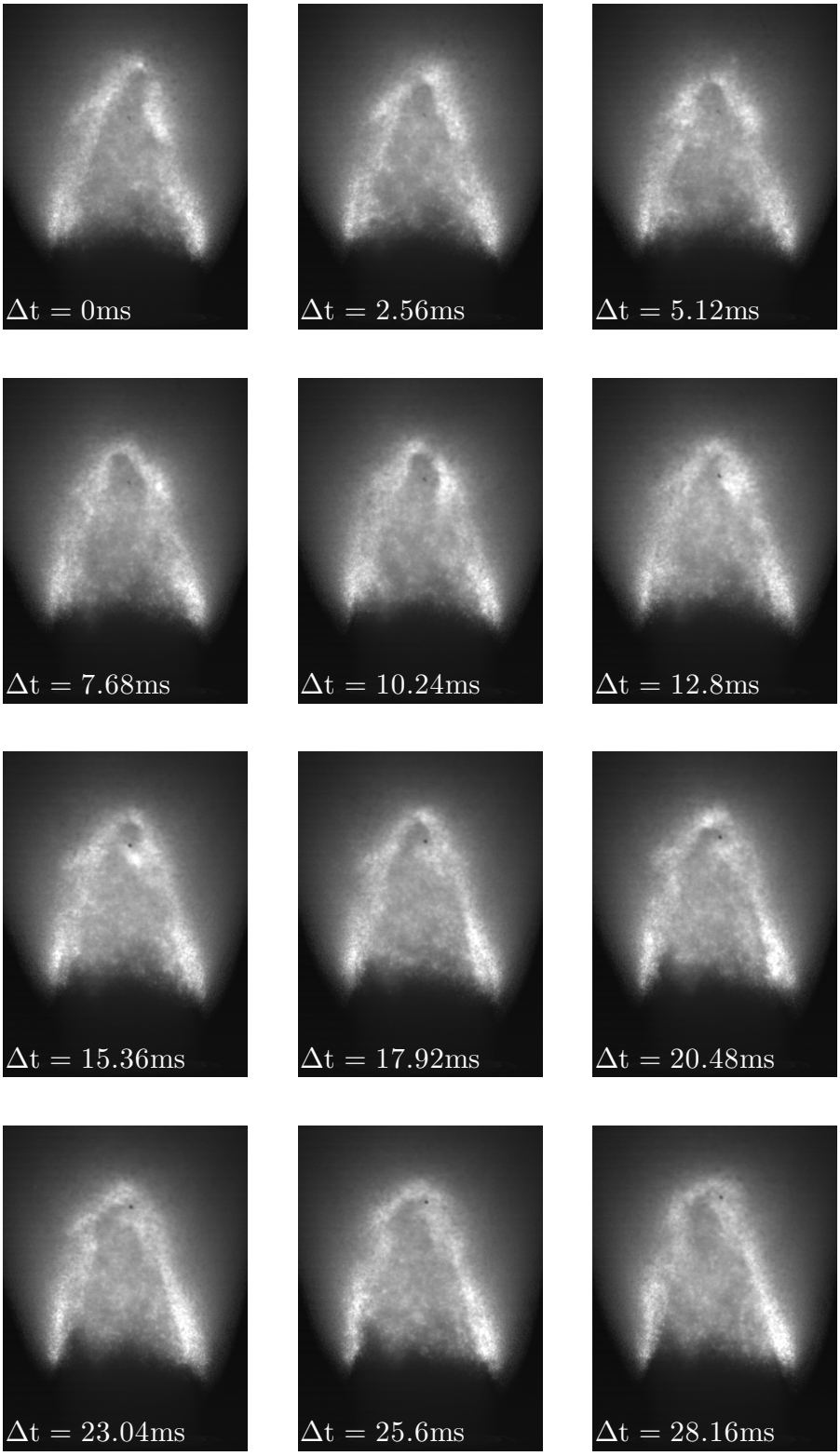


FIGURE 5.8 – Séquence d'images en imagerie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 1.01).

Ballal (1983), mais ces résultats ne sont pas représentés ici, car le diamètre des particules utilisées était de 10 μm. Aslanov et al. (1993) ont développé un système de dispersion de particules et ont étudié la propagation de la flamme dans un tube. Ce système de dispersion a aussi été utilisé pour étudier la propagation d'une flamme dans un tube par Boichuk et al. (2002), et pour alimenter un brûleur à flamme stabilisée mis en place par Goroshin et al. (1996b) et repris par Risha et al. (2005). Julien et al. (2015) mesurent la vitesse de propagation d'une flamme sphérique d'aluminium-O_2-Ar à pression constante, et obtiennent la vitesse de flamme à partir d'un coefficient d'expansion calculé par équilibre chimique. Ces résultats sont représentés ici, car les vitesses de flamme des mélanges dilués par de l'argon sont presque identiques aux vitesses de flamme lorsque le mélange est dilué dans de l'azote (Goroshin et al., 1996b). Dans l'ensemble de ces études, la flamme a été étudiée par visualisation directe. Julien et al. (2016) ont adapté le brûleur à particules employé précédemment pour stabiliser des flammes plates à jets opposés. La vitesse de flamme est extraite des mesures de vélocimétrie par images de particules.

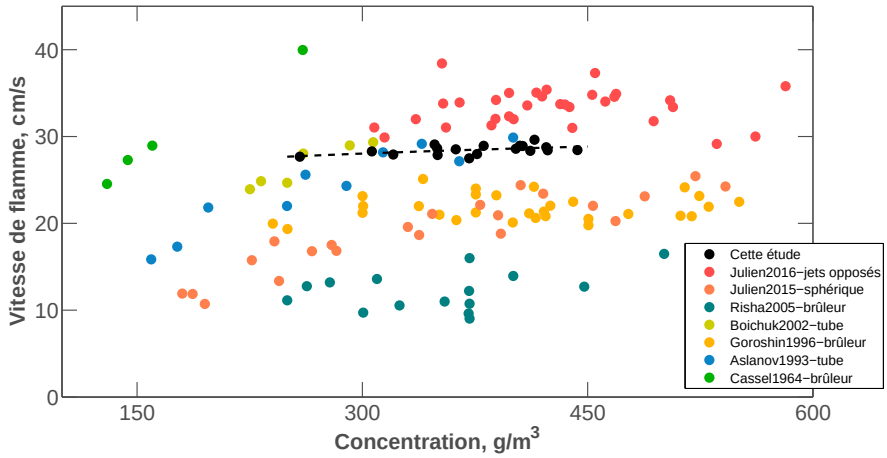


FIGURE 5.9 – Vitesses de flamme en fonction de la concentration de poudre pour des aérosols d'Al-air.

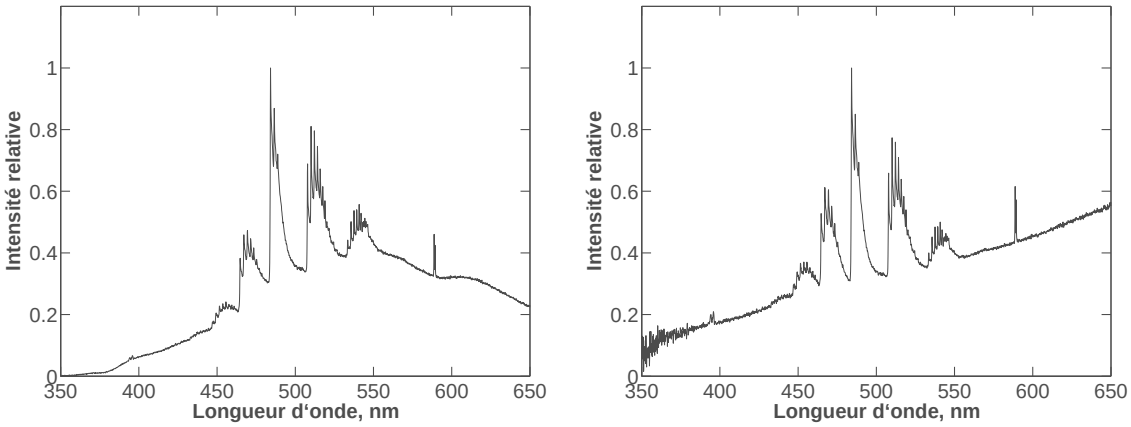
La quantité de données expérimentales disponibles relatives à la propagation des flammes d'aluminium est donc limitée. Et malgré l'utilisation quasi généralisée du même système de génération d'aérosol, il existe une dispersion significative des valeurs reportées. Par ailleurs, ces études présentent dans leur majorité un écart-type de mesure relativement important. Ces incertitudes proviennent en grande partie des difficultés expérimentales rencontrées pour la génération d'un aérosol laminaire de particules métalliques dans l'air, avec une concentration bien contrôlée, reproductible, et uniforme.

La figure 5.9 montre que nos valeurs de vitesse de flamme mesurées par tomographie sont plus regroupées par rapport aux travaux précédents. Ceci peut être attribué à la caractérisation approfondie qui a été réalisée sur l'écoulement dans le brûleur à particules, ainsi qu'à la capacité de ce dispositif de produire un aérosol avec des conditions bien maîtrisées.

Pour des richesses comprises entre 0.8 et 1.5, on observe que la vitesse de flamme pour des mélanges Al-air reste constante avec une valeur moyenne de $S_L = 28.5$ cm/s. Cette tendance est aussi présente dans les travaux précédents dans la littérature (figure 5.9). Goroshin et al. (1996b) expliquent ce comportement par la densité élevée des particules métalliques par rapport au milieu gazeux, et par la présence de flamme individuelle autour de chaque particule. En effet, pour des mélanges proches de la stœchiométrie, l'addition de particules d'aluminium ne dilue pas la concentration d'oxygène, puisque le volume occupé par les particules ajoutées est négligeable. Ainsi, lorsque l'augmentation de la concentration ne modifie pas de manière significative les interactions entre les particules, le taux de réaction des micro-flammes individuelles restent constants et la structure de ces flammes reste inchangée. La plus grande capacité thermique du mélange serait compensée par une augmentation de la surface réactive et donc du taux de réaction, faisant que la température globale, ainsi que la vitesse de flamme, ne sont pas affectées par la concentration d'aluminium pour des mélanges proches de la stœchiométrie.

5.1.3 Température de flamme

L'obtention des températures de flamme d'aluminium-air a été réalisée à l'aide d'un spectromètre OceanOptics HR4000 calibré avec une lampe OceanOptics HL-2000-HP, selon la procédure décrite dans la section 4.2.1. Le spectre d'émission de la flamme est mesuré et corrigé par cette calibration pour l'obtention du spectre d'émission réel, comme illustré dans la figure 5.10. Dans la figure 5.10b, le spectre corrigé d'émission peut être séparé entre une partie due aux émissions rotationnelles-vibrationnelles des espèces gazeuses, et un continuum d'émission dû aux espèces condensées.



(a) Spectre brut. (b) Spectre corrigé.

FIGURE 5.10 – Exemple de (a) spectre d'émission brut et (b) corrigé d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.3).

Parmi les lignes d'émissions observées, on distingue de l'aluminium (396 nm), du monoxyde d'aluminium (compris entre 450 nm et 550 nm), et des traces de sodium (589 nm). Le

continuum associé à la phase condensée (composée principalement par l'alumine formée dans la flamme) est représenté par une droite, et soustrait au spectre corrigé. Le spectre résultant est donc la contribution des espèces gazeuses, et la température associée aux émissions d'AlO(g) est calculée par la simulation ligne par ligne de son spectre, suivant la procédure détaillée dans la section 4.2.1 et illustrée dans la figure 5.11.

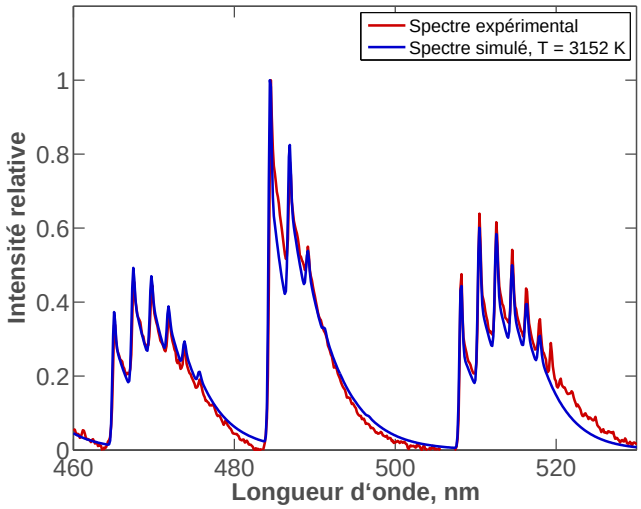


FIGURE 5.11 – Spectre simulé superposé au spectre expérimental de la phase gazeuse pour une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.3). La température associée au spectre simulé est de 3152 K.

Pour chaque essai, la température des émissions d'AlO(g) a été calculée pour 100 acquisitions différentes, et correspond à la température de la phase gazeuse dans la flamme. La température de flamme est prise, pour chaque essai, comme la moyenne des températures d'AlO(g) calculées pour chaque spectre. La figure 5.12 montre les résultats obtenus en fonction de la concentration de l'aérosol. La température moyenne pour toutes les concentrations étudiées est de 3146 K, avec un intervalle de confiance à 95% de $\pm$ 180 K. Cette valeur est 400 K en dessous de la température de flamme adiabatique, et présente un bon accord avec les mesures de température de la phase condensée réalisées dans les expérimentations en chambre à volume constant (section 3.2). De manière similaire aux résultats de vitesse de flamme, la température de flamme n'est pas significativement impactée par la concentration de poudre.

Ces mesures sont faites à partir des émissions globales de la flamme. Pour déterminer le profil d'émissions en fonction de la position radiale, un système de focalisation spatiale et de déplacement radial du spectromètre a été mis en place. Une lentille en quartz de focale 125 mm a été ajoutée sur la chaîne optique entre le filtre et la fibre, et un collimateur de focale 7.86 mm a été ajouté à l'entrée de la fibre optique. La résolution spatiale et alors réduite à 2 mm. Ainsi, des spectres sont acquis à une hauteur constante de 25 mm de la buse en sortie de l'aérosol et en faisant varier la distance radiale par rapport à l'axe du brûleur. La hauteur de stabilisation de

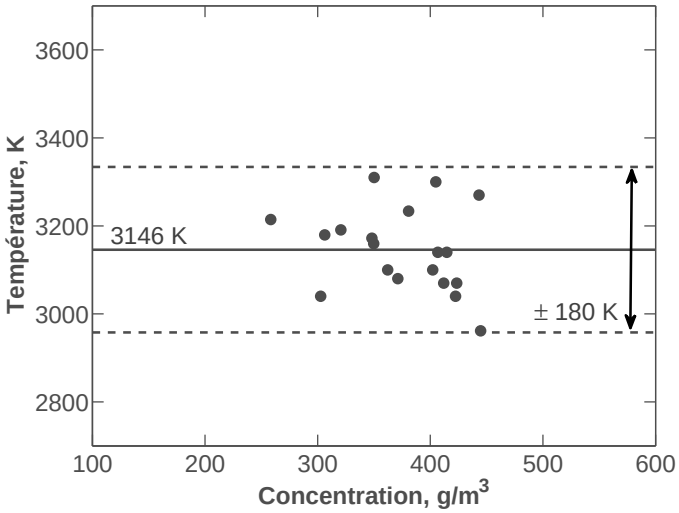


FIGURE 5.12 – Températures de flamme en fonction de la concentration d'aluminium pour des aérosols d'aluminium-air.

la flamme est typiquement de 10 mm, et donc le point de focalisation correspond à une hauteur de 15 mm à partir de la base de la flamme. Le montage est ainsi réglé pour minimiser les incertitudes induites par des fluctuations dans la position du front de flamme, plus importantes au niveau du sommet du cône. Une platine de déplacement manuelle a été utilisée, limitant malheureusement le nombre de points de mesure. Neuf positions radiales ont été étudiées, et la durée totale d'acquisition a été de l'ordre de 1 minute et 30 secondes, et donc environ de 10 secondes entre deux points de mesure consécutifs.

A la longueur d'onde correspondante à la tête de la bande $\Delta v = 0$ d'AlO(g), le profil spatial d'émissions est connu par visualisation directe suivie d'une inversion d'Abel, comme illustré dans la figure 5.6. Ces résultats seront donc utilisés pour définir un écart-type dû aux fluctuations temporelles dans le délai entre l'acquisition de deux mesures de spectroscopie résolue spatialement. La figure 5.13 montre que l'écart-type à toute position radiale où la flamme est présente est de l'ordre de 30%, et l'on considère donc que la variation minimale d'intensité dans un délai correspondant au temps de déplacement du spectromètre est de 23.9%, valeur minimale observée sur la figure 5.13.

La durée d'acquisition est longue afin de permettre le déplacement sur l'ensemble du rayon du brûleur, ce qui entraîne que le profil obtenu est forcément bruité. Un filtre Butterworth d'ordre 2 est utilisé pour corriger cet effet et obtenir ainsi le profil radial d'émissions lissé. La figure 5.14a compare les résultats obtenus par la caméra et par spectroscopie résolue spatialement. A part un point aberrant, le profil d'émissions lissé correspond bien aux mesures expérimentales, prenant en compte les fluctuations de la position du front de flamme. Le bruit du profil brut peut donc être attribué à ces fluctuations, et ne correspond pas à la structure du

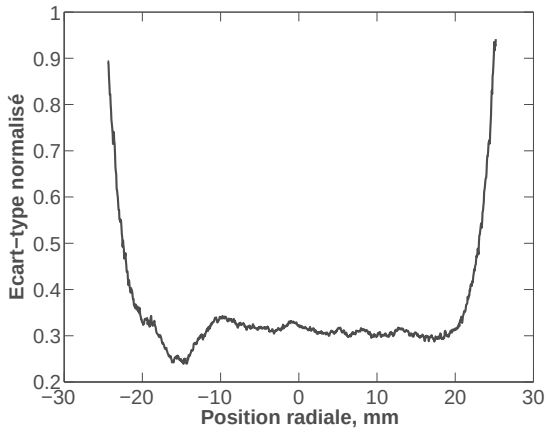
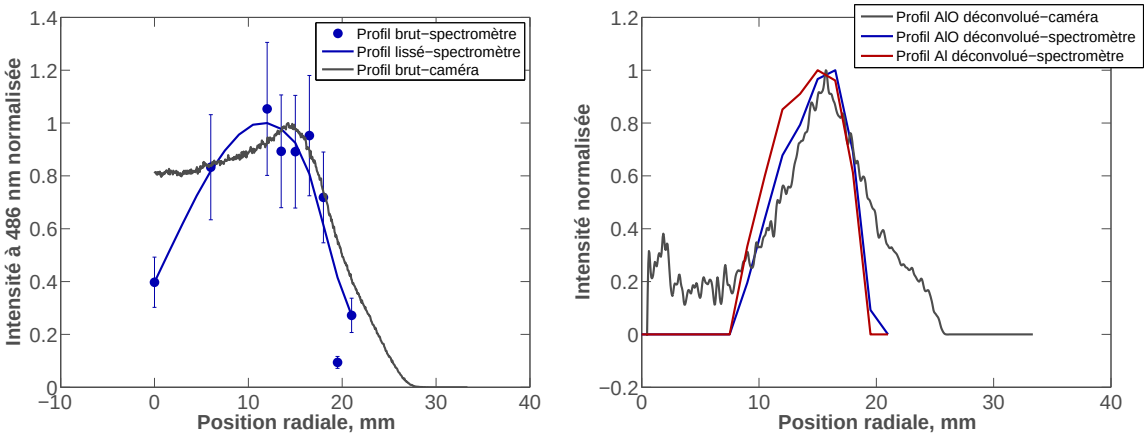


FIGURE 5.13 – Écart-type normalisé par l'intensité moyenne d'une séquence de visualisation directe des émissions d'AlO(g) à une hauteur fixée à 2.5 cm de la buse du brûleur.

front de flamme, comme le montrent les observations avec la caméra placée derrière le filtre AlO(g).

Les résultats de déconvolution sont montrés dans la figure 5.14b, où un bon accord peut être observé concernant la position du maximum d'émissions d'AlO(g) mesuré par la caméra et par le spectromètre. Ainsi, il est possible d'affirmer que, malgré les limitations du déplacement dans la procédure expérimentale, la spectroscopie résolue spatialement est capable d'extraire les principales caractéristiques des profils radiaux d'émissions. Les émissions d'aluminium vaporisé coïncident en termes de position avec les émissions d'AlO(g), ce qui s'explique par le fait que la formation de ce dernier est le principal mécanisme de consommation d'Al(g) dans un régime où les réactions sont en phase gazeuse.



(a) Profils intégrés

(b) Profils déconvolués

FIGURE 5.14 – Profils radiaux d'émissions, avant et après inversion d'Abel, pour AlO(g) et Al(g).

5.2 Flammes hybrides

Différents auteurs ont proposé une transition du mécanisme de combustion pour des particules d'aluminium ayant un diamètre plus petit que 10 μm. Puisque le nombre de Damköhler, décrit par l'équation (1.5), est proportionnel au diamètre de la particule, il doit exister une taille au-dessous de laquelle le temps caractéristique de la cinétique chimique devient plus important que le temps de diffusion des espèces gazeuses. Dans le modèle de combustion en phase gazeuse proposé par (Bojko et al., 2014), la micro flamme autour de chaque particule passe dans un régime contrôlé par la cinétique de réaction. Lorsque le temps de diffusion est plus court, l'oxygène dans la zone de flamme n'est plus intégralement consommé par celle-ci, et peut donc diffuser vers la surface de la particule. Glorian et al. (2016), prenant en compte aussi bien la cinétique en phase gazeuse que la cinétique des réactions en surface, concluent que lorsqu'une particule a 10 μm de diamètre, les réactions de surface correspondent à 30% de l'oxydation d'aluminium.

En revanche, les essais décrits dans les sections 3.2 et 5.1 ne permettent pas de corroborer expérimentalement l'intervention de réactions en surface. Pour la poudre d'aluminium à $d_{32} = 7\mu$m, les émissions d'AlO(g) sont les plus importantes sur l'ensemble du spectre de la flamme. Lors des expérimentations en chambre à volume constant, il a été observé que la hauteur du pic d'AlO(g) ne décroît pas quand le diamètre de la poudre diminue de 17 μm à 7 μm. En outre, des produits de combustion de taille nanométrique obtenus en combustion isochore montrent aussi une présence majoritaire des réactions en phase gazeuse (figure 3.20a). Malgré ces résultats, la dépendance de la température de flamme au diamètre moyen de la poudre est un indicateur par lequel les micro flammes individuelles seraient plus proches de la surface des particules, ce qui montre une modification dans la structure de flamme.

Afin d'étudier les conséquences d'une réduction plus importante du nombre de Damköhler sur les propriétés de combustion, des flammes hybrides d'aluminium, méthane et d'air ont été stabilisées et caractérisées. L'objectif est de ralentir la cinétique de réaction par l'ajout des produits de combustion du méthane dans l'air, au lieu d'agir avec une diminution du diamètre de particule. L'aluminium va donc brûler dans un mélange de O_2 résiduel, de CO_2, et de H_2O. L'impact du CO_2 dans l'oxydation de l'aluminium a été mis en évidence par la comparaison des résultats de Marion et al. (1996) et Legrand et al. (2001), qui ont étudié la combustion d'une particule isolée sous lévitation électrostatique. Dans l'air, la structure de flamme observée correspond à une flamme détachée en phase vapeur. Dans du CO_2, il a été observé que l'intensité lumineuse mesurée décroît avec la distance par rapport à la surface de la particule. Ainsi, les auteurs peuvent affirmer que la flamme est proche ou est sur cette surface.

La procédure expérimentale utilisée pour la stabilisation des flammes hybrides consiste à

garder le débit volumique total de gaz constant. On remplace donc une partie du débit d'air injecté par un débit de méthane, en négligeant l'impact de cette substitution sur la densité volumique du gaz injecté. Le rapport entre le débit de méthane et le débit total d'air définit une richesse de méthane, ϕ_{CH_4}, qui a été variée entre 0.66 et 1.1.

La concentration d'aluminium est gardée constante autour de 300 g/m^3. Considérant l'incertitude de la mesure et la variation de la concentration fournie par une même consigne de dispersion, les valeurs sont comprises entre 250 g/m^3 et 340 g/m^3. On écrit de manière similaire une richesse d'aluminium, ϕ_{Al}, basée sur le rapport entre la masse de poudre dispersée et le débit total d'air, et comprise donc entre $0.88 < \phi_{Al} < 1.19$. Cette stœchiométrie est définie sans considérer la concentration de méthane, car tout l'oxygène consommé pour la formation de l'alumine provient de l'air. Dans le mécanisme de cinétique en phase gazeuse proposé par Catoire et al. (2003), les réactions suivantes de l'aluminium avec les produits de la combustion du méthane sont listées :

$$\begin{array}{rc}
 & \mathrm{CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O} \\
+ & \mathrm{Al + CO_2 \rightarrow AlO + CO} \\
 & \mathrm{2\,Al + 2\,H_2O \rightarrow 2\,AlO + 2\,H_2} \\
\hline
 & \mathrm{3\,Al + CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow 3\,AlO + 2\,H_2 + CO}
\end{array} \tag{5.2}$$

La réduction du CO se fait par des réactions hétérogènes en surface, comme il y a été expérimentalement observé par Bucher et al. (1999) et numériquement prédit par Glorian et al. (2016). Ainsi, tous les produits de la combustion du méthane oxydent l'aluminium, et leur impact sur la richesse peut être négligé.

5.2.1 Vitesse de flamme

On s'intéresse aux différentes zones observées dans les images de tomographie rapide par plan laser pour étudier la structure de la flamme hybride. Un exemple à $\phi_{CH_4} = 0.76$ est montré dans la figure 5.15, où il existe donc un excès d'air par rapport à la concentration de méthane pour favoriser la combustion de l'aluminium. Le champ de diffusion de Mie de la nappe laser de cette flamme hybride peut aussi être décomposé en trois régions distinctes. Dans la région des gaz frais, l'image des particules non oxydées est identique aux cas de PIV non réactive et de la flamme d'aluminium-air.

Une zone sombre, marquée par l'absence de lumière diffusée, est encore une fois associée à la zone de vaporisation des particules d'aluminium. En effet, la figure 5.15b montre une accélération des gaz lors de la traversée de la zone sombre, qui correspond donc à la zone de réaction.

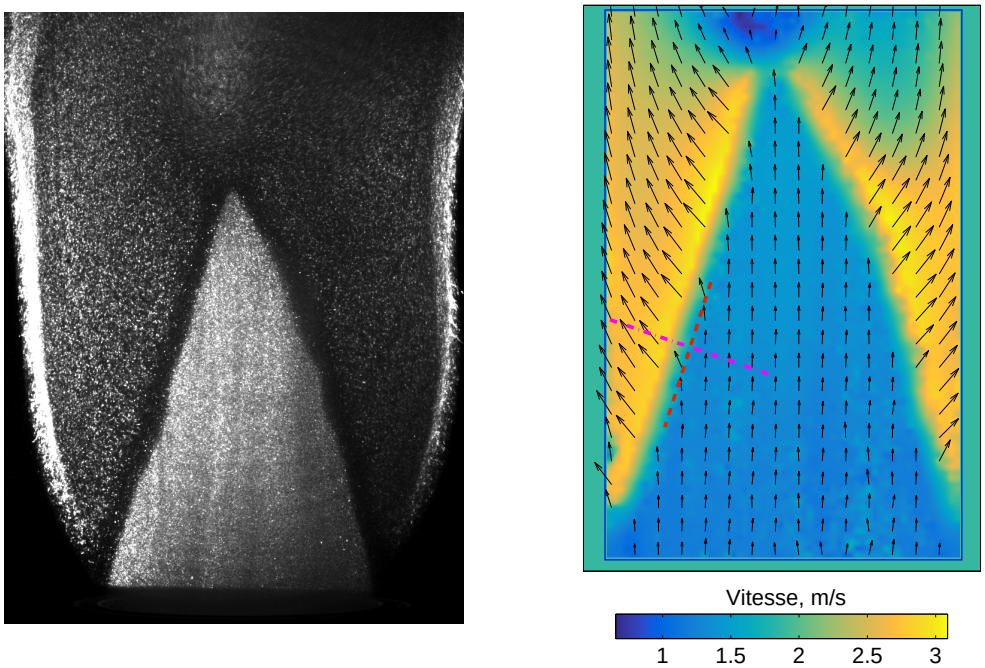
La figure 5.16b montre l'évolution de la vitesse perpendiculaire au front de flamme selon le trait violet dans la figure 5.15b. On y voit que la vitesse perpendiculaire diminue légèrement avant une accélération en une seule étape. Ainsi, il est possible d'affirmer que la zone sombre contient aussi bien l'oxydation du méthane que de l'aluminium. Dans le cas illustré, l'absence de diffusion de Mie montre également que la flamme hybride est majoritairement gazeuse, malgré le ralentissement de la cinétique provoqué par la présence des produits de combustion du méthane dans l'air. Ainsi, dans les images de tomographie, il n'est pas possible de distinguer les zones de réaction de CH_4 ou d'Al individuellement. On décrit donc les propriétés de combustion et les vitesses des flammes hybrides.

L'épaisseur de la zone sombre traduit toujours un temps de réaction en phase gazeuse. Les vitesses en sortie du brûleur dans les cas des flammes hybrides sont approximativement équivalentes à celles observées pour des flammes Al-air. Ainsi, l'épaisseur d'environ 2.1 mm, supérieure à celle de 1.2 mm mesurée pour des flammes aluminium-air, est un indicateur que le temps de combustion de l'aluminium est en effet plus long dû à la présence de CO_2 et H_2O.

Le champ de vitesses de la flamme est analysé selon les vitesses tangentes aux traits représentés dans la figure 5.15b. La figure 5.16b montre la vitesse le long du trait violet, normale à la flamme. La zone où cette valeur n'est pas définie correspond à la flamme hybride, pour laquelle le calcul de PIV ne peut pas être réalisé. La vitesse normale au front de flamme baisse légèrement avant de fortement augmenter. La vitesse évaluée juste avant la frontière entre la zone de préchauffage est supposée correspondre à la vitesse de consommation des gaz frais. Un profil de vitesse le long de la tangente à la flamme, côté gaz frais (trait rouge), est montré sur la figure 5.16a.

Derrière cette zone de réaction, la formation de l'alumine condensée montre une différence significative par rapport à la flamme d'aluminium-air. Les tâches lumineuses dans la zone des gaz brûlés sont d'une taille proche des particules non oxydées. En effet, dans l'analyse par tomographie de flamme, la principale différence des gaz brûlés par rapport aux gaz frais est la diminution de la densité de particules due à l'augmentation de la température. En outre, les gaz brûlés dans les cas des flammes hybrides présentent une frontière bien marquée avec l'air environnant. Ce phénomène sera discuté ultérieurement.

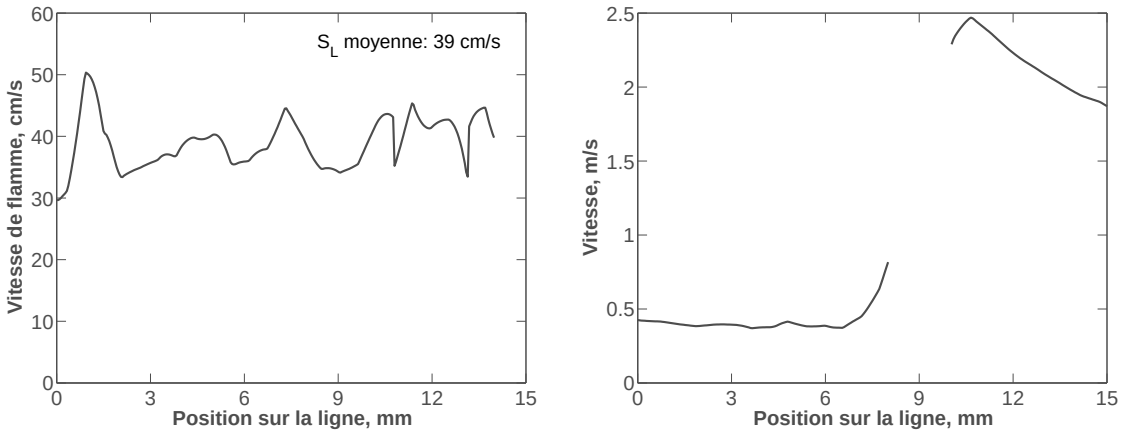
Différents résultats montrent que l'aluminium s'oxyde et contribue de manière effective au phénomène de combustion, en particulier quand $\phi_{CH_4} < 0.8$. Tout d'abord, l'épaisse zone sombre est incompatible avec la structure d'une flamme de méthane-air. Les résultats de vitesse de flamme, de spectroscopie et de température de flamme, présentés dans la section 5.2.2, montrent également l'apport énergétique de l'aluminium à la flamme hybride. Ainsi, il est possible d'affirmer que les taches lumineuses dans les gaz brûlés sont des produits de combustion,



(a) Image en tomographie.

(b) Champ de vitesse moyen.

FIGURE 5.15 – Visualisation en tomographie rapide et champ de vitesse moyen d'une flamme hybride d'aluminium/méthane-air (ϕ_{CH_4} = 0.76).



(a) Trait rouge.

(b) Trait violet.

FIGURE 5.16 – Vitesses tangentes aux traits, parallèle et perpendiculaire, à la flamme hybride d'aluminium/méthane-air (ϕ_{CH_4} = 0.76) représenté dans la figure 5.15.

et non seulement des particules non oxydées.

Si l'on essaie d'apporter une explication à la différence observée dans la formation d'alumine pour la flamme hybride par rapport à la flamme d'aluminium-air on pourrait évoquer l'importance accrue des réactions de surface dues à la présence de CO_2 et H_2O. En effet, il est admis dans le modèle de combustion contrôlée par la cinétique de surface, que les produits de combustion conservent des dimensions comparables à la taille initiale de la particule. L'alu-

mine serait donc micrométrique, et aurait une tendance plus faible à former des agglomérats que lors que l'alumine est nanométrique. La frontière des gaz brûlés avec l'air environnant peut également être interprétée dans ce contexte. La diffusion de l'oxygène de l'air vers cette région, créant une frontière où la concentration d'O_2 est plus importante, peut promouvoir un régime de combustion plus marqué par les réactions en phase gazeuse et la subséquente formation d'alumine nanométrique. Il pourrait également se produire une oxydation de la vapeur d'aluminium non complètement oxydée, qui se recondense derrière la zone sombre pour réagir avec des gaz brûlés au centre et avec de l'oxygène aux côtés du brûleur. Néanmoins, il est important de souligner que les produits de combustion sur le brûleur n'ont pas été récoltés. Ainsi, ces explications nécessitent une validation par une étude approfondie des produits de combustion.

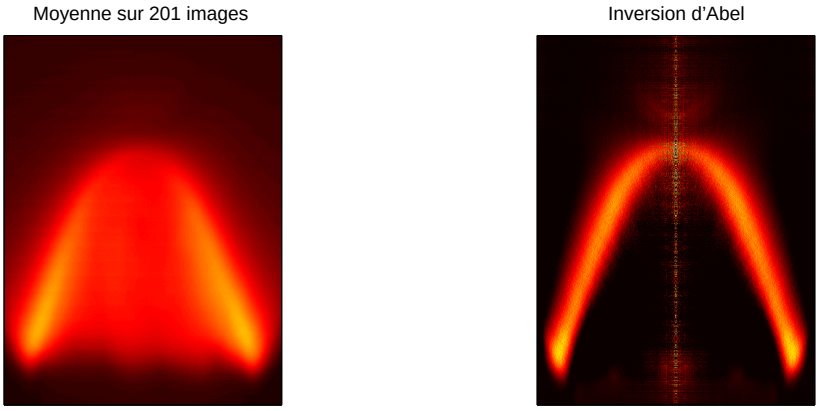


FIGURE 5.17 – Image moyenne et inversion d'Abel d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.66).

Le contour interne de la zone sombre est obtenu par la procédure décrite dans la section 4.2.2 pour la détermination de la vitesse de flamme. Pour confirmer la présence des réactions en phase gazeuse dans la zone de réaction, des images de visualisation directe d'AlO(g) ont été effectuées en complément des mesures par spectroscopie (section 5.2.2). L'information planaire de la position de la flamme est obtenue par une inversion d'Abel, comme illustré dans la figure 5.17. Par rapport à la flamme d'aluminium-air (figure 5.6), la position de la flamme hybride est moins diffuse. En effet, il a été observé que l'addition de méthane confère une stabilité plus importante à la flamme, illustrée en tomographie rapide dans la figure 5.18, et en visualisation directe dans les figures 5.19 et 5.20, qui illustrent également l'influence de la richesse de méthane ϕ_{CH_4} sur la hauteur du cône de flamme.

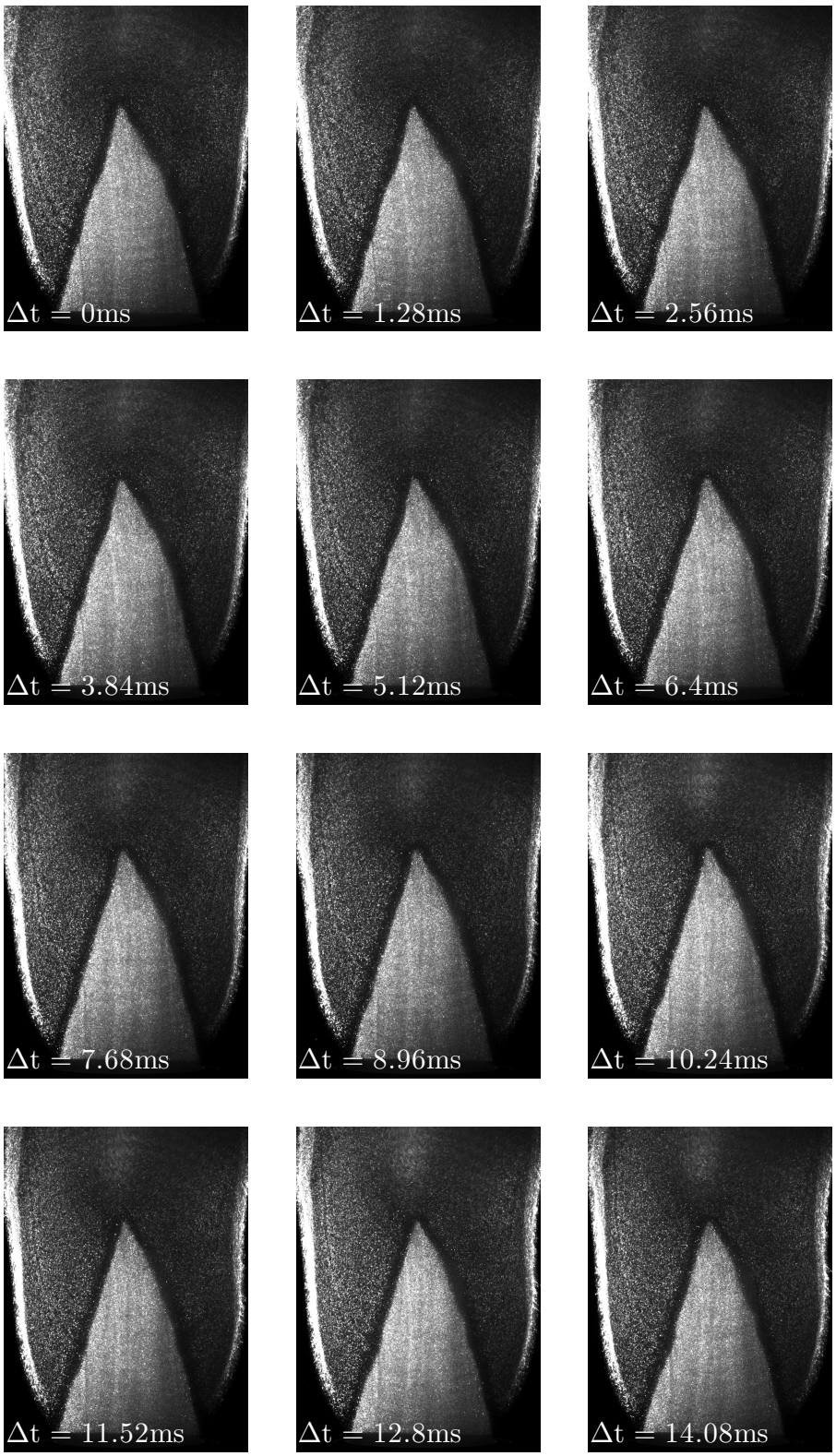


FIGURE 5.18 – Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme hybride (ϕ = 0.76).

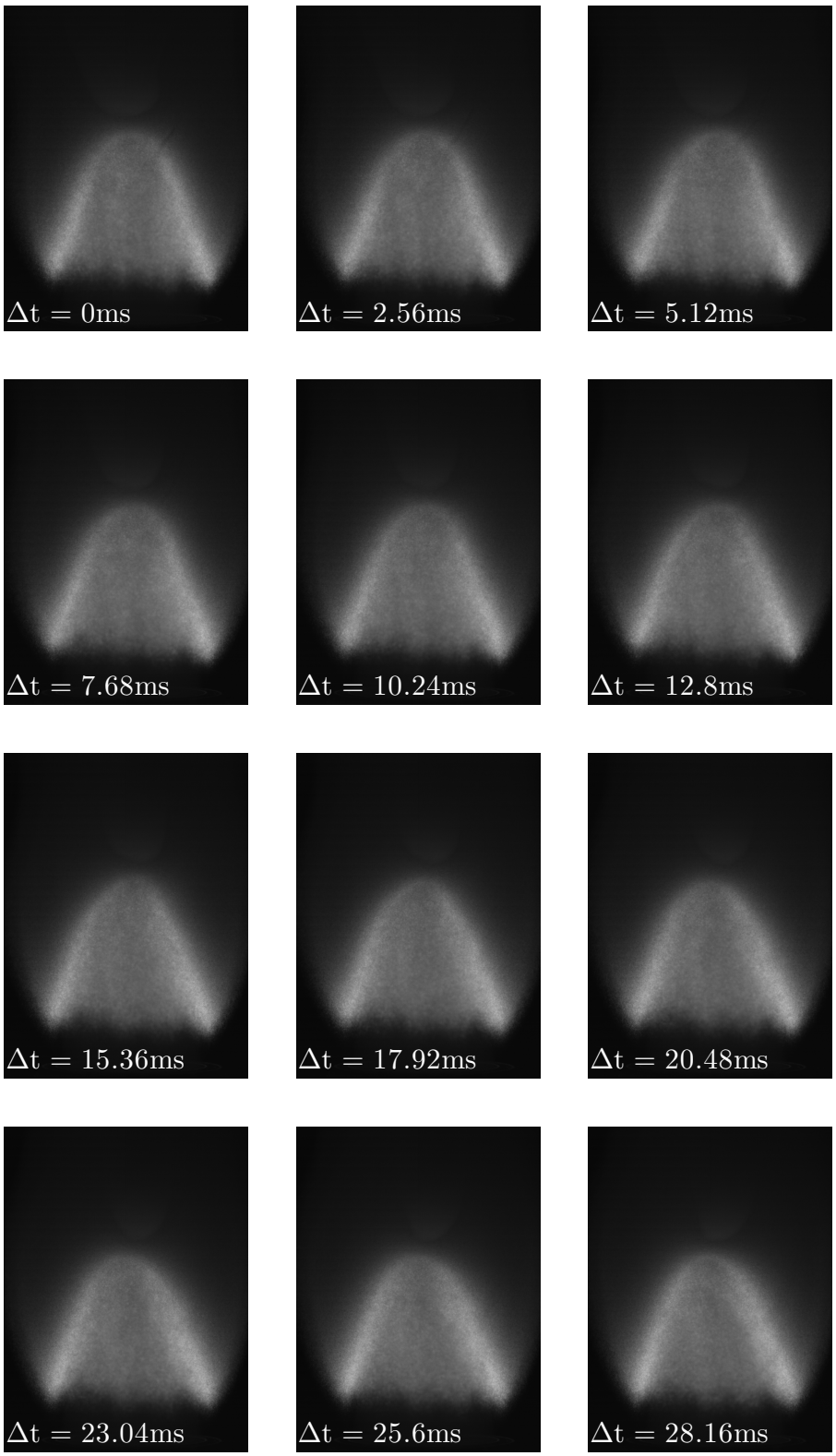


FIGURE 5.19 – Séquence d'images en visualisation directe de AlO(g) d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.66).

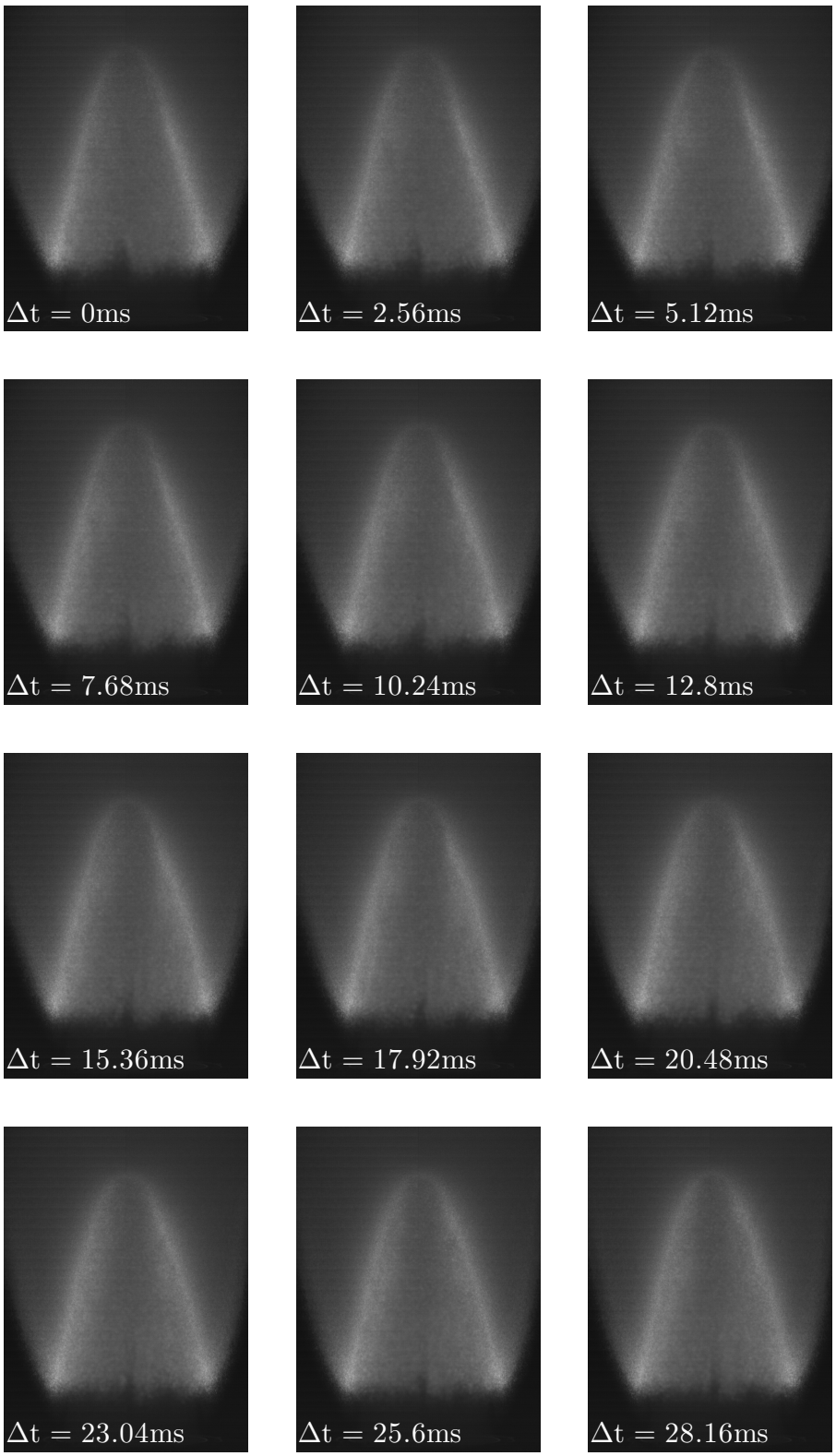


FIGURE 5.20 – Séquence d'images en visualisation directe de AlO(g) d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.98).

Cette stabilité de la flamme peut être attribué à une amélioration de l'homogénéité spatiale des sources d'énergie. Dans le cas des mélanges Al-air, l'énergie disponible est concentrée uniquement dans les particules. Pour des mélanges Al/CH_4-air, l'espace entre les particules contient du CH_4, créant une répartition plus homogène des sources de chaleur. Ainsi, les flammes hybrides sont moins susceptibles à des perturbations provoquées par des variations locales de concentration de particules. Wright et al. (2016) observent expérimentalement l'influence de la discrétisation de ces sources dans la propagation des flammes d'aluminium-air à diamètre de particule comparable à cette étude. Les auteurs affirment que, dû à une diffusion massique négligeable, la distribution du combustible ne change pas de manière significative pendant le passage de la flamme, qui se propage uniquement grâce à la conduction thermique. Mi et al. (2016) concluent que la flamme observée par Wright et al. (2016) est influencée par des instabilités thermo-diffusives partiellement mélangées à des pulsations d'origine discrète. Ces pulsations sont parfaitement illustrées dans les vidéos fournies dans la version en ligne du papier de Mi et al. (2016).

L'influence de la richesse de méthane ϕ_{CH_4} sur la vitesse de flamme pour des mélanges hybrides est montrée sur la figure 5.21. Des flammes de méthane-air ont également été stabilisées sur le brûleur à particules à titre de comparaison, et présentent un bon accord avec les valeurs typiquement observées dans la littérature. La vitesse de flamme obtenue pour des flammes d'aluminium-air est également représentée sur la figure 5.21. Pour les flammes hybrides, la présence d'un excès d'air par rapport à la concentration de méthane est responsable d'une augmentation de la vitesse de flamme. En effet, quand $\phi_{CH_4} < 0.85$, l'addition des particules d'aluminium dans la flamme de méthane entraîne un effet promoteur sur la combustion, dû à l'augmentation du pouvoir calorifique du mélange combustible. Pour des flammes dont $0.85 < \phi_{CH_4} < 1$, l'effet est contraire : la vitesse de flamme est plus faible que les valeurs mesurées pour les deux flammes pures (Al-air et CH_4-air). Lorsque $\phi_{CH_4} > 1$, la structure de la flamme hybride à front de flamme unique cesse d'exister.

La figure 5.21 montre donc l'effet du ralentissement de la combustion de l'aluminium causé par l'atmosphère de CO_2 et H_2O. Les principaux effets de l'ajout des particules à la flamme de méthane sont l'augmentation du pouvoir calorifique et de la capacité thermique du mélange. Ainsi, il est nécessaire que le taux de combustion de l'aluminium surpasse l'effet de puits thermique pour que la flamme hybride présente une vitesse de flamme plus importante que la flamme de méthane. Il est intéressant de noter que la richesse de méthane pour laquelle cette transition d'effet promoteur/ralentisseur se fait est la même aussi bien par rapport à la flamme méthane-air que pour la flamme Al-air. En absence de O_2 résiduel, la combustion de l'aluminium est ralentie à un point tel que la flamme Al-CO_2/H_2O n'a pas une vitesse de propagation suffisante pour s'accrocher derrière la flamme de méthane.

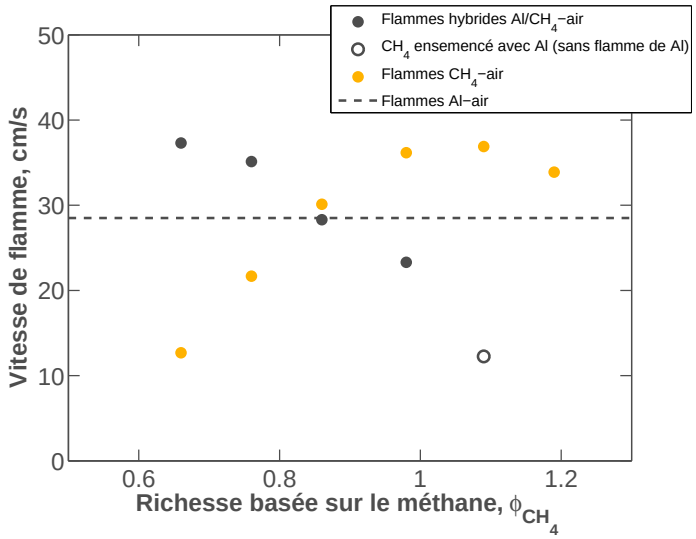


FIGURE 5.21 – Vitesses de flamme pour des mélanges hybrides Al/CH_4-air et des flammes CH_4-air en fonction de ϕ_{CH_4}.

Les mesures de température, présentées dans la section 5.2.2, permettent de confirmer que, pour des flammes à $\phi_{CH_4} > 1$, les particules d'aluminium traversent le front de flamme sans provoquer une augmentation de la température de flamme. Ainsi, l'absence d'oxygène résiduel fait que l'aluminium agit en tant que puits thermique, réduisant S_L.

5.2.2 Température de flamme

La température de flamme est obtenue par les mesures de spectroscopie d'émission réalisées avec un spectromètre OceanOptics HR4000. La figure 5.22 montre un spectre d'émission, corrigé par le spectre de la lampe HL-2000-HP, d'une flamme hybride avec $\phi_{CH_4} = 0.76$. La principale différence par rapport au spectre d'émission d'une flamme Al-air (figure 5.10b) concerne la hauteur des bandes d'émission de AlO(g) par rapport au continuum d'émissions. Ceci peut être interprété comme un indicateur de l'importance plus significative des réactions hétérogènes en surface. La présence d'une phase gazeuse est tout de même observée par la présence des émissions de Al(g), AlO(g), et AlH(g) (Szajna and Zachwieja, 2009), ce dernier étant un indicateur des réactions entre l'aluminium et l'hydrogène. Des bandes d'émission liées à la combustion du méthane n'ont pas été observées. En effet, un pic d'émission à 431 nm est généralement observé lors de la combustion des hydrocarbures, et correspond à la transition $\Delta v = 0$ du système $A^2\Delta - X^2\Pi$ du radical CH. Le fait que ce système soit dégradé vers le violet, et que les pics observés expérimentalement se situent à 426.6 nm et 435.6 nm permet d'affirmer que les émissions entre 420 nm et 450 nm ne proviennent pas majoritairement des radicaux formés par le méthane.

Pour de faibles excès d'air ($\phi_{CH_4} > 0.9$), les émissions d'AlO(g) sont sous-développées, ce

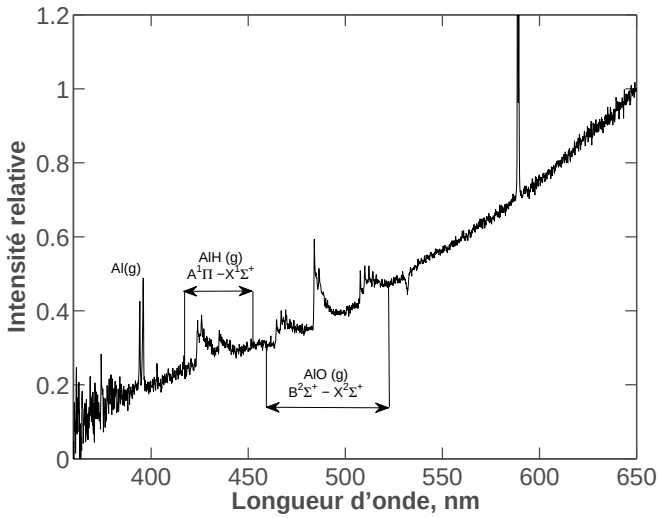
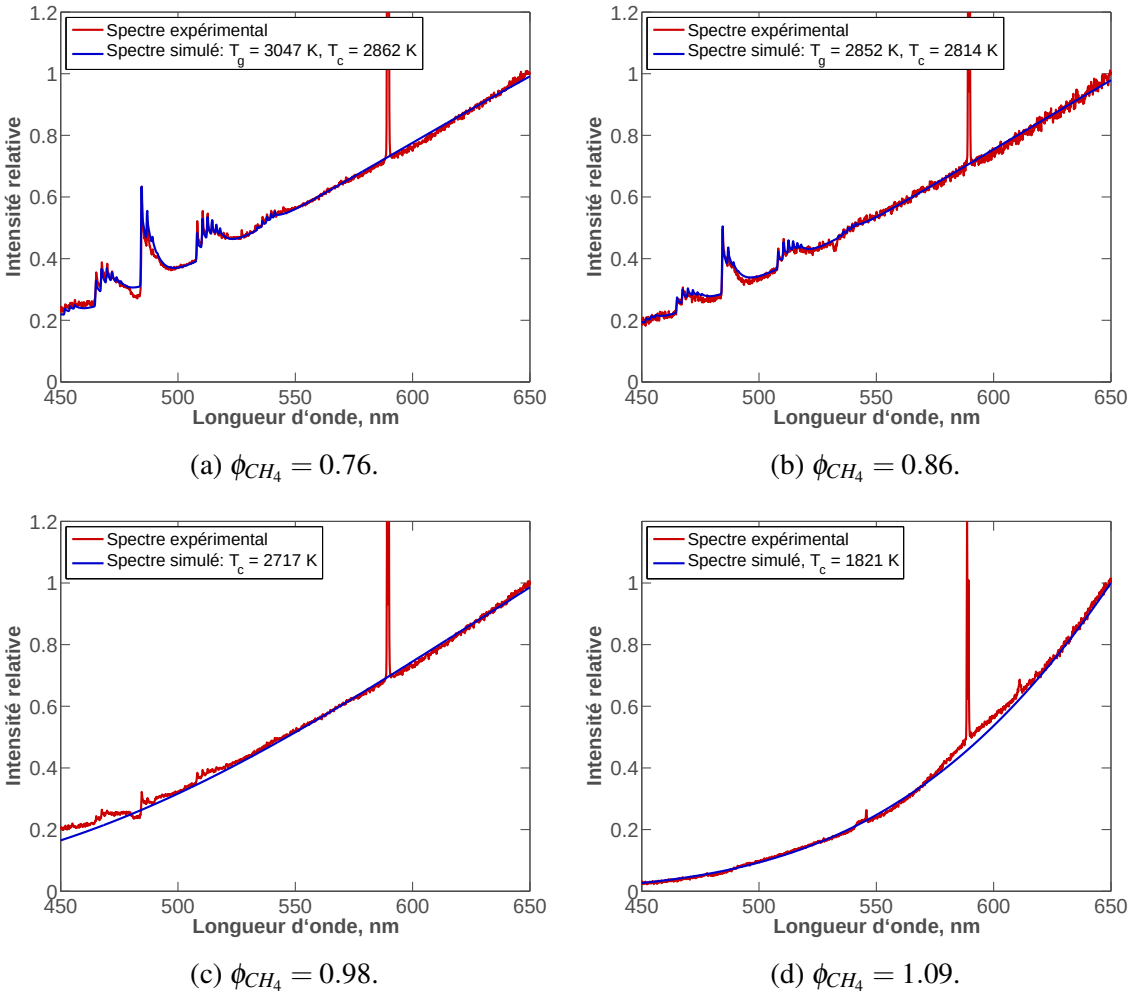


FIGURE 5.22 – Spectre d'émission corrigé d'une flamme hybride Al/CH_4-air ($\phi_{CH_4} = 0.76$).

qui nuit à la précision du calcul de température associée à ces émissions. Toutefois, la partie continue du spectre de la flamme est bien décrite par une approximation de corps noir entre 550 nm et 650 nm, en excluant la bande d'émission de Na à 589 nm. Ainsi, dans le cas des flammes hybrides, les températures de flamme sont calculées à partir de la température de la phase condensée. La figure 5.23 montre que, dans les cas où la température de flamme peut être obtenue aussi bien à partir du continuum des émissions qu'à partir des bandes de AlO(g), ces deux valeurs sont proches.

Les températures obtenues à partir des émissions des phases condensées pour des flammes hybrides Al/CH_4-air sont montrées dans la figure 5.24 en fonction de la richesse basée sur le méthane. Les températures des flammes adiabatiques sont calculées pour les flammes de méthane-air ainsi que pour les flammes hybrides étudiées expérimentalement avec le logiciel *NASA Chemical Equilibrium with Applications* (McBride and Gordon, 1996). Pour $\phi_{CH_4} < 1$, les températures sont proches de celles de la flamme adiabatique correspondante, et de la valeur mesurée pour la flamme d'aluminium-air. Pour $\phi_{CH_4} \approx 1$, la température chute de manière légèrement plus importante, et est proche de la température de vaporisation de l'aluminium. Lorsqu'aucun excès d'oxygène n'est présent, la température de flamme est de 1803 K, soit 400 K inférieure à la température de flamme adiabatique pour un mélange méthane-air.

Les différentes observations effectuées permettent de conclure que la stabilisation d'une flamme hybride dans le dispositif étudié est conditionnée à la présence d'un excès d'oxygène par rapport à la concentration de CH_4. Quand $\phi_{CH_4} = 0.98$, la vitesse de flamme obtenue est plus lente que les valeurs attribuées à chacun des combustibles isolés. Il est tout de même possible d'observer des émissions de AlO(g) (figure 5.23c), et la température de flamme est nettement supérieure à celle d'un mélange CH_4-air. Lorsque $\phi_{CH_4} = 1.09$, l'effet de puits thermique est



(a) $\phi_{CH_4} = 0.76$.

(b) $\phi_{CH_4} = 0.86$.

(c) $\phi_{CH_4} = 0.98$.

(d) $\phi_{CH_4} = 1.09$.

FIGURE 5.23 – Spectres d'émission expérimentaux et simulés pour des flammes hybrides aluminium/méthane-air.

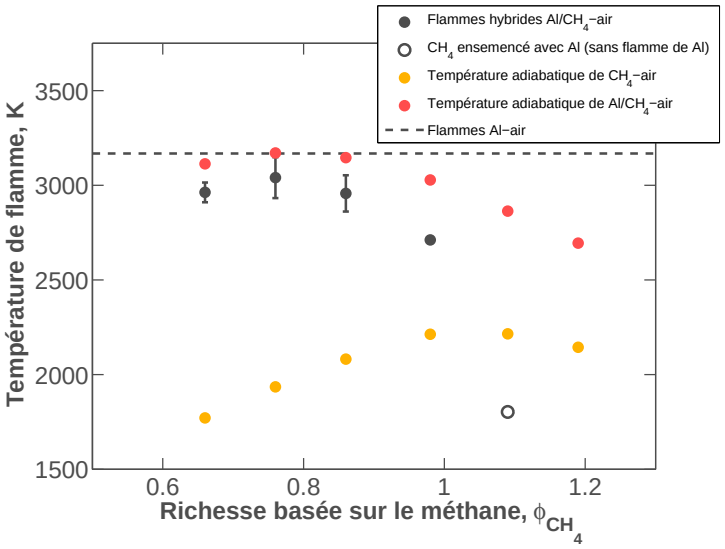


FIGURE 5.24 – Spectre d'émission corrigé d'une flamme hybride Al/CH_4-air ($\phi_{CH_4} = 0.76$).

dominant, et les particules traversant la flamme de méthane causent une réduction de sa vitesse de propagation et de sa température, celle-ci est inférieure à la température de vaporisation de l'aluminium. Ainsi, le spectre d'émission de la flamme, montré dans la figure 5.23d, n'est pas marqué par des bandes d'émission de Al(g) ou AlO(g). La flamme obtenue avec $\phi_{CH_4} = 1.09$ n'est donc pas considérée comme une flamme hybride, car la combustion des particules d'aluminium n'est pas comprise dans la flamme observée. Ses caractéristiques sont représentées par des points vides dans les figures 5.21 et 5.24.

Ce découplage des fronts de flamme met en évidence le ralentissement de la cinétique de réaction causé par le remplacement de l'oxygène par du CO_2 et de la vapeur d'eau, ainsi qu'une diminution des émissions des phases gazeuses, ce qui est un indicateur de la présence des réactions hétérogènes. Cette diminution est quantifiée par la hauteur relative de pic d'AlO(g), telle que définie dans la section 3.3.1.3. La figure 5.25 montre la diminution de l'intensité du pic d'AlO(g) en fonction de la richesse de méthane. Le résultat moyen obtenu pour des flammes d'aluminium-air y est représenté comme la valeur à $\phi_{CH_4} = 0$. On observe que plus l'atmosphère disponible pour oxyder l'aluminium est composée des produits de combustion de méthane, moins la contribution d'une combustion en phase vapeur est significative.

Cette diminution de l'intensité relative de AlO(g) ne peut pas être uniquement attribuée à une combustion moins complète du fait de la diminution du taux d'oxygène résiduel. La présence des bandes d'émission de AlH(g) et la température élevée de la flamme pour un mélange hybride avec $\phi_{CH_4} = 0.98$ (500 K supérieure à la température adiabatique d'une flamme CH_4-air non ensemencée) démontrent l'apport énergétique de la combustion de l'aluminium dans les produits de combustion du mélange CH_4-air. Les résultats expérimentaux présentés ici peuvent être interprétés par la présence accrue des réactions hétérogènes en surface lorsque l'atmosphère contient du CO_2 et de l'H_2O.

Ainsi, les caractéristiques de combustion de la flamme hybride correspondent à un mécanisme contrôlé par la cinétique ou un mécanisme de transition, avec une présence simultanée des réactions hétérogènes de surface et des réactions en phase vapeur. Cette différence entre les mécanismes de combustion dans l'air et ceux dans du CO_2/H_2O est corroborée par les spectres acquis en focalisant la visée du spectromètre sur un point précis de la flamme, comme montrés dans la figure 5.26. Les spectres ont été corrigés à l'aide d'une lampe quartz tungstène halogène (Newport 63358) calibrée en irradiance absolue. Du fait de la focalisation, les émissions provenant des produits de combustion condensés derrière la flamme sont moins intenses. Ainsi, la figure 5.26a montre que le continuum des émissions de la flamme de Al-air est beaucoup moins marqué par rapport aux émissions globales (figure 5.10). Le spectre ressemble à ce qui a été observé par Glumac et al. (2005) dans un tube à choc, un milieu optiquement transparent et à faible densité de particules. Ceci est cohérent avec un régime où la flamme est principalement

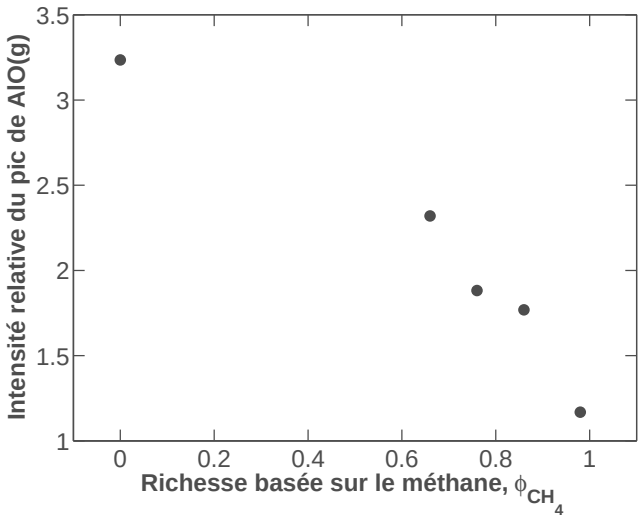
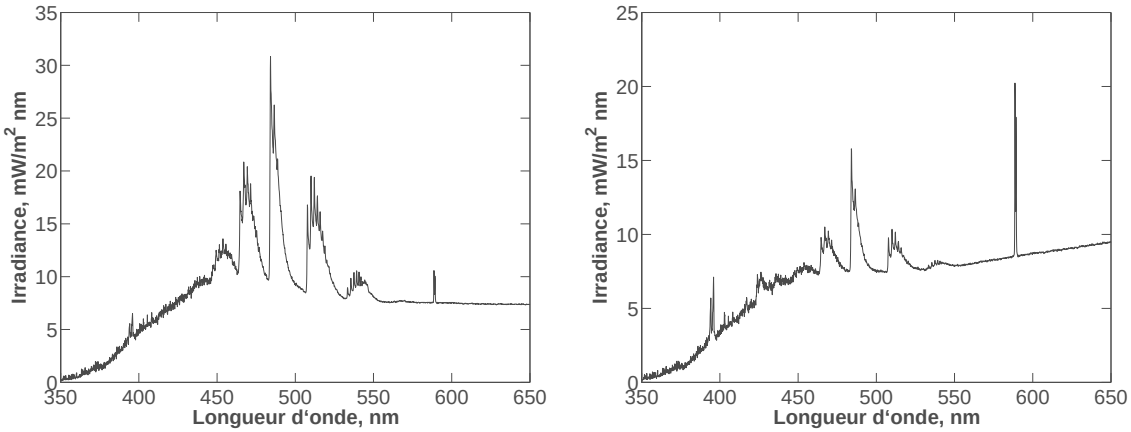


FIGURE 5.25 – Intensité relative du pic de AlO(g) en fonction de ϕ_{CH_4}.

gazeuse. Dans le cas d'une flamme hybride, le continuum est plus marqué, et son intensité augmente avec la longueur d'onde, ce qui peut être attribué à une flamme plus proche de la surface des particules.



(a) Flamme Al-air.

(b) Flamme hybride, ϕ_{CH_4} = 0.76.

FIGURE 5.26 – Spectres d'émission obtenus par focalisation sur la flamme.

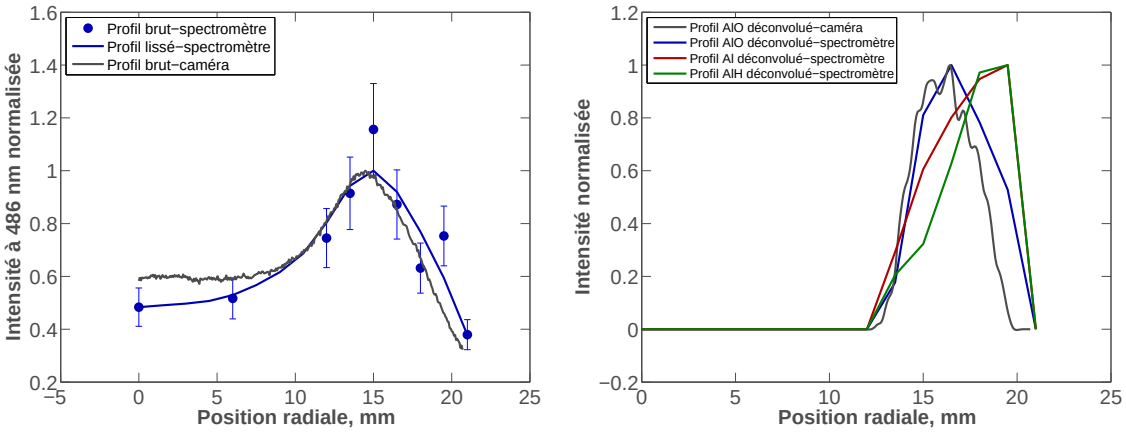
Puisque la combustion avec de l'oxygène présente un taux de réaction plus important qu'avec le CO_2 et H_2O, il est probable qu'il existe une séparation spatiale des sous-espèces Al(g), AlO, et AlH dans la flamme. Pour étudier le profil radial des intensités lumineuses des différentes espèces, le système de déplacement radial du spectromètre présenté dans la section 5.1.3 a été utilisé. Le cas étudié par spectroscopie résolue spatialement est celui d'une flamme hybride avec $\phi_{CH_4} = 0.76$, car ce mélange présente des bandes d'émission de AlO(g) bien définies (figure 5.26b). L'addition de méthane améliore la stabilité de la position du front de flamme, et le profil d'émissions mesuré est moins bruité. L'intensité de filtrage des données expérimentales

est donc réduite pour respecter une variation d'intensité liée aux fluctuations du front de flamme de 14.5%.

Le profil radial pour la bande $\Delta v = 0$ d'AlO(g) a pu être obtenu par visualisation directe (caméra et filtre interférentiel) et par le déplacement du système spectromètre-lentilles de focalisation. Le profil moyen donné par la caméra est utilisé pour valider les profils mesurés par spectroscopie à une longueur d'onde de 486 nm. La figure 5.27a montre un très bon accord entre les deux profils non déconvolués (intensités cumulées sur la ligne de visée).

Une inversion d'Abel est appliquée à toute longueur d'onde pour l'obtention des profils radiaux d'émissions. La figure 5.27b propose une comparaison des profils des espèces Al(g), AlO(g), et AlH(g). Les mesures par visualisation directe fournissent un résultat très similaire à la spectroscopie résolue spatialement pour des émissions d'AlO. Contrairement aux émissions radiales d'une flamme aluminium-air, les profils d'AlO et d'Al ne se superposent plus, ce qui montre la présence d'aluminium en phase vapeur après l'étape de formation du monoxyde d'aluminium. La formation d'AlH, en comparaison à celle d'AlO, se situe spatialement plus éloignée de la frontière entre la flamme et les gaz frais, ce qui est un indicateur d'une cinétique plus lente.

Il est important de noter que l'AlH n'est pas un intermédiaire direct dans la formation de l'alumine. En effet, cette espèce est formée principalement par la réaction entre l'aluminium vapeur et le H_2, ce dernier est un produit direct de la réaction de l'aluminium avec de l'eau. Ainsi, le profil d'émission d'AlH peut être associé à la présence de H_2 formé par la combustion d'Al dans H_2O.



(a) Profils intégrés

(b) Profils déconvolués

FIGURE 5.27 – Profils radiaux d'émissions, avant et après inversion d'Abel, pour AlO(g), Al(g), et AlH(g).

5.3 Conclusions sur les flammes stabilisées

Des flammes laminaires d'aluminium-air et des flammes hybrides aluminium/méthane-air ont été stabilisées et caractérisées, en termes de température et vitesse de flamme, sur le nouveau brûleur à particules conçu lors de cette étude. Les vitesses de flamme laminaire obtenues pour des mélanges CH_4-air sont en très bon accord avec la littérature, ce qui permet de valider l'adéquation du dispositif expérimental pour la caractérisation de cette grandeur.

Pour la première fois, une analyse en tomographie rapide de flamme a été réalisée sur des flammes métalliques, mettant en évidence une zone gazeuse dont l'interface avec les gaz frais est bien définie. L'observation directe des émissions d'AlO(g) a permis de confirmer que cette zone peut être associée à la flamme. Les efforts réalisés pour maîtriser les conditions expérimentales (section 4.1) et pour la détermination du contour en tomographie (section 4.2.2) permettent une réduction de la variabilité des données dans la détermination de la vitesse de flamme par rapport aux travaux précédents dans la littérature. Pour des richesses comprises entre 0.8 et 1.5, il a été observé que la vitesse de flamme est stable, avec une valeur moyenne de 28.5 cm/s. Ceci est en bon accord avec la littérature, malgré la forte dispersion des valeurs proposées par différents travaux.

La vitesse de flamme laminaire est une propriété fondamentale d'un mélange combustible-oxydant. Elle reflète ainsi la réactivité du mélange, et les taux de production et de transport de chaleur de la flamme vers les gaz frais. Contrairement au cas des mélanges gazeux, ce concept est moins bien défini dans le cas des suspensions de particules solides. Tout d'abord, la séparation de l'écoulement entre gaz frais, zone de réaction, et gaz brûlés est difficile à cause de la distribution de tailles des particules, et par conséquent, la possibilité que les particules les plus larges continuent de brûler après la flamme créé un gradient de température dans la zone des gaz brûlés. Par ailleurs, puisque les aérosols ne sont pas optiquement transparents, des effets d'échelle impactant l'absorption du rayonnement peuvent influencer la propagation de la flamme (Julien et al., 2015).

Si une vitesse de flamme laminaire non étirée peut être définie pour un aérosol d'aluminium-air, les disparités relativement importantes des valeurs de vitesse de flamme présentées par les différents auteurs (figure 5.9) pourraient être expliquées par la réponse de la flamme à l'étirement et à la courbure, comme soulignée par Julien et al. (2016). Ceci permettrait donc d'établir des modèles prédictifs pour caractériser la propagation d'une flamme de poudres métalliques dans différentes conditions expérimentales. Dans cette étude, les techniques expérimentales de tomographie et de détection du contour de flamme se sont révélées plus précises que la visualisation directe des émissions de la flamme, comme illustré par les figures 5.3 et 5.8, et pourraient faire progresser nos connaissances sur le sujet.

Dans la section 3.2, il a été observé que les réactions en phase gazeuse sont majoritaires pour la poudre d'aluminium à $d_{32} = 7.1$ μm, malgré une réduction de la température de flamme par rapport aux poudres plus larges. Les résultats obtenus en brûleur par la simulation du spectre d'émission d'AlO(g) sont en bon accord avec les résultats en chambre à volume constant, avec une température de flamme environ 400 K plus faible que la température adiabatique. Les produits de combustion sont formés par la flamme gazeuse et sont donc nanométriques. L'observation faite ici en tomographie constitue ainsi un résultat intéressant, car la possible formation d'agglomérats aurait un impact direct sur la récupération des particules oxydées.

Pour étudier l'influence des réactions hétérogènes en surface (qui n'ont donc pas été observées avec des flammes Al-air) sur la combustion des particules d'aluminium, des flammes hybrides Al/CH_4-air avec différentes concentrations de méthane ont été stabilisées. L'addition des particules au mélange méthane-air fait que les mélange résultant présente un pouvoir calorifique et une capacité thermique plus importants. Ces deux propriétés impactent la flamme de manière opposée. La concentration de méthane pour laquelle la flamme hybride se propage plus vite que les flammes d'Al-air et de CH_4-air a été déterminée, ainsi que la concentration à partir de laquelle l'aluminium ne parvient plus à réagir.

Les mesures de spectroscopie montrent la diminution de l'intensité des bandes d'émissions des espèces gazeuses avec l'augmentation de ϕ_{CH_4}. Lorsque l'on se place à la limite de stabilité de la flamme hybride (à $\phi_{CH_4} \approx 1$), le spectre d'émission est majoritairement continu, et la température de flamme est proche du point de vaporisation de l'aluminium (figure 5.23c), ce qui indique un régime influencé par la cinétique de réaction avec une présence importante des réactions hétérogènes en surface des particules. Dans ce cas, la taille des produits de combustion serait de l'ordre du diamètre initial des particules, ce qui pourrait expliquer la différence observée en tomographie de flamme entre l'alumine formée par les flammes d'Al-air et l'alumine formée par les flammes hybrides.

Chapitre 6

Conclusions générales et perspectives

Au cours des dernières décennies, la croissance économique et l'augmentation de la population mondiale ont contribué à l'accroissement de la consommation énergétique de nos sociétés. Cette demande a été majoritairement satisfaite grâce à la combustion des carburants d'origine fossile. Cependant, les conséquences environnementales de ce développement se font ressentir, principalement au travers de l'impact des émissions de CO_2 sur le changement climatique. La consommation énergétique s'adapte aux nouveaux usages et besoins, et différents modes de propulsion automobile doivent être proposés afin de répondre aux challenges de mobilité.

Cette thèse s'insère dans ce contexte d'étude des vecteurs énergétiques potentiellement capables de remplacer les hydrocarbures dans le secteur des transports. En effet, les particules métalliques, couramment utilisées dans les propulseurs aérospatiaux à propergol solide, présentent une densité énergétique élevée, et donc un fort potentiel pour la génération de chaleur à zéro-émission de CO_2. En revanche, la combustion de poussières métalliques dans l'air n'est pas détaillée de manière suffisante dans la littérature, d'une part car le mode de combustion le plus courant demeure celui d'une particule isolée brûlant dans les produits de décomposition de propergol, et d'autre part à cause des difficultés expérimentales liées à la production d'un aérosol de particules sous les effets de la gravité.

L'objectif principal de ce travail porte sur l'évaluation du potentiel des combustibles métalliques en tant que vecteurs énergétiques pour des applications automobiles à travers la caractérisation expérimentale des propriétés de combustion. Cela a été l'occasion d'initier un nouvel axe de recherche sur cette thématique au sein du Groupe PSA. La première partie de ce travail a donc été consacrée à une présélection des carburants à considérer, en prenant en compte leurs caractéristiques énergétiques, leurs propriétés de combustion (température d'allumage, vitesse de flamme, temps de combustion, etc.) et les principales contraintes industrielles à prendre en compte. Une étude bibliographique nous a orientés vers l'aluminium et le magnésium de taille micrométrique, car ces métaux présentent un bon compromis entre densité énergétique et réactivité. Le magnésium est potentiellement intéressant dans un contexte de dépollution du moteur

à combustion interne classique grâce à son aptitude à s'oxyder dans un milieu contenant du dioxyde de carbone. Le fer constitue également une option envisageable principalement, car sa combustion se fait par des réactions hétérogènes en surface, évitant ainsi la formation de nanoparticules comme produit de combustion. En revanche, les particules de fer présentent aussi une plus faible densité énergétique et une couche d'oxyde non protectrice nécessitant un stockage en milieu inerte, et la combustion de ce métal est donc au-delà de la portée de ce projet de recherche.

Pour répondre aux problématiques de sécurité, stockage et transport, trois granulométries différentes d'aluminium et deux de magnésium ont été caractérisées en termes de densité apparente, de dégradation (analyse thermogravimétrique : adsorption d'eau et autodécharge sous conditions normales de stockage), et d'énergie minimale d'allumage (MIE), telle qu'elle est définie dans le standard CEI/IEC 1241-2-3. Ensuite, des expérimentations ont été effectuées dans une chambre à volume constant afin d'étudier l'influence de la granulométrie sur les caractéristiques de combustion telles que la température et la vitesse de propagation. Ces essais sont particulièrement utiles dans une étape de caractérisation préliminaire, car le dispositif expérimental permet d'étudier des poudres de différentes tailles et différentes vitesses de propagation. L'influence du diamètre moyen sur la combustion a été mise en évidence par une augmentation du taux de montée en pression dans l'enceinte plus important avec des petites particules. Il a aussi été observé que, à diamètre équivalent, le taux de combustion du magnésium est plus important que celui de l'aluminium. Parmi les poudres étudiées, les vitesses de propagation de flamme les plus élevées ont été identiques pour l'Al et pour le Mg.

Les mesures de température de flamme en combustion isochore ont montré une réduction de la température pour des poudres de tailles inférieures à 10 μm, ce qui indique, en général, un changement dans la structure de la flamme et le fait que celle-ci s'approche de la surface de la particule. L'analyse des produits de combustion et les mesures de spectroscopie ont montré que cette réduction de température s'est faite sans modification du régime de combustion principal. Cette observation contraste avec Bazyn et al. (2007) et Badiola et al. (2011), qui attribuent cette réduction de la température à la présence des réactions en surface. A partir des caractérisations préliminaires de la combustion des poudres, l'aluminium à 7 μm a pu être identifié comme le combustible métallique présentant le plus fort potentiel pour servir de vecteur énergétique et alimenter un convertisseur énergétique adapté à l'automobile.

Ce choix a permis de restreindre le domaine d'intérêt, et de développer un brûleur à particules à flamme stabilisée. Le dimensionnement et la conception de ce dispositif expérimental ont bénéficié de la caractérisation préliminaire des poudres métalliques réalisées dans la chambre à volume constant. Une série d'essais expérimentaux et de simulations numériques ont permis de mieux comprendre la problématique de la dispersion des particules. Le brûleur à

particules présente l'avantage de produire un aérosol air-particules avec des conditions maîtrisées. En effet, le profil de vitesse en sortie est plat, et la concentration massique de particules est considérée temporellement stable et spatialement homogène.

Ceci a permis l'obtention des flammes stabilisées de métal-air et de métal/méthane-air pour des durées importantes. Pour la première fois, le contour des flammes métalliques a pu être obtenu par tomographie laser. La tomographie rapide présente aussi l'avantage de pouvoir mesurer le champ de vitesse de la flamme. Une deuxième caméra, placée derrière un filtre interférentiel, a permis la visualisation directe des émissions de la flamme. Ainsi, trois diagnostics ont été utilisés pour la détermination de la vitesse de flamme : tomographie, visualisation de la flamme, et vélocimétrie par images des particules. Un bon accord entre les trois moyens de mesure a été observé, et la tomographie s'est montrée le diagnostic le plus précis dans le cas du brûleur étudié, car il permet la détermination des vitesses instantanées avec une nette séparation entre les gaz frais et la flamme. Cette technique, employée en complément de la maîtrise des conditions expérimentales du nuage de particules, a contribué à réduire la dispersion des résultats expérimentaux sur la détermination des vitesses de flamme par rapport aux travaux précédents de la littérature.

Dans le cas des flammes hybrides Al/CH_4-air, le dispositif de brûleur à flamme stabilisée a permis d'étudier l'influence du CO_2 et de la vapeur d'eau sur la combustion des particules d'aluminium. Il a été observé que la présence d'un excès d'air par rapport à la concentration de méthane était une condition nécessaire à l'accrochage d'un front de flamme de poudres métalliques, et que le processus de combustion dans les produits de combustion de la flamme de méthane est fortement influencé par la présence des réactions hétérogènes en surface, ce qui indique un régime contrôlé par la cinétique chimique. De même, il a été montré l'existence d'une concentration critique de méthane en dessous de laquelle la présence des particules d'aluminium a un effet promoteur sur la propagation de la flamme.

Les petites particules ont des rapports surface-volume plus favorables, ce qui contribue à augmenter les taux de réaction et à améliorer la performance des combustibles métalliques. A environ 7 μm, l'aluminium est aussi réactif que des hydrocarbures, avec des vitesses de flamme et des densités énergétiques similaires. Des flammes stabilisées de Al/air pourraient agir en tant que source de chaleur propre pour alimenter les moteurs thermiques à combustion externe. En outre, si les particules d'alumine produites forment en effet de gros agglomérats, leur récupération pour l'étape de recyclage pourrait être simplifiée dans le cas d'une séparation par cyclone. Ces résultats montrent donc que les combustibles métalliques présentent un fort potentiel en tant que vecteur énergétique propre, renouvelable et dense.

Ceci ouvre diverses perspectives sur cette thématique. En ce qui concerne directement le

dispositif expérimental mis en place au cours de cette étude, on peut citer :

- **Confinement de la flamme :** Afin de choisir le convertisseur énergétique à alimenter avec la combustion métallique, il est nécessaire de caractériser les différents flux de chaleur générés par la flamme. En effet, dû aux températures de flamme et à l'émissivité de l'alumine, le transfert de chaleur radiatif peut représenter une part importante de la chaleur dégagée par la combustion. Ainsi, le choix d'un convertisseur de type moteur de Stirling, turbine à gaz, four solaire, ou une solution intermédiaire, capable de transformer aussi bien le rayonnement que la température des gaz brûlés en travail, reste une question ouverte. Un confinement du dispositif expérimental permettant d'établir un bilan thermique et de quantifier la part de chaleur due à chaque mode de transport pourrait être envisagé.
- **Récupération des produits de combustion :** Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la combustion de la poudre d'aluminium à 7 μm, malgré un changement dans la structure de la flamme, demeure principalement dans le régime des réactions en phase gazeuse. Par conséquent, l'alumine formée est de taille nanométrique. En revanche, les images obtenues en tomographie montrent que l'alumine pourrait être présente sous forme d'agglomérats de quelques centaines de micromètres. Il n'est pas encore définitivement établi si cela se produit réellement ni si cela va favoriser la séparation des produits solides dans les gaz brûlés par un dispositif de type cyclone. Une étude approfondie devra porter sur la caractérisation de la morphologie des produits de combustion.
- **Perfectionnement de la dispersion :** Afin de réduire davantage l'agglomération des particules le long de la paroi interne du brûleur, différentes améliorations pourraient être envisagées. Par exemple, une contraction moins sévère avant la buse en sortie pourrait réduire la longueur totale du dispositif et augmenter les vitesses à l'intérieur, ce qui serait bénéfique pour éviter l'agglomération aux parois. Par ailleurs, différents diamètres de la buse de sortie pourraient permettre la stabilisation d'une plus large gamme de combustibles métalliques.

D'un point de vue plus global, et afin de faire progresser le projet de mobilité propulsée par la combustion métallique, les perspectives sont les suivantes :

- **Etude de la flamme turbulente :** Les flammes laminaires sont rarement utilisées dans les applications réelles mettant en jeu la combustion alimentée par des combustibles gazeux ou liquides. Ceci sera certainement aussi le cas pour les flammes de poudres métalliques. Par exemple, des flammes turbulentes swirlées seraient plus aisées à stabiliser et présenteraient des taux de dégagement de chaleur plus importants. Ainsi, un deuxième dispositif expérimental à flammes turbulentes a été envisagé dans le programme d'étude de PSA. Ce dispositif pourrait servir de démonstrateur à plus large échelle du potentiel de la combustion métallique pour la mobilité terrestre. Cependant, les effets de la turbulence sur

la combustion ne sont pas triviaux. Les petites échelles peuvent être comparables aux diamètres des particules, affectant la structure de la flamme de manière plus complexe que l'effet de plissement du front de flamme. Ainsi, les études sur brûleur laminaire restent cependant indispensables pour analyser finement la combustion et mettre au point le procédé de capture des produits de combustion solides.

- **Régénération des produits de combustion :** La viabilité de la combustion des poudres métalliques dans un contexte de mobilité à zéro-CO_2 repose sur la capacité à collecter et à réduire, à travers l'utilisation de sources d'énergie renouvelables, les produits de combustion. En parallèle des recherches sur la combustion, un effort conséquent doit aborder la conception d'un système de récupération des particules oxydées, et enfin une étude sur le procédé de régénération le plus adapté doit être conduite. Ces différentes actions se feront très certainement au sein de différents laboratoires, en fonction de leur domaine de compétences.
- **Aspects économiques et sociétaux :** Le sujet de l'énergétique, et en particulier de la mobilité terrestre, a un impact sociétal très important. Aussi, il doit faire intervenir de nombreux acteurs différents couvrant des domaines divers, de la combustion fondamentale jusqu'à la logistique et à l'applicabilité de cette solution. Ces actions devront être organisées autour d'un grand projet capable de résoudre les différents verrous scientifiques, techniques, économiques et humains.

Bibliographie

A. Abbud-Madrid, M. C. Branch, and J. W. Daily. Ignition and combustion of bulk titanium and magnesium at normal and reduced gravity. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2) :1929–1936, 1996.

M. Armand and J. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451(February) :2–7, 2008.

J. Arnold, E. Whiting, and G. Lyle. Line by line calculation of spectra from diatomic molecules and atoms assuming a voigt line profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 9(6) :775–798, June 1969.

S. K. Aslanov, V. G. Shevchuk, Y. N. Kostyshin, L. V. Boichuk, and S. V. Goroshin. Oscillatory combustion of air suspensions. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 29(2) :163–169, 1993.

I. G. Assovskiy, O. M. Zhigalina, and V. I. Kolesnikov-Svinarev. Gravity effect in aluminum droplet ignition and combustion. In *5th International Microgravity Combustion Workshop*, pages 18–20, 1999.

A. Atkinson. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2) :437–470, Apr. 1985.

C. Badiola and E. L. Dreizin. On Weak Effect of Particle Size on Its Burn Time for Micron-Sized Aluminum Powders. *Combustion Science and Technology*, 184(12) :1993–2007, Dec. 2012.

C. Badiola, R. J. Gill, and E. L. Dreizin. Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments. *Combustion and Flame*, 158(10) :2064–2070, Oct. 2011.

D. R. Ballal. Flame Propagation Through Dust Clouds of Carbon, Coal, Aluminium and Magnesium in an Environment of Zero Gravity. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 385(1788) :21–51, 1983.

G. Baudry, S. Bernard, and P. Gillard. Influence of the oxide content on the ignition energies of aluminium powders. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4-6) :330–336, July 2007.

T. Bazyn, H. Krier, and N. Glumac. Oxidizer and pressure effects on the combustion of 10-μm aluminum particles. *Journal of Propulsion and Power*, 21(4) :577–582, 2005.

T. Bazyn, H. Krier, and N. Glumac. Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves. *Combustion and Flame*, 2006.

T. Bazyn, H. Krier, and N. Glumac. Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) :2021–2028, Jan. 2007.

M. Beckstead. A summary of aluminum combustion. In *RTO/VKI Special Course on Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion*, number May, pages 27–31, 2004.

M. W. Beckstead. Correlating Aluminum Burning Times. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 41(5) :533–546, Sept. 2005.

A. F. Belyaev, Y. V. Frolov, and A. I. Korotkov. Combustion and ignition of particles of finely dispersed aluminum. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 4(3) :182–185, 1968.

J. Bergthorson, S. Goroshin, M. Soo, P. Julien, J. Palecka, D. Frost, and D. Jarvis. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power. *Applied Energy*, 160 : 368–382, 2015.

S. Bernard, K. Lebecki, P. Gillard, L. Youinou, and G. Baudry. Statistical method for the determination of the ignition energy of dust cloud-experimental validation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(3) :404–411, 2010.

P. Bocanegra. *Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium.* Phd, Université d'Orléans, 2007.

P. Bocanegra, D. Davidenko, V. Sarou-Kanian, C. Chauveau, and I. Gökalp. Experimental and numerical studies on the burning of aluminum micro and nanoparticle clouds in air. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(3) :299–307, Apr. 2010.

C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1983.

L. V. Boichuk, V. G. Shevchuk, and A. I. Shvets. Flame Propagation in Two-Component Aluminum – Boron Gas Suspensions. 38(6) :651–654, 2002.

V. M. Boiko, V. V. Lotov, and A. N. Papyrin. Ignition of gas suspensions of metallic powders in reflected shock waves. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 25(2) :193–199, 1989.

B. T. Bojko, P. E. DesJardin, and E. B. Washburn. On modeling the diffusion to kinetically controlled burning limits of micron-sized aluminum particles. *Combustion and Flame*, 161 (12) :3211–3221, Dec. 2014.

D. Bradley and A. Mitcheson. Mathematical solutions for explosions in spherical vessels. *Combustion and Flame*, 26 :201–217, Feb. 1976.

P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, T. P. Parr, and E. P. Vicenzi. Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air. pages 1899–1908, 1996.

P. Bucher, R. Yetter, F. Dryer, E. Vicenzi, T. Parr, and D. Hansonparr. Condensed-phase species distributions about Al particles reacting in various oxidizers. *Combustion and Flame*, 117 (1-2) :351–361, Apr. 1999.

K. L. Cashdollar and I. A. Zlochower. Explosion temperatures and pressures of metals and other elemental dust clouds. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4) :337–348, 2007.

K. L. Cashdollar, I. A. Zlochower, G. M. Green, R. A. Thomas, and M. Hertzberg. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(3) :327–340, 2000.

H. Cassel and I. Liebman. The cooperative mechanism in the ignition of dust dispersions. *Combustion and Flame*, 3 :467–475, Jan. 1959.

H. Cassel and I. Liebman. Combustion of magnesium particles I. *Combustion and Flame*, 6 : 153–156, Jan. 1962.

H. Cassel and I. Liebman. Combustion of magnesium particles II—Ignition temperatures and thermal conductivities of ambient atmospheres. *Combustion and Flame*, 7 :79–81, Jan. 1963.

H. Cassel, A. Das Gupta, and S. Guruswamy. Factors affecting flame propagation through dust clouds. *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, 3(1) :185–190, 1948.

H. M. Cassel. Some Fundamental Aspects of Dust Flames. *Report of Investigations 6551. U.S. Department of Interior, Bureau of Mines, Washington, DC.*, 1964.

L. Catoire, J.-F. Legendre, and M. Giraud. Kinetic model for aluminum-sensitized ram accelerator combustion. *Journal of propulsion and power*, 19(2) :196–202, 2003.

CEN. *EN 13821 Potentially explosive atmospheres – Explosion prevention and protection – Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures*. European Committee for Standardization, 2002.

Z. Chen, M. P. Burke, and Y. Ju. Effects of Lewis number and ignition energy on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1) :1253–1260, 2009.

Y. Chunmiao, Y. Lifu, L. Chang, L. Gang, and Z. Shengjun. Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/oxygen gas mixtures. *Journal of hazardous materials*, 260 :707–14, 2013.

A. Corcoran, S. Mercati, H. Nie, M. Milani, L. Montorsi, and E. L. Dreizin. Combustion of fine aluminum and magnesium powders in water. *Combustion and Flame*, 160(10) :2242–2250, Oct. 2013a.

A. L. Corcoran, V. K. Hoffmann, and E. L. Dreizin. Aluminum particle combustion in turbulent flames. *Combustion and Flame*, 160(3) :718–724, Mar. 2013b.

J. Coxon and S. Naxakis. Rotational analysis of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system of the aluminum monoxide radical, AlO. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 111(1) :102–113, May 1985.

A. E. Dahoe, R. S. Cant, and B. Scarlett. On the Decay of Turbulence in the 20-Liter Explosion Sphere. *Flow, Turbulence and Combustion*, pages 159–184, 2001.

J. W. Daily, C. Dreyer, A. Abbud-Madrid, and M. C. Branch. Transition Probabilities in the B1Σ+–X1Σ+ and the B1Σ+–A1Π Electronic Systems of MgO. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 214(2) :111–116, Aug. 2002.

A. Davis. Solid propellants : The combustion of particles of metal ingredients. *Combustion and Flame*, 7 :359–367, Jan. 1963.

M. E. Derevyaga. Effect of pressure on magnesium combustion. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 19(1) :31–35, Jan. 1983.

M. E. Derevyaga, L. N. Stesik, and E. A. Fedorin. Magnesium combustion regimes. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 14(5) :559–564, 1978.

R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae. Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n 2 in wide bandgap solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 32(8) :1324–1333, 1996.

V. Di Sarli, P. Russo, R. Sanchirico, and A. Di Benedetto. CFD simulations of dust dispersion in the 20 L vessel : Effect of nominal dust concentration. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 27 :8–12, Jan. 2014.

P. W. Dietz. Collection efficiency of cyclone separators. *AIChE Journal*, 27(6) :888–892, 1981.

J. A. Dominguez. Image processing for binarization enhancement via fuzzy reasoning, 2009. US Patent 7,496,237.

H. G. Dorsett, J. M., J. Nagy, and R. P. Williams. *Inflammability and explosibility of metal powders*, volume RI-5624. US Bureau of Mines, 1960.

E. Dreizin. Experimental study of stages in aluminium particle combustion in air. *Combustion and Flame*, 2180(95), 1996.

E. Dreizin. Experimental study of aluminum particle flame evolution in normal and micro-gravity. *Combustion and Flame*, 116(3) :323–333, Feb. 1999a.

E. L. Dreizin. On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion. *Combustion and Flame*, 117(4) :841–850, June 1999b.

E. L. Dreizin and V. K. Hoffmann. Experiments on magnesium aerosol combustion in micro-gravity. *Combustion and Flame*, 122(1-2) :20–29, July 2000.

E. L. Dreizin and M. a. Trunov. Surface phenomena in aluminum combustion. *Combustion and Flame*, 101(3) :378–382, May 1995.

E. L. Dreizin, C. H. Berman, and E. P. Vicenzi. Condensed-phase modifications in magnesium particle combustion in air. *Combustion and Flame*, 122(1-2) :30–42, July 2000.

O. Dufaud, M. Traoré, L. Perrin, S. Chazelet, and D. Thomas. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(2) :226–236, Mar. 2010.

Y. Çengel and J. Cimbala. *Fluid Mechanics Fundamentals and Applications : Third Edition*. McGraw-Hill Higher Education, 2013.

W. M. Fassell, L. B. Gulbransen, J. R. Lewis, and J. H. Hamilton. Ignition temperatures of magnesium and magnesium alloys. *Journal of Metals*, 3 :522–528, 1951.

R. C. Flagan and J. H. Seinfeld. *Fundamentals of air pollution engineering*. Courier Corporation, 2013.

J. Foote, J. Lineberry, B. Thompson, and B. Winkelman. Investigation of aluminum particle combustion for underwater propulsion applications. In *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Reston, Virigina, July 1996. American Institute of Aeronautics and Astronautics.

R. Friedman and A. Maček. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases. *Combustion and Flame*, 6 :9–19, Jan. 1962.

R. J. Gill, C. Badiola, and E. L. Dreizin. Combustion times and emission profiles of micron-sized aluminum particles burning in different environments. *Combustion and Flame*, 157 (11) :2015–2023, Nov. 2010.

P. Gillard and M. Roux. Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part I : Non Stationary Measurement of the Temperature by Means of a Two-Color Pyrometer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27(2) :72, Apr. 2002.

P. Gillard, C. de Izarra, and M. Roux. Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part II : Characterization by Fast Visualization and Spectroscopic Measurements. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27(2) :80, Apr. 2002.

I. Glassman and R. Yetter. *Combustion*. Elsevier Inc., 4th edition, 2008.

J. Glorian, S. Gallier, and L. Catoire. On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion. *Combustion and Flame*, 2016.

N. Glumac, H. Krier, T. Bazyn, and R. Eyer. Temperature measurements of aluminum particles burning in carbon dioxide. *Combustion science and . . .*, (June 2013) :37–41, 2005.

U. I. Gol'dshleger and S. D. Amosov. Combustion Modes and Mechanisms of High-Temperature Oxidation of Magnesium in Oxygen. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 40(3) :275–284, May 2004.

S. Goroshin, M. Bidabadi, and J. Lee. Quenching distance of laminar flame in aluminum dust clouds. *Combustion and Flame*, 2180 :147–160, 1996a.

S. Goroshin, I. Fomenko, and J. Lee. Burning velocities in fuel-rich aluminum dust clouds. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2) :1961–1967, Jan. 1996b.

S. Goroshin, A. Higgins, and J. Lee. Powdered magnesium-carbon dioxide propulsion concepts for Mars missions. In *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Reston, Virigina, June 1999. American Institute of Aeronautics and Astronautics.

S. Goroshin, J. Mamen, A. Higgins, T. Bazyn, N. Glumac, and H. Krier. Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) : 2011–2019, Jan. 2007.

M. A. Gurevich, G. E. Ozerova, and A. M. Stepanov. Heterogeneous ignition of an aluminum particle in oxygen and water vapor. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 6(3) :291–297, July 1970.

K. Hartman. Ignition and combustion of aluminum particles in propellant glame gases. In *8th JANNAF Combustion Meeting*, pages 1–24, 1971.

I. Hartmann, J. Nagy, and H. R. Brown. *Inflammability and explosibility of metal powders*, volume RI-3722. US Bureau of Mines, 1943.

G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. *American Journal of Physics*, 19(6) :390, 1951.

P. H. Hoet, I. Brüske-Hohlfeld, and O. V. Salata. Nanoparticles–known and unknown health risks. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1) :12, 2004.

L.-K. Huang and M.-J. J. Wang. Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness. *Pattern Recognition*, 28(1) :41–51, 1995.

Y. Huang, G. a. Risha, V. Yang, and R. a. Yetter. Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) :2001–2009, Jan. 2007.

Y. Huang, G. a. Risha, V. Yang, and R. a. Yetter. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. *Combustion and Flame*, 156(1) :5–13, Jan. 2009.

IEA. *World Energy Outlook 2008*. OECD Publishing, 2008.

IEA. *Technology Roadmap : Biofuels for Transport*. OECD Publishing, 2011.

IEC. *Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust, Part 2 : Test methods, Section 3 : Method of determining minimum ignition energy of dust/air mixtures, IEC International Standard CEI 61241-2-3*. International Electrotechnical Commission, 1994.

M. Z. Jacobson. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ. Sci.*, 2(2) :148–173, 2009.

L. Jeurgens, W. Sloof, F. Tichelaar, and E. Mittemeijer. Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals : Application to aluminum oxide films on aluminum substrates. *Physical Review B*, 62(7) :4707–4719, Aug. 2000.

L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *Journal of Applied Physics*, 92(3) :1649, 2002.

P. Julien, M. Soo, S. Goroshin, D. L. Frost, J. M. Bergthorson, N. Glumac, and F. Zhang. Combustion of Aluminum Suspensions in Hydrocarbon Flame Products. *Journal of Propulsion and Power*, 30(4) :1047–1054, 2014.

P. Julien, J. Vickery, S. Goroshin, D. L. Frost, and J. M. Bergthorson. Freely-propagating flames in aluminum dust clouds. *Combustion and Flame*, Aug. 2015.

P. Julien, S. Whiteley, M. Soo, S. Goroshin, D. L. Frost, and J. M. Bergthorson. Flame speed measurements in aluminum suspensions using a counterflow burner. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2016.

O. Kalejaiye, P. R. Amyotte, M. J. Pegg, and K. L. Cashdollar. Effectiveness of dust dispersion in the 20-L Siwek chamber. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(1) : 46–59, Jan. 2010.

R. D. Keane and R. J. Adrian. Theory of cross-correlation analysis of PIV images. In F. T. M. Nieuwstadt, editor, *Flow Visualization and Image Analysis*, volume 14 of *Fluid Mechanics and Its Applications*. Springer Netherlands, 1993.

M. Kolbe. *Laminar Burning Velocity Measurements of Stabilized ALuminum Dust Flames*. PhD thesis, MontreaI Quebec, Canada, 2001.

D. K. Kuehl. Ignition and combustion of aluminum and beryllium. *AIAA Journal*, 3(12) : 2239–2247, Dec. 1965.

Y. Kwon, A. Gromov, and A. Ilyin. The mechanism of combustion of superfine aluminum powders. *Combustion and Flame*, 133 :385–391, 2003.

E. Langlois-Bertrand and C. De Izarra. Temperature measurement of an atmospheric plasma jet using MgO (B 1 Σ + -X 1 Σ +) molecular spectra. In *19th International Symposium On Plasma Chemistry*, 2009.

N. M. Laurendeau and I. Glassman. Ignition Temperatures of Metals in Oxygen Atmospheres. *Combustion Science and Technology*, 3 :77–82, May 1971.

C. Law and F. Williams. Combustion of magnesium particles in oxygen-inert atmospheres. *Combustion and Flame*, 22(3) :383–405, June 1974.

C. K. Law. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

B. Legrand. *Etude de la combustion de particules d'aluminium et de magnésium : influence de la composition du mélange gazeux et de la pression*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2000.

B. Legrand, E. Shafirovich, M. Marion, C. Chauveau, and I. Gökalp. Ignition and combustion of levitated magnesium particles in carbon dioxide. *Symposium (International) on Combustion*, 27(2) :2413–2419, Jan. 1998.

B. Legrand, M. Marion, C. Chauveau, I. Gökalp, and E. Shafirovich. Ignition and Combustion of Levitated Magnesium and Aluminum Particles in Carbon Dioxide. *Combustion Science and Technology*, 165(1) :151–174, Apr. 2001.

B. Lewis and G. von Elbe. *Combustion, Flames and Explosives of Gases*. Academic Press, New York, 2nd edition, 1961.

I. Liebman, J. Corry, and H. E. Perlee. Ignition and Incendivity of Laser Irradiated Single Micron-Size Magnesium Particles. *Combustion Science and Technology*, 5(1) :21–30, Mar. 1972.

J. Lim, S. Lee, and W. Yoon. A comparative study of the ignition and burning characteristics of afterburning aluminum and magnesium particles. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 28(10) :4291–4300, 2014.

P. Lynch, H. Krier, and N. Glumac. A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1887–1893, 2009.

P. T. Lynch. *High temperature spectroscopic measurements of aluminum combustion in a heterogeneous shock tube*. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.

C. Maetzler. MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption, Version 2. Technical report, Universität Bern, Institut für Angewandte Physik : Bern, 2002.

C. Mandilas, G. Karagiannakis, A. G. Konstandopoulos, C. Beatrice, M. Lazzaro, G. Di Blasio, S. Molina, J. V. Pastor, and A. Gil. Study of Basic Oxidation and Combustion Characteristics of Aluminum Nanoparticles under Enginelike Conditions. *Energy & Fuels*, 28(5) :3430–3441, 2014.

M. Marion, C. Chauveau, and I. Gökalp. Studies on the Ignition and Burning of Levitated Aluminum Particles. *Combustion Science and Technology*, 115(4-6) :369–390, June 1996.

A. Maček. Fundamentals of combustion of single aluminum and beryllium particles. *Symposium (International) on Combustion*, 11(1) :203–217, Jan. 1967.

A. Maček and J. M. Semple. Combustion of boron particles at atmospheric pressure. *Combustion Science and Technology*, 1(3) :181–191, 1969.

B. J. McBride and S. Gordon. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications II. Users Manual and Program Description. Technical report, NASA RP 1311, 1996.

R. D. Mehta and P. Bradshaw. Design rules for small low-speed wind tunnels. *The Aeronautical Journal of the Royal Aeronautical Society*, 827(83) :443–449, 1979.

A. Merzhanov, Y. Grigorjev, and Y. Gal'chenko. Aluminium ignition. *Combustion and Flame*, 29(1977) :1–14, Jan. 1977.

X. Mi, A. J. Higgins, S. Goroshin, and J. M. Bergthorson. The influence of spatial discreteness on the thermo-diffusive instability of flame propagation with infinite Lewis number. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2016.

S. Mohan, M. a. Trunov, and E. L. Dreizin. On possibility of vapor-phase combustion for fine aluminum particles. *Combustion and Flame*, 156(11) :2213–2216, Nov. 2009.

T. Morel. Comprehensive Design of Axisymmetric Wind Tunnel Contractions. *Journal of Fluids Engineering*, 97(2) :225, 1975.

J. P. Murray. Aluminum production using high-temperature solar process heat. *Solar Energy*, 66(2) :133–142, 1999.

R. Newman and J. Payne. The anomalous brightness of magnesium-Air flames. *Combustion and Flame*, 68(1) :31–41, Apr. 1987.

K. Nguyen and K. D. Edwards. Combustion of laser ignited aluminum agglomerates at elevated pressure. In *Proceeding of the 31th Japanese Symposium on Combustion*, pages 168–170, 1993.

S. E. Olsen and M. W. Beckstead. Burn time measurements of single aluminum particles in steam and CO2 mixtures. *Journal of Propulsion and Power*, 12(4) :662–671, July 1996.

N. Otsu. A threshold selection method from gray-level histograms. *Automatica*, 11(285-296) : 23–27, 1975.

J. Palecka, P. Julien, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, D. L. Frost, and A. J. Higgins. Quenching distance of flames in hybrid methane–aluminum mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2) :2463–2470, 2015.

T. P. Parr, C. Johnson, and D. Hanson-Parr. . In *39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting.*, 2003.

D. L. Parry and M. Q. Brewster. Optical constants of Al2O3 smoke in propellant flames. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 5(2) :142–149, Apr. 1991.

H. Partridge, S. R. Langhoff, B. Lengsfield, and B. Liu. Theoretical study of the AlO blue-green ($B^2\Sigma^+$ -$X^2\Sigma^+$) band system. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 30(5) :449–462, Nov. 1983.

V. P. Prachukho, E. S. Ozerov, and A. A. Yurinov. Burning of magnesium particles in water vapor. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 7(2) :195–198, Apr. 1971.

J. Prentice. Combustion of laser-ignited aluminum droplets in wet and dry oxidizers. In *12th AIAA Aerospace Sciences Meeting*, number April, Reston, Virigina, Jan. 1974. American Institute of Aeronautics and Astronautics.

P. Puri. *Multi scale modeling of ignition and combustion of micro and nano aluminum particles*. PhD thesis, The Pennsylvania State University, 2008.

A. Rai, D. Lee, K. Park, and M. R. Zachariah. Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(39) : 14793–14795, Sept. 2004.

A. D. Rakic, A. B. Djurišic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski. Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices. *Applied Optics*, 37(22) :5271, 1998.

A. A. Razdobreev, A. I. Skorik, and Y. V. Frolov. Ignition and combustion mechanism in aluminum particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 12(2) :177–182, 1976.

A. H. Rebar, B. J. Greenspan, and M. D. Allen. Acute Inhalation Toxicopathology of Lithium Combustion Aerosols in Rats. *Toxicological Sciences*, 7(1) :58–67, 1986.

R. A. Rhein. Lithium combustion : a review. Technical report, Naval Weapons Center, China Lake, CA, Report No : NWC TP 7087, 1990.

G. Risha, Y. Huang, R. Yetter, and V. Yang. Experimental Investigation of Aluminum Particle Dust Cloud Combustion. In *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.

T. A. Roberts, R. L. Burton, and H. Krier. Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O2 at high pressures. *Combustion and Flame*, 92(1-2) :125–143, Jan. 1993.

S. Rossi, E. L. Dreizin, and C. K. Law. Combustion of Aluminum Particles in Carbon Dioxide. *Combustion Science and Technology*, 164(1) :209–237, Mar. 2001.

P. R. Santhanam, V. K. Hoffmann, M. a. Trunov, and E. L. Dreizin. Characteristics of Aluminum Combustion Obtained from Constant-Volume Explosion Experiments. *Combustion Science and Technology*, 182(7) :904–921, June 2010.

V. Sarou-Kanian, J. Rifflet, F. Millot, G. Matzen, and I. Gökalp. Influence of nitrogen in aluminum droplet combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2) :2063–2070, Jan. 2005.

E. Shafirovich and U. I. Goldshleger. Combustion of Magnesium Particles in CO2/CO Mixtures. *Combustion Science and Technology*, 84(1) :33–43, July 1992a.

E. Shafirovich, S. K. Teoh, and A. Varma. Combustion of levitated titanium particles in air. *Combustion and Flame*, 152(1-2) :262–271, 2008.

E. Y. Shafirovich and U. I. Goldshleger. The superheat phenomenon in the combustion of magnesium particles. *Combustion and Flame*, 88(3–4) :425–432, 1992b.

V. I. Shevtsov, V. P. Fursov, and L. N. Stesik. Mechanism for combustion of isolated magnesium particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 12(6) :758–763, Nov. 1976.

E. I. Shkolnikov, A. Z. Zhuk, and M. S. Vlaskin. Aluminum as energy carrier : Feasibility analysis and current technologies overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9) :4611–4623, 2011.

Y. Shoshin and E. Dreizin. Production of well-controlled laminar aerosol jets and their application for studying aerosol combustion processes. *Aerosol Science & Technology*, (May 2013) : 37–41, 2002.

Y. Shoshin and E. Dreizin. Particle combustion rates in premixed flames of polydisperse metal—air aerosols. *Combustion and Flame*, 133(3) :275–287, May 2003.

Y. Shoshin and E. Dreizin. Particle combustion rates for mechanically alloyed Al–Ti and aluminum powders burning in air. *Combustion and Flame*, 145(4) :714–722, June 2006.

Y. Shoshin and E. L. Dreizin. Laminar Lifted Flame Speed Measurements for Aerosols of Metals and Mechanical Alloys. *AIAA JOURNAL*, 42(7) :1416–1426, 2004.

Y. L. Shoshin and I. S. Altman. Integral Radiation Energy Loss During Single Mg Particle Combustion. *Combustion Science and Technology*, 174(8) :209–219, July 2002.

Y. L. Shoshin, A. G. Ermoline, and E. L. Dreizen. Effect of Aluminum Particle Size and Surface Morphology on the Laminar Aerosol Flame Speed. *Chemical and Physical Processes in Combustion*, pages 321–324, 2003.

M. Silvestrini, B. Genova, and F. J. L. Trujillo. Correlations for flame speed and explosion overpressure of dust clouds inside industrial enclosures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21 :374–392, 2008.

J. Spurk and N. Aksel. *Fluid Mechanics*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.

S. I. Sudharsanan. *The abel inversion of noisy data using discrete integral transforms*. Masters thesis, The University of Tennessee, Knoxville, 1986.

D. S. Sundaram, V. Yang, Y. Huang, G. a. Risha, and R. a. Yetter. Effects of particle size and pressure on combustion of nano-aluminum particles and liquid water. *Combustion and Flame*, 160(10) :2251–2259, Oct. 2013.

W. Szajna and M. Zachwieja. Emission spectroscopy of the $a^1\pi$–$x^1\sigma^+$ system of alh. *The European Physical Journal D*, 55(3) :549–555, 2009.

T. Takeno and S. Yuasa. Ignition of Magnesium and Magnesium-Aluminum Alloy by Impinging Hot-Air Stream. *Combustion Science and Technology*, 21(3-4) :109–121, Apr. 1980.

W. Thielicke and E. J. Stamhuis. PIVlab – Towards User-friendly, Affordable and Accurate Digital Particle Image Velocimetry in MATLAB. *Journal of Open Research Software*, 2, 2014.

M. a. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, and E. L. Dreizin. Effect of polymorphic phase transformations in Al2O3 film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combustion and Flame*, 140(4) :310–318, Mar. 2005.

A. E. Valov, Y. A. Kustov, and V. I. Shevtsov. Spectroscopic study of the combustion of solitary magnesium particles in air and in carbon dioxide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 30(4) :431–436, 1994.

H. VanOrdstrand, R. Hughes, J. DeNardi, and M. G. Carmody. Beryllium poisoning. *Journal of the American Medical Association*, 129(16) :1084–1090, 1945.

S. Wang, A. L. Corcoran, and E. L. Dreizin. Combustion of magnesium powders in products of an air/acetylene flame. *Combustion and Flame*, 162(4) :1316–1325, Apr. 2015.

S. Wang, S. Mohan, and E. L. Dreizin. Effect of flow conditions on burn rates of metal particles. *Combustion and Flame*, 168 :10–19, 2016.

R. O. Weber, G. N. Mercer, H. S. Sidhu, and B. F. Gray. Combustion waves for gases (Le = 1) and solids (Le->). *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 453(1960) :1105–1118, May 1997.

R. Wilson and F. Williams. Experimental study of the combustion of single aluminum particles in O2/Ar. *Symposium (International) on Combustion*, 13(1) :833–845, Jan. 1971.

H. Wolfhard and W. Parker. Temperature Measurements of Flames containing Incandescent Particles. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 62(8) :523–529, 1949.

A. Wright, S. Goroshin, and A. Higgins. An attempt to observe the discrete flame propagation regime in aluminum dust clouds. In *25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, 2015.

A. Wright, S. Goroshin, and A. Higgins. An attempt to observe the discrete flame propagation regime in aluminum dust clouds. *Combustion Science and Technology*, (in press), 2016.

R. a. Yetter, G. a. Risha, and S. F. Son. Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1819–1838, 2009.

S. Yuasa and A. Fukuchi. Ignition and combustion of magnesium in carbon dioxide streams. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1) :1587–1594, Jan. 1994.

S. Yuasa, Y. Zhu, and S. Sogo. Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams. *Combustion and Flame*, 108(4) :387–390, Mar. 1997.

A. Zenin, G. Kusnezov, and V. Kolesnikov. Physics of alumimum particle combustion at zero-gravity. In *37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reston, Virigina, Jan. 1999. American Institute of Aeronautics and Astronautics.

Liste des tableaux

1.1 Quelques propriétés thermodynamiques des métaux et oxydes métalliques. T_b = point d'ébullition du métal à $P = 1$ atm. T_{vap} = température de vaporisation-dissociation de l'oxyde à $P = 1$ atm. $\Delta H^0_{f(298)}$ = enthalpie standard de formation de l'oxyde. $\Delta H_{vap} + (H^0_{T_{vol}} - H^0_{298})$ l'enthalpie nécessaire pour ramener l'oxyde de 298 K à T_{vap} et le volatiliser (Glassman and Yetter, 2008). 12

2.1 Récapitulatif des travaux expérimentaux sur la combustion de l'aluminium . . 20

2.2 Récapitulatif des travaux expérimentaux sur la combustion de magnésium . . . 49

3.1 Résumé des caractéristiques des distributions des tailles des particules 69

3.2 Énergies minimales d'inflammation 73

3.3 Résumé des caractéristiques de combustion obtenues par spectroscopie 92

4.1 Caractéristiques techniques des spectromètres 124

Table des figures

1.1 Anomalie de température globale moyenne basée sur des données océaniques et terrestres. La période de base est la température moyenne observée entre 1951 et 1980 (source : NASA's Goddard Institute for Space Studies). 4

1.2 Évolution de la glace pérenne Arctique annuelle de 1982 à 2012. Cette surface correspond à la couverture de glace qui ne fond pas au long de l'année. Elle n'a cessé de diminuer depuis que les enregistrements par satellite ont débuté en 1979 (source : NASA's Goddard Space Flight Center Scientific Visualization Studio). 4

1.3 Comparaison des valeurs des densités énergétiques pour différents combustibles. Des métalloïdes (B,Si) sont représentés avec les métaux. Abréviations : gaz naturel véhiculaire (GNV), gaz naturel liquéfié (GNL), et gaz d'hydrogène compressé (CH2G). L'objectif défini par le U.S. Departement of Energy en termes de densité énergétique pour des matériaux de stockage d'hydrogène est représenté par DOE H_2. Adapté de Bergthorson et al. (2015). 6

1.4 Illustration du cycle de vie envisagé des particules métalliques pour la propulsion automobile 7

1.5 Nanoparticules injectées dans un moteur à combustion interne. Adapté de Mandilas et al. (2014). 9

1.6 Flamme métallique alimentant un moteur à combustion externe tel que proposé par Bergthorson et al. (2015) (source : http ://afl.mcgill.ca/AFL-Research.html). 10

1.7 Illustration d'une particule métallique brûlant dans une flamme enveloppe . . . 14

1.8 Modes de combustion en phase gazeuse. 15

2.1 Diagramme de phases Al-O (Dreizin, 1996). 22

2.2 Courbe de ATG présentée par Trunov et al. (2005) 26

2.3 Température d'allumage de l'aluminium en fonction du diamètre de la particule pour plusieurs conditions expérimentales (Huang et al., 2009). 27

2.4 Temps de combustion des particules d'aluminium de différentes tailles sous différentes conditions. En vert, les données brutes, corrélées par la courbe $\tau_b = 0.003 d_0^{1.99}$. En gris, l'ordonnée modifiée $\tau_b' = \tau_b X_{eff} P^{0.1} T_0^{0.2}$, corrélée par la courbe $\tau_b' = 0.00735 d_0^{1.8}$ (Beckstead, 2005). 33

2.5 Schéma représentant la combustion en phase vapeur des particules d'aluminium (Lynch, 2010). 36
2.6 Disperseurs utilisés par Cassel 41
2.7 Dispositif expérimental de Ballal (1983). 42
2.8 Dispositif expérimental employé par Goroshin et al. (1996b). 42
2.9 Dispositif expérimental employé par Shoshin and Dreizin (2002). 43
2.10 Modèle pour la combustion d'une particule de magnésium isolée (Cassel, 1964). 54

3.1 Images en MEB à grandissement équivalent (200x) des poudres métalliques étudiées 66
3.2 Distributions de tailles des particules des différentes poudres étudiées. 67
3.3 Evolution de la masse des poudres étudiées en thermogravimétrie en fonction du temps. L'évolution temporelle de la température est représentée en trait pointillé. 69
3.4 Dérivées des signaux de thermogravimétrie (dTG) des poudres étudiées. 71
3.5 Dispositif d'Hartmann utilisé pour la détermination des MIEs. 72
3.6 Série d'essais suivant la méthode de Langlie pour la détermination de la MIE de la poudre de Mg à $d_{32} = 38.3\mu$m. 73
3.7 Schéma du dispositif expérimental de chambre à volume constant. 76
3.8 Évolution temporelle des mesures de concentration réalisées par Kalejaiye et al. (2010). 77
3.9 Calibration de la réponse du pyromètre bicolore avec une lampe de tungstène. . 79
3.10 Trace de pression représentant une montée en pression typiquement observée lors des essais en volume constant. 81
3.11 Evolution temporelle de (a)la pression et du (b)taux de montée en pression dans l'enceinte de combustion pour les poudres de Al et Mg. 82
3.12 Influence de la taille des particules sur les paramètres de sévérité d'explosion. . 83
3.13 Influence de la taille des particules sur le rendement de combustion des poudres de Al et Mg. 83
3.14 Vitesses de flamme turbulente et rayons de flamme équivalents pour des poudres de Al et Mg estimés avec le modèle de Bradley and Mitcheson (1976). 85
3.15 Influence de la taille des particules sur la vitesse de flamme des poudres de Al et Mg. 87
3.16 Traces de température et pression obtenues lors des expérimentations à volume constant. 89
3.17 Influence de la taille des particules sur la température de flamme des poudres de Al et Mg. 90
3.18 Exemple d'un (a) spectre d'émission et (b) intensité relative du pic de AlO pour un essai avec la poudre de Al à 17.9 μm. 91

3.19 Spectres d'émission et intensités relatives de pic pour un essai avec la poudre de Mg à 38.3 μm. 94
3.20 Images en MEB des résidus de combustion des poudres de (a) Al à 7.1 μm et (b) Mg à 38.3 μm. 95
3.21 Analyses en diffraction des rayons X. 95

4.1 Schéma du dispositif expérimental. 99
4.2 Schéma du générateur d'aérosol (adapté du guide d'utilisation). 100
4.3 Évolution de la masse du réservoir de poudre mesurée par la balance. 100
4.4 Profil intérieur de la buse de sortie du brûleur, permettant l'obtention d'un profil de vitesses plat. 101
4.5 Champ de vitesses en sortie du brûleur obtenu par PIV. 103
4.6 (a) Évolution des profils radiaux de la vitesse longitudinale en fonction du temps de mesure et (b) profil radial moyen de la vitesse longitudinale. 103
4.7 Débit d'air aspiré par l'éjecteur en fonction de la masse totale d'aluminium dispersée, pour un débit injecté de 30 l/min. 104
4.8 (a) Champ d'intensité turbulente et (b) fluctuations de la vitesse longitudinale moyenne pour un débit injecté de 30 l/min. 105
4.9 (a) Estimation de la concentration spatiale par rapport à l'intensité de l'image de PIV et (b) profil radial de la concentration. 106
4.10 Évolution de la masse du réservoir mesurée par la balance et de l'intensité normalisée du faisceau laser traversant l'écoulement en sortie du brûleur. 108
4.11 Logarithme de la transmission en fonction de la concentration en sortie du brûleur, mesurée par des essais de pesage. 109
4.12 Illustration d'un faisceau de lumière incident sur un milieu. 110
4.13 Coefficient d'extinction en fonction du paramètre de taille. 111
4.14 Courbe de calibration de la concentration de l'aérosol en sortie du brûleur. . . . 112
4.15 Évolution de la masse du réservoir mesurée par la balance et de l'intensité normalisée du faisceau laser traversant l'écoulement en sortie du brûleur pour un essai de longue durée. 112
4.16 Schéma de l'unité de dispersion Palas RBG 2000, adapté du guide d'utilisation du matériel. 113
4.17 Variations des densités apparentes d'une poudre d'aluminium -325 Mesh en fonction de la masse totale et de l'avancement du piston. 114
4.18 Schéma du premier prototype de brûleur (prototype 1). 115
4.19 Évolution temporelle des profils de vitesses pour deux débits initiaux différents obtenus avec le prototype 1. 115
4.20 (a) Image de PIV illustrant les structures tourbillonnaires et (b) champ d'intensité turbulente pour un débit injecté de 30 l/min dans le prototype 1. 116

4.21 Schéma du deuxième prototype de brûleur (prototype 2). 117
4.22 (a) Champ d'intensité turbulente et (b) de l'atténuation du faisceau laser traversant l'aérosol pour le prototype 2. 117
4.23 Concentration en sortie du brûleur en fonction de la concentration nominale injectée. 118
4.24 Profils moyens des vitesses obtenus par des mesures de PIV et par simulation numérique sur le prototype 2. 119
4.25 Lignes de courant à l'intérieur du brûleur, obtenues avec le logiciel ANSYS Fluent. 120
4.26 Profils de vitesse obtenus numériquement à différentes sections du brûleur final. 121
4.27 Mesures de concentration réalisées sur des systèmes de dispersion à McGill University. En (a), la stabilité temporelle est dégradée à cause de l'absence de l'écoulement dévié. 122
4.28 Réponse de l'appareil obtenue avec le spectromètre HR 2000+ et la lampe HL-2000-HP. 125
4.29 Exemple d'un (a) spectre brut d'émissions et (b) spectre corrigé par la fonction de l'appareil et spectre continu calculé pour un essai en CVE pour la poudre de Mg à 38.3 μm. 126
4.30 Distribution thermique des niveaux rotationnels pour $T = 3540$ K et $B = 0.604$ cm^{-1}, correspondant à la température adiabatique de flamme de l'aluminium dans l'air à 1 bar et au niveau $B^2\Sigma^+$ du AlO(g). 130
4.31 Spectre d'émission théorique à 3000 K pour le système bleu-vert du AlO dans un milieu optiquement mince. FWHM = 0.2 nm. 130
4.32 Schéma illustrant l'intégration des émissions sur la profondeur de champ lors de la visualisation directe de la flamme. 132
4.33 Image de tomographie par plan laser d'une flamme d'aluminium-air. 134
4.34 Fonctions d'appartenance pour la méthode FRIEB. 135
4.35 Exemple de fonction d'appartenance définie selon la méthode de Huang and Wang (1995). 137
4.36 Schéma de l'algorithme permettant de binariser les images de tomographie de flamme par plan laser. 138
4.37 Exemple d'un contour filtré obtenu pour l'image binarisée de la figure 4.36. . . 139

5.1 Visualisation en tomographie rapide et champ de vitesse moyen d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.22). 142
5.2 Vitesses de la flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.22) représentée dans la figure 5.1suivant les traits parallèle et perpendiculaire au front de flamme. 143
5.3 Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 1.22). . . 144
5.4 Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 0.99). . . 145

5.5 Application de la fonction de transmission du filtre à 488 nm sur le spectre mesuré d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.03). 146
5.6 Image moyenne et inversion d'Abel d'une flamme Al-air (ϕ = 1.03). 147
5.7 Vitesses de flamme obtenues par tomographie et visualisation directe en fonction de la concentration de poudre pour des aérosols d'Al-air. 147
5.8 Séquence d'images en imagerie rapide d'une flamme Al-air (ϕ = 1.01). 148
5.9 Vitesses de flamme en fonction de la concentration de poudre pour des aérosols d'Al-air. 149
5.10 Exemple de (a) spectre d'émission brut et (b) corrigé d'une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.3). 150
5.11 Spectre simulé superposé au spectre expérimental de la phase gazeuse pour une flamme d'aluminium-air (ϕ = 1.3). La température associée au spectre simulé est de 3152 K. 151
5.12 Températures de flamme en fonction de la concentration d'aluminium pour des aérosols d'aluminium-air. 152
5.13 Écart-type normalisé par l'intensité moyenne d'une séquence de visualisation directe des émissions d'AlO(g) à une hauteur fixée à 2.5 cm de la buse du brûleur. 153
5.14 Profils radiaux d'émissions, avant et après inversion d'Abel, pour AlO(g) et Al(g). 153
5.15 Visualisation en tomographie rapide et champ de vitesse moyen d'une flamme hybride d'aluminium/méthane-air (ϕ_{CH_4} = 0.76). 157
5.16 Vitesses tangentes aux traits, parallèle et perpendiculaire, à la flamme hybride d'aluminium/méthane-air (ϕ_{CH_4} = 0.76) représenté dans la figure 5.15. 157
5.17 Image moyenne et inversion d'Abel d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.66). . . . 158
5.18 Séquence d'images en tomographie rapide d'une flamme hybride (ϕ = 0.76). . . 159
5.19 Séquence d'images en visualisation directe de AlO(g) d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.66). 160
5.20 Séquence d'images en visualisation directe de AlO(g) d'une flamme hybride (ϕ_{CH_4} = 0.98). 161
5.21 Vitesses de flamme pour des mélanges hybrides Al/CH_4-air et des flammes CH_4-air en fonction de ϕ_{CH_4}. 163
5.22 Spectre d'émission corrigé d'une flamme hybride Al/CH_4-air ($\phi_{CH_4} = 0.76$). . . 164
5.23 Spectres d'émission expérimentaux et simulés pour des flammes hybrides aluminium/méthane-air. 165
5.24 Spectre d'émission corrigé d'une flamme hybride Al/CH_4-air ($\phi_{CH_4} = 0.76$). . . 165
5.25 Intensité relative du pic de AlO(g) en fonction de ϕ_{CH_4}. 167
5.26 Spectres d'émission obtenus par focalisation sur la flamme. 167
5.27 Profils radiaux d'émissions, avant et après inversion d'Abel, pour AlO(g), Al(g), et AlH(g). 168

Ricardo LOMBA

Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques

Résumé : Face aux inquiétudes concernant la consommation des carburants fossiles, le changement climatique, et la sécurité énergétique, les constructeurs automobiles explorent de nouveaux concepts de chaîne de traction. Plusieurs concepts tels que l'hydrogène ou les batteries ont été proposés, cependant aucun d'entre eux ne présente une performance comparable aux hydrocarbures en termes d'autonomie, temps de recharge, et sécurité. Dans ce contexte, les combustibles métalliques, grâce à leurs densités énergétiques élevées, présentent un fort potentiel en tant que vecteurs énergétiques pour des applications automobiles. Elles peuvent dégager de la chaleur sans aucune chimie faisant intervenir du carbone et l'oxyde formé par la combustion est recyclable. L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'évaluation de ce potentiel. Pour ce faire, différentes poudres métalliques ont été sélectionnées et leurs caractéristiques de combustion ont été étudiées en chambre sphérique à volume constant. Ensuite, la poudre d'aluminium jugée la plus intéressante a été retenue, et un brûleur à particules à flamme stabilisée a été conçu et mis au point. Différents diagnostics optiques ont permis de mesurer les propriétés des flammes aluminium-air et des flammes aluminium/méthane-air stabilisées sur le brûleur. Les résultats obtenus dans ces différentes configurations expérimentales montrent une prédominance des réactions en phase gazeuse lors de la combustion des particules d'aluminium de 7 μm. La détermination des vitesses de flamme a pu ainsi être obtenue par tomographie laser, et comparée aux travaux précédents de la littérature. Il a été démontré que l'aluminium peut être aussi réactif que des hydrocarbures, et présente un fort potentiel en tant que vecteur énergétique dense, propre et renouvelable.

Mots clés : Mobilité à zéro carbone, aluminium, magnésium, combustion

Metal fuel combustion for powering heat engines

Abstract : Given the concerns regarding fossil fuel consumption, climate change, and energy security, automakers are exploring new drivetrain concepts. Several of those concepts, such as hydrogen or batteries, have been proposed, however none of them present a performance comparable to hydrocarbons in terms of autonomy, refill time, and safety. In this context, metal fuels, due to their high energy densities, have great potential as energy carriers for automotive applications. They can burn to release heat without any carbon chemistry, and the oxide formed by combustion can be recycled. The objective of this thesis is to contribute to the understanding of this potential. For such, various metal powders were selected and their combustion characteristics were studied in a spherical chamber at constant volume. Thereafter, the aluminum powder deemed most interesting was selected, and a dust burner capable of stabilizing metal-air flames was designed. Various optical diagnostics were conducted in order to measure the properties of aluminum-air flames and aluminum/methane-air flames stabilized on the burner. The results obtained in those different experimental configurations show a predominance of gas phase reactions during the combustion of 7μm aluminum particles. The laminar burning velocity was obtained through a laser tomography setup, and compared to previous works in the literature. It is shown that aluminum can be as reactive as hydrocarbons, and has great potential as a dense, clean, and renewable energy carrier.

Keywords : Zero carbon mobility, aluminum, magnesium, combustion