

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

LABORATOIRE PRISME

THÈSE présentée par :

Myriam MILLOGO

soutenue le : **1 Mars 2019**

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

Discipline/ Spécialité : **Energétique**

Allumage, combustion et explosion des poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages

Membres du JURY

Stéphane BERNARD	Maître de conférences, Université d'Orléans	Encadrant
Jean-François BRILHAC	Professeur, Université de Haute Alsace Mulhouse	Rapporteur
Laurent CATOIRE	Professeur, ENSTA ParisTech	Examinateur
Olivier DUFAUD	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
François FRASCATI	Référent matériaux, MBDA France	Examinateur
Philippe GILLARD	Professeur, Université d'Orléans	Directeur
Nadia PELLERIN	Maître de conférences HDR, Université d'Orléans	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique, Energétique (PRISME) de l'université d'Orléans sur le site de l'IUT de Bourges. Je remercie ce laboratoire qui m'a accueilli et la Région Centre-Val de Loire pour avoir financé cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse Phillipe Gillard pour m'avoir ouvert les portes de son équipe, pour sa confiance, sa protection, sa profonde générosité, son écoute, son soutien, ses conseils... Vous êtes d'une grandeur scientifique et humaine immense.

Je tiens ensuite à remercier grandement mon encadrant de thèse Stéphane Bernard, pour son attention, sa disponibilité, son écoute, sa compréhension ainsi que sa protection. Vous avez énormément contribué à la réussite de cette thèse tant scientifiquement que moralement. Phillipe Gillard et Stéphane Bernard, les mots me manquent pour vous remercier. Merci d'avoir forgé la Docteure que je suis.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur et le privilège d'examiner ma thèse. Vos commentaires et vos compliments m'ont fait chaud au cœur. Je remercie tout particulièrement les deux rapporteurs de ce manuscrit Jean-François Brilhac et Oliver Dufaud pour leurs expertises très instructives et pertinentes.

Je remercie également tous ceux qui m'ont permis de faire avancer mes recherches de par leurs compétences, notamment Nadia Pellerin et Cécile Genevois pour l'analyse des produits de combustion, Jean-Claude Harge et Arnaud Laigle pour les superbes images MEB, François Frascati et Florian Galliano pour leurs expertises dans les alliages et la fabrication additive, Frédéric Dezon pour ses conseils très constructifs dans les matériaux et Arnold Mauduit pour nous avoir fourni des poudres métalliques.

Je remercie aussi les stagiaires qui ont travaillé ardemment avec moi pour la réussite de cette thèse, à commencer par mon premier stagiaire William Parmantier-Cislo, mais également Baptiste Gehrhardt, Sarah Sadnia et Sylvain Picot.

Mes remerciements vont aussi à Yves Parmantier pour sa confiance, son soutien, ses conseils, à Sophie Seuillet pour sa contribution à la qualité rédactionnelle de ce manuscrit, à Laure Spina pour sa bonne humeur et son assistance administrative, à Léo Courty et Mame William-Louis pour leurs conseils et leurs encouragements durant ses trois années.

Je remercie aussi mes collègues doctorants: Jérémy Dougal, un ami formidable, toujours à l'écoute et à conseiller, merci à toi et à ta douce Caroline pour votre soutien. Nicolas Penvern, un ami au grand cœur, fidèle, honnête, merci pour ta présence et ta joie de vivre quotidienne. Arvind Rajan, alors là, un ami attentionné, formidable, mais toujours stressé☺, merci pour ton soutien. Jordan Ehrhardt, toujours en train de dire des bala bala, c'est un ami formidable avec

un grand cœur, toujours prêt à aider, merci pour ton attention et ton humour. Jérémy Alloul, c'est une personne gentille, mais un peu décalée😊, merci pour ton soutien et les restaurants organisés. Charles Rosères et Thomas Ledevin, rencontrés à la fin de ma thèse, m'ont apporté leur soutien et leur attention, merci à vous, vous êtes formidables. Djahid Rabehi et Raouf Hadj merci à vous pour votre soutien et vos encouragements. Depuis Orléans, Dieudonné Atrevi, Mamadou Bah et Koubouratou Idjaton, je vous remercie humblement pour votre soutien, vos encouragements, vous avez toujours été là pour moi.

Je tiens à montrer ma gratitude au personnel du laboratoire PRISME, Azzedine Kourta, Pierre Vieyres, Gérard Poisson, Fabrice Foucher, Cyril Novales, Bruno Moreau, Pierre Brequigny, Nathalie Cislo, Mathieu Fruchard, Sylvain Miossec, Didier Aubry, Laurence Nouaille, Gilles Charles, Yasmina Becis et Youssoufi Touré. Vous êtes des personnes formidables qui ont touché mon cœur.

Enfin, je ne pourrais pas terminer ces remerciements sans citer Christian Chauveau, celui qui m'a donné l'envie de faire de la recherche, il est un modèle pour moi. Merci à vous.

Je dédie cette thèse à mon père, ma mère, ma grande sœur et mon petit frère.
Merci pour leur aide et leur soutien.

EXPAALT

Depuis plus d'une quarantaine d'années, l'industrie de la métallurgie des poudres suit une expansion continue et concerne aujourd'hui tous secteurs industriels comme l'automobile, l'électronique, l'aérospatiale, l'armement ... La fabrication, le transport et la mise en œuvre des poudres métalliques peuvent poser un problème de sécurité vis-à-vis du risque incendie et/ou du risque d'explosion. Le projet **EXPAALT** concerne la sécurité lors de l'usage de ces poudres relevant d'un risque de type explosion de poussières. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le CETIM-CERTEC, MBDA et ThyssenKrupp à Bourges concernant l'inflammabilité et l'explosibilité de poudres métalliques intervenant dans la fabrication de pièces mécaniques par refusions Laser. Le CEMHTI UPR3079 est associé au projet, respectivement pour l'analyse et les caractérisations des produits étudiés. Le projet est financé par la Région Centre-Val de Loire, coordonné au niveau scientifique par le laboratoire PRISME et coordonné au niveau administratif par le Pôle Capteurs.



Sommaire

Table des figures	13
Table des tableaux.....	19
Chapitre I. Introduction - contexte industriel	22
I - 1 - Généralités	23
I - 2 - Fabrication additive.....	24
I - 3 - Contexte et objectifs	25
I - 4 - Plan du manuscrit.....	27
Chapitre II. Analyse bibliographique	29
II - 1 - Explosion de poussières	30
II - 1 - 1 - Définition.....	30
II - 1 - 2 - Paramètres caractéristiques	31
II - 2 - Explosions de poussières métalliques.....	36
II - 2 - 1 - Combustion et explosion des poussières d'aluminium	36
II - 2 - 2 - Combustion et explosion des poussières de titane	43
II - 2 - 3 - Combustion et explosion des d'alliages d'aluminium et de titane.....	47
II - 3 - Etude des mélanges hybrides	48
II - 3 - 1 - Loi de le Chatelier : limite d'inflammabilité	48
II - 3 - 2 - Explosions de poussières de mélanges hybrides	49
Conclusion du Chapitre II	55
Chapitre III. Méthodes de caractérisations des poudres et leur explosion	57
III - 1 - Choix des poudres d'études et caractérisations	58
III - 1 - 1 - Caractérisations des poudres.....	59
III - 1 - 2 - Choix des poudres pures.....	60
III - 1 - 3 - Les alliages.....	64
III - 2 - Dispositifs expérimentaux.....	72
III - 2 - 1 - Tube d'Hartmann : mesure des paramètres de sensibilité	72
III - 2 - 2 - Bombe sphérique de 20 l : mesure des paramètres de sévérité	77
III - 2 - 3 - Pyromètre optique : mesure de la température de particule	81
III - 2 - 4 - Spectrométrie d'émission et mesure de la température de la flamme	83
III - 2 - 5 - Analyse des produits de combustion	87
III - 3 - Simulation numérique : Chemkin II.....	94
Conclusion du Chapitre III	95

Chapitre IV. Combustion et explosion des poudres pures et de leurs mélanges	97
IV - 1 - Quelques propriétés de combustion	98
IV - 2 - Etudes de la combustion et de l'explosion de l'aluminium	100
IV - 2 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion d'aluminium en milieu confiné.....	100
IV - 2 - 2 - Température de flamme de l'aluminium.....	105
IV - 2 - 3 - Analyses des produits de combustion de l'aluminium.....	107
IV - 2 - 4 - Simulation de la combustion de l'aluminium	113
IV - 3 - Etudes de la combustion et de l'explosion du magnésium	116
IV - 3 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion du magnésium en milieu confiné	116
IV - 3 - 2 - Températures de particule du magnésium	120
IV - 3 - 3 - Analyses des produits de combustion du magnésium	121
IV - 3 - 4 - Simulation de la combustion du magnésium	123
IV - 4 - Etudes de la combustion et de l'explosion du silicium	124
IV - 4 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion du silicium en milieu confiné	124
IV - 4 - 2 - Température de combustion du silicium.....	128
IV - 4 - 3 - Analyses des produits de combustion du silicium.....	129
IV - 4 - 4 - Simulation de la combustion du silicium	132
IV - 5 - Etudes de la combustion et de l'explosion du titane	134
IV - 5 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion en milieu confiné du titane.....	134
IV - 5 - 2 - Températures de particules du titane	138
IV - 5 - 3 - Analyse des produits de combustion du titane	139
IV - 5 - 4 - Simulation de la combustion du titane.....	141
IV - 6 - Etude de mélanges de poudres pures : loi de Le Chatelier	143
IV - 6 - 1 - Mélange aluminium-silicium.....	143
IV - 6 - 2 - Mélange aluminium-magnésium	145
IV - 6 - 3 - Mélange magnésium-silicium	146
IV - 6 - 4 - Conclusion sur les mélanges de poudres.....	147
Conclusion du chapitre IV	148
Chapitre V. Combustion et explosion des alliages	151
V - 1 - Combustion et explosion des alliages aluminium-silicium	153
V - 1 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg	153
V - 1 - 2 - Températures de particules des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg	156
V - 1 - 3 - Températures de flamme des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg	158

V - 1 - 4 - Les produits de combustion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg	162
V - 2 - Combustion des alliages aluminium-magnésium	170
V - 2 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages AlMg5 et Al50Mg50	170
V - 2 - 2 - Températures de combustion des alliages aluminium-magnésium.....	173
V - 2 - 3 - Produits de combustion des alliages aluminium-magnésium.....	177
V - 3 - Combustion des alliages de titane	182
V - 3 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages de titane : Ti6Al4V	182
V - 3 - 2 - Températures de particule des alliages de titane	186
V - 3 - 3 - Analyses des produits de combustion des alliages de titane	188
V - 4 - Etudes de mélanges de poudres.....	196
Conclusion du chapitre V	200
Chapitre VI. Synthèse des résultats et Conclusion.....	202
VI - 1 - Synthèse des paramètres fondamentaux.....	203
VI - 1 - 1 - Les poudres pures.....	204
VI - 1 - 2 - Les alliages métalliques	206
VI - 1 - 3 - Les mélanges de poudre	208
VI - 1 - 4 - Quelques suggestions de mesures de sécurité	208
VI - 2 - Synthèse des paramètres fondamentaux.....	209
VI - 2 - 1 - Synthèse scientifique	209
VI - 2 - 2 - Conclusion scientifiques et Perspectives	210
Annexes	217
Bibliographie	224

Table des figures

FIGURE I.1 - EXEMPLE DE PLAN D'ATELIER DE PRODUCTION INDUSTRIELLE.....	25
FIGURE II.2 - HEXAGONE D'EXPLOSION DE POUSSIÈRES.....	30
FIGURE II.3 - TUBE DE HARTMANN MODIFIÉ DE TYPE MIKE 3 (KHALILI, 2012)	32
FIGURE II.4 - PLAQUE CIRCULAIRE CHAUFFÉE ÉLECTRIQUEMENT (DANZI ET AL. 2015).....	33
FIGURE II.5 - PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA DU FOUR GODBERT-GREENWALD (D'AMICO 2016)	33
FIGURE II.6 - PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA DE LA SPHERE DE 20 L DU STANDARD (KHALILI, 2012).....	34
FIGURE II.7 - COURBE TEMPS-PRESSION D'UNE EXPLOSION DE POUSSIÈRES.....	35
FIGURE II.8 - PROCESSUS D'INFLAMMATION DE L'ALUMINIUM SOUS 100 % H ₂ O (SAROU-KANIAN, 2003)	37
FIGURE II.9 - IMAGE DE LA COMBUSTION DE L'ALUMINIUM (SAROU-KANIAN, 2003)	37
FIGURE II.10 - SCHEMA DES STRUCTURES DE FLAMME OBSERVEES DANS LA COMBUSTION D'ALUMINIUM D'APRES (BAZYN ET AL., 2007).....	38
FIGURE II.11 - IMAGE DE COMBUSTION DE POUDRE DE TITANE DANS L'OXYGENE	44
FIGURE II.12 - PHENOMENE DE MICRO EXPLOSION DANS UNE MICRO ET NANO PARTICULES DE TITANE (YU ET AL. 2016)	45
FIGURE II.13 - COMPORTEMENT DE LA PROPAGATION DE LA FLAMME DE 40 NM DE NUAGE DE TITANE (GAO ET AL. 2017)	46
FIGURE II.14 - ILLUSTRATION DE LA LIMITE D'INFLAMMABILITE D'UN MELANGE HYBRIDE PAR APPLICATION DE LA LOI DE LE CHATELIER	48
FIGURE II.15 - PARAMETRES DE SEVERITE DU MELANGE Al/H ₂ AVEC UNE FAIBLE CONCENTRATION D'ALUMINIUM	51
FIGURE II.16 - PARAMETRES DE SEVERITE DU MELANGE Al/H ₂ AVEC UNE FORTE CONCENTRATION D'ALUMINIUM.....	51
FIGURE II.17 - REPRESENTATION DES LIMITES D'INFLAMMABILITE DE MELANGES HYBRIDES STEARATE DE MAGNESIUM/ETHANOL (KHALILI, 2012).....	52
FIGURE II.18 - REPRESENTATION DES LIMITES D'EXPLOSIVITE DE MELANGES AMIDON/METHANE (KHALILI, 2012).....	53
FIGURE II.19 - LIMITE D'EXPLOSIBILITE DU MELANGE HYBRIDE LYCOPODE/ACIDE NICOTINIQUE (SANCHIRICO ET AL., 2015A)	54
FIGURE III.20 - PHOTO DU GRANULOMETRE LASER MALVERN (BAUDRY, 2007).....	59
FIGURE III.21 - CARACTERISATION DE L'ALUMINIUM, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE	61
FIGURE III.22 - CARACTERISATION DU MAGNESIUM, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	62
FIGURE III.23 - CARACTERISATION DU SILICIUM, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	63
FIGURE III.24 - CARACTERISATION DU TITANE, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE	63
FIGURE III.25 - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	65
FIGURE III.26 - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE AlSi10Mg, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	65
FIGURE III.27 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES BINAIRES ALUMINIUM-SILICIUM (HERTZ, 1998A).....	66
FIGURE III.28 - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE AlMg5, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE	67
FIGURE III.29 - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE Al50Mg50, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE	67
FIGURE III.30 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES BINAIRES ALUMINIUM-MAGNESIUM (HERTZ, 1998).....	68
FIGURE III.31 - PHASES A ET B SELON LE MECANISME PROPOSE PAR BURGERS.....	69
FIGURE III.32 - CARACTERISATION DU LOT 1 DE L'ALLIAGE Ti6Al4V, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	70
FIGURE III.33 - CARACTERISATION DU LOT 2 DE L'ALLIAGE Ti6Al4V, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	70

FIGURE III.34 - CARACTERISATION DU LOT 3 DE L'ALLIAGE Ti6Al4V, IMAGE MEB ET GRANULOMETRIE.....	70
FIGURE III.35 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES BINAIRES TITANE-ALUMINIUM (HERTZ, 1998A).....	71
FIGURE III.36 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU TUBE D'HARTMANN DEVELOPPE AU LABORATOIRE	72
FIGURE III.37 - METHODOLOGIE EXPERIMENTAL DU TEST DE LANGLEIE	74
FIGURE III.38 - COURBE DE LA PROBABILITE D'INFLAMMATION	75
FIGURE III.39 - ETAPES DE COMBUSTION DANS LE TUBE D'HARTMANN MODIFIE	76
FIGURE III.40 - IMAGES DES ETAPES DE COMBUSTION DANS LE TUBE D'HARTMANN DE L'ALLIAGE Ti6Al4V	77
FIGURE III.41 - BOMBE SPHERIQUE DE 20 L DEVELOPPEE AU LABORATOIRE	77
FIGURE III.42 - PROFIL DE PRESSION EN FONCTION DU TEMPS OBSERVE DANS LA BOMBE SPHERIQUE	79
FIGURE III.43 - SPHERE DE 20 L UTILISEE ET ALLUMAGE ELECTRIQUE	80
FIGURE III.44 - SPHERE DE 20 L KÜHNER DU STANDARD ET ALLUMAGE PYROTECHNIQUE	80
FIGURE III.45 - PARAMETRES DE SEVERITE OBTENUS AVEC LA BOMBE SPHERIQUE DE 20 L MODIFIEE	80
FIGURE III.46 - SPECTRE D'EMISSION DE LA COMBUSTION A 420 g/m ³ DU Ti6Al4V 13 µm ENREGISTRE A L'AIDE DU SPECTROMETRE UV VISIBLE HR2000	82
FIGURE III.47 - PROFILS DE SIGNAL DES DEUX PHOTODIODES (750 ET 950 NM) ET LA TEMPERATURE	83
FIGURE III.48 - INTENSITE LUMINEUSE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE POUR CHAQUE TEMPS.....	85
FIGURE III.49 - EXEMPLES DE SPECTRES EXPERIMENTAUX ET SPECTRES SIMULES DE L'ALUMINIUM	86
FIGURE III.50 - PRECESSION D'UN SPIN NUCLEAIRE PLACE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE $\vec{B}_0$	88
FIGURE III.51 - NIVEAUX D'ENERGIE D'UN NOYAU DE SPIN ½. INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ECRAN.....	89
FIGURE III.52 - INFLUENCE DE L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE AU PREMIER ET SECOND ORDRE POUR UN NOYAU DE SPIN $I = 3/2$ SUR LES POSITIONS DES NIVEAUX D'ENERGIE	91
FIGURE III.53 - GRILLE DE 3 MM POUR ANALYSE AU MET.....	92
FIGURE III.54 - IMAGE MET DE LA BASE DU DISQUE DE CUIVRE.....	93
FIGURE III.55 - SCHEMA DU PROGRAMME DE SIMULATION A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE CHEMKIN.....	94
FIGURE IV.56 - DIAGRAMME D'ELLINGHAM (ELLINGHAM, 1944).....	100
FIGURE IV.57 - DISPERSION RELATIVE DE L'ALUMINIUM PUR LOT 2 ET DU LOT INITIAL.....	101
FIGURE IV.58 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION D'AL LOT INITIAL ET AL LOT 2	102
FIGURE IV.59 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DES POUDRES D'ALUMINIUM	103
FIGURE IV.60 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DES POUDRES D'ALUMINIUM	104
FIGURE IV.61 - TEMPS DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	105
FIGURE IV.62 - TEMPERATURE DE FLAMME DE L'ALUMINIUM (LOT 2)	106
FIGURE IV.63 - TEMPERATURES DE FLAMME EN FONCTION DE L'EVOLUTION DE LA PRESSION DE L'ALUMINIUM	106
FIGURE IV.64 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM.....	108
FIGURE IV.65 - PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION A 1200 g/m ³	109
FIGURE IV.66 - PARTICULE DE PRODUIT FORMEE : MISE EN EVIDENCE D'UN AGREGAT DE PETITES CRISTALLITES.....	110
FIGURE IV.67 - DIRECTIONS CRISTALLINES A CROISSANCE RAPIDE POUR LES SYSTEMES CRISTALLINS DE VAN DER DRIFT (1967)	110
FIGURE IV.68 - SCHEMA DE COMBUSTION D'UNE PARTICULE D'ALUMINIUM	111

FIGURE IV.69 - COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{27}Al A 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM (LOT INITIAL)	111
FIGURE IV.70 - DIAGRAMME DE PHASES PSEUDO-BINAIRE DE $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ (BAKAS AND CHU, 2009)	113
FIGURE IV.71 - PRESSIONS CALCULEES PAR CHEMKIN ET EXPERIMENTALES DE L'ALUMINIUM	114
FIGURE IV.72 - TEMPERATURES NUMERIQUES PAR CHEMKIN ET EXPERIMENTALES DE L'ALUMINIUM	115
FIGURE IV.73 - EVOLUTIONS DES ESPECES DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION OBTENUE NUMERIQUEMENT	115
FIGURE IV.74 - DISPERSION RELATIVE DE L'ENERGIE D'ALLUMAGE DU MAGNESIUM	116
FIGURE IV.75 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DU MAGNESIUM	117
FIGURE IV.76 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DU MAGNESIUM	118
FIGURE IV.77 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DU MAGNESIUM	118
FIGURE IV.78 - TEMPS DE COMBUSTION DU MAGNESIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	119
FIGURE IV.79 - TEMPERATURE DE PARTICULE DU MAGNESIUM	120
FIGURE IV.80 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DU MAGNESIUM	121
FIGURE IV.81 - PRESSIONS DU MAGNESIUM CALCULEES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	123
FIGURE IV.82 - TEMPERATURES DU MAGNESIUM CALCULEES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	124
FIGURE IV.83 - DISPERSION RELATIVE DE L'ENERGIE D'ALLUMAGE DU SILICIUM	125
FIGURE IV.84 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DU SILICIUM	126
FIGURE IV.85 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DU SILICIUM	126
FIGURE IV.86 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DU SILICIUM	127
FIGURE IV.87 - TEMPS DE COMBUSTION DU SILICIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	128
FIGURE IV.88 - TEMPERATURE DE PARTICULE DU SILICIUM A DIFFERENTE CONCENTRATION	129
FIGURE IV.89 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DU SILICIUM	130
FIGURE IV.90 - CLICHE DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET IMAGE MET EN CHAMP CLAIR : PRESENCE DE CRISTAUX DANS LES PRODUITS DE COMBUSTION A 1200 g/m^3	131
FIGURE IV.91 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DU SILICIUM	132
FIGURE IV.92 - PRESSIONS CALCULEES DU SILICIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	133
FIGURE IV.93 - TEMPERATURES CALCULEES DU SILICIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	133
FIGURE IV.94 - EVOLUTION DES ESPECES DE COMBUSTION DU SILICIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	134
FIGURE IV.95 - DISPERSION RELATIVE DE L'ENERGIE D'ALLUMAGE DU TITANE	135
FIGURE IV.96 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DU TITANE	135
FIGURE IV.97 - SUPPRESSION D'EXPLOSION DU TITANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	136
FIGURE IV.98 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DU TITANE	137
FIGURE IV.99 - TEMPS DE COMBUSTION DU TITANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	138
FIGURE IV.100 - TEMPERATURE DES PARTICULES DU TITANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	139
FIGURE IV.101 - PHOTOGRAPHIES DES PRODUITS DE COMBUSTIONS DU TITANE	140
FIGURE IV.102 - PRESSIONS CALCULEES DU TITANE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	142
FIGURE IV.103 - TEMPERATURES CALCULEES DU TITANE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	142

FIGURE IV.104 - LIMITE D'EXPLOSIBILITE DU MELANGE ALUMINIUM-SILICIUM	144
FIGURE IV.105 - LIMITE D'EXPLOSIBILITE DU MELANGE ALUMINIUM-MAGNESIUM	145
FIGURE IV.106 - LIMITE D'EXPLOSIBILITE DU MELANGE MAGNESIUM-SILICIUM.....	146
FIGURE V.107 - DISPERSION RELATIVE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES ALLIAGES ALUMINIUM- SILICIUM	153
FIGURE V.108 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM	154
FIGURE V.109 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM.....	155
FIGURE V.110 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM	155
FIGURE V.111 - TEMPS DE COMBUSTION DE L'AlSi7Mg0.6, L'AlSi10Mg, L'ALUMINIUM ET SILICIUM	156
FIGURE V.112 - TEMPERATURE DES PARTICULES DE LA COMBUSTION DE 1200 g/m ³ DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6	157
FIGURE V.113 - TEMPERATURE DES PARTICULES DE LA COMBUSTION DE 250 g/m ³ DE L'ALLIAGE AlSi10Mg	157
FIGURE V.114 - TEMPERATURE DE FLAMME DE L'INFLAMMATION DU NUAGE DE POUDRE D'AlSi7Mg0.6.....	158
FIGURE V.115 - TEMPERATURE DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6 AUX DIFFERENTES CONCENTRATIONS	159
FIGURE V.116 - TEMPERATURE DE FLAMME DE L'INFLAMMATION DU NUAGE DE POUDRE D'AlSi10Mg.....	160
FIGURE V.117 - TEMPERATURES DE FLAMME MEASUREES LORS DE L'EXPLOSION DES PARTICULES D'AlSi10Mg.....	161
FIGURE V.118 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6	162
FIGURE V.119 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6 ET DE SES PRODUITS DE COMBUSTION.....	164
FIGURE V.120 - SPECTRES RMN ²⁷ Al A 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi7Mg0.6.....	165
FIGURE V.121 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi10Mg	166
FIGURE V.122 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi10Mg	168
FIGURE V.123 - SPECTRES RMN ²⁷ Al A 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlSi10M.....	168
FIGURE V.124 - COMPARAISON DES SPECTRES RMN ²⁷ Al A 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DES ALLIAGES AlSi7Mg0.6 ET AlSi10Mg	169
FIGURE V.125 - DISPERSION RELATIVE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES ALLIAGES ALUMINIUM- MAGNESIUM.....	170
FIGURE V.126 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DES ALLIAGES ALUMINIUM-MAGNESIUM, DE L'ALUMINIUM ET DU MAGNESIUM	171
FIGURE V.127 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DES ALLIAGES ALUMINIUM-MAGNESIUM, DE L'ALUMINIUM ET DU MAGNESIUM	172
FIGURE V.128 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DES ALLIAGES ALUMINIUM-MAGNESIUM, DE L'ALUMINIUM ET DU MAGNESIUM.....	172
FIGURE V.129 - TEMPS DE COMBUSTION DE L'AlMg5, L'Al50Mg50, DU MAGNESIUM ET DE L'ALUMINIUM	173
FIGURE V.130 - TEMPERATURES DE PARTICULE DE L'AlMg5 A 300 g/m ³ ET A 1200 g/m ³	174
FIGURE V.131 - TEMPERATURE DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE POUDRE DE L'ALLIAGE AlMg5.....	175
FIGURE V.132 - TEMPERATURE DE FLAMME DE L'EXPLOSION DES PARTICULES D'AlMg5 MEASUREE AU COURS DE L'EXPLOSION	176
FIGURE V.133 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlMg5.....	177
FIGURE V.134 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AlMg5	178
FIGURE V.135 - SPECTRES RMN DE L'ALLIAGE AlMg5 ET DE SES PRODUITS DE COMBUSTION	179
FIGURE V.136 - PHOTOGRAPHIES ET IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE Al50Mg50.....	180

FIGURE V.137 - PRODUITS DE COMBUSTION DE FORME RECTANGULAIRE ET QUASI SPHERIQUE DE L'INFLAMMATION DE 1200 G/M ³ D'AL50MG50.....	181
FIGURE V.138 - DISPERSION RELATIVE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES ALLIAGES DE TITANE.....	182
FIGURE V.139 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DES ALLIAGES DE TITANE Ti6Al4V ET DU TITANE	183
FIGURE V.140 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DU Ti6Al4V EN COMPARAISON AVEC AL ET Ti.....	184
FIGURE V.141 - SURPRESSION MAXIMALE DE L'ALLIAGE Ti6Al4V ET DU TITANE	185
FIGURE V.142 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DE L'ALLIAGE Ti6Al4V ET DU TITANE	185
FIGURE V.143 - TEMPS DE COMBUSTION DES ALLIAGES DE TITANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	186
FIGURE V.144 - TEMPERATURE DES PARTICULES A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU Ti6Al4V AUX DEUX GRANULOMETRIES 13 ET 26 µM	187
FIGURE V.145 - PHOTOGRAPHIES DES PRODUITS DE COMBUSTION DU Ti6Al4V A 13 µM.....	188
FIGURE V.146 - IMAGES MET DES PRODUITS DE COMBUSTION DU Ti6Al4V A 13 µM.....	189
FIGURE V.147 - PHASES RUTILE ET ANATASE DE L'ESPECE TiO ₂	190
FIGURE V.148 - ANALYSES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DU Ti6Al4V A 13 µM.....	191
FIGURE V.149 - SPECTRES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DU Ti6Al4V A 13 µM ET 26 µM	191
FIGURE V.150 - SPECTRES RMN DES TROIS ALLIAGES DE Ti6Al4V AVANT INFLAMMATION.....	192
FIGURE V.151 - SPECTRES RMN DES TROIS PRODUITS DE COMBUSTION DU Ti6Al4V 13 µM.....	193
FIGURE V.152 - SPECTRES RMN DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DU Ti6Al4V A 13 µM POUR DES CONCENTRATIONS CROISSANTES	193
FIGURE V.153 - SPECTRES RMN DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DU Ti6Al4V 13 µM ET Ti6Al4V 26 µM A LA CONCENTRATION DE 750 G/M ³	194
FIGURE V.154 - SPECTRES RMN DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DU Ti6Al4V 13 µM ET Ti6Al4V 26 µM A LA CONCENTRATION DE 1000 G/M ³	195
FIGURE V.155 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DE L'ALLIAGE ET DU MELANGE ALSi10MG	197
FIGURE V.156 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DE L'ALLIAGE ET DU MELANGE ALSi10MG	197
FIGURE V.157 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DE L'ALLIAGE ET DU MELANGE ALMG5	198
FIGURE V.158 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DE L'ALLIAGE ET DU MELANGE ALMG5.....	198
FIGURE VI.159 - COMPARAISONS DES ENERGIES MINIMALES D'INFLAMMATIONS DES POUDRES PURES.....	204
FIGURE VI.160 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DES POUDRES PURES	205
FIGURE VI.161 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DES POUDRES PURES.....	205
FIGURE VI.162 - ENERGIE MINIMALE D'INFLAMMATION DES ALLIAGES METALLIQUES	206
FIGURE VI.163 - SURPRESSION MAXIMALE D'EXPLOSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM ET DE TITANE.....	207
FIGURE VI.164 - VITESSE MAXIMALE DE MONTEE EN PRESSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM ET DE TITANE	207
FIGURE IV.165 - ANALYSES QUANTITATIVES PAR RMN ²⁷ AL – 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DE 250 G/M ³ D'ALUMINIUM	217
FIGURE IV.166 - ANALYSES QUANTITATIVES PAR RMN ²⁷ AL – 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DE 500 G/M ³ D'ALUMINIUM	217

FIGURE IV. 167 - ANALYSES QUANTITATIVES PAR RMN ²⁷ AL – 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DE 750	
G/M ³ D'ALUMINIUM	218
FIGURE IV. 168 - ANALYSES QUANTITATIVES PAR RMN ²⁷ AL – 750 MHZ DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DE 1200	
G/M ³ D'ALUMINIUM	218
FIGURE IV. 169 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DU MAGNESIUM A 450 G/M ³	219
FIGURE IV. 170 - DIFFRACTOGRAMMES DRX DES PRODUITS DE COMBUSTION DU SILICIUM	220
FIGURE V. 171 - SPECTRES RMN DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'EXPLOSION DU Ti6Al4V 26 µM	221
FIGURE V. 172 - INTENSITE DU SITE AL _{O4} EN FONCTION DE LA CONCENTRATION (MASSE) DU Ti6Al4V 13 µM ET DU Ti6Al4V 26 µM	
.....	221
FIGURE V. 173 - EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DE L'ENVIRONNEMENT TETRAEDRIQUE DE L'ALUMINIUM EN FONCTION DE LA	
CONCENTRATION (MASSE) DU Ti6Al4V 13 µM ET DU Ti6Al4V 26 µM	222

Table des tableaux

TABLEAU II.1 - CLASSEMENT PAR CATEGORIE DE POUSSIÈRES COMBUSTIBLES	35
TABLEAU II.2 - TEMPERATURE ADIABATIQUE DE L'ALUMINIUM AVEC DIFFERENTS OXYDANTS	40
TABLEAU III.3 - REFERENCES DES LOTS DE POUDRES PURES ETUDIEES	61
TABLEAU III.4 - REFERENCES DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM ET DE TITANE ETUDIEES	64
TABLEAU III.5 - COMPOSITIONS CHIMIQUES DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM ETUDIES.....	65
TABLEAU III.6 - COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES ALUMINIUM-MAGNESIUM ETUDIES	67
TABLEAU III.7 - COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES DE TITANE	69
TABLEAU III.8 - CALIBRATION DU TUBE D'HARTMANN AVEC LA POUDRE CARO 09	76
TABLEAU III.9 - PARAMETRES D'INFLAMMATION DANS LA BOMBE SPHERIQUE DE 20 L.....	78
TABLEAU III.10 - RESULTATS DE CALIBRATION AVEC LA POUDRE CARO 09.....	81
TABLEAU III.11 - CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE OCEANOPTICS HR 2000+ES.....	84
TABLEAU III.12 - CARACTERISTIQUES RMN DES NOYAUX DES ELEMENTS CHIMIQUES PRESENTS DANS LES PRODUITS DE COMBUSTION.....	87
TABLEAU III.13 - RECAPITULATIF DES INTERACTIONS QUI INFLUENCENT LE SIGNAL RMN (DORET, 2012).....	91
TABLEAU IV.14 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES METAUX ET OXYDES METALLIQUES	99
TABLEAU IV.15 - CONCENTRATIONS STœCHIOMETRIQUES DES QUATRE POUDRES PURES.....	100
TABLEAU IV.16 - DEUX LOTS D'ALUMINIUM PUR ETUDIES	101
TABLEAU IV.17 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET DISPERSION RELATIVE DU LOT 2 D'ALUMINIUM.....	102
TABLEAU IV.18 - PARAMETRES DE SEVERITES MAXIMALES ENTRE 200 ET 1200 G/M ³ D'ALUMINIUM.....	103
TABLEAU IV.19 - PARAMETRES DE SENSIBILITE ET DE SEVERITE DES POUDRES D'ALUMINIUM	104
TABLEAU IV.20 - VALEURS DE LA TEMPERATURE DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE L'ALUMINIUM LOT 2	107
TABLEAU IV.21 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALUMINIUM.....	108
TABLEAU IV.22 - FICHIER « INPUT » DE LA SIMULATION DE LA COMBUSTION DE L'ALUMINIUM	114
TABLEAU IV.23 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET DISPERSION RELATIVE DU MAGNESIUM	116
TABLEAU IV.24 - PARAMETRES DE SEVERITES MAXIMALES ENTRE 300 ET 1200 G/M ³ DE MAGNESIUM.....	118
TABLEAU IV.25 - PARAMETRES DE SENSIBILITE ET DE SEVERITE D'EXPLOSION DU MAGNESIUM.....	119
TABLEAU IV.26 - TEMPERATURE MAXIMALE DE PARTICULE DU MAGNESIUM.....	120
TABLEAU IV.27 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DU MAGNESIUM.....	122
TABLEAU IV.28 - FICHIER « INPUT » DE LA SIMULATION DE LA COMBUSTION DU MAGNESIUM	123
TABLEAU IV.29 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET DISPERSION RELATIVE DU SILICIUM	125
TABLEAU IV.30 - PARAMETRES DE SEVERITES MAXIMALES ENTRE 300 ET 1200 G/M ³ DE SILICIUM	127
TABLEAU IV.31 - PARAMETRES DE SENSIBILITE ET DE SEVERITE D'EXPLOSION DU SILICIUM	127
TABLEAU IV.33 - TEMPERATURE MAXIMALE DE PARTICULES DU SILICIUM	128
TABLEAU IV.33 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DU SILICIUM	131
TABLEAU IV.34 - FICHIER « INPUT » DE LA SIMULATION DE LA COMBUSTION DU SILICIUM.....	132
TABLEAU IV.35 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET DISPERSION RELATIVE DU TITANE	135

TABLEAU IV.36 - PARAMETRES DE SEVERITES MAXIMALES ENTRE 300 – 1200 G/M ³ DE TITANE.....	136
TABLEAU IV.37 - PARAMETRES DE SENSIBILITE ET D'EXPLOSION DU TITANE PUR	137
TABLEAU IV.38 - TEMPERATURE MAXIMALE DE PARTICULE DU TITANE.....	138
TABLEAU IV.39 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DU TITANE	140
TABLEAU IV.40 - FICHIER « INPUT » DE LA SIMULATION DE LA COMBUSTION DU TITANE	141
TABLEAU IV.41 - RAPPEL DES CARACTERISTIQUES D'EXPLOSION DES POUDRES DU MELANGE	143
TABLEAU IV.42 - PARAMETRES DE SEVERITE DES EXPLOSIONS DES MELANGES ALUMINIUM-SILICIUM	144
TABLEAU IV.43 - PARAMETRES DE SEVERITE DES EXPLOSIONS DES MELANGES ALUMINIUM-MAGNESIUM.....	145
TABLEAU IV.44 - PARAMETRES DE SEVERITE DES EXPLOSIONS DES MELANGES MAGNESIUM-SILICIUM	147
TABLEAU V.45 - QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM ET DE TITANE	152
TABLEAU V.46 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET LES DISPERSIONS RELATIVES DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM.....	154
TABLEAU V.47 - PARAMETRES DE SEVERITE MAXIMALE DES ALLIAGES ALUMINIUM-SILICIUM, ALUMINIUM ET SILICIUM.....	156
TABLEAU V.48 - LES MOYENNES DE TEMPERATURES DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE L'ALSi7Mg0.6 ET DE L'ALUMINIUM	159
TABLEAU V.49 - LES MOYENNES DE TEMPERATURES DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE L'ALSi10Mg.....	160
TABLEAU V.50 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE ALSi7Mg0.6	163
TABLEAU V.51 - ANALYSES EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE ALSi10Mg	166
TABLEAU V.52 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET LES DISPERSIONS RELATIVES DES ALLIAGES ALUMINIUM - MAGNESIUM	171
TABLEAU V.53 - PARAMETRES DE SEVERITE MAXIMALE DES ALLIAGES ALUMINIUM-MAGNESIUM	173
TABLEAU V.54 - LES MOYENNES DE TEMPERATURES DE FLAMME DE LA COMBUSTION DE L'ALMg5 ET DE L'ALUMINIUM	175
TABLEAU V.55 - ANALYSE EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE ALMg5	177
TABLEAU V.56 - ANALYSE EDS DES PRODUITS DE COMBUSTION DE L'ALLIAGE AL50Mg50	180
TABLEAU V.57 - LES ENERGIES D'ALLUMAGE ET LES DISPERSIONS RELATIVES DES ALLIAGES DE TITANE Ti6Al4V	183
TABLEAU V.58 - LES PARAMETRES MAXIMAUX DE SEVERITE DES ALLIAGES DE TITANE.....	186
TABLEAU V.59 - TEMPERATURE DE PARTICULES DES ALLIAGES DE TITANE Ti6Al4V	187
TABLEAU V.60 - LES MELANGES DE POUDRES AUX PROPORTIONS MASSIQUES SIMILAIRES AUX ALLIAGES RESPECTIFS	196
TABLEAU V.61 - GRANULOMETRIE DES MELANGES DE POUDRES CORRESPONDANT AUX ALLIAGES ALSi10Mg ET ALMg5	196
TABLEAU VI.62 - LES PARAMETRES DE SENSIBILITE ET DE SEVERITE DES POUDRES ETUDIEES.....	203
TABLEAU VI.63 - TEMPERATURES DES PARTICULES (AVEC LE PYROMETRE) DES POUDRES ETUDIEES.....	210
TABLEAU VI.64 - TEMPERATURES DE FLAMME (SPECTROSCOPIE AVEC T _{ALO}) DES POUDRES ETUDIEES	210

Chapitre I. Introduction - contexte industriel

I - 1 - Généralités

L'aluminium, métal le plus abondant de l'écorce terrestre, représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. De la croûte terrestre, le titane est le neuvième élément le plus abondant. En quantité suffisante sur notre planète, ces deux matériaux sont très utilisés dans la métallurgie. Leurs propriétés intéressantes peuvent être améliorées en les combinant avec d'autres éléments (magnésium, silicium, vanadium ...) pour en former des alliages. Ces deux matériaux ainsi que leurs alliages sont très prisés dans le monde de l'industrie comme l'aéronautique, le transport, le médical et la construction.

Les avancées technologiques et la course aux gains de poids (notamment dans l'aéronautique) entraînent une plus grande utilisation de ces matériaux sous différentes formes (poudre, barreaux,...). Les produits finis sont obtenus par des méthodes et technologies nouvelles et innovantes (fabrication additive, cold spray, atomisation, ainsi que d'autres procédés plus conventionnels comme l'usinage). Sous forme de poudres de taille micrométrique (et/ou nanométriques), ces matériaux présentent un risque d'explosion de poussières. En effet, en plus d'avoir des propriétés mécaniques intéressantes, ils sont des matériaux à haut contenu énergétique lors de leur combustion dans l'air. Par exemple, l'aluminium est utilisé dans l'aérospatial comme dopant dans les propulseurs à propergol solide. La poudre et les fibres de titane sont couramment utilisées dans l'élaboration de feux d'artifices avec des effets très spectaculaires.

Depuis 1999, tous les secteurs industriels utilisant des poudres combustibles (production, fabrication, stockage) sont soumis aux Directives ATEX (Atmosphère Explosive). Cette réglementation imposée par la directive européenne n° 1999/92/CE du 16 Décembre 1999, impose des mesures draconiennes visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphère explosive. Elle a incité ces secteurs industriels à effectuer des études autour des poudres afin de déterminer les paramètres de sécurité relatif à l'inflammation et à l'explosibilité.

Dans le cas des poudres métalliques, deux secteurs industriels sont principalement concernés ; les secteurs d'activités qui produisent les poudres métalliques et les secteurs industriels qui les utilisent ensuite pour les transformer. De nombreux cas accidentels d'explosion de poussières métalliques ont été enregistrés ces dernières années malgré les dispositifs de sécurité : exemple le 2 Août 2014 en Chine (G. Li et al., 2016). Compte tenu du contexte particulier de notre étude (Projet EXPAALT), nous allons principalement nous intéresser au risque d'explosion autour de l'environnement de la fabrication additive.

I - 2 - Fabrication additive

La fabrication additive ou impression 3D ou additive manufacturing (AM) est définie selon la norme NF E 67-001 comme « l'ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique ». C'est une technologie qui réalise des pièces de formes complexes et précises irréalisables par des procédés conventionnels tels que l'usinage ou le moulage avec une grande diversité de matériaux. Elle a commencé à se développer dans les années 80 pour atteindre de nos jours une maturité qui lui permet d'être rentable sur des petites et moyennes séries et très utilisée dans les entreprises concevant et fabriquant des pièces à très forte valeur ajoutée comme l'aéronautique, le spatial, la défense ou encore le secteur médical. Cette technologie a connu une accélération en région Centre-Val de Loire à partir de l'année 2015 avec l'entrée en service d'une machine dans le groupe MBDA et la création d'une plateforme partagée (SUPCHAD) au Cetim Certec. Différentes technologies sont utilisées dans la fabrication additive pour la confection des pièces. On peut citer : la fusion laser sur lit de poudre et la fusion par projection de poudre.

La fusion laser sur lit de poudre : le principe est de faire fondre une fine couche de poudre à l'aide d'un laser de forte puissance. La fine couche de poudre est préalablement étalée par un rouleau ou un racleur sur un piston. Cette poudre est fondue par le faisceau laser qui trace une section 2D de la pièce sur la surface de la poudre. Le piston supportant le motif 3D en cours de réalisation descend de l'épaisseur de la couche réalisée pendant que la réserve d'alimentation ajuste le niveau avec le plateau.

La fusion par projection de poudre : le principe consiste à faire fondre une poudre métallique à l'aide du laser. Un jet de poudre est projeté dans le faisceau du laser. Cette poudre arrive fondue et forme une couche qui fusionne avec le substrat. Cette technologie utilise deux techniques différentes : l'injection de la poudre, est latérale ou coaxiale au faisceau laser.

Les matériaux coûteux comme les alliages de titane sont très utilisés par les techniques de la fabrication additive en raison de la faible perte en matière lors de la fabrication des pièces. Cet alliage, ainsi que d'autres comme l'aluminium ou le magnésium présentent des risques d'inflammation ou d'explosion s'ils sont à l'état pulvérulent comme le sont les poudres. Ainsi, la problématique des procédés de fabrication additive est un risque d'explosion de poussières.

On peut se poser la question suivante : dans un environnement de procédé de fabrication additive, où peuvent s'initier une explosion de poussières ? Prenons un exemple de plan d'atelier de production avec la machine AM illustré dans la Figure I.1. Le risque d'explosion est très faible pour une machine AM en cours de fabrication car de hautes mesures de sécurité ont été prises par les concepteurs comme la mise sous gaz inerte (argon). Néanmoins des mesures de sécurité pour les filtres en sortie de la machine sont à mettre en

place. En effet, des départs de feu des filtres de la machine dans différents centres ont été notés. Par exemple, on peut citer le cas d'explosion des filtres de soudage par laser en Suède chez GKN Aerospace (Ken and Lennart, 2018). Les appareils associés à la machine comme l'aspirateur, le tamiseur peuvent générer l'explosion s'ils ne sont pas ATEX. Les systèmes d'aspiration constituent une zone propice pour les départs d'explosion. En effet, au fil des fabrications, on peut noter des accumulations de fines particules (des amas) de poudres dans les conduits d'aération. Il est à noter que le stockage et le transport de poudres métalliques sont également soumis à ce risque d'explosion de poussières.

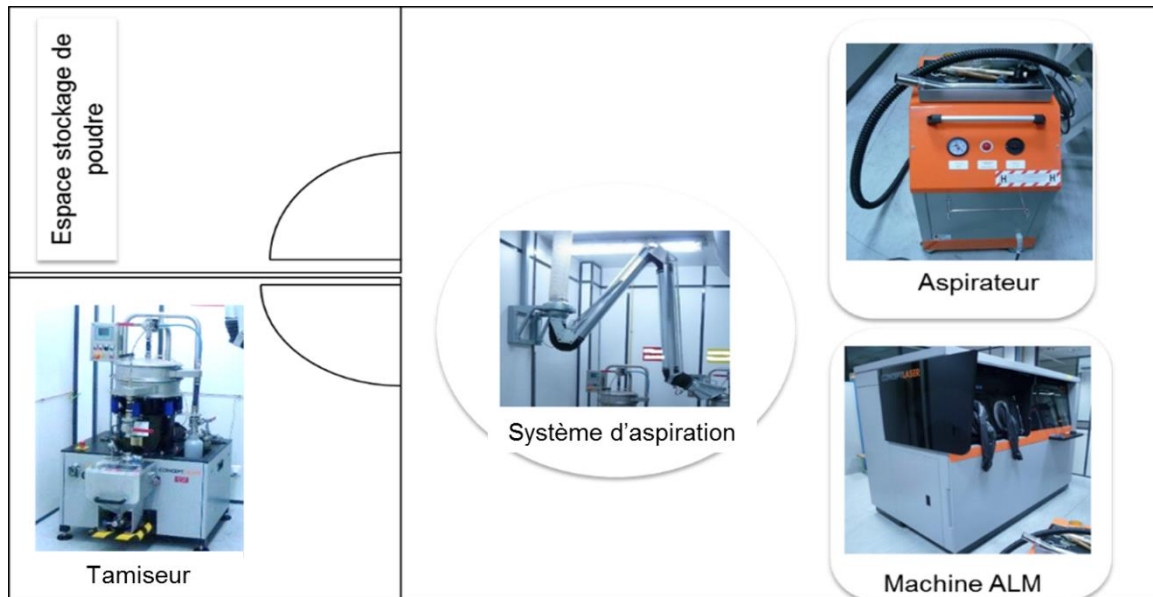


Figure I.1 - Exemple de plan d'atelier de production industrielle

I - 3 - Contexte et objectifs

La littérature scientifique est riche en articles relatant le caractère sensible et explosif de poudres d'aluminium ou de titane pures, surtout dans des tailles micrométriques. Cependant, peu d'études existent pour l'instant concernant les alliages métalliques d'aluminium ou de titane. Seuls Li et al. (G. Li et al., 2016) à la suite de l'accident du 2 Août 2014 en Chine et Bernard et al. (2017) sur le risque d'explosibilité de l'alliage AlSi10Mg en parle. Dans ce contexte, le laboratoire PRISME a développé un partenariat, projet EXPAALT avec les acteurs industriels locaux du bassin Berruyer (CETIM-CERTEC, MBDA et THYSSENKRUPP) et du laboratoire CEMHTI sur la problématique du risque d'explosion de poussières métalliques autour des procédés de fabrication additive. Ce projet régional coordonné administrativement par le Pôle Capteurs vise à collecter un maximum de données qui serviront à atteindre deux objectifs principaux : permettre la mise en sécurité des installations utilisant des alliages de titane et d'aluminium et approfondir les connaissances concernant la combustion des poudres d'alliages métalliques.

Sur le plan de la sécurité industrielle, les objectifs à atteindre sont de déterminer les paramètres d'explosion des poudres métalliques. Pour répondre à cette exigence, de nombreux essais expérimentaux sont effectués avec les poudres d'alliages utilisées en fabrication additive et des poudres de métaux pures présents dans la composition chimique des alliages. Les dispositifs expérimentaux du laboratoire sont le tube d'Hartmann modifié pour la détermination de la sensibilité à l'explosion et la bombe sphérique de 20 L pour la sévérité à l'explosion. Ces données expérimentales sont également utilisées afin d'adapter des modèles de simulation et prédire les caractéristiques d'explosibilité d'une poudre.

Sur le plan scientifique, l'objectif principal est de comprendre les mécanismes de combustion des poudres par des analyses scientifiques avant, pendant et après explosion. Avant explosion, nous nous intéressons à la caractérisation physico-chimique des particules, le domaine d'explosibilité et l'énergie minimale d'inflammation. Pendant l'explosion dans la bombe sphérique de 20 L, les caractéristiques comme la vitesse maximale de montée en pression, le temps de combustion, la température de particule, celle d'une espèce présente dans le front de flamme, et la pression d'explosion sont déterminés. Après explosion, nos analyses vont principalement se porter sur les produits de combustion. En plus de mieux comprendre les mécanismes, le but est aussi d'améliorer les capacités prédictives des modèles de combustion utilisés dans les logiciels existants ou futurs.

Nous allons aussi nous intéresser à l'étude de la combustion de mélanges de poudre visant à répondre aux deux points suivants :

- Un alliage, par définition, est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux ou non-métaux par fusion. On peut se poser cette question « l'explosion d'un alliage est-elle similaire à l'explosion d'un mélange de poudres de éléments composant l'alliage dans les mêmes proportions que dans l'alliage ? ». Les objectifs visant à répondre à cette question sont : déduire les caractéristiques de combustion des alliages à partir des poudres pures et simuler la combustion des alliages en utilisant les données thermodynamiques des éléments purs.
- Le Chatelier a décrit une loi permettant de déduire la limite d'inflammabilité d'un mélange Hybride. Nous allons confronter cette loi aux mesures expérimentales dans le cas de mélange de poudres pures et ainsi valider ou pas son utilisation et le cas échéant déterminer son champ d'application. Le but étant de disposer d'un outil simple pour estimer la dangerosité d'un mélange de poudres en milieux industriel.

A l'appui de ce manuscrit, un film a été réalisé en collaboration avec l'université d'Orléans sur le contexte et les études autour du Projet EXPAALT disponible sur :

<https://www.youtube.com/watch?v=M86zFWXlhtY&t=92s>

I - 4 - Plan du manuscrit

Le manuscrit de thèse est composé de six chapitres :

Chapitre I : introduit, comme nous venons de le voir, la présentation générale du contexte de l'étude et les objectifs à atteindre dans ce sujet de recherche.

Chapitre II : résume les analyses bibliographiques composées de deux grandes parties. La première partie porte sur la définition de l'explosion de poussières et des paramètres qui la caractérisent. La deuxième partie présente les résultats publiés dans la littérature sur la combustion et l'explosibilité des poudres métalliques principalement de l'aluminium, du titane et de leurs alliages. Des modèles de simulation numérique sur la combustion de l'aluminium sont également détaillés.

Chapitre III : les dispositifs expérimentaux, les systèmes de mesures et la caractérisation physico-chimique des poudres métalliques étudiées sont présentés. Appartenant à une large famille, les poudres d'études et leurs critères de choix introduisent ce chapitre puis suivent leurs caractérisations physico-chimiques. Nous concluons ce chapitre par la présentation des dispositifs expérimentaux employés pour les différentes études.

Chapitre IV : présente les résultats sur les poudres simples ou « pures » que sont l'aluminium, le titane, le magnésium et le silicium, composants très utilisés dans la composition chimique des alliages. Les résultats comprennent les caractéristiques d'explosion, les températures de combustion, et les premières approches sur la compréhension des mécanismes de combustion de ses poudres.

Chapitre V : tout comme le chapitre IV, il présente les résultats scientifiques sur la combustion, l'explosion et l'étude des mécanismes de combustion des alliages d'aluminium et de titane.

Chapitre VI : il conclut le manuscrit avec une synthèse générale des résultats, des propositions sur la sécurité à l'utilisation des poudres sensibles à l'explosion et une ouverture sur des perspectives d'études.

Chapitre II. Analyse bibliographique

L'analyse bibliographique est organisée en trois points principaux. Le premier point porte sur la définition de l'explosion de poussières et des paramètres qui la caractérisent. Le second point présente des études publiées sur la combustion et l'explosion des poussières métalliques d'aluminium, de titane et leurs alliages. Le troisième et dernier point aborde la combustion de mélange hybride, et l'application d'une loi de mélange comme celle de Le Chatelier.

II - 1 - Explosion de poussières

II - 1 - 1 - Définition

Une explosion de poussières est définie comme étant une combustion rapide, avec dégagement de chaleur, de particules en suspension dans l'air dans un milieu confiné. Elle concerne toutes les branches industrielles produisant (ou utilisant) de fines particules de diamètre micrométrique. En général, une combustion se produit lorsque les trois conditions sont réunies (combustible, comburant et source d'inflammation) formant schématiquement le triangle de feu. Dans le cas d'une explosion de poussières, on parle « d'hexagone d'explosion de poussières » car six conditions doivent être réunies :

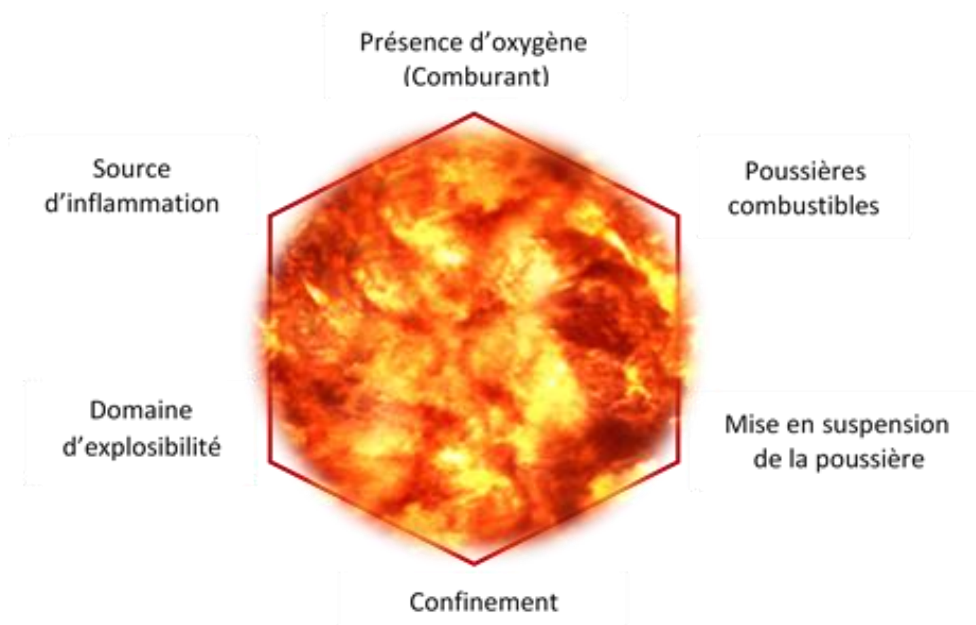


Figure II.2 - Hexagone d'explosion de poussières

- Présence d'oxygène : l'oxygène de l'air est généralement le comburant principal.
- Poussières combustibles : elles sont diverses et variées, pouvant être d'origines métalliques (aluminium, magnésium), végétales (farine, sucre), organique de synthèse (vitamine C, polymères). Les poussières peuvent être d'origine combustible mais pas explosive car d'autres paramètres influents sur son explosibilité comme la granulométrie.
- Mise en suspension de la poussière : elle peut être causée par un effet de pression venant d'une ventilation (aspirateur, soufflerie, conduit d'aération), d'un remplissage (ou vidage), d'une chute accidentelle, ou encore d'une explosion primaire (onde de souffle).
- Confinement : on parle de confinement partiel ou total lorsque l'environnement explosif est limité dans son volume, comme par exemple pour un silo, un bâtiment, une pièce à volume constant. En l'absence de confinement, il est observé un phénomène de boule de feu.
- Domaine d'explosibilité de la poudre : il est compris entre la concentration minimale (CME) et la concentration maximale explosive d'une poudre. Ces limites de concentrations sont variables en fonction de la nature de la poudre, et peuvent être affectées par la température, la pression, l'humidité et la source d'inflammation.
- Source d'inflammation : elle peut être d'origine électrique (courant électrique), mécanique (frottement, choc, ...) ou thermique (contact d'un point chaud).

En 1998 on estimait qu'il se produisait une explosion de poussières en moyenne par jour en France (G. Ronchail, INERIS, Verneuil-en-Halatte, 1998). Aujourd'hui, les explosions restent encore fréquentes en dépit des efforts des autorités et des industriels. Récemment, le 6 Juin 2018, une explosion d'un silo à grains à Strasbourg a eu lieu faisant quatre blessés. Le risque d'explosion de poussières a été amplifié par l'industrialisation croissante, par les nouvelles technologies métallurgiques, par la généralisation des automatismes, par l'augmentation des capacités de stockage. Il est donc important de caractériser les explosions de poussières.

II - 1 - 2 - Paramètres caractéristiques

Les études de caractérisation ont pour origine du Bureau des Mines de Pittsburgh (USA) qui ont démontré que la poussière de charbon par elle-même était capable de propager une explosion, même en l'absence de gaz méthane. De nombreux paramètres ont été définis permettant de caractériser une explosion de poussières, regroupés en deux grandes familles : les paramètres de sensibilité et les paramètres de sévérité.

II - 1 - 2 - 1 - Paramètres de sensibilité d'explosion

Les paramètres de sensibilité entrent dans le cadre de mesures de sécurité préventive. Il s'agit de l'énergie minimale d'inflammation (EMI), la concentration minimale d'explosion (CME), les températures minimales d'inflammation (TMI) en couche et en nuage et la concentration limite d'oxygène (LOC).

- **Energie minimale d'inflammation (EMI)** : exprimée en Joule (J), elle correspond à la plus petite quantité d'énergie, qui délivrée instantanément, dans un petit volume d'un mélange carburant-comburant, provoque son inflammation. Elle est déterminée avec le dispositif expérimental du tube d'Hartmann modifié ou le Mike 3 (Figure II.3) suivant la norme EN 13821 : 2002 (CEN, 2003). C'est un paramètre important pour la prévention. En effet, un arc électrique, ou des étincelles créées par frottement, ou des décharges électrostatiques générées par l'homme (Pratt, 1997) peuvent être la source d'inflammation.



Figure II.3 - Tube de Hartmann modifié de type Mike 3 (Khalili, 2012)

- **Concentration minimale explosive (CME)** : Dans la combustion il existe deux limites, une inférieure et l'autre supérieure pour définir l'inflammation en fonction de la concentration. Pour les combustibles solides, la concentration minimale d'explosion est la concentration minimale à laquelle il commence à y avoir une possibilité d'inflammation. Elle est déterminée suivant la norme EN 14034-3 :2006 (en, 2006). En dessous de cette concentration, l'inflammation est quasi impossible. A l'inverse, en l'augmentant progressivement, on atteint une concentration maximale à laquelle il n'y a pas explosion. Cette concentration maximale est difficile à observer comme remarqué par (Mintz, 1993).

- **Température minimale d'inflammation (TMI) en couche** : elle représente la plus petite température à laquelle la couche de poudre s'enflamme. Elle est déterminée avec un appareil qui se compose d'une plaque circulaire chauffée électriquement (Figure II.4). L'inflammation est considérée s'il est observé l'apparition de flamme ou de rougeoiement du matériau, une mesure de température d'au moins 450°C, une élévation de la température de 250°C en plus de la température de consigne de la plaque chauffée. Les méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière sont présentées dans la norme internationale CEI 1241-2-1.



Figure II.4 - plaque circulaire chauffée électriquement (Danzi et al. 2015)

- **Température minimale d'inflammation (TMI) en nuage** : elle représente la plus petite température permettant l'inflammation d'un nuage. C'est la température minimale de la paroi interne chaude de l'espace fermé où se trouvent les particules ou des équipements, entraînant l'inflammation dans l'air par leur contact avec le nuage de poussières. Ce paramètre permet de définir les températures maximales des équipements en fonctionnement (électriques ou mécaniques) placés en contact éventuel avec la poudre. Elle est déterminée en utilisant le four Godbert-Greenwald (Figure II.5) qui est composé d'un four cylindrique, disposé verticalement, avec une structure externe en acier inoxydable. L'inflammation du nuage de poussière est considérée si un jet de flamme est visible au-delà de la base du tube du four ou du miroir.

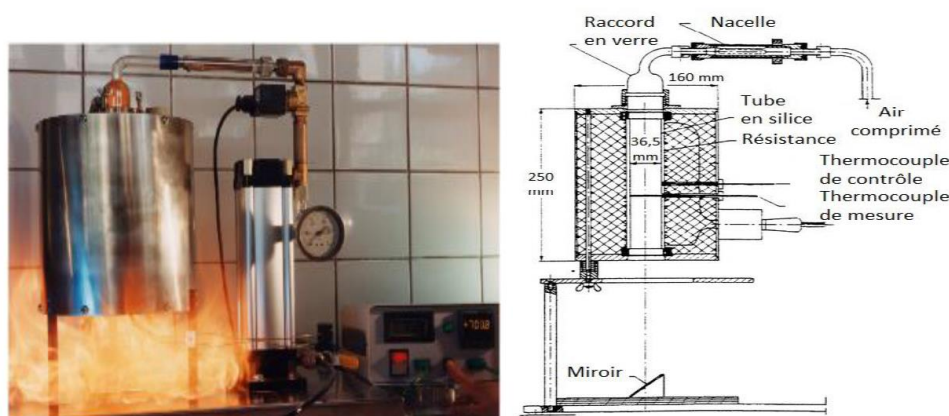
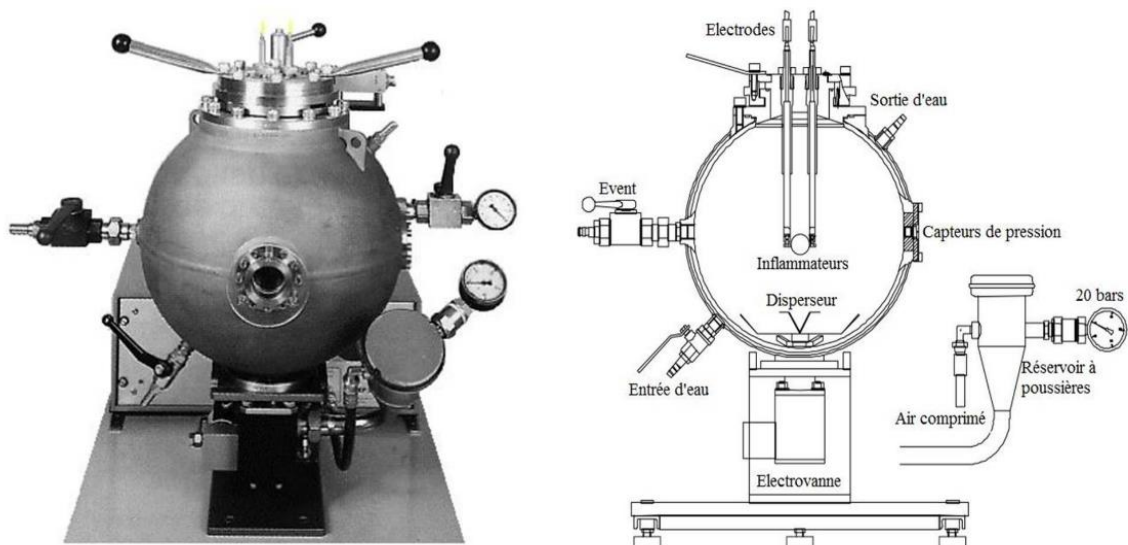


Figure II.5 - Photographie et schéma du four Godbert-greenwald (D'Amico 2016)

- **Concentration limite en oxygène (CLO) :** la concentration limite en oxygène, ou concentration minimale en oxygène (CMO) représente la plus petite concentration d'oxygène capable d'entraîner la combustion. Une atmosphère ayant une concentration en oxygène inférieure au CLO n'est pas capable d'entraîner la combustion et ne peut donc pas générer une explosion de poussière. La norme EN 14034-4 décrit la méthode d'essai permettant de déterminer la concentration limite en oxygène des nuages de poussière dans un récipient fermé, dans des conditions initiales définies de pression et de température.

II - 1 - 2 - 2 - Paramètres de sévérité d'explosion

Les paramètres de sévérité permettent de dimensionner les équipements de protections. Quand bien même des mesures de sécurité préventive sont mises en place, il est important de prendre également des mesures pour réduire les dégâts. Les paramètres de sévérité sont la pression maximale d'explosion $P_{\max}$ et la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$. Pour des conditions d'essais, ces valeurs sont déterminées à partir de la courbe de la pression en fonction du temps (Figure II.7) obtenu par dans la sphère de 20 L (Figure II.6).



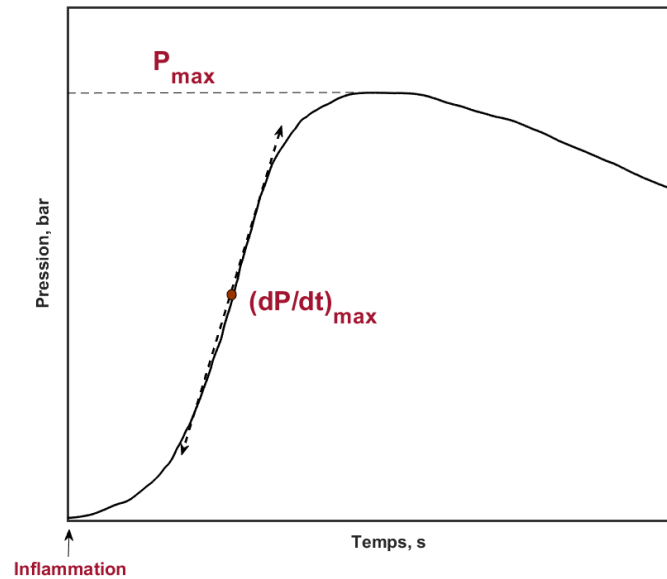


Figure II.7 - Courbe temps-pressure d'une explosion de poussières

- **Surpression maximale d'explosion ($\Delta P_{\max}$)** : c'est la pression maximale atteinte lors de l'explosion d'une poudre. Elle varie en fonction de la nature, la concentration, la granulométrie et l'humidité de la poudre.
- **Vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$** : c'est la valeur maximale de l'augmentation de la pression par unité de temps, obtenue lors de l'explosion en récipient fermé de toutes les atmosphères explosives prises à l'intérieur du domaine d'explosivité d'une poussière combustible. Elle est très sensible au volume et à la géométrie du dispositif dans lequel elle est obtenue. Mesurées dans des conditions identiques de volume, de forme d'enceinte et de source d'inflammation, les vitesses maximales de montée en pression permettent de classer les poussières en quatre catégories (Tableau II.1) en utilisant la relation cubique (II.1), en vue de la protection des enceintes par évent. Le K_{st} est une constante, appelée indice d'explosion, dépendant de la nature de la poussière et de la forme de l'enceinte. Elle ne s'applique que pour des volumes d'enceintes de forme peu allongée.

$$K_{st} = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{\max} \times V^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.1})$$

Classes	K_{st} (bar.m.s ⁻¹)
St 0	0
St 1	$1 < K_{st} < 200$
St 2	$200 \leq K_{st} < 300$
St 3	$K_{st} \geq 300$

Tableau II.1 - Classement par catégorie de poussières combustibles

- **$K_{st} = 0$** : la poussière n'est pas combustible dans une chambre de test et les pressions minimales et maximales sont aussi de 0. Nous sommes dans la classe St 0.
- **$1 < K_{st} < 200$** : signifie que la poussière est combustible et explose toujours dans la chambre de test. L'explosion est généralement « faible » mais n'exclut pas le fait qu'elle peut faire des dégâts comme l'explosion catastrophique du sucre impérial (O'Connor and Wilson B., 2011). Cette catégorie de poudre est classée St 1.
- **$200 \leq K_{st} < 300$** : l'explosion des poudres de cette catégorie sont classées en St 2 car elle est caractérisée par une gravité importante.
- **$K_{st} \geq 300$** : on parle de gravité importante des poussières de cette catégorie classées St 3.

II - 2 - Explosions de poussières métalliques

II - 2 - 1 - Combustion et explosion des poussières d'aluminium

II - 2 - 1 - 1 - Combustion de l'aluminium

Lors de la combustion d'une particule d'aluminium, on distingue plusieurs étapes avant combustion. Sarou-Kanian (2003) a observé le processus d'inflammation d'une particule d'aluminium sous atmosphère H_2O . La phase de préchauffage de la bille d'aluminium débute avec la mise en action du laser CO_2 et s'achève avec l'inflammation d'une goutte liquide résultant de la fusion de la particule. A l'aide d'une caméra rapide, les photographies des étapes d'inflammation de la particule sont observées et représentées dans la Figure II.8. On voit apparaître dans les images 1, 2, 3 de la Figure II.8 une surface légèrement rugueuse qui se rompt à un point initial (visible à partir de l'image 2). C'est la preuve de la présence de la couche protectrice d'alumine qui se rompt. A ce point de rupture, il apparaît les réactions de surface entre l'aluminium et l'atmosphère oxydante traduit par une forte activité lumineuse. La croute se liquéfie et forme plusieurs amas liquides (images 9,10, 11) qui se regroupent en un lobe d'oxyde (image 12).

Le processus d'inflammation de l'aluminium est la même dans toutes les atmosphères réactives (H_2O , CO_2 et N_2) observées par Sarou-Kanian (2003) pouvant généraliser ce processus à toutes les atmosphères combustibles pour l'aluminium. L'aluminium liquide, libérée de la couche d'alumine peut diffuser en phase vapeur vers les gaz réactifs dans une flamme qui enveloppe la particule mais qui est détachée de celle-ci sur un rayon beaucoup plus grand que celui de la particule comme illustré dans la Figure II.9.

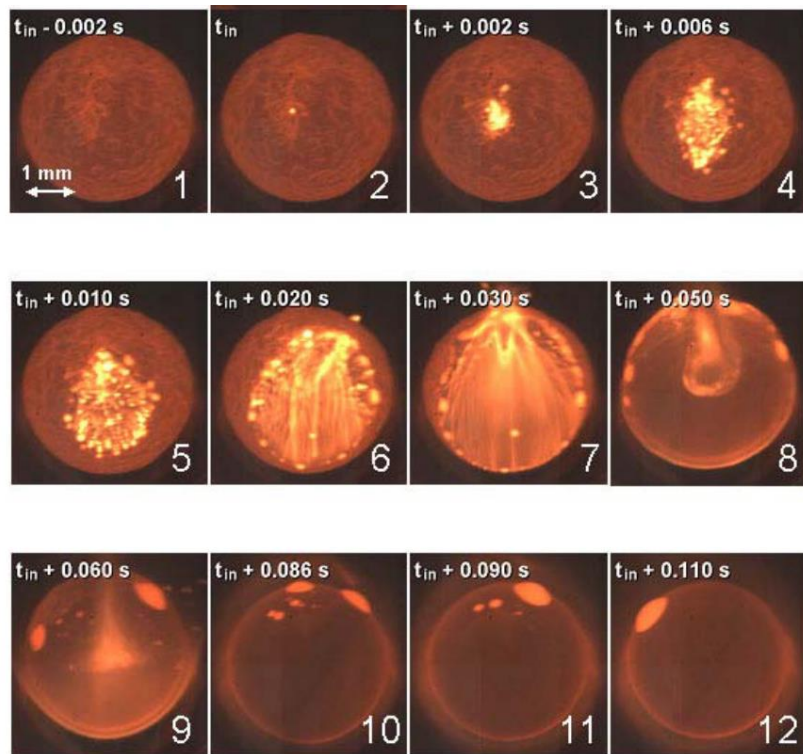


Figure II.8 - Processus d'inflammation de l'aluminium sous 100 % H₂O (Sarou-Kanian, 2003)

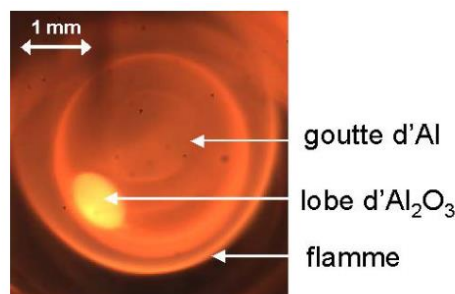


Figure II.9 - Image de la combustion de l'aluminium (Sarou-Kanian, 2003)

Selon Bazyn et al. (2007), on observe trois mécanismes de combustion d'une particule d'aluminium en fonction de la taille. Ces différences s'observent au niveau de la structure de flamme schématisée dans la Figure II.10. Le premier mécanisme est la « flamme de diffusion détachée » ou « diffusion-limited ». Il s'observe pour les tailles de particules supérieures à 50 μm . Il est observé une flamme détachée de la surface de la particule, à distance équivalente à la dimension de la particule. C'est une structure de flamme où la diffusion en phase vapeur du carburant dans l'oxydant limite la propagation du phénomène. La température de la flamme est supérieure à la température d'ébullition de l'alumine (3273 K). Ce mode de combustion est couramment observé pour des métaux légers dont la cinétique de réaction est rapide. Les oxydes produits dans la zone de réaction se condensent sous forme de nanoparticules. Le second mécanisme est la « transition » ou « transitional ». Il est observé pour des métaux satisfaisant le critère de Glassman c'est-à-dire les temps caractéristiques des processus de

transport sont comparables aux temps caractéristiques de la cinétique chimique. La flamme est dans une structure intermédiaire entre les modes de réactions hétérogène et la flamme gazeuse détachée. La température de la flamme est proche de la température d'ébullition du métal. Cette légère diminution de la température se traduit par le rapprochement de la flamme vers les particules pouvant provoquer des réactions hétérogènes en surface. Les produits de combustion issus de ce mode de combustion peuvent varier entre les nanoparticules formées dans la réaction en phase gazeuse et des micro particules dans la réaction hétérogène. Le troisième mécanisme est le « noyau rétréci » ou « Shrinking Core » observé pour la combustion de nanoparticule. La combustion est définie par l'absence de vapeur métallique et a lieu sur la surface de la particule. La température de la flamme est similaire à la température de la particule et en dessous de la température d'ébullition de l'aluminium.

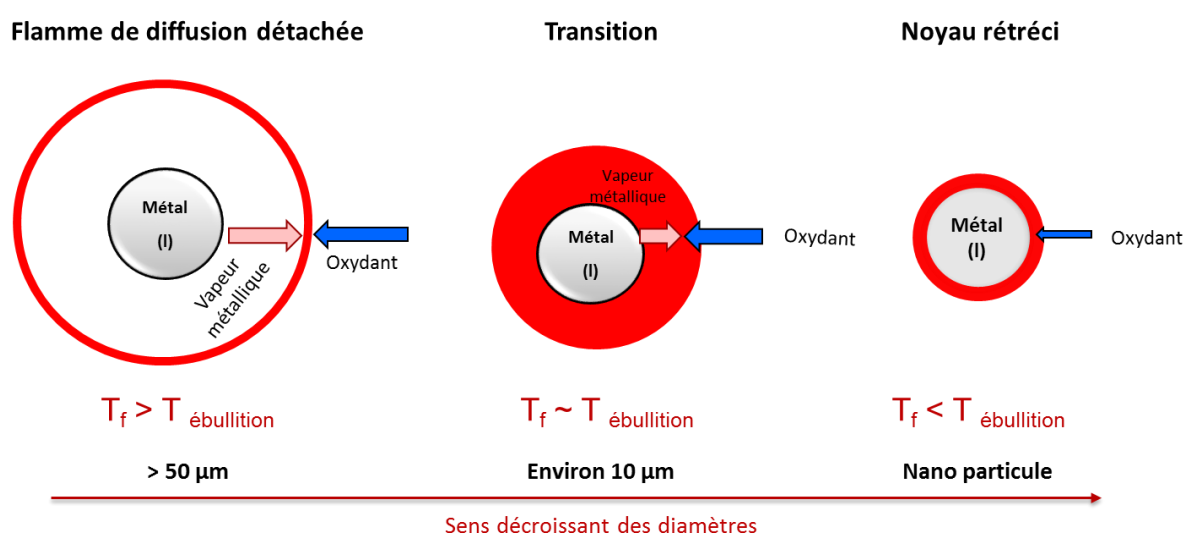


Figure II.10 - Schéma des structures de flamme observées dans la combustion d'aluminium d'après (Bazyn et al., 2007)

Le diamètre de la particule influence donc de manière significative la combustion. Des trois mécanismes de combustion de Bazyn et al. (2007), on note que ce sont les deux mécanismes, cinétique et de diffusion qui sont en compétition. Le nombre de Damköhler (Da) permet de déterminer le plus dominant et est défini comme suite :

$$Da = \frac{\tau_{diffusion}}{\tau_{cinétique}} \quad (II.2)$$

Dans le cas du mécanisme de combustion « flamme de diffusion détachée » de Bazyn et al. (2007) le nombre de Damköhler (Da) est supérieur à 1 car $\tau_{diffusion} > \tau_{cinétique}$. Pour le troisième mécanisme de combustion « noyau rétréci » $\tau_{diffusion} < \tau_{cinétique}$ donc $Da < 1$.

En utilisant un spectromètre UV visible, Goroshin et al. (2007) ont déterminé la température de flammes de type Bunsen stabilisées de la combustion d'aluminium dans l'air et dans des mélanges oxygène-argon et oxygène-hélium. Un spectromètre à basse résolution a été utilisé pour acquérir les larges spectres sur une plage de 350 à 1000 nm et un instrument à haute résolution a été utilisé pour observer les bandes moléculaires AlO et d'aluminium atomique non ionisé. Les températures de flammes maximales obtenues sont d'environ 3250 K pour la combustion de l'aluminium-air et 3350 K dans les atmosphères oxygène-argon et oxygène-hélium. La montée en température est attribuée à l'existence d'un front de flamme secondaire correspondant à une flamme de diffusion entre les sous-oxydes d'aluminium ou d'aluminium vaporisés.

Gill et al. (2010) ont déterminé le temps de combustion des particules micrométriques de tailles comprises entre 3 et 20 μm sous environnements oxydants de mélanges d'azote avec de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'eau. Ils ont aussi analysé le profil d'émission de la combustion des particules sous les différents oxydants. Lorsque l'aluminium brûle dans un mélange O_2/N_2 , ils remarquent que le profil d'émission de la combustion tend à s'élargir au fur et à mesure de l'augmentation de dioxygène (O_2). Sous oxydant correspondant au mélange CO_2/N_2 , les profils présentent un premier pic large avec une désintégration lente. Comparés aux environnements oxygénés, les bords des premiers pics sont moins nets. Dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, les premiers pics d'émissions sont plus grands. Pour les résultats du temps de combustion, ils notent une augmentation de ce temps pour de grosses particules. Dans un environnement d'oxygène, le temps de combustion diminue lorsque l'atmosphère s'enrichit en oxygène. Pour tous les mélanges d'oxydants, le temps de combustion est faible sous atmosphère d'oxygène et plus long sous atmosphère de dioxyde de carbone (CO_2).

Julien et al. (2015) ont étudié la propagation sphérique de la flamme de nuage de poussières d'aluminium à petite et grande échelle. La combustion s'effectue sous atmosphère variable d'oxygène dilué à l'azote, l'argon et l'hélium. Ils observent une propagation stable de la flamme pour des concentrations aux alentours de la stœchiométrie (300 g/m^3), en forme de spirales aux faibles concentrations et des flammes avec des formes cellulaires pour des riches concentrations.

II - 2 - 1 - 2 - Mécanisme réactionnel de la combustion de l'aluminium

Yetter et Dryer. (2001) ont calculé les températures adiabatiques de flamme de l'aluminium sous différents oxydants à pression initiale d'une atm; le Tableau II.2 présente les résultats obtenus dans les oxydants suivants : oxygène, oxygène dilué à l'argon, air, eau et dioxyde de carbone. Les calculs ont été effectués à l'équilibre thermodynamique. Des trois premières réactions, il est observé que la température est plus élevée sous oxydant d'oxygène avec 3977 K prouvant la haute densité énergétique du métal.

Réactifs	Température adiabatique (K)	Espèces ou produits	Produits
$2\text{Al(s)} + 1.5\text{O}_2$	3977,0	Al, AlO, Al_2O , O, O_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$
$2\text{Al(s)} + 1.5(\text{O}_2 + 3.76\text{Ar})$	3624,8	Al, AlO, Al_2O , Ar, O, O_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$
$2\text{Al(s)} + 1.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$	3546,5	Al, AlO, NO, N_2 , O, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$
$2\text{Al(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	3052,8	H, H_2 , H_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$
$2\text{Al(s)} + 3\text{CO}_2$	3144,4	CO, CO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$

Tableau II.2 - Température adiabatique de l'aluminium avec différents oxydants

Huang et al. (2009) se sont intéressés à l'effet de la granulométrie sur la combustion de poussières de particules d'aluminium dans l'air en utilisant un mécanisme réactionnel simplifié de la combustion de l'aluminium dans de l'air de (Catoire et al., 2003), de 8 espèces et 12 réactions chimiques. Le comportement général de la réaction de l'aluminium avec l'oxygène a d'abord été examiné en utilisant le programme Senkin, qui intègre numériquement les équations de conservation de masse et d'énergie pour un mélange homogène gazeux dans un système fermé. Le but de l'analyse est d'identifier les voies de réaction chimiques dominantes. Dans tous les cas de simulation, les réactions se produisent sur une échelle de temps d'environ $0,1 \mu\text{s}$ (temps très court dû aux seules réactions en phase gazeuse) avec des températures finales allant de 3811 à 3964 K.

Gallier et al. (2011) ont étudié la combustion d'une goutte d'aluminium de $100 \mu\text{m}$ de diamètre dans un mélange oxygène/argon. Des simulations ont été effectuées en prenant un écoulement réactif incluant Navier-Stokes avec un mécanisme simplifié de 8 espèces et 10 réactions. Le modèle numérique a été validé à partir des comparaisons des résultats expérimentaux de temps de combustion et des températures et fraction molaire d'AlO expérimentaux de Bucher et al. (1998) de l'aluminium brûlant dans un mélange O_2/Ar de 21/79 sous 1 atm et 300 K. Les évolutions de la température et de la fraction molaire de l'espèce AlO sont représentées en fonction la distance adimensionnelle à la surface r/R . La température obtenue par simulation atteint 4000 K près de la surface de la gouttelette d'aluminium puis diminue. La valeur maximale de la température expérimentale est également d'environ 4000 K mais semble être un peu plus éloignée par rapport à celle obtenue par simulation. L'évolution de l'espèce AlO obtenue par calcul, est similaire aux résultats d'expériences. Cependant, le pic de la fraction molaire d'AlO obtenue par simulation est légèrement décalé à $r = 3R$ comparé à l'expérimental qui est à $r = 2,2R$.

Starik et al. (2014) se sont intéressés à la combustion de l'aluminium dans l'eau avec un mécanisme réactionnel de 16 espèces et 59 réactions en prenant en compte le processus d'une formation de phase condensée. Le mécanisme de réaction développé permet de décrire avec une précision raisonnable les données expérimentales sur la température d'inflammation dans les systèmes $\text{Al-O}_2/\text{Ar}$ et $\text{Al-H}_2\text{O}$. L'allumage de la combustion de l' $\text{Al-H}_2\text{O}$ est en deux étapes une en phase liquide et l'autre en phase gazeuse. Si l'aluminium entre dans l'environnement en phase liquide, l'inflammation se produit à une température plus élevée, à 1300 K pour le mélange stœchiométrique $\text{Al(l)-H}_2\text{O}$. Lorsque l'Al réagit avec la vapeur d'eau

en phase gazeuse, l'inflammation est prédite à 300 K à la stœchiométrie Al (g)-H₂O. Les principaux produits de combustion de l'Al (l)-H₂O sont H₂ et Al₂O₃ liquide; la température finale ne dépasse pas les 3250 K à la richesse initiale de 0,9. Dans le cas de la combustion de l'Al(g)-H₂O à la stœchiométrie, la température est proche des 3500 K. Les principaux produits sont H et H₂. Il a été démontré qu'en diminuant la température d'inflammation, on pouvait augmenter le rendement en hydrogène dans les gaz d'échappement.

La structure de flamme et la température de combustion de l'aluminium dans l'air ont été étudiées par Bojko et al. (2015) avec un mécanisme de 22 espèces et 46 réactions. Pour valider son modèle, des comparaisons ont été effectuées avec les résultats de structure de flamme de (Bucher et al. 1996), des masses molaires des espèces AlO et Al₂O₃ en fonction de la température. Le pic maximal de la fraction molaire d'Al₂O₃ concorde avec celui des expériences.

Glorian et al. (2016) ont développé un mécanisme sur la combustion hétérogène de l'aluminium avec 25 espèces. Dans cette étude ils présentent les mécanismes de la première phase, la surface de combustion avec 49 réactions et de la combustion en phase gazeuse de l'aluminium avec 51 réactions. Les travaux sont considérés sur des simulations numériques directes d'une particule d'aluminium en combustion. La particule est supposée être à une température supérieure à la température de fusion de la coquille d'alumine (environ 2300 K). Par conséquent, cette coquille d'alumine protectrice fond laissant une surface d'aluminium libre de réagir avec l'oxydant. Le modèle cinétique ne prend pas en compte l'allumage de la particule supposée sphérique, mais plutôt une combustion régulière sur l'hypothèse de la surface d'aluminium libre (suggérant une température de particule au-dessus de 2300 K). Pour valider son modèle, la température, les fractions molaires des espèces AlO et Al₂O₃ obtenues par simulation ont été comparées aux résultats expérimentaux de Bucher et al. (1996).

II - 2 - 1 - 3 - Explosibilité des poudres d'aluminium

Cashdollar and Zlochower (2007) étudient les paramètres de sévérité de quatre poudres d'aluminium de diamètres moyens de 1, 7, 15 et 40 µm. Les concentrations minimales d'explosion sont d'environ 120 g/m³ pour la poudre de 40 µm et 90 g/m³ pour les trois autres. Les surpressions maximales d'explosion sont de 9.4, 9, 7.5 et 6.6 bars pour les quatre poudres dans le sens croissant des diamètres. Ils obtiennent une température des particules de 2800 K pour la poudre de 15 µm mesurée avec un pyromètre infrarouge à six couleurs.

Nifuku et al. (2007) ont étudié l'influence de la taille des particules sur l'énergie minimale d'inflammation et l'effet de la concentration sur la température d'inflammation. L'énergie d'inflammation augmente en fonction de l'augmentation de la taille des particules : de 6 mJ pour 8-20 µm à environ 48 mJ pour celles de plus de 37 µm. Inversement, la température d'inflammation diminue pour les concentrations les plus grandes. Cette

tendance peut s'expliquer par la réduction de la distance entre les particules dans le nuage de poussières. La température minimale enregistrée est de 750 °C.

L'aluminium est connu pour sa forte réactivité avec l'eau. M. Traore O. Dufaud L. Perrin. (2009) ont étudié l'influence de l'humidité dans les paramètres de sensibilité et de sévérité à l'explosion de la poudre d'aluminium. L'étude a été effectuée avec de la poudre d'aluminium au diamètre moyen de 7 μm . Il a été noté aucune influence sur l'allumage de poudre d'aluminium au pourcentage d'humidité de 60 et 75 %. L'énergie minimale d'inflammation est de 12 à 13 mJ pour la poudre sèche et pour les poudres humides. Cependant, il est noté que l'humidité a une influence sur les paramètres de sévérité notamment à 60 à 76 % d'humidité relatif à l'équilibre. Cette différence est perceptible sur le taux maximal d'augmentation de pression qui passe de 1530 bar/s pour les poudres sèches à 2100 et 2150 bar/s pour une concentration de 250 g/m³.

Bernard et al. (2010) ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation de la poudre d'aluminium de diamètre moyen 27,5 μm avec le tube d'Hartmann (version modifiée construit au laboratoire). Ils obtiennent une valeur de 32 mJ en utilisant la loi statistique log normale.

Li et al. (2011) déterminent la pression maximale et la vitesse maximale de montée en pression de microparticules (75 μm) et de nanoparticules (35, 75, 100 nm) d'aluminium avec la sphère de 20 L. Les nano particules ont une vitesse de montée en pression environ deux à six fois plus importantes que celles de particules micrométriques.

Choi et al., (2015) étudient l'énergie minimale d'inflammation en utilisant le dispositif expérimental commercial, le Mike 3, conforme au standard. Ils remarquent également que l'azote de l'air influe sur L'EMI. L'énergie a tendance à augmenter lorsque l'on augmente la concentration d'azote dans le mélange oxygène-azote.

Lomba et al. (2015) déterminent la pression maximale et la vitesse de montée en pression de trois lots d'aluminium aux diamètres moyens de 7, 11 et 17.9 μm . Ils déterminent la vitesse de combustion turbulente pour des richesses unités et en variant la pression initiale entre 0,8 et 1,2 bars. La sévérité d'explosion est importante pour les particules de plus petits diamètres. La vitesse maximale de montée en pression est de 800 bar/s pour la poudre à 7 μm , 400 bar/s pour celle à 11 μm et inférieure à 200 bar/s pour la poudre à 17,9 μm . Les pressions maximales varient entre 7 et 9 bars.

Q. Li et al. (2016) ont étudié l'effet de la concentration, de la taille des particules et de la surface spécifique du nuage de poussières d'aluminium sur la sévérité d'explosion de six lots d'aluminium de diamètres moyens compris entre 1,57 et 37 μm . En utilisant la bombe sphérique de 20 litres, ils ont déterminé la pression maximale, la vitesse maximale de montée en pression et analysé les produits de combustion. Les tests ont été effectués pour des concentrations variant de 30 à 1000 g/m³. La pression maximale d'explosion augmente avec la concentration jusqu'à 500 g/m³ et tend à diminuer pour les concentrations plus élevées. A

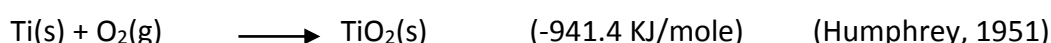
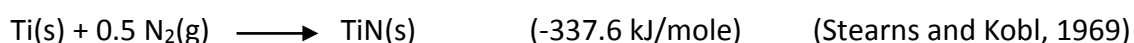
concentration fixe, elle diminue lorsque les diamètres moyens de particule augmentent. Ils ont également montré que les paramètres de sévérité augmentent dans le sens croissant de la surface spécifique. Les analyses des produits de combustion montrent des morphologies différentes en fonction de la sévérité d'explosion ; plus les pressions d'explosion sont élevées, plus les particules d'oxyde formé sont petites (nanométriques). Par diffraction des rayons X (DRX), les auteurs montrent que les produits de combustion, pour les faibles pressions, sont constitués de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et leurs pics de diffraction correspondent aux réflexions $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (220) et (440). Dans des conditions de pression d'explosion élevées, est détectée la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Li et al. (2017) ont caractérisé l'explosion de trois lots d'aluminium de diamètre moyen 48, 75 et 120 μm . Ils ont étudié l'effet de la concentration, de la taille des particules sur l'énergie minimale d'inflammation (EMI), la concentration minimale d'explosion (CME), la pression maximale (P_{max}) et le coefficient (K_{st}). Les résultats montrent les tendances traditionnellement observées : plus les diamètres des particules sont grands, moins les poudres sont sensibles et moins leur explosion est sévère.

II - 2 - 2 - Combustion et explosion des poussières de titane

II - 2 - 2 - 2 - Combustion du titane

Humphrey (1951) et Mixter (1909) se sont intéressés à la chaleur produite lors de la combustion du titane en utilisant un calorimètre. Ils déduisent les enthalpies de combustion des différentes espèces produites lors de la combustion.



Molodetsky (1998) a étudié les phases de combustion de particules de titane de 240 à 280 μm dans l'air. Les températures de combustion ont été mesurées en temps réel en utilisant un pyromètre optique à trois longueurs d'onde (488, 640 et 510 nm). Les températures maximales obtenues sont proches de 2673 K, inférieures à la température d'ébullition du titane (3136 K) ou de ses oxydes. A l'approche de la fin de la combustion, la température diminue pour avoisiner les 2053 K. Il est noté que la combustion des particules de titane se termine toujours par des explosions et les produits de combustion récoltés (non analysés) ressemblaient au Ti_2O_3 par la coloration.

Kelzenberg et al. (Kelzenberg, Weiser, Roth, Schulz) ont étudié la flamme de combustion d'un lit de poudre de titane avec de l'oxygène pur. Dans cette analyse la Figure II.11 (a) montre les émissions de gaz produites par les particules. Ce sont les vapeurs métalliques qui entrent

en combustion avec l'oxydant. Les auteurs ont également noté que la combustion de particules de plus grandes tailles se termine par une explosion (Figure II.11 b).

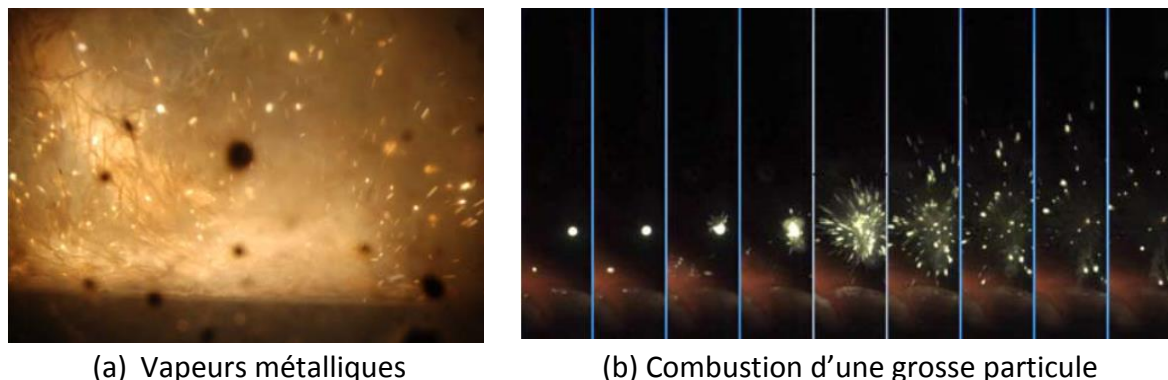


Figure II.11 - Image de combustion de poudre de titane dans l'oxygène

Shafirovich et al. (2008) étudient la combustion de particules de titane en lévitation dans l'air. Ils déterminent le temps de combustion (t_d) en millisecondes des particules de tailles de diamètre (d) (en mm) comprises entre 15 et 110 μm selon l'équation (II.3). Dans l'analyse des séquences de combustion de la particule, ils remarquent que la combustion se termine par une explosion de cette dernière, telle que constatée par S. Kelzenberg et al. et Molodetsky (1998).

$$t_d = 1.29 \times 10^3 d^{1.56} \quad (\text{II.3})$$

Yu et al. (2016) ont étudié le comportement de la combustion de poudre micrométrique (35 μm) et nanométrique (50 nm) de titane. La caractérisation des poudres par analyse thermogravimétrique a montré que la poudre nanométrique réagit plus facilement à l'oxygène que celle micrométrique. Les résultats ont montré que la vitesse de propagation de la flamme des nanos poussières avec 0,204 m/s est inférieure à celle des micros poussières avec 0,402 m/s pour une concentration de 258 g/m³. En utilisant une caméra à grande vitesse au cours de l'explosion dans un dispositif de tube modifié, ils ont analysé les flammes de microstructure et les mécanismes de propagation des deux poudres. Ils observent que les petites particules vont dans le front de flamme et participent à la réaction de combustion en dégageant de la chaleur. Cette chaleur est communiquée aux autres particules qui réagissent à leur tour avec l'oxygène pour former des oxydes de titane (de couleur jaune). La Figure II.12 présente le phénomène de combustion de micro et nano particules de titane. Lorsque la température augmente, une réaction d'oxydation se fait à la surface solide de la particule formant ainsi des oxydes de titane. Lorsque la température augmente à nouveau, la particule de titane et les oxydes deviennent liquides. L'oxygène et l'azote de l'air sont absorbés par la surface de l'oxyde de titane fondu dû à l'absorption physique « physical absorption » des forces de Van der Waals. L'oxygène se dissocie puis est ensuite dissout par la couche de la surface de l'oxyde par absorption chimique (« chemical absorption ») et réagit avec le titane. Dans le même temps,

l'azote se dissocie puis est dissout par le titane fondu. Cette réaction du titane avec l'oxygène augmente la température entraînant une micro explosion causée par l'éjection d'une partie des gaz.

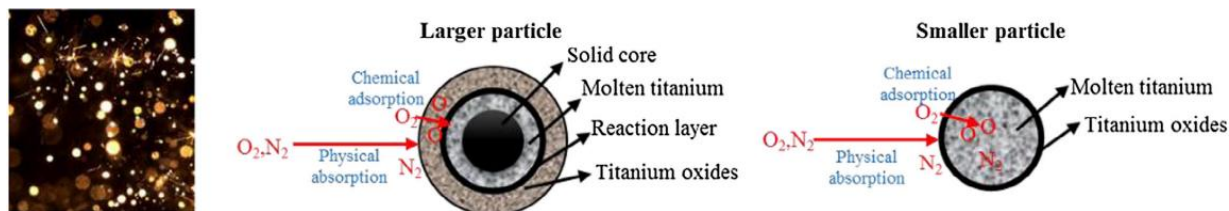


Figure II.12 - Phénomène de micro explosion dans une micro et nano particules de titane (Yu et al. 2016)

L'analyse par microscope électronique à balayage des poudres avant et après inflammations indique que la réaction d'oxydation se produit à la surface en phase liquide à cause de la forme sphérique des produits de combustion. L'analyse des produits de combustion des micros et nanos poudres a été effectuée par spectroscopie photoélectronique à rayons X. Les produits de combustion de la poussière micrométrique (35 μm) contiennent 85 % de TiO_2 et 15 % de Ti_2O_3 et celle de la poussière nanométrique (50 nm) 61 % de TiO_2 , 18 % de Ti_2O_3 , 8 % de TiO et 13 % de TiN . Les produits de combustion de la poussière micrométrique ne contiennent pas du TiN car il est supposé qu'une majorité de l'azote dissout dans la surface est éjecté lors de la micro explosion.

Gao et al. (2017) ont étudié le comportement de la propagation de la flamme et analysé les produits de combustion de nano particules de titane (40 nm). La Figure II.13 montre que les petites particules dans le front de flamme ont participé à la réaction de combustion. Les grosses particules, absorbent l'énergie émise par convection thermique et rayonnement d'autres particules pour ensuite entrer en combustion. Ils ont aussi noté des micros explosions probablement due à la libération de composants gazeux de la surface des particules de titane. Les résultats d'analyse ont montré que les produits de combustion du titane à 40 nm de dimension de particules contiennent 43 % de TiO_2 , 27 % de Ti_2O_3 , 21 % de TiO et 9 % de TiN . Ils ont également noté, comme Yu et al. (2016), que l'azote (N_2) joue un rôle très important dans la combustion des particules de titane.

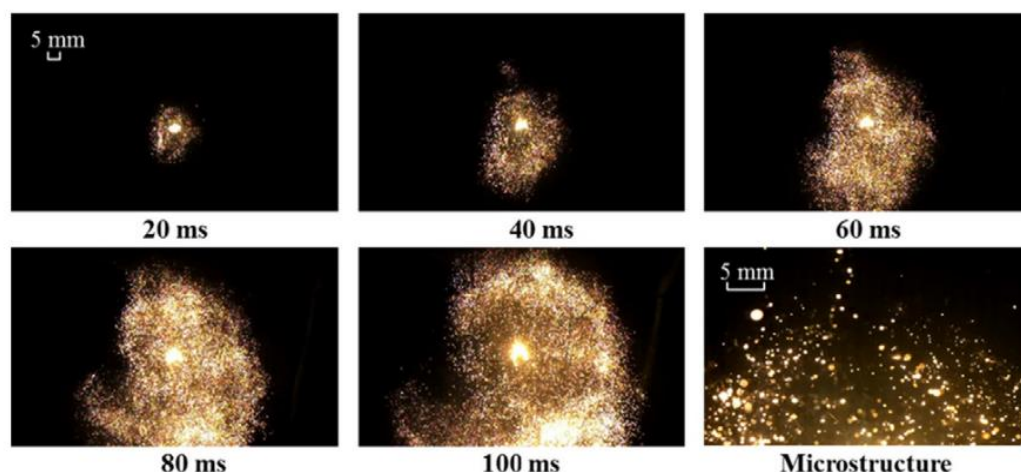


Figure II.13 - Comportement de la propagation de la flamme de 40 nm de nuage de titane (Gao et al. 2017)

II - 2 - 2 - 3 - Explosibilité des poudres de titane

Cashdollar and Zlochower (2007) ont étudié les paramètres d'explosibilité d'une poudre de particules de forme allongées de diamètre moyen $25\ \mu\text{m}$ en bombe sphérique de 20 litres. Ils déterminent la concentration minimale d'explosion à $70\ \text{g/m}^3$ pour un allumeur de 2500 J. La surpression maximale obtenue est de 5,7 bars. En utilisant un pyromètre infrarouge à six longueurs d'onde, ils ont mesuré une température des particules à environ 2800 – 3000 K.

Wu et al. (2009) ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation de poudres de titane nanos et micrométriques avec le dispositif Mike 3 en fonction de la concentration. L'énergie minimale est inférieure à 1 mJ pour les nano particules et micro particules de diamètre moyen $3\ \mu\text{m}$. Ils obtiennent 21 mJ pour les poudres de $8\ \mu\text{m}$ et $45\ \mu\text{m}$ et 18 mJ pour la poudre de $20\ \mu\text{m}$.

Boilard et al. (2013) ont caractérisé la violence d'explosion de poudres nanométriques (150, 60-80 et 40-60 nm) micrométriques (150, 45 et $<20\ \mu\text{m}$) de titane. Dans les résultats publiés, ils ont également déterminé les paramètres de sensibilité des poudres à savoir l'énergie et la température minimale d'inflammation (EMI et TMI). Les surpressions obtenues sont de 5,5 bars pour $150\ \mu\text{m}$, de 7,7 bars pour $45\ \mu\text{m}$ et de 6,9 bars pour celles supérieures à $20\ \mu\text{m}$. Ils ont noté des difficultés pour évaluer et comparer la sévérité d'explosion entre les poudres micrométriques et nanométriques due au pré-allumage des poudres nanométriques avant la chambre de combustion. Les EMI sont comprises entre 1 et 3 mJ pour les poudres de $45\ \mu\text{m}$ et $150\ \mu\text{m}$ et inférieure à 1 mJ pour les poudres nanométriques et celles inférieures à $20\ \mu\text{m}$.

Yuan et al. (2014) ont étudié l'influence de TiO_2 sur la température minimale d'inflammation de poudres nano et micrométriques de titane. Ils ont noté que dans un

mélange de particules nanos et micrométriques, l'ajout de nano particules a tendance à diminuer cette température minimale d'inflammation. De plus, contrairement à l'ajout de nanos particules, le TiO_2 a tendance à augmenter la température minimale d'inflammation.

II - 2 - 3 - Combustion et explosion des d'alliages d'aluminium et de titane

Dans la littérature scientifique, très peu d'études ont été publiées sur les alliages d'aluminium et de titane utilisés dans l'industrie. Quelques scientifiques s'intéressent à l'étude des alliages comme Shoshin et Dreizin (2006) sur l'étude du temps de combustion et de la flamme où les métaux (Al et Ti) sont mécaniquement alliés. Plusieurs compositions sont étudiées à différents pourcentages de titane.

Suite à l'explosion catastrophique en Chine, G. Li et al. (2016) ont étudié les paramètres d'explosion des alliages d'aluminium dans l'industrie. Dans les déclarations des survivants, il est noté avoir entendu une série de plusieurs explosions. Les enquêtes ont révélé que la poussière produite par le polissage est la seule raison de l'explosion. Le diamètre moyen des particules d'alliage d'aluminium recueilli sur le site d'accident est de $19\ \mu\text{m}$. La composition chimique de cette poudre recueillie est de 88,4 % d'aluminium, 10 % de silicium, 0,11 % de magnésium et de 0,55 % de fer en masse correspondant à un alliage aluminium-silicium. Les études des paramètres d'explosion ont noté une pression maximale de 11 bars, avec un K_{st} de $250\ \text{bar.m.s}^{-1}$ et une énergie minimale d'inflammation faible comprise entre 7 et 11 mJ.

Bernard et al. (2017) ont étudié l'allumage et l'explosibilité de l'alliage AlSi10Mg . Ils ont analysé l'influence de la granulométrie, de la concentration et du vieillissement sur l'énergie minimale d'inflammation. Les résultats montrent que l'énergie minimale d'inflammation tend à augmenter pour des granulométries croissantes et des faibles concentrations. Cette sensibilité d'inflammation n'est pas affectée par le vieillissement de la poudre, 14 mJ pour celle vieillie de deux ans (stockée en atelier dans un récipient étanche) et 11 mJ pour la poudre neuve. Les surpressions et vitesse maximale de montée en pression sont respectivement de 8,5 bars et $165\ \text{bar.m.s}^{-1}$. Les températures de particules analysées par pyrométrie varient de 2550 à 3050 K en fonction du mode de combustion.

II - 3 - Etude des mélanges hybrides

Dans le projet EXPAAALT, l'étude bibliographique, centrée sur les mélanges de poudres, a pour but de vérifier la loi de Le Chatelier pour les mélanges de poudres métalliques afin de répondre aux problématiques de sécurité suivantes : risque d'explosion dans les systèmes de ventilation (dépôt de différents types d'alliage) et dans le système de transport ou de stockage d'une ou de plusieurs poudres.

II - 3 - 1 - Loi de le Chatelier : limite d'inflammabilité

La Loi de Le Chatelier permet de déduire la limite d'inflammabilité de mélanges combustibles ; cette loi s'applique à la limite inférieure. Soit L_i la limite d'inflammabilité du combustible et C_i la concentration dans le mélange. La limite inférieure L du mélange est exprimée par la Loi de Le Chatelier suivant l'équation (II.4) et permet de déterminer la zone explosive de la zone non explosive comme présenté dans la Figure II.14. La droite de Le Chatelier est représentée selon l'équation (II.5).

$$L = \frac{100}{\sum_i \left(\frac{C_i}{L_i} \right)} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{C_1}{CME_1} + \frac{C_2}{CME_2} = 1 \quad (\text{II.5})$$

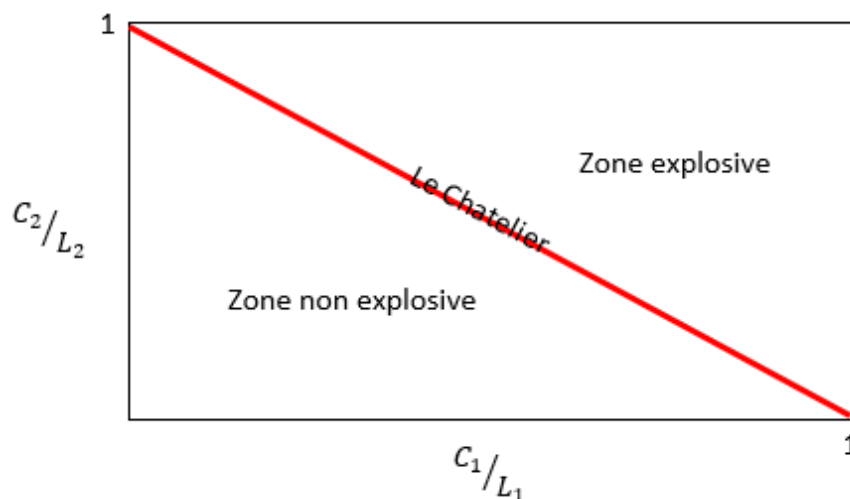


Figure II.14 - Illustration de la limite d'inflammabilité d'un mélange hybride par application de la loi de Le Chatelier

La limite L du mélange est algébriquement comprise entre le maximum et le minimum de la limite d'inflammabilité des combustibles qui constituent le mélange hybride. Mashuga and Crowl (2000) présentent les preuves de la validité de la Loi de Le Chatelier basée sur la thermodynamique. Ils déterminent également les hypothèses émises pour aboutir à l'obtention de l'équation de la Loi de Le Chatelier. Les hypothèses sont les suivantes :

- Les capacités calorifiques des produits combustibles sont constantes.
- Le nombre de moles de gaz est constant
- Les cinétiques de combustion des combustibles purs sont indépendantes et inchangées par la présence des autres combustibles
- La température adiabatique de flamme est la même pour tous les combustibles

Il est à noter que l'hypothèse d'un nombre constants de moles des gaz pour les poudres métalliques combustibles est irréaliste due à la formation des oxydes solides. Il est aussi difficile d'appliquer l'hypothèse de la température adiabatique de flamme similaire pour les combustibles. Les hypothèses de la validité de la loi de Le Chatelier sont toujours discutées. D'après Richard W. Prugh (2007), la relation linéaire de Le Chatelier ne s'applique qu'aux mélanges dont les rapports des capacités thermiques (ou calorifiques), ou les indices de déflagration (K_g ou K_{st}) sont similaires. Cette loi n'est pas toujours vérifiée dans les mélanges hybrides. Le paragraphe (II-3-2) de ce chapitre présente quelques résultats de l'application de cette loi dans des études de mélanges hybrides (solide/gaz et solide/solide).

II - 3 - 2 - Explosions de poussières de mélanges hybrides

II - 3 - 2 - 1 - Mélanges hybrides solide/gaz

Dans les analyses bibliographiques de Khalili, (2012), il est noté que l'une des premières études de l'influence des gaz combustibles dans l'air sur l'explosion de poudre a été effectuée par Nagy et Portman (John and Portman, 1961) d'après Eckhoff (2003). Ils ont étudié les paramètres d'explosibilité du charbon avec 2 % de méthane dans l'air à différents niveaux de turbulence. Les résultats ont montré que la cinétique de combustion est plus rapide dans le cas du mélange charbon/méthane que dans le cas du charbon pur à un niveau de turbulence intense.

Bartknecht (1989) dans son livre, a étudié l'explosion de plusieurs mélanges solide/gaz. En considérant ses résultats d'explosibilité du mélange hybride PVC/méthane, il n'observe pas la corrélation linéaire de la limite d'inflammabilité de la loi de Le Chatelier mais une corrélation hyperbolique conformément à l'équation (II.6). Dans ses commentaires il note que cette différence est due au méthane qui a une faible vitesse de combustion car le mélange PVC/propane suit la loi suivante.

$$LIE_{hybride} = CME \left(\frac{C}{LIE_{gaz}} - 1 \right)^2 \quad (II.6)$$

Amyotte et al. (1991) ont étudié l'explosibilité du mélange hybride charbon/méthane avec 2 % de méthane dans une bombe sphérique de 26 L. Ils ont analysé l'influence du méthane dans l'explosibilité du charbon. Ils ont noté que la limite d'inflammabilité du charbon diminuait lorsque le méthane est présent. La pente de la limite d'inflammabilité peut être prédite par la loi de Le Chatelier pour différents pourcentages de méthane. Ils ont vérifié l'application de cette loi dans le mélange hybride charbon/méthane ainsi que dans ses travaux (Amyotte et al., 1993).

Cashdollar (2000) s'est aussi intéressé à l'explosibilité de mélange hybride charbon/méthane en utilisant la bombe sphérique de 20 litres avec des allumeurs de 2500 J. Ils n'observent pas cette linéarité de la loi Le Chatelier mais une courbure. Les deux zones sont délimitées mais le nombre de test d'explosibilité n'est pas représentatif pour confirmer. Il conclut que cette courbure résulte de la différence d'inflammabilité des deux combustibles. L'idéal selon lui serait d'effectuer les tests dans une grande chambre comme celle d'1 m³ ou avec une source d'allumage très forte. Il conclut que la loi de mélange de Le Chatelier est suffisante pour la prédiction.

Garcia-Agreda et al. (2011) ont étudié le comportement de l'explosion du mélange hybride acide nicotinique/méthane en variant la concentration des deux combustibles (1 à 10 % pour le méthane et 30 à 250 g/m³ pour l'acide nicotinique). Le méthane est très violent à l'explosion, comparé à l'acide nicotinique et au mélange méthane/acide nicotinique. Les auteurs ont noté qu'aux concentrations de 30 et 60 g/m³ la poudre seule n'est pas inflammable. Mais la présence du méthane active la combustion et les sévérités sont alors comparables à celles d'une concentration de 125 g/m³. Après les différents tests d'explosibilité du mélange acide nicotinique/méthane à concentration variable, ils ont noté que la loi de Le Chatelier délimite la zone d'explosibilité et de non explosibilité comparé à celle de Bartknecht (1989) (équation II.6).

Denkevits and Hoess (2015) se sont intéressés à l'explosibilité du mélange hybride solide/gaz avec une poudre métallique. Le mélange étudié est l'aluminium/hydrogène en utilisant la bombe sphérique de 20 L. La poudre d'aluminium est de diamètre moyen 1 µm. Dans les résultats à 10 % d'hydrogène (10 % du total gazeux H₂ + air), ils notent deux étapes de combustion lorsque la concentration d'aluminium est faible et une étape à forte concentration comme le montre la Figure II.15 et la Figure II.16. A faible concentration d'aluminium (100 g/m³) dans le mélange, la combustion commence d'abord avec l'hydrogène, selon les analyses, l'H₂ brûle entièrement, puis la poussière d'aluminium réagit avec l'oxygène restant. Dans le cas de forte concentration d'aluminium (400 g/m³), l'explosion s'effectue en une étape, mais une petite quantité d'hydrogène est brûlée pour « déclencher » la combustion de la poussière d'aluminium. Ils observent le régime à deux étapes dans les mélanges riches

en oxygène. Dans l'ensemble de leurs études, ils notent que les mélanges Al/H₂ ont un taux de montée en pression plus important que chacun des combustibles séparément.

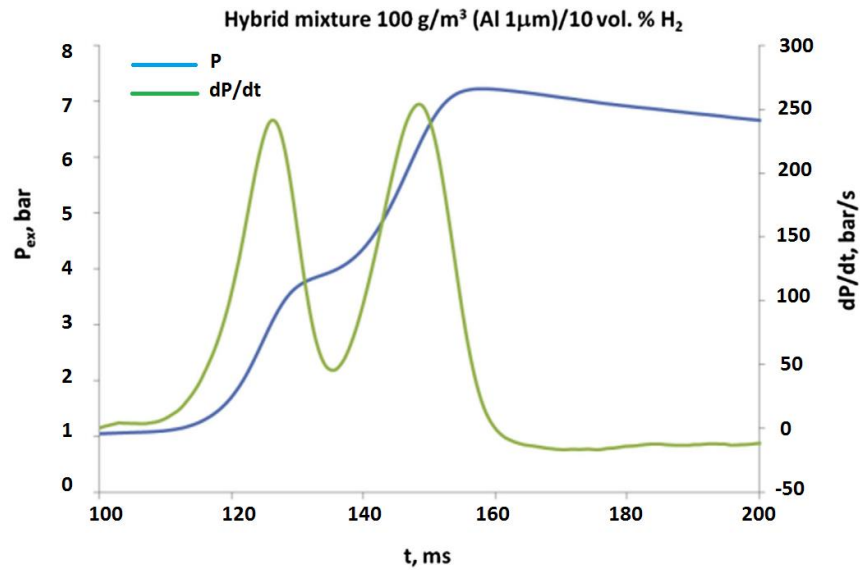


Figure II.15 - Paramètres de sévérité du mélange Al/H₂ avec une faible concentration d'aluminium

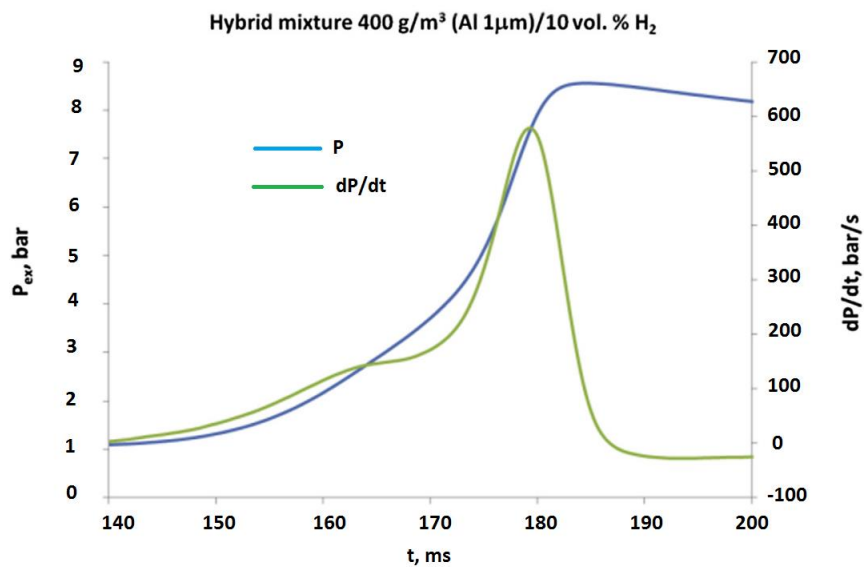


Figure II.16 - Paramètres de sévérité du mélange Al/H₂ avec une forte concentration d'aluminium

II - 3 - 2 - 2 - Mélanges hybrides solide/solide

Khalili (2012) dans ses travaux de recherches a étudié l'explosibilité des mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol et amidon/méthane dans une bombe sphérique de 20 L. Les résultats obtenus dans les deux mélanges hybrides ne valident pas la loi de Le Chatelier comme présenté dans la Figure II.17 et Figure II.18. Des mélanges explosifs ont été notés à faibles concentration du stéarate de magnésium (en dessous de sa concentration minimale d'explosion) pour des valeurs inférieures à la LIE de l'éthanol. Il est noté que la température adiabatique de l'amidon est plus importante que celle du méthane. La loi pseudo-hyperbolique de Bartknecht (équation II.6) semble être validée dans ces cas de mélanges hybrides. La conclusion de ses analyses est d'éviter l'utilisation de la loi de Le Chatelier si les différences entre la température adiabatique de flamme des combustibles sont très différentes.

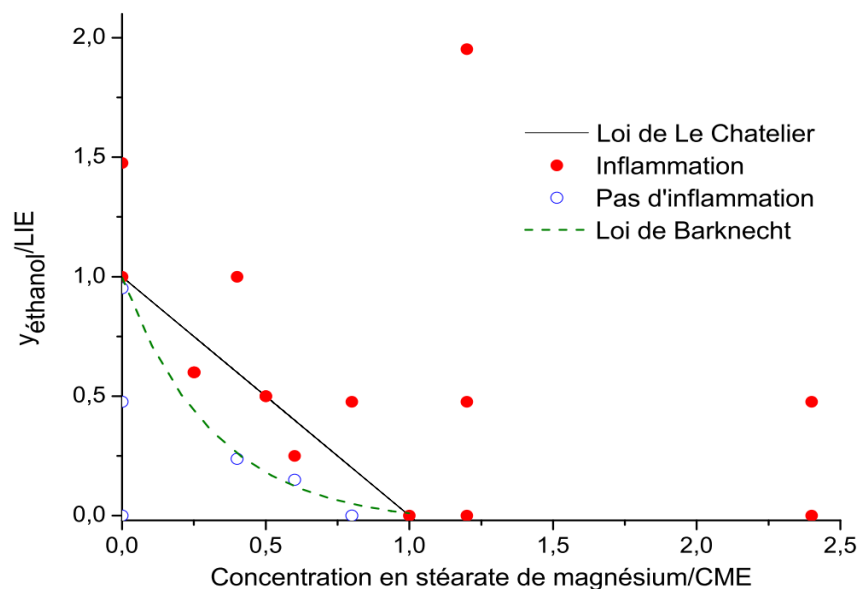


Figure II.17 - Représentation des limites d'inflammabilité de mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol (Khalili, 2012)

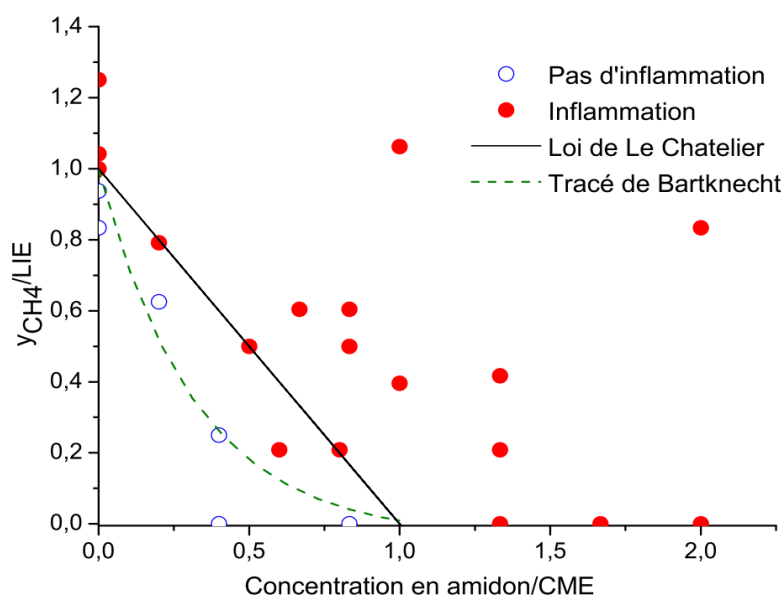


Figure II.18 - Représentation des limites d'explosivité de mélanges amidon/méthane (Khalili, 2012)

Très peu d'auteurs se sont intéressés à l'application de cette loi dans le cas des mélanges poussières-poussières. Certains se sont intéressés à ce type d'explosion comme Sanchirico et al. (2015). Ils ont étudié la combustion de mélanges hybrides de trois poudres qui sont le lycopodium, l'acide nicotinique et l'acide ascorbique en utilisant la bombe sphérique de 20 L avec allumage électrique. Les tests d'explosibilité ont été effectués d'abord avec les poudres séparément, puis deux par deux et terminés par les mélanges des trois poudres. La combustion des trois poudres séparément a montré que l'acide nicotinique est plus sévère en explosion suivie du lycopodium et de l'acide ascorbique. Dans les mélanges ils notent que la sévérité d'explosion du mélange acide nicotinique/lycopodium est entre la sévérité des deux poudres et a tendance à se rapprocher de l'acide nicotinique. Le mélange ascorbique/lycopodium est plus sévère que les deux poudres séparément. Quant au mélange acide nicotinique/acide ascorbique, la sévérité du mélange est comme une moyenne des sévérités des deux poudres. Les mélanges des trois poudres (lycopodium : acide nicotinique : acide ascorbique) ont montré que le mélange riche en acide nicotinique (1 : 2 : 1) est plus sévère en explosion suivi du mélange riche en acide ascorbique (1 : 1 : 2). Le mélange riche en lycopode (2 : 1 : 1) présente une sévérité inférieure comparativement aux deux autres mélanges exceptés à la concentration de 500 g/m^3 . En appliquant la loi de Le Chatelier dans le mélange hybride lycopode/acide nicotinique, les auteurs ont noté que la loi définit bien la limite inférieure d'inflammabilité du mélange comme montré dans la Figure II.19.

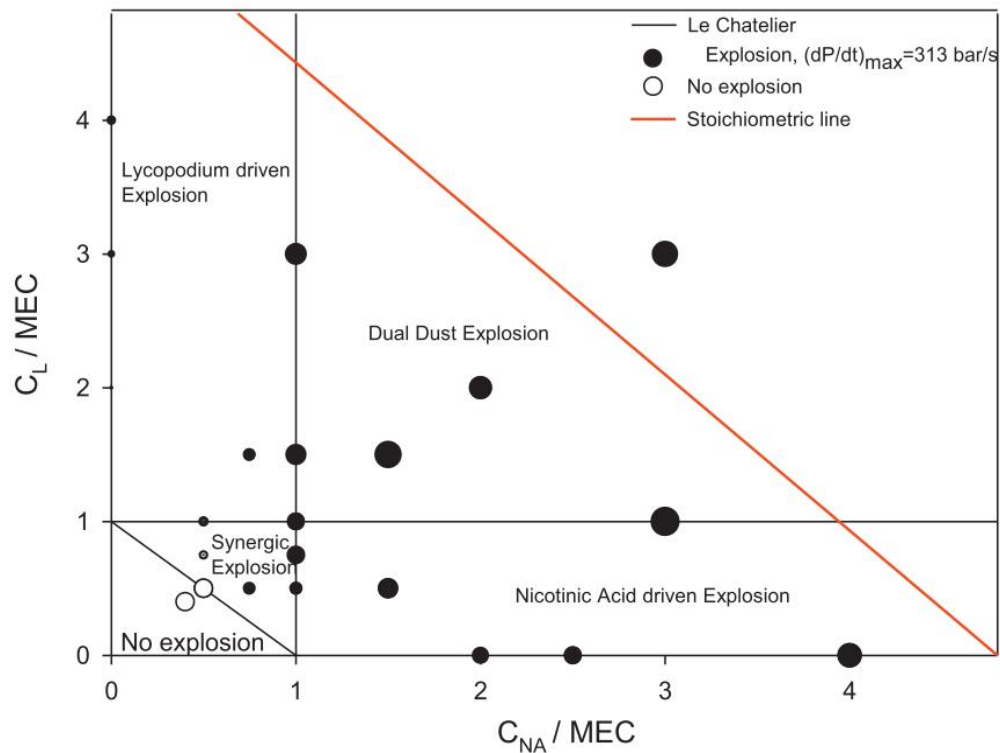


Figure II.19 - Limite d'explosibilité du mélange hybride lycopode/acide nicotinique (Sanchirico et al., 2015a)

D'Amico (2016) a étudié l'explosibilité de mélange de types hybrides solides/solides dans ses travaux de recherches. Les mélanges étudiés sont fer/graphite et magnésium/graphite qui représentent des types de mélanges dans les sites de démantèlement des réacteurs nucléaires UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Les résultats obtenus dans le cas du mélange magnésium/graphite montrent que la température minimale d'explosion ainsi que l'énergie minimale d'inflammation diminuent lorsque le pourcentage de magnésium augmente. L'ajout des composants métalliques (fer, magnésium) dans le graphite augmente les paramètres de sévérités. Le mélange magnésium/graphite est le plus sévère en explosion. D'Amico n'a pas vérifié l'application de la loi de Le Chatelier, mais ses résultats nous apportent des informations sur un mélange hybride avec le magnésium.

Conclusion du Chapitre II

L'explosion de poussières est un phénomène de combustion connu dans le monde scientifique et industriel. Elle est caractérisée par les paramètres de sensibilité et les paramètres de sévérité. Ces paramètres sont influencés par la nature de la poudre, la taille des particules, la concentration, le taux d'humidité ou la forme.

Les analyses bibliographiques sur les explosions de poussières ont montré que la littérature scientifique est riche en articles relatant le caractère sensible et explosif des poudres d'aluminium et de titane (pur ou quasi pur). Cependant, peu d'études portent pour l'instant sur les alliages métalliques d'aluminium et aucune étude sur les alliages de titane pourtant très utilisés dans le monde industriel. Quelques auteurs se sont intéressés à la simulation de la combustion hétérogène de particules métalliques pures principalement de l'aluminium.

Dans les mélanges hybrides, l'utilisation de la loi de Le Chatelier n'est pas toujours validée. La relation linéaire a été jugée valide par Amyotte et al. (1991) et Cashdollar (2000) dans les mélanges charbon/méthane. Garcia-Agreda et al. (2011) ont validé l'application de la loi dans les mélanges acide nicotinique/méthane car ces deux combustibles ont des pressions et températures adiabatiques similaires. Bartknecht (1989) considère que la loi de Le Chatelier n'est pas valide pour le cas d'explosion de mélange PVC/méthane. Dans ces analyses, il est considéré que le méthane a une vitesse de combustion plus faible. Il propose la loi pseudo-hyperbolique de l'équation (II.6) dans le cas des mélanges hybrides. Khalili (2012) ne valide pas l'application de la loi de Le Chatelier pour les mélanges stéarate de magnésium/éthanol et amidon/méthane mais semble valider celle de Bartknecht. Dans le cas des mélanges hybrides solide/solide, Sanchirico et al. (2015) valident la loi de Le Chatelier pour les mélanges lycopodium/acide nicotinique.

Dans la suite des mélanges hybrides, il sera intéressant de vérifier la validité de la loi de Le Chatelier pour les mélanges solides/solides. Dans le cadre de cette étude, nous allons nous intéresser à l'application de cette loi pour déduire la limite inférieure d'explosion de mélange solide/solide métalliques.

Chapitre III. Méthodes de caractérisations des poudres et leur explosion

Ce chapitre présente les caractérisations physico-chimiques des poudres métalliques choisies pour l'étude et les dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser l'allumage et la combustion de ces dernières. Deux types de poudres ont été utilisés dans cette thèse : des poudres métalliques quasi pures et des poudres d'alliages où les précédents métaux purs sont les constituants majoritaires des alliages. La majorité des alliages a été fournie par les entreprises partenaires du projet ; ce sont des alliages très utilisés en milieu industriel sous la forme de profilés semi finis pour l'usinage ou bien sous la forme de lingot pour les pièces de fonderie. Toutes les poudres ont été caractérisées sur le plan morphologique (forme, taille) et chimique (composition).

Deux types de moyens expérimentaux ont été utilisés : les moyens expérimentaux pour déterminer les caractéristiques de combustion des poudres et les moyens expérimentaux pour analyser les produits de combustion. Les paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres sont déterminés avec le tube d'Hartmann modifié et la bombe sphérique de 20 L, tous deux développés au laboratoire. Pour être conforme au standard, des calibrations ont été effectuées avec la poudre CaRo 09 (poudre du standard). Cette bombe sphérique, en plus du traditionnel capteur de pression, est équipée d'un pyromètre optique bicolore et d'un spectromètre UV-visible pour déterminer les températures des particules et de combustion.

Les produits de combustion ont été analysés en partenariat avec le laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation). Les techniques de spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse dispersive en énergie (EDS) ont été utilisées pour étudier les produits de combustion.

Le chapitre se termine par la présentation du logiciel Chemkin II. En effet, les résultats de pressions et de température de flamme obtenus expérimentalement seront comparés à celle obtenus par simulation avec le logiciel Chemkin II.

III - 1 - Choix des poudres d'études et caractérisations

Dans notre étude, nous allons principalement nous intéresser aux poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages. Un alliage est une combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs éléments métalliques mis en présence par fusion en les chauffant à une température suffisante. En général, les éléments ne sont pas toujours parfaitement miscibles et présentent une limite de solubilité de l'un dans l'autre. Ces limites de solubilité sont décrites au travers de diagrammes de phases à l'équilibre. Dans la présente étude, deux types de poudres sont étudiés. Ils sont définis comme suit :

- Les poudres dites « **poudres pures** » où un seul élément métallique est majoritaire ; les autres éléments sont à l'état d'impureté dans le métal.

- Les poudres « d'alliages » où au moins deux éléments métalliques miscibles ou pas sont majoritaires ; les autres éléments sont à l'état d'impureté dans l'alliage.

Les poudres étudiées ont été caractérisées pour aider la compréhension des phénomènes résultant des caractéristiques d'explosion. Comme noté par Nifuku et al. (2007) et d'autres auteurs, la morphologie et la taille des particules peuvent fortement modifier le caractère explosif de la poudre. La caractérisation est donc une étape primordiale dans toute étude d'explosion afin de caractériser l'explosibilité au cas par cas. Les caractérisations effectuées sont principalement la distribution granulométrique et l'analyse physico-chimique.

III - 1 - 1 - Caractérisations des poudres

III - 1 - 1 - 1 - Distribution granulométrique

La distribution granulométrique en taille et en volume est déterminée par une interaction de la poudre dispersée dans un faisceau de lumière monochromatique. Du spectre de diffraction qui en résulte, on en déduit la distribution granulométrique de la poudre. Le granulomètre Laser modèle Spraytec de chez Malvern Instruments de la Figure III.20 est utilisé pour les mesures. La focale de son objectif est de 100 mm, ce qui permet la mesure de particules ayant des diamètres compris entre 0,5 et 200 μm . Le Spraytec permet des mesures en continue avec des fréquences d'acquisition allant jusqu'à 2500 Hz. Le module émetteur génère un faisceau laser monochromatique parallèle de 10 mm de diamètre. La dispersion se fait par voie sèche. La poudre est mise en suspension par un jet d'air. Les particules éclairées par le laser diffractent la lumière de son axe d'émission. Le spectre de diffraction est mesuré par le module récepteur qui comprend des photodiodes.



Figure III.20 - Photo du granulomètre laser Malvern (Baudry, 2007)

La méthode de traitement fait une hypothèse forte, celle de particules sphériques et d'autre part, prend en compte la diffusion de Mie pour les particules plus fines. Les résultats

obtenus permettent une meilleure estimation des populations des tranches granulométriques ; elles expriment le diamètre des particules en fonction de la distribution cumulée en volume. $D_{(xx)}$ représente le diamètre de particule en dessous duquel xx % est présent en volume dans la distribution. Les diamètres D_{10} , D_{32} , D_{50} et D_{90} sont choisis pour représenter la distribution des particules ; D_{10} permet de caractériser les plus petites particules de la poudre et D_{90} les plus grosses particules. D_{50} représente le diamètre moyen des particules de la poudre, diamètre très utilisé dans la littérature scientifique pour caractériser la granulométrie de la poudre. Le diamètre D_{32} est le diamètre de Sauter pour lequel une particule a le même rapport volume sur surface que la suspension étudiée selon la formule (III.1). N_i le nombre de signaux collectés dans la classe de diamètres d_i où i représente l'indice se référant à la classe de diamètres.

$$D_{32} = \frac{\sum_i d_i^3 N_i}{\sum_i d_i^2 N_i} \quad (\text{III.1})$$

III - 1 - 1 - 2 - Microscopie électronique à balayage (MEB) couple EDS

En ce qui concerne le microscope électronique à balayage (MEB), les analyses physico-chimiques des poudres ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de dernière génération de Concarneau, un Zeiss SIGMA300 doté d'une source électronique de type FEG-Schottky (canon à émission de champ) disponible au département Mesures Physiques de l'IUT de Bourges. Les analyses permettent de caractériser la morphologie des particules de la poudre et sa distribution granulométrique. C'est une technique qui permet de produire des images avec un fort grossissement de 10 à 100000 fois la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau très fin d'électrons, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Il est important que le matériau soit conducteur de courant électrique afin d'évacuer les charges électriques et éviter la saturation de l'image. Lorsque le matériau n'est pas conducteur, on peut néanmoins le recouvrir d'une fine couche d'or ou de carbone pour rendre sa surface conductrice et permettre l'observation.

L'analyse par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une analyse quantitative permettant d'analyser la composition chimique de l'échantillon. C'est l'analyse des rayons X générés par le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage.

III - 1 - 2 - Choix des poudres pures

Quatre corps purs sont principalement utilisés dans la composition des alliages ALM : aluminium (Al), magnésium (Mg), silicium (Si) et titane (Ti). Il est important pour l'étude de débuter avec la caractérisation des corps purs pour ensuite tirer des résultats scientifiques dans le cas des alliages. Le Tableau III.3 présente les poudres pures choisies pour l'étude et

leurs fournisseurs. Les dates d'entrées au laboratoire sont notées afin de noter le vieillissement des poudres pour les futures études.

Poudres	Fournisseurs	Dates	Lot	Références
Aluminium	M&C Métaux Et Chimie	03/2000	AlF3915	F3915
Magnésium	AlFa Aesar	10/2017	61201350	10233*
Silicium	GoodFellow	03/2017	SI006015/3	Cas : 7440-21-3
Titane	-	02/2018	DC06177, CN22	—

Tableau III.3 - Références des lots de poudres pures étudiées

III - 1 - 2 - 1 - Aluminium pur (Al)

Métal très léger, utilisé dans l'industrie sous forme pure et majoritairement sous forme d'alliage. Bon combustible, il est aussi utilisé dans le domaine de la propulsion spatiale, intégré comme combustible dans les propergols. Les intérêts portés à l'étude de cette poudre visent à compléter les données sur l'aspect sécurité et étudier le mécanisme de combustion du nuage de poussières d'aluminium. L'aluminium (pureté 99.7 %) fournie par M&C Métaux Et Chimie est étudié dans ce projet. La Figure III.21 présente l'image MEB et la granulométrie de la poudre d'aluminium. La distribution est large et bimodale entre 6 et 8 μm pour le premier, puis pour la seconde entre 15 et 60 μm . La forme des particules est sphérique. L'aluminium a une masse molaire de 27 g/mol. La température de fusion est de 933 K et sa température d'ébullition de 2791 K. Sa capacité thermique massique est de 900 J·K⁻¹·kg⁻¹ (Vargel, 2005). L'alumine Al₂O₃ est son oxyde.

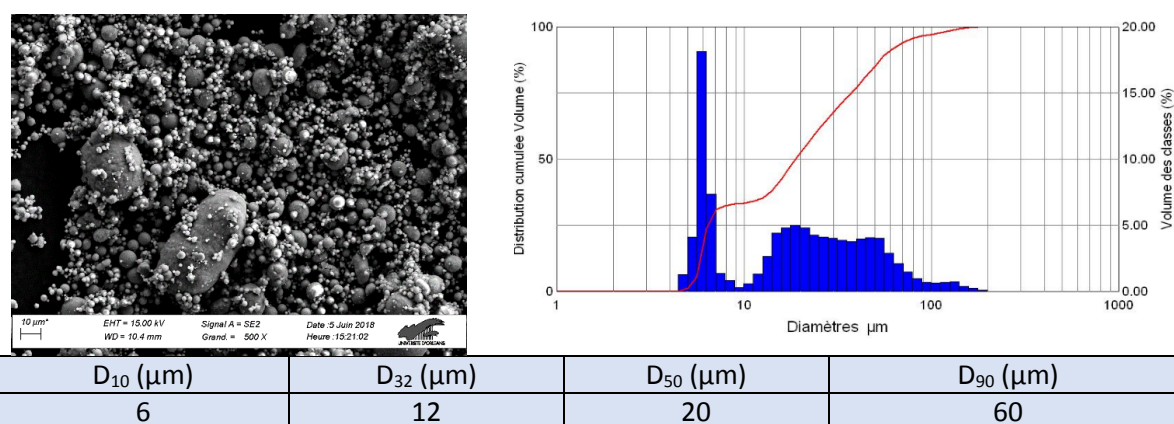


Figure III.21 - Caractérisation de l'Aluminium, image MEB et granulométrie

III - 1 - 2 - 2 - Magnésium pur (Mg)

Le magnésium, neuvième élément le plus abondant de l'univers, est un métal dur (environ 260 Brinell), plus léger que l'aluminium et facile à usiner. Tout comme l'aluminium, c'est aussi un très bon combustible. Un ruban de magnésium peut s'enflammer à l'aide d'une allumette. A l'état de poudre il est très explosif comme l'on montré Mittal (2014), Chunmiao et al. (2012) et D'Amico (2016). Auparavant, le magnésium était utilisé comme combustible

pour les flashes dans les débuts de la photographie à cause de sa flamme de combustion très lumineuse. Très utilisé dans les alliages avec aluminium, il permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques. L'étude du magnésium pur permet d'analyser son influence dans la combustion des alliages et d'effectuer des simulations sur la combustion du magnésium. La poudre de magnésium étudiée (pureté 99.8 %) provient de chez AlFa Aesar et le fabricant annonce une granulométrie inférieure à 325 mesh. Comme remarqué sur la Figure III.22, les particules sont de forme non sphérique et la distribution granulométrique est comprise entre 18 et 84 μm . Les particules sont de grandes tailles et on note l'absence de fines particules. Le magnésium de symbole Mg a une masse molaire de 24,3 g/mol. Sa température de fusion est de 923 K et 1366 K pour sa température d'ébullition. Selon Vargel, (2005) à 923 K le magnésium se sublime. MgO communément appelé magnésie est l'oxyde de magnésium.

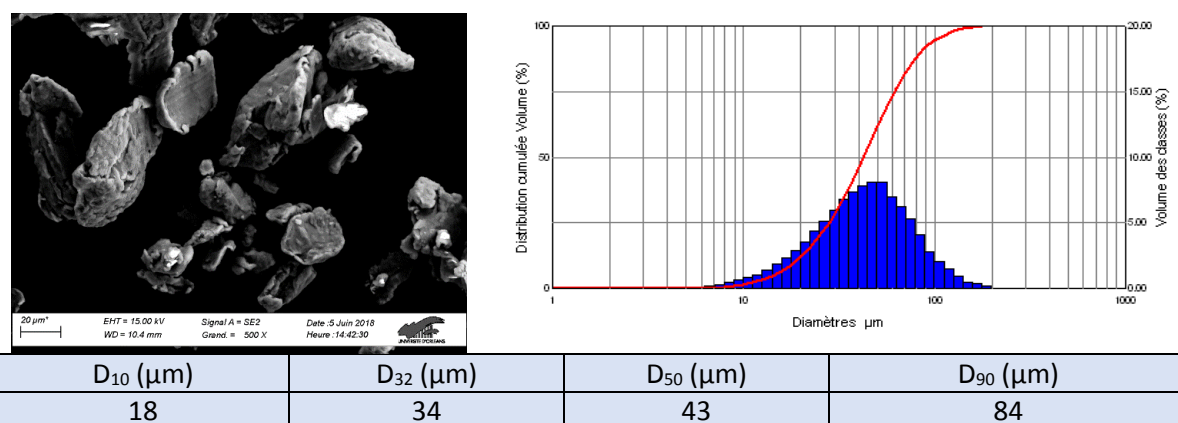


Figure III.22 - Caractérisation du Magnésium, image MEB et granulométrie

III - 1 - 2 - 3 - Silicium pur (Si)

Le silicium est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, il est de surcroît très utilisé dans l'industrie électronique pour ses propriétés électriques de semi-conducteur et en métallurgie comme élément d'alliage dans la quasi-totalité des alliages d'aluminium. Sa principale caractéristique est d'améliorer la coulabilité du métal (souvent sous la forme SiO_2). Dans le monde de l'industrie, il existe deux qualités de silicium distinguées par leur niveau de pureté. Un faible niveau de pureté pour la métallurgie (99 %) et des niveaux de puretés importants (plus de 99,99 %) dans les applications électroniques et solaire photovoltaïque. L'étude de la poudre de silicium pur permet de comprendre son mécanisme de combustion et d'analyser son influence dans la combustion des alliages d'aluminium. Le silicium pur de couleur noir (pureté 99,5 %) fournie par GoodFellow est étudié dans ce projet. Cette poudre est de petite granulométrie et son diamètre moyen est de 6 μm . La Figure III.23 montre que les particules sont très petites. L'image MEB n'est pas nette car le silicium n'est pas un bon conducteur de courant. On note également une présence importante de petites particules (< 10 μm). Le silicium de symbole Si a une masse molaire de 28,08 g/mol. 1687 K et 3173 K sont respectivement les températures de fusion et d'ébullition du silicium. L'oxyde de silicium est la silice SiO_2 .

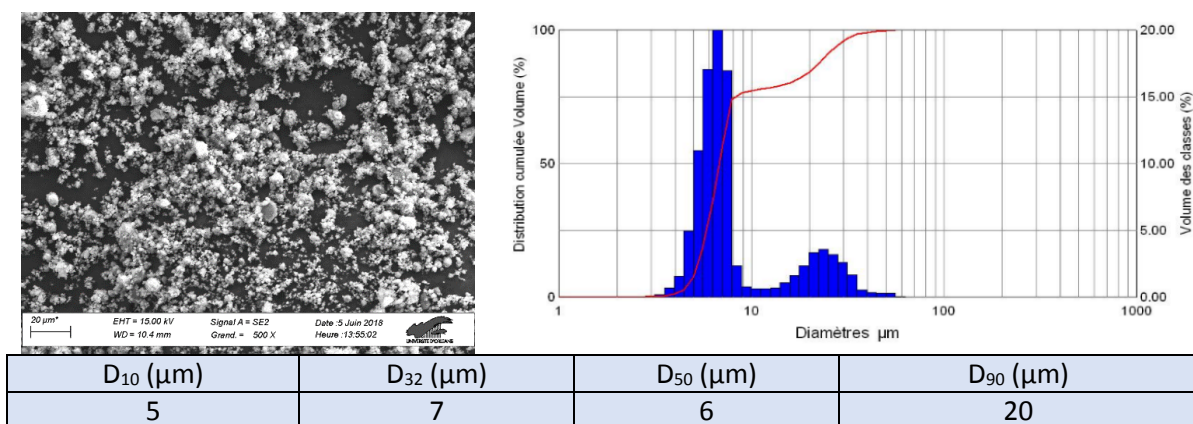


Figure III.23 - Caractérisation du Silicium, image MEB et granulométrie

III - 1 - 2 - 4 - Titane pur (Ti)

Le titane est un métal de transition, léger, résistant, d'un aspect blanc métallique qui résiste à la corrosion et au feu. Il est très utilisé dans les alliages légers et résistants. Les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial constituent la première des applications historiques du titane et de ses alliages. Le titane constitue 6 à 9 % de la masse des avions. Très utilisé dans la métallurgie, il est important de déterminer les paramètres d'explosibilité du titane pur. Bon combustible, l'étude de sa combustion permet d'apporter des données complémentaires à la science sur son mécanisme de combustion. Le titane pur étudié est de forme broyée ayant pour diamètre moyen 30 μm. On peut noter l'absence de petites particules et d'agglomérats sur les images MEB de la Figure III.24. La masse molaire du titane de symbole Ti est de 47,9 g/mol. La température de fusion est de 1943 K et la température d'ébullition de 3631 K. La capacité thermique massique est de 522 J·K⁻¹·kg⁻¹. L'oxyde de titane est le dioxyde de titane TiO₂.

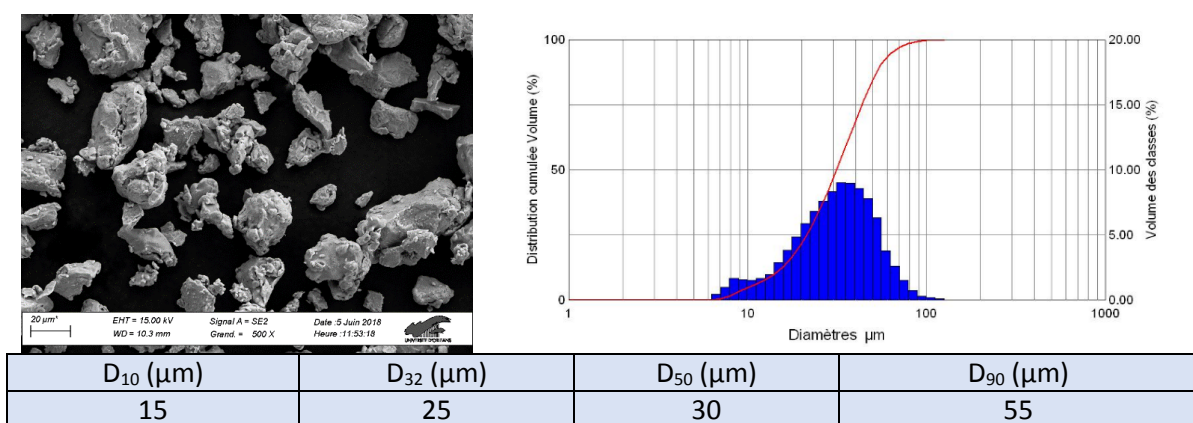


Figure III.24 - Caractérisation du Titane, image MEB et granulométrie

III - 1 - 3 - Les alliages

Le Tableau III.4 présente les alliages d'aluminium et de titane étudiés et leurs références. Quatre alliages d'aluminium et trois alliages de titane ont été choisis. Les poudres d'alliages ont été fournies par le Cetim-Certec (les alliages d'aluminium **AlSi7Mg0.6**, **AlSi10Mg** et **AlMg5**) et MBDA France (l'alliage **Ti6Al4V**). Ces poudres répondent aux exigences des normes concernant la composition chimique. Nos mesures effectuées, avec l'EDS, nous délivrent une idée approximative de cette composition.

Alliages	Familles	Poudres	Provenances	Dates	Lot
Alliages d'Aluminium	Al-Si (4000)	AlSi7Mg0.6	TLS Technik spezialpulver	09/2016	0475/2/5
		AlSi10Mg	TLS Technik spezialpulver	2014	–
	Al-Mg (5000)	AlMg5	IRTES-LERMPS	09/2016	1411xxA5
		Al50Mg50	Minerals - water	10/2017	RM13 8UB
Alliages de Titane	Ti-Al	Ti6Al4V (1)	TLS Technik spezialpulver	03/2016	7159/3
		Ti6Al4V (2)	TLS Technik spezialpulver	03/2016	1485/3
		Ti6Al4V (3)	TLS Technik spezialpulver	03/2016	1812/3

Tableau III.4 - Références des poudres d'alliages d'aluminium et de titane étudiées

III - 1 - 3 - 1 - Alliages d'aluminium

Un alliage d'aluminium contient majoritairement de l'aluminium dans sa composition chimique (environ 90 %). Selon le cahier IBS (Information and aluminium, 2003), il existe actuellement plus de 400 alliages d'aluminium regroupés par série Xxxx (ou famille) et chaque série est regroupée en sous famille xXxx. En général, le premier Xxxx représente l'élément majoritaire après l'aluminium et le deuxième xXxx s'il n'est pas nul, indique qu'il y a eu modification de l'alliage et les troisième et quatrième xxXX indiquent une spécification de l'alliage. Dans le cadre du projet, les alliages d'aluminium choisis pour étude sont les alliages de la famille aluminium-silicium (série 4000) et de la famille aluminium-magnésium (série 5000). Ces alliages ont été choisis pour leur forte utilisation sous forme de poudre dans le monde de la métallurgie et de leur différence de composition avec des pourcentages variés en aluminium, magnésium et silicium.

▪ Alliages aluminium-silicium (série 4000)

Ce sont les alliages d'aluminium où le pourcentage massique de silicium (Vargel, 2005) varie usuellement entre 5 et 13 %, ils peuvent être alliés en plus avec du magnésium ou du cuivre. Ils sont majoritairement utilisés sous forme de poudre en fabrication additive. Deux types d'alliages de cette famille ont été choisis pour l'étude ; il s'agit de l'**AlSi7Mg0.6** et de l'**AlSi10Mg**, toutes deux fournies par TLS Technik spezialpulver. Ce sont deux alliages binaires très utilisés en fabrication additive. Le Tableau III.5 présente la composition chimique des particules des poudres. L'étude des deux alliages permet d'étudier l'influence du pourcentage de silicium dans la composition de l'alliage. La Figure III.25 présente les résultats de la

caractérisation de l'alliage AlSi7Mg0.6. On observe que les particules sont de formes sphériques et présentent de petites particules agglomérées autour des grosses particules. Les résultats d'analyses de l'alliage AlSi10Mg sont présentés dans la Figure III.26. On peut noter la présence de petites particules avec un D_{10} de 7 μm . Les particules de la poudre sont sphériques. Il est également observé des agglomérats. Les deux alliages présentent des granulométries assez différentes.

Les propriétés physiques des alliages Al-Si sont déterminées à partir du diagramme de phase de la Figure III.27. L'intervalle de température de fusion est estimé entre 873 et 923 K pour l'AlSi7Mg et environ 863 K pour l'AlSi10Mg. Rheinfelden (2012) détermine l'intervalle de température fusion - solidification (matériau toujours liquide dans cette plage) de 823 à 898 K pour l'AlSi7Mg0.6 et de 838 à 858 K pour l'AlSi10Mg. Les masses volumiques sont de 2660 Kg/m^3 pour l'AlSi7Mg0.6 et 2640 Kg/m^3 pour l'AlSi10Mg.

Alliages Al-Si		Al (%)	Si (%)	Mg (%)	Autres (%)
AlSi7Mg0.6	Nos analyses	91,89	7,28	0,65	0,18
	Norme EN 1706	91 à 93	6,5 à 7,5	0,45 à 0,7	1 à 2
AlSi10Mg	Nos analyses	86,6	12,6	0,7	0,1
	Norme En 1706	86 à 88,3	9 à 11	0,2 à 0,5	2,5

Tableau III.5 - Compositions chimiques des alliages aluminium-silicium étudiés

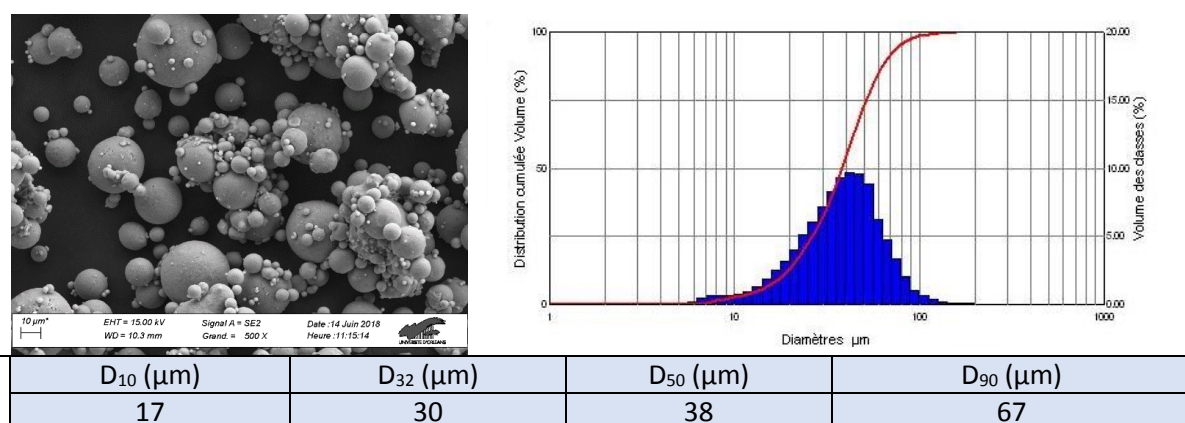


Figure III.25 - Caractérisation de l'alliage AlSi7Mg0.6, image MEB et granulométrie

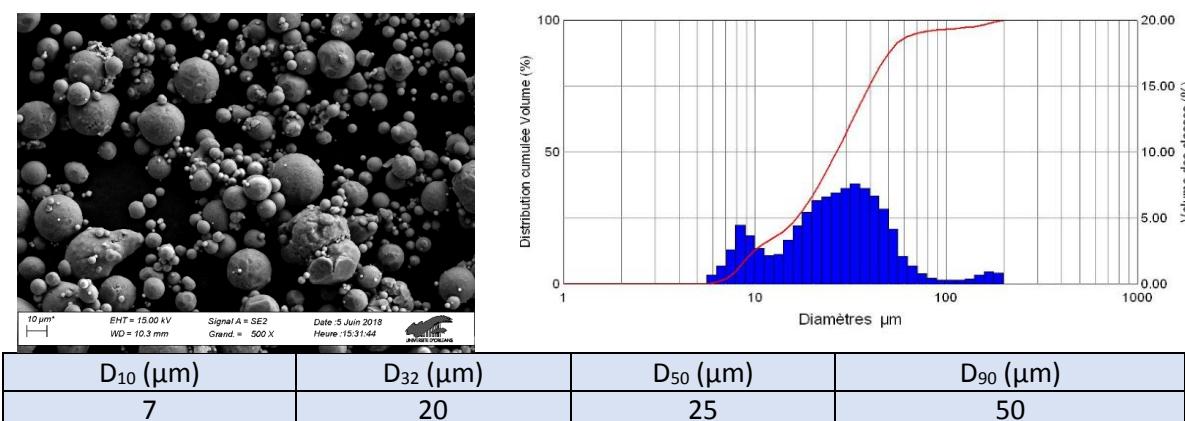


Figure III.26 - Caractérisation de l'alliage AlSi10Mg, image MEB et granulométrie



par IRTES-LERMPS et MINERALS-WATER ont été choisis pour l'étude. Le Tableau III.6 présente la composition chimique des deux alliages. L'étude de ces deux alliages permet d'étudier l'influence de la proportion de magnésium (5 et 50 %) dans la combustion d'un alliage. La Figure III.28 et la Figure III.29 présentent les images MEB et la distribution granulométrique des alliages Al-Mg. Les deux alliages ont des granulométries similaires mais sont différenciés par la forme des particules ; forme sphérique pour l'AlMg5 et forme broyée pour l'Al50Mg50.

Les propriétés des alliages binaires Al-Mg sont déterminées à partir du diagramme d'équilibre Al-Mg de la Figure III.30. L'intervalle de température fusion-solidification est de 848 à 913 K (à partir de 848 K le matériau est solide) pour l'AlMg5. (Rheinfelden, 2012) l'estime entre 818 et 918 K avec 2630 Kg/m³ pour la masse volumique. Quant à l'alliage Al50Mg50, la température de fusion est estimée à 735 K.

Alliages Al-Mg		Al (%)	Si (%)	Mg (%)
AlMg5		94,6	0,23	4,41
	Norme EN 1706	reste	0,35 à 0,55	4,5 à 6,5
Al50Mg50		46	-	54

Tableau III.6 - Composition chimique des alliages aluminium-magnésium étudiés

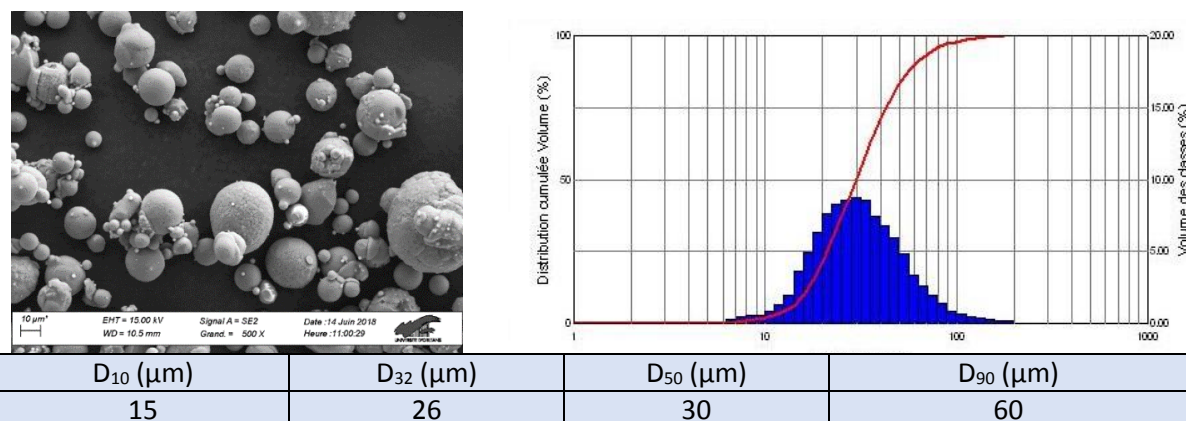


Figure III.28 - Caractérisation de l'alliage AlMg5, image MEB et granulométrie

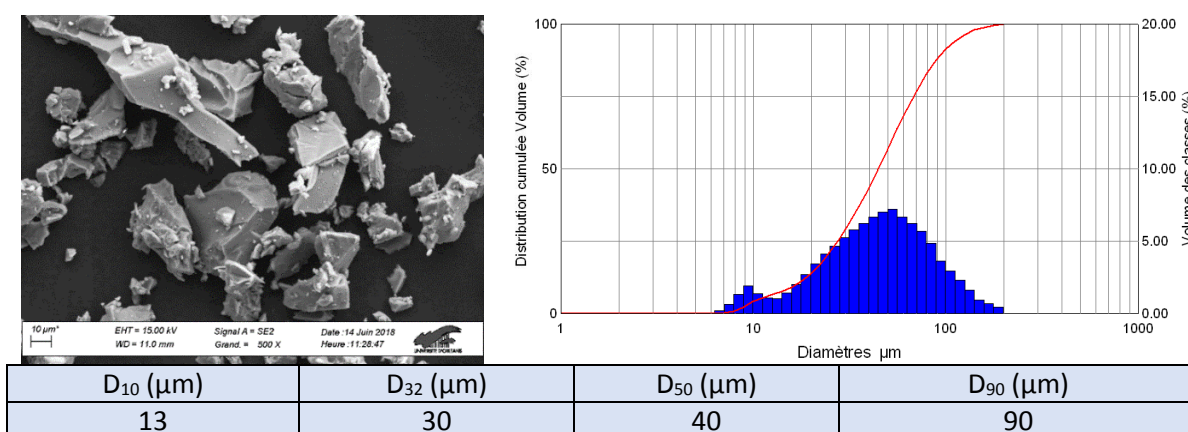


Figure III.29 - Caractérisation de l'alliage Al50Mg50, image MEB et granulométrie

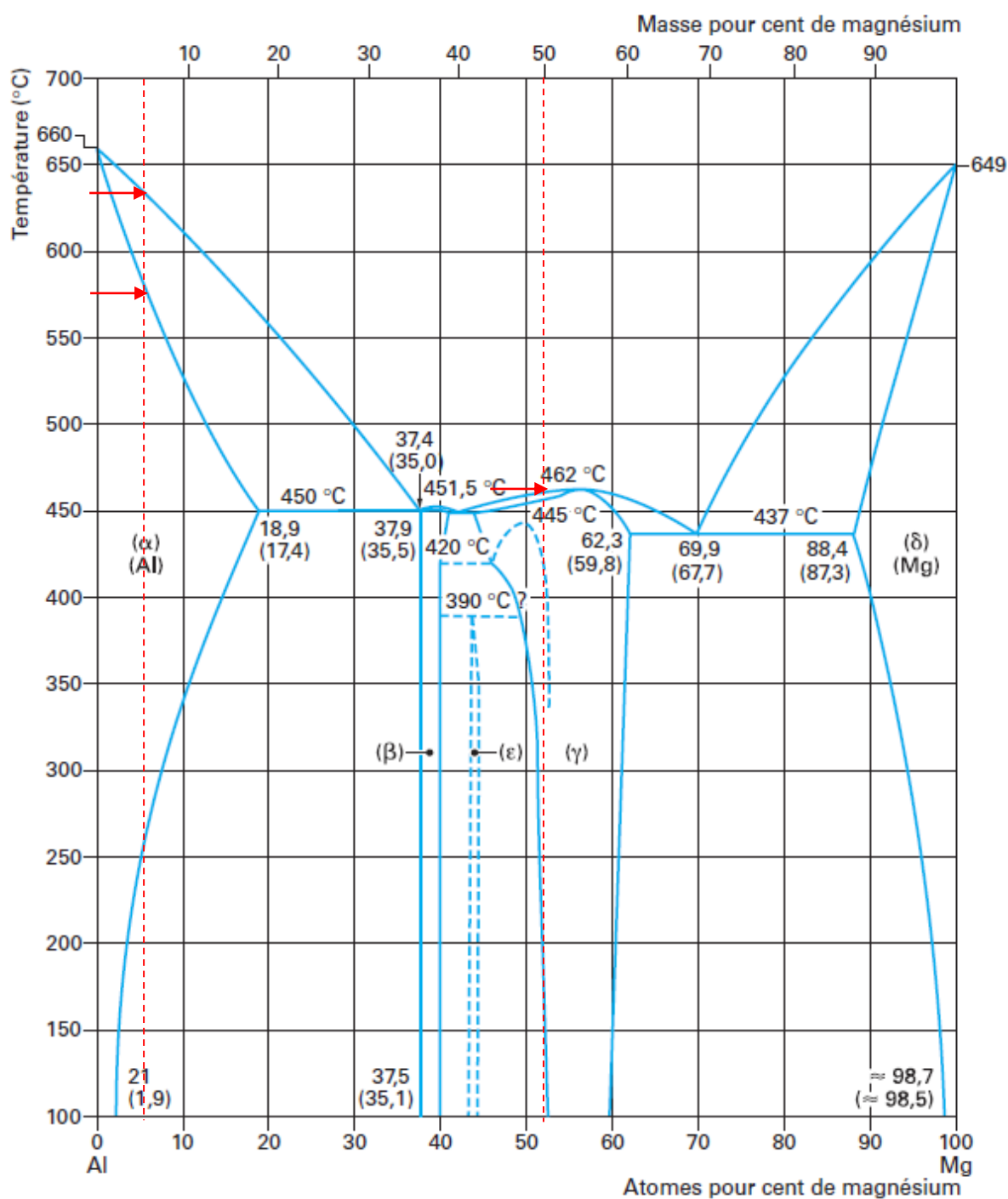
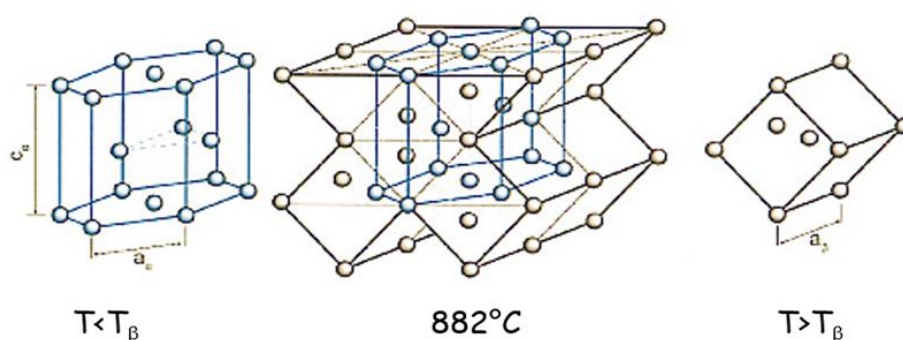


Figure III.30 - Diagramme d'équilibre des alliages binaires aluminium-magnésium (Hertz, 1998)

III - 1 - 3 - 2 - Alliages de titane (Ti6Al4V)

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique, de type martensitique au voisinage de 882 °C comme montré dans la Figure III.31. En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo compacte et est appelée α . Dans le cas où la température est supérieure à 882°C, la structure est cubique centrée et est appelée β . Les alliages de titane sont ainsi classés en trois grandes familles selon leur proportion de phase α et β retenue à la température ambiante (Elisabeth Aeby-Gautier, n.d.) : les alliages α (100 % α), les alliages β (100 % β à 20°C) et les alliages $\alpha + \beta$.

Figure III.31 - Phases α et β selon le mécanisme proposé par Burgers

Le Ti6Al4V connu sur le nom de TA6V est le seul alliage de titane étudié dans sa forme dite « E.L.I. » (Low Interstitiel Elements). Il est très utilisé dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial pour son bon rapport dureté/ductilité et sa résistance à la fatigue. Il appartient à la famille des alliages $\alpha + \beta$ et est composé principalement de titane, d'aluminium, et de vanadium. Le Tableau III.7 présente la composition chimique des lots étudiés. Trois lots de Ti6Al4V différenciés par leur granulométrie, petites, moyennes et grandes tailles sont étudiées. La Figure III.32, Figure III.33 et Figure III.34 présentent les images MEB des poudres et la distribution granulométrique. Les particules sont sphériques.

L'intervalle de température fusion-solidification est estimé entre 1650 et 1640 °C à partir de la Figure III.35 du diagramme d'équilibre des alliages binaires titane-aluminium. La capacité thermique massique est de 530 J·K⁻¹·kg⁻¹ (Moussaoui, 2013) similaire à celui du titane pur.

Eléments	Lot 1	Lot 2	Lot 3	ASTM F136
Al (%)	6,25	6,30	6,40	5,5 – 6,5
V (%)	4,23	4,10	4,06	3,5 – 4,5
Autres (%)	0,311	0,297	0,323	0,522
Ti (%)	≈ 89,2	≈ 89,3	≈ 89,2	≈ 90

Tableau III.7 - Composition chimique des alliages de titane

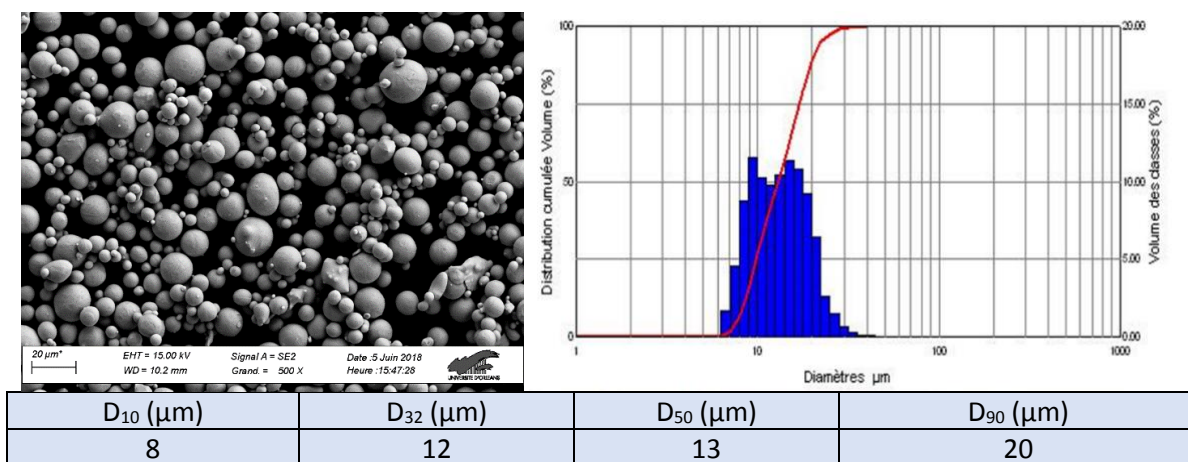


Figure III.32 - Caractérisation du lot 1 de l'alliage Ti6Al4V, image MEB et granulométrie

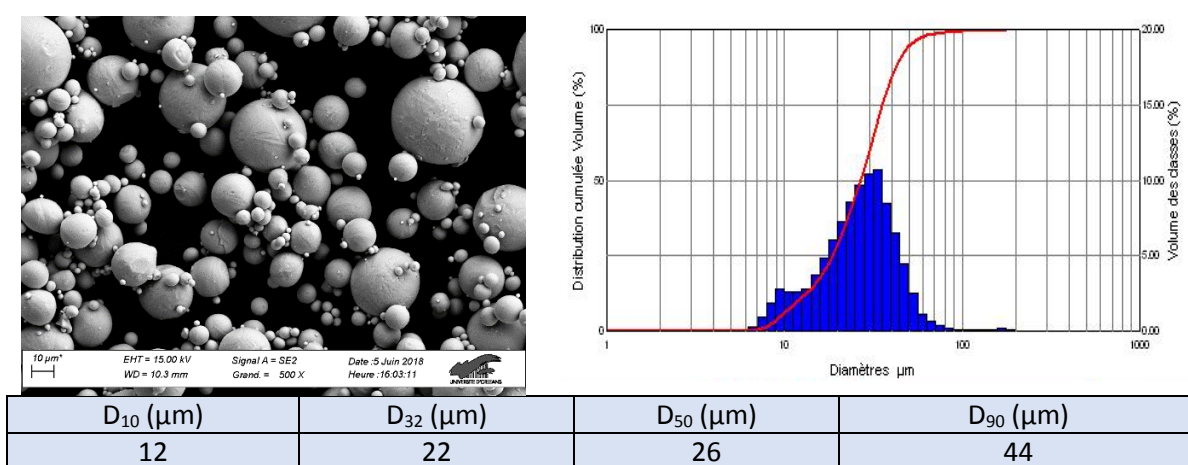


Figure III.33 - Caractérisation du lot 2 de l'alliage Ti6Al4V, image MEB et granulométrie

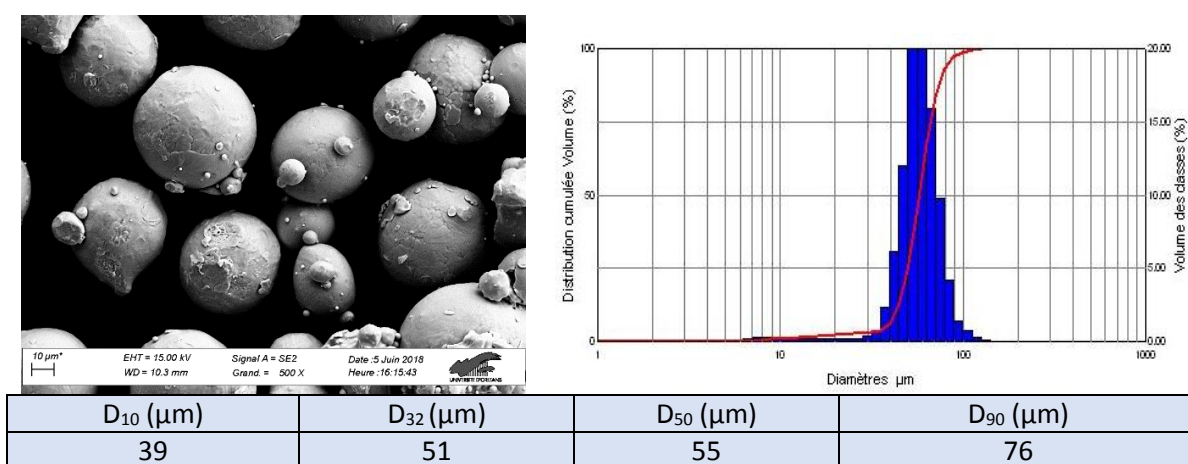


Figure III.34 - Caractérisation du lot 3 de l'alliage Ti6Al4V, image MEB et granulométrie

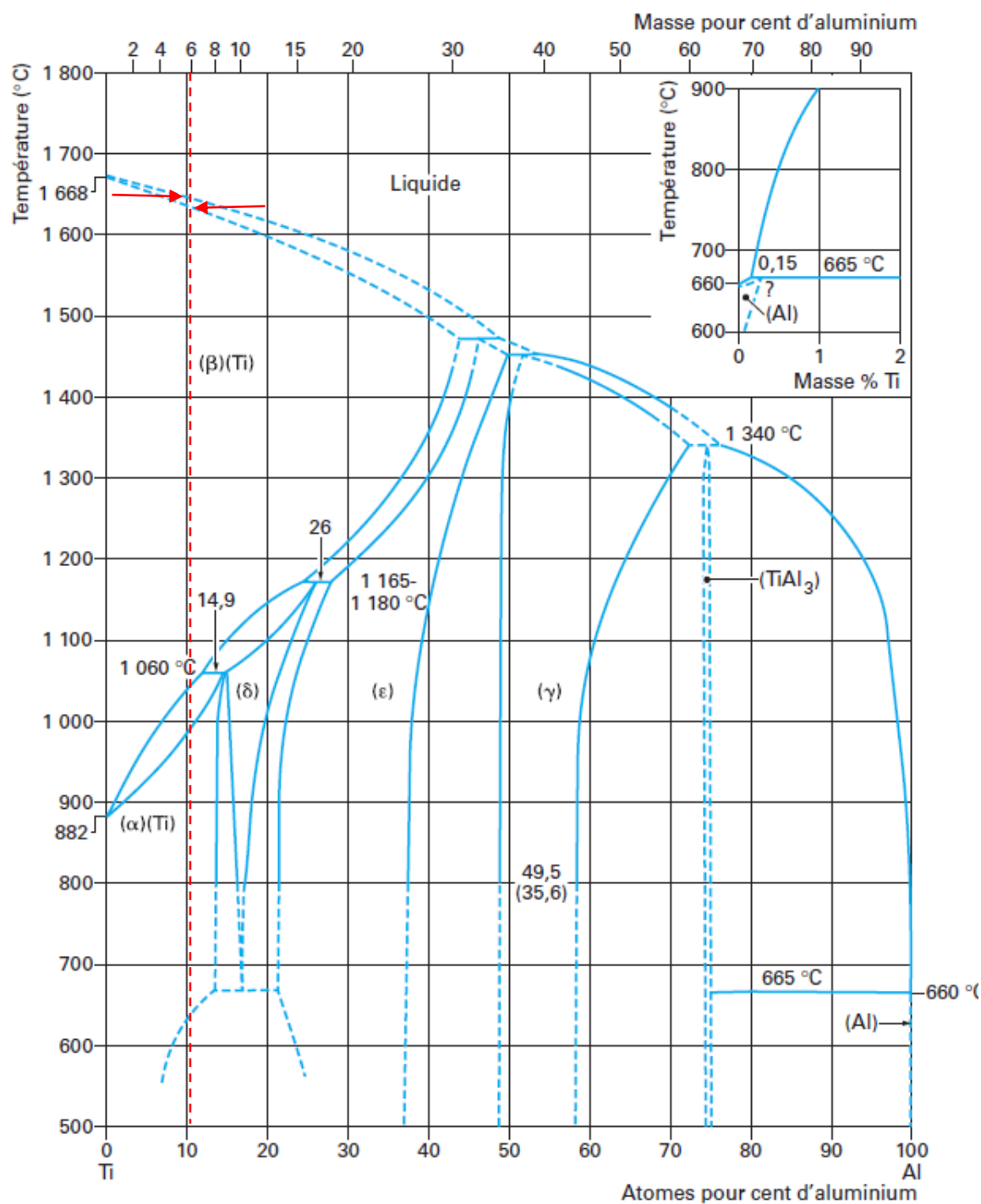


Figure III.35 - Diagramme d'équilibre des alliages binaires titane-aluminium (Hertz, 1998a)

III - 2 - Dispositifs expérimentaux

III - 2 - 1 - Tube d'Hartmann : mesure des paramètres de sensibilité

L'appareil du tube d'Hartmann modifié permet de déterminer l'énergie minimale d'inflammation (EMI) d'une poudre à une concentration donnée. Le laboratoire a développé une version modifiée du tube d'Hartmann, lors des travaux de thèse de G. Baudry (Baudry, 2007), présenté dans la Figure III.36.

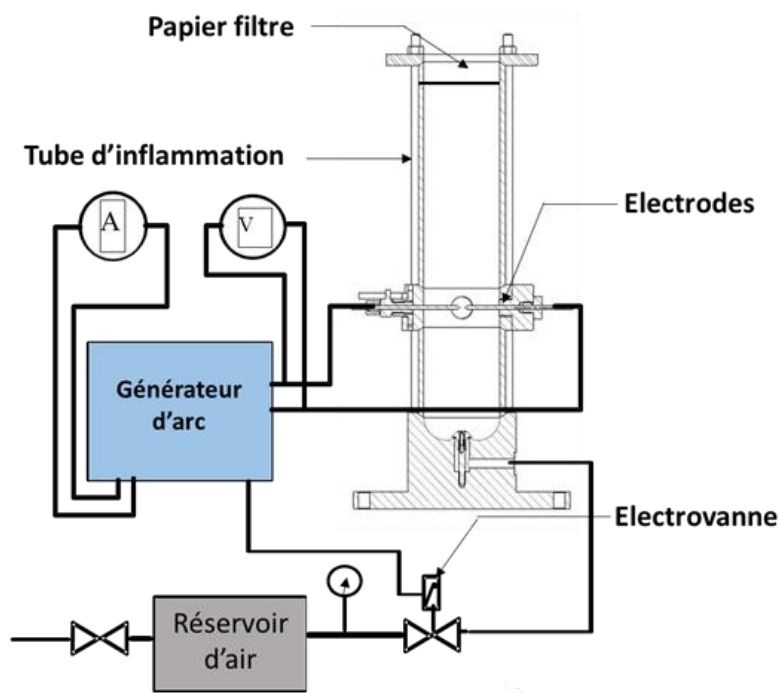


Figure III.36 - Dispositif expérimental du tube d'Hartmann développé au laboratoire

III - 2 - 1 - 1 - Equipements du tube d'Hartmann modifié

Le tube d'Hartmann modifié est composé d'un cylindre (volume 1,26 L) de hauteur 330 mm et de diamètre intérieur 70 mm. Des électrodes de tungstène de 2,4 mm de diamètre pointues à un angle de 40° sont placées à 100 mm du bas du tube. Le générateur d'arc électrique contrôle la décharge d'énergie entre les électrodes. L'injection de l'air dans le tube se fait à travers une électrovanne en relation avec de l'air stocké préalablement dans un réservoir. Un papier filtre est mis au-dessus de l'extrémité haute du tube pour créer un confinement.

III - 2 - 1 - 2 - Principe de fonctionnement

La poudre à caractériser est déposée au bas du tube autour de la sortie d'air (disperseur). Au sommet du tube, un papier filtre percé d'une série de trous calibrés est placé permettant la mise en suspension des particules à faible pression. Le réservoir d'air est chargé d'air comprimé à une pression initiale absolue de 1,5 atm.

Lorsque le bouton déclencheur est actionné, l'air est injecté à travers l'injecteur permettant ainsi la mise en suspension des poudres. Après 110 ms, un claquage entre les deux électrodes positionnées à 100 mm du bas du tube est produit directement au sein de la poussière en suspension grâce au déclenchement du générateur d'arc pendant une durée choisie. Ce temps de 110 ms entre la mise en suspension de la poussière et le claquage de l'arc électrique permet un contrôle de la turbulence du mélange (air/poussière) et est en accord avec l'étude d'Eckhoff (Eckhoff, 2005) pour minimiser l'influence de la turbulence.

La pression du réservoir, le délai entre la suspension et le claquage de l'arc et la durée de l'arc peuvent être modifiés avec la console du générateur d'arc électrique qui a déjà été caractérisée par Bernard (Bernard et al., 2010). Ce générateur permet l'application d'un arc électrique d'énergie connue dans une gamme continue de 2 mJ à 50 J par la modulation du temps d'impulsion de l'étincelle dans la plage de 1 μ s à 100 ms. Ce générateur est conçu pour produire une étincelle à puissance (P) presque constante (la tension et l'intensité du courant sont constantes). Alors, l'énergie produite (E) est proportionnelle à la durée de l'étincelle (Δt).

$$E = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} P(t)dt \text{ Avec } P(t) = \text{constante} \quad (III.2)$$
$$E = P \times \Delta t$$

III - 2 - 1 - 3 - Le test de Langlie

La détermination de l'énergie minimale d'inflammation à une concentration de poudre donnée s'effectue à la suite d'une série de 20 à 25 tirs en utilisant la méthode de Langlie (Langlie, 1962) basée sur le principe de la dichotomie. Entre chaque tir, seule la quantité d'énergie est modifiée. Le premier tir d'inflammation de la poudre est effectué avec une énergie élevée. Après confirmation de l'inflammation de la poudre, le second tir est effectué avec la moitié de l'énergie du premier tir (selon le principe de dichotomie) et ainsi de manière itérative jusqu'à observer la non inflammation. Le critère d'inflammation est défini selon le Standard CEI/IEC (IEC Norme internationale 1241-2-3, 1994). La norme stipule qu'une inflammation a lieu lorsqu'on observe la propagation de la flamme sur 6 cm à partir du point d'inflammation. Après cette non-inflammation, le test n'est pas terminé ; l'énergie est légèrement augmentée de telle sorte à obtenir E_m la plus petite énergie à laquelle le nuage de poudre a explosé et la plus grande valeur E_M à laquelle le nuage n'a pas explosé.

La Figure III.37 schématise la méthodologie du test de Langlie. A_1 première énergie de tir avec inflammation. Après une série de tirs avec inflammation on obtient B qui est la première énergie à laquelle la poudre ne s'est pas enflammée (en général c'est le E_M). C représente la valeur augmentée de l'énergie après la première non-inflammation. D devient la valeur de l'énergie de C qui a enflammé. Après une série d'énergie obtenue par dichotomie de D qui a enflammé, on obtient E qui est l'énergie de non-inflammation. Comme dans le cas de B , on augmente cette énergie que l'on nomme F . Lorsque l'on obtient la valeur de F qui a explosé on l'appelle G . Si G est inférieur à B alors la série de test est terminée. G est la plus petite énergie à laquelle la concentration de poudre a explosé (E_m). Si G n'est pas inférieur à B , on continue le test jusqu'à obtenir cette petite valeur E_m .

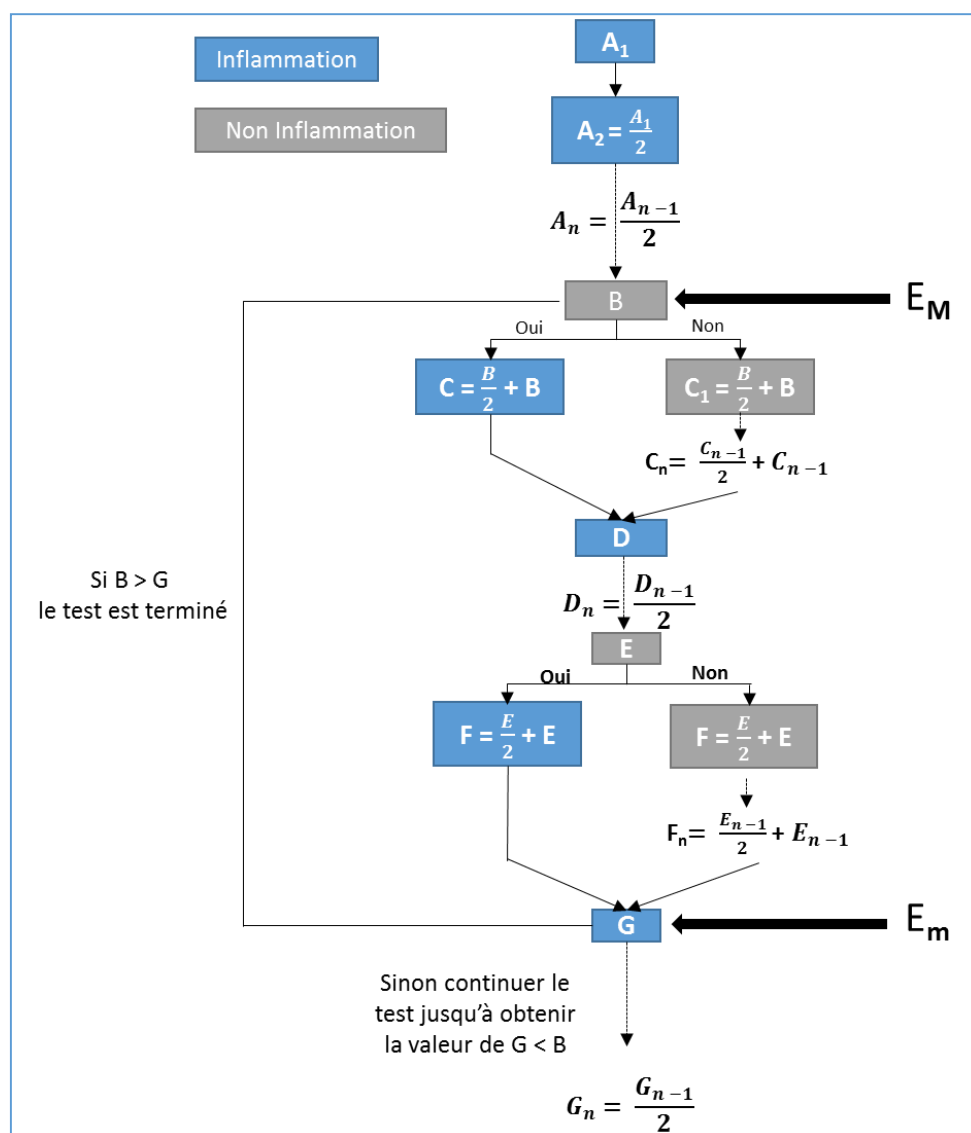


Figure III.37 - Méthodologie expérimental du test de Langlie

L'application de cette méthode permet de déterminer μ_0 la valeur moyenne de la variable statistique, σ_0 l'écart type de la série d'essai et σ_0^2 la variance. Ce sont les estimateurs

initiaux qui ensuite font l'objet d'une optimisation autour d'une loi de probabilité log normale dont μ et σ sont les grandeurs caractéristiques issues du programme d'optimisation. Les probabilités d'allumage $P(E)$ sont déterminées selon une loi log normale permettant l'équation (III.3). On obtient différents niveaux de probabilité comme présenté dans la Figure III.38. L'énergie minimale d'inflammation est assimilée à E_{10} , la probabilité d'amorçage à 10 %.

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^E \frac{1}{y} \exp\left(-\frac{(\ln(y) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) dy \quad (\text{III.3})$$

Tous les calculs sont réalisés sur Excel programmé en Visual Basic. Les résultats de tir sont binaires, 1 inflammation et 0 non inflammation. Le temps estimé pour obtenir l'EMI à une concentration donnée est de deux heures en moyenne pour chaque série de tir constituée d'environ 25 essais. En général, deux séries voire trois séries de tirs sont effectuées pour vérifier la reproductibilité.

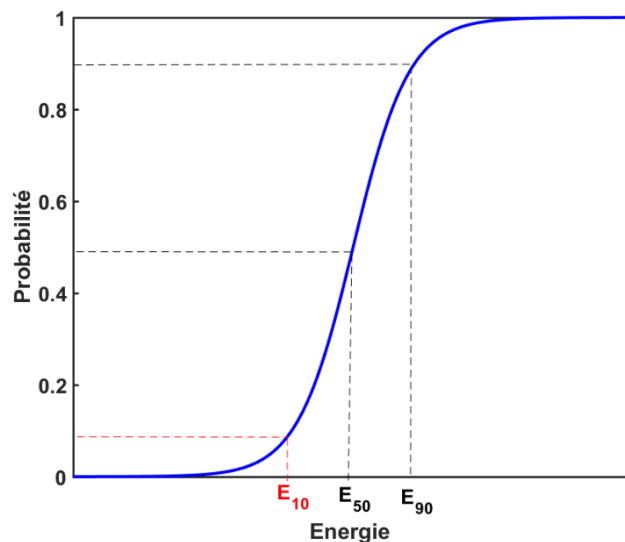


Figure III.38 - Courbe de la probabilité d'inflammation

A partir des énergies aux probabilités d'allumage de 10, 50 et 90 % de l'équation (III.3), la dispersion relative est exprimée suivant l'équation (III.4). Elle représente la dispersion de l'énergie d'allumage du nuage de poudre entre la probabilité de 10 et 90 % informant sur l'amplitude de l'énergie à une concentration donnée : large, moyenne ou restreinte.

$$\text{Dispersion relative} = \frac{E_{90} - E_{10}}{E_{50}} \quad (\text{III.4})$$

- Si **dispersion relative** > 1, l'amplitude de l'énergie est large. La valeur du E_{90} est très grande par rapport au E_{10} qui d'un point de vue sécurité est confortable.

- Si **dispersion relative** = $[0,5 ; 1]$, l'amplitude de l'énergie est moyenne. La valeur de l' E_{90} est supérieure à celle de l' E_{10} mais à quelque différence près.
- Si **dispersion relative** $< 0,5$, l'amplitude de la probabilité est restreinte. L' E_{90} est à peine plus grande que E_{10} qui d'un point de vue risque d'explosion est critique et E_{90} correspond à un allumage quasi certain. A cette concentration la poudre est très sensible à l'inflammation.

III - 2 - 1 - 4 - Calibration du tube d'Hartmann

Le dispositif a été calibré en utilisant la poudre CaRo (Calibration-Round-Robin) 09 et comparé aux résultats du standard (tests Round Robin). Nos résultats sont conformes aux résultats du standard (Ag, 2010) comme indiqué dans le Tableau III.8.

CaRo 09	Tests Round robin	Nos résultats
EMI, mJ	0,6 à 5	3,9

Tableau III.8 - Calibration du tube d'Hartmann avec la poudre Caro 09

III - 2 - 1 - 5 - Combustion dans le tube d'Hartmann

Lors de la combustion dans le tube Hartmann, plusieurs étapes avant inflammation de la poudre se distinguent comme le montre la Figure III.39. À t_0 , la quantité de poudre à enflammer est au bas du tube. A t_1 , la poudre est suspendue pendant le temps Δt_0 . A l'instant t_2 , le claquage produit une étincelle pendant la durée Δt_1 . Lorsqu'une particule traverse cet arc, elle reçoit de l'énergie, s'échauffe et libère des vapeurs métalliques qui entrent en combustion avec l'oxygène. La Figure III.40 présente les étapes de combustion de l'alliage Ti6Al4V dans le tube d'Hartmann. (a) avant la combustion, la poudre est au bas du tube. (b) La poudre est mise en suspension et l'arc électrique est déclenché. On observe le rayonnement lumineux des premières particules en combustion et la propagation de la flamme. Le front de flamme est accéléré en (c) – (d) et réfléchit sur les extrémités inférieures et supérieures du tube entraînant la rupture et l'ouverture de la membrane (papier filtre). La fin de la combustion est notée en (e).

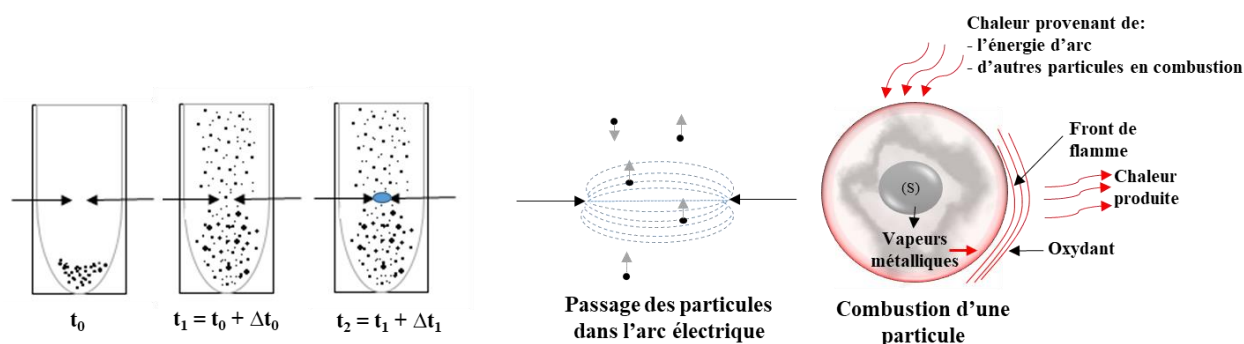


Figure III.39 - Etapes de combustion dans le tube d'Hartmann modifié

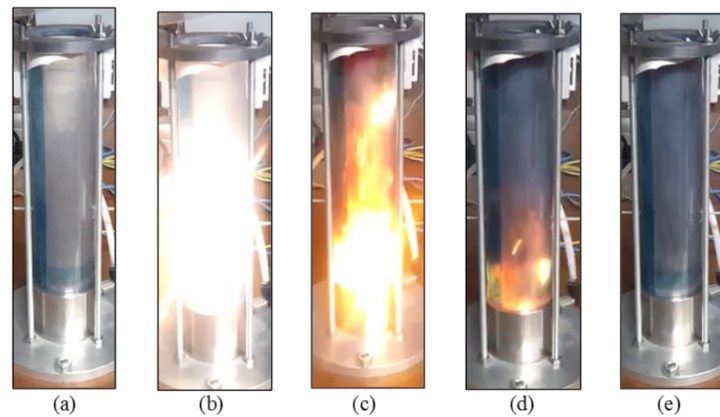


Figure III.40 - Images des étapes de combustion dans le tube d'Hartmann de l'alliage Ti6Al4V

III - 2 - 2 - Bombe sphérique de 20 l : mesure des paramètres de sévérité

La bombe sphérique de 20 litres schématisée en Figure III.41 est utilisée dans cette étude pour déterminer les paramètres de sévérité. C'est une version modifiée de la bombe sphérique de 20 L du standard. Elle permet d'avoir une approche sur la violence de l'explosion par la détermination de la pression maximale ($P_{\max}$), et la vitesse en montée de la pression $(dP/dt)_{\max}$ obtenu dans une bombe sphérique du standard. Sa particularité est de d'obtenir ces mêmes paramètres de sévérité en utilisant une source d'allumage électrique qui n'accélère pas la combustion et est plus réaliste en milieu industriel. Egalement, la source d'allumage utilisée ne pollue pas les produits de combustion ce qui permet leurs analyses.

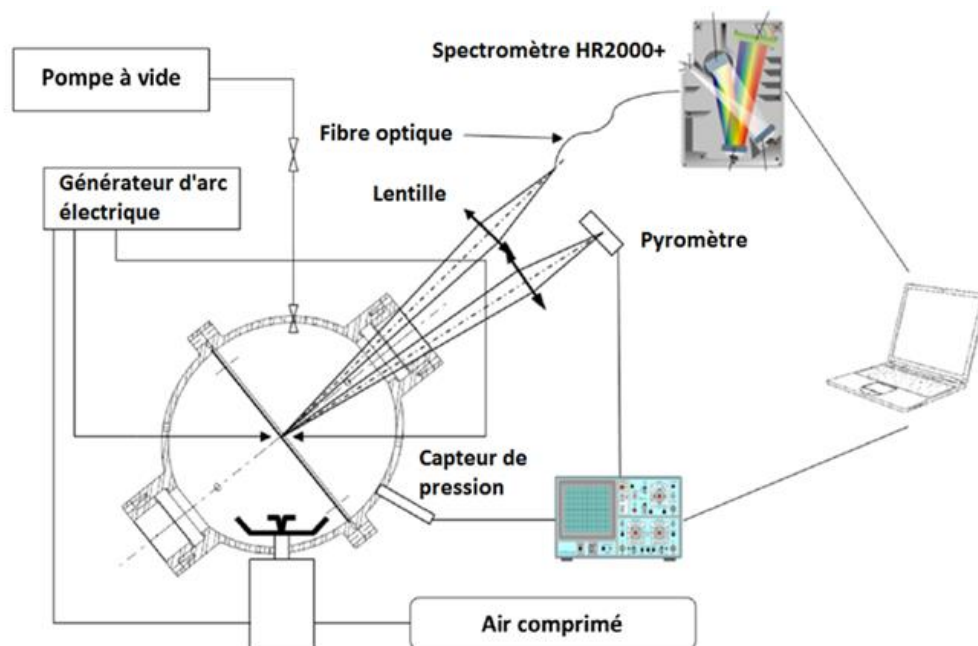


Figure III.41 - Bombe sphérique de 20 L développée au laboratoire

III - 2 - 2 - 1 - Equipements de la bombe sphérique

Une liste des principaux équipements est donnée ci-dessous :

- Capteur de pression Kistler 701A (0 à 20 bar)
- Ecrous munis de rondelles Belleville
- Générateur d'arc électrique
- Injecteur dièdre conforme à la norme EN 14441
- Deux demi-sphères
- Electrodes de tungstène
- Hublots de verre BK7
- Oscilloscope
- Pyromètre IR
- Spectromètre UV visible

III - 2 - 2 - 2 - Principe de fonctionnement de la bombe sphérique

L'injecteur dièdre du standard est placé dans la demi-sphère inférieure (partie immobile). La demi-sphère supérieure est placée ensuite sur la demi-sphère inférieure ; les deux sphères sont fixées à l'aide d'écrous munis de rondelles Belleville qui servent de ressort. Le serrage est effectué avec une précision d'une hauteur de rondelles de 33 mm pour chaque écrou fixant une pression maximale de sécurité un peu au-delà de 12 bars. Cette pression de déconfinement est vérifiée expérimentalement en gonflant la sphère à l'air comprimé. Les électrodes sont alignées, leur pointe en vis-à-vis distante d'environ 2 à 3 mm, centrées de telle sorte que le claquage ait lieu au centre de la sphère. Le capteur de pression est placé à la surface de la demi-sphère supérieure. La fréquence d'acquisition utilisée est de 2,5 kHz.

La quantité de poudres à enflammer est ensuite chargée dans le réservoir. Un vide partiel est effectué avec la pompe à vide. Avant le tir, la sphère est remise à la pression de 0,6 bar absolu de façon que l'explosion se produise à pression atmosphérique après injection de la poudre. L'énergie d'inflammation, le temps mort (temps entre l'injection et le déclenchement de l'arc) sont contrôlés avec le générateur d'arc (idem à celui du tube d'Hartmann). Le Tableau III.9 résume les paramètres d'inflammation dans la sphère. Lorsque le détonateur est actionné, la poudre est injectée à 12 bars avec de l'air. Après 60 ms, l'arc électrique est déclenché entraînant l'explosion. Le capteur de pression relié à l'oscilloscope enregistre l'explosion et communique les données à l'ordinateur. Après post-traitement, la Figure III.42 présente le profil de pression observé.

Paramètres	
Intensité du courant	5,6 A
Puissance	330 W
Durée de l'arc	300 ms
Energie de l'arc	100 J
Pression avant explosion	Pression atmosphérique
Distance entre les électrodes	4 mm
Forme des électrodes	Conique (40°)

Tableau III.9 - Paramètres d'inflammation dans la bombe sphérique de 20 L

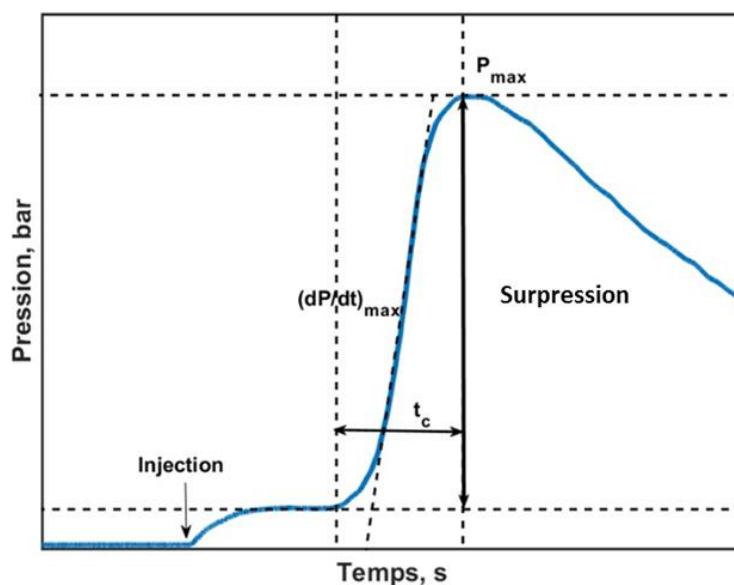


Figure III.42 - Profil de pression en fonction du temps observé dans la bombe sphérique

III - 2 - 2 - 3 - Différences entre notre bombe sphérique, celle du standard et sa calibration

La principale différence entre la bombe sphérique utilisée et celle du standard est le système d'allumage. L'allumage n'est pas réalisé avec un allumeur pyrotechnique, contrairement à ce qui est réalisé dans les essais standards (Figure III.43 et Figure III.44). La sphère a été calibrée en utilisant la poudre Caro 09 et les résultats sont comparés aux résultats du standard (Ag, 2010). Les paramètres de sévérité maximum ont été obtenus à la concentration de 500 g/m^3 comme montré dans la Figure III.45 afin de comparer nos valeurs à celles de la littérature. Le Tableau III.10 présente les valeurs du standard et nos valeurs maximales ainsi obtenues. La valeur de la pression maximale P_{max} obtenue avec notre appareil se situe bien dans la gamme des résultats donnés par le standard. Cependant, certaines différences ont été notées en ce qui concerne les valeurs du K_{st} . Ces différences peuvent s'expliquer par les trois hypothèses suivantes :

- L'utilisation d'une faible énergie d'allumage (étincelle électrique d'environ 100 J) comparé à l'allumeur pyrotechnique du standard (2,5 à 10 kJ).
- L'allumeur pyrotechnique accélère le taux de combustion donc du K_{max} . Cela est dû en partie à la surpression fournie par l'allumeur juste avant le début de l'explosion.
- L'allumeur du standard génère un grand volume de flamme réalisant un allumage multi points du nuage de poussière comme noté par (Proust et al. 2007). Notons aussi que ce dernier point contredit un des objectifs premiers de la sphère qui était d'avoir un allumage ponctuel central.



Figure III.43 - Sphère de 20 L utilisée et allumage électrique

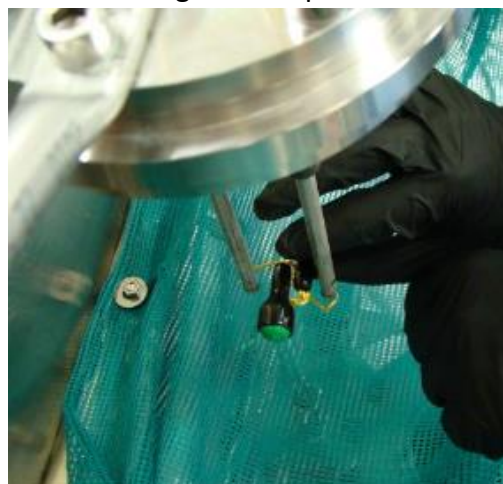


Figure III.44 - Sphère de 20 L Kühner du standard et allumage pyrotechnique

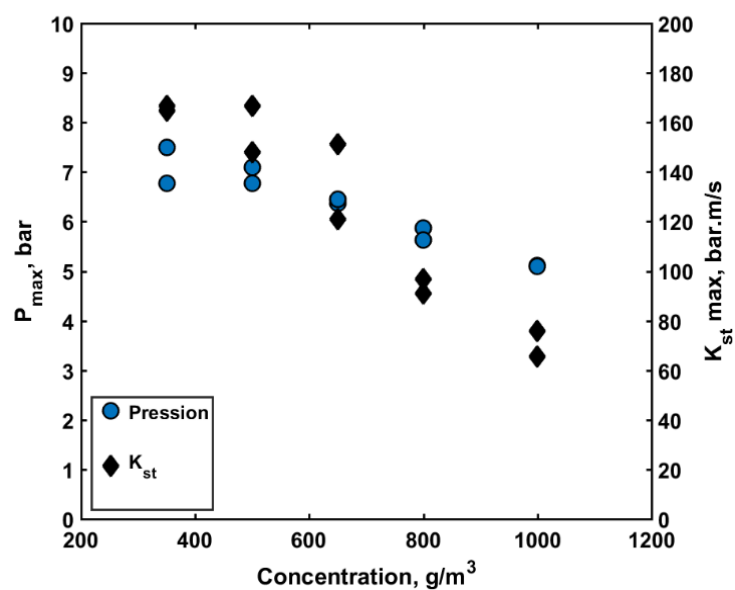


Figure III.45 - Paramètres de sévérité obtenus avec la bombe sphérique de 20 L modifiée

Caro 09	Tests Round robin	Nos résultats
$P_{\max}$ (bar)	$8,2 \pm 10 \% (7,4 - 9)$	7,84
$K_{\max}$ (bar.m/s)	$244 \pm 10 \% (220 - 269)$	166

Tableau III.10 - Résultats de calibration avec la poudre CaRo 09

Pour les standards obtiennent des valeurs comprises entre 220 à 269 bar.m/s en fonction des différents résultats des laboratoires. Moyennée, elle est de 244 bar.m/s. Le rapport entre les mesures des tests Round robin et nos tests est de 1,47. En plus de nos résultats obtenus dans nos conditions, des comparaisons approximatives sont effectuées avec des valeurs du standard en multipliant notre $K_{st_{\max}}$ par 1,47. Il sera intéressant pour de futures études d'améliorer ce coefficient correctif en effectuant des tests avec des poudres de compositions et granulométries différentes.

III - 2 - 2 - 4 - Concentration minimale d'inflammation (CME)

La CME est la plus petite concentration en-dessous de laquelle l'explosion d'une poudre ne se produit pas. Elle dépend de la nature et des caractéristiques physiques de la poudre, de la source d'énergie et du volume de l'enceinte. Le mode opératoire utilisé pour déterminer la CME est celui décrit par la norme EN 14034-3 : 2006 :

- La concentration initiale est de 1000 g/m^3 que l'on divise par deux en cas d'inflammation.
- « Une inflammation de poussière (explosion de poussière) doit être considérée comme effective lorsque la surpression mesurée (allumeurs chimiques compris) par rapport à la pression initiale est supérieure à 0,5 bar ».
- « La concentration la plus élevée d'une poussière combustible pour laquelle aucune explosion ne se produit au cours de trois essais consécutifs doit être considérée comme étant la concentration minimale d'explosion (CME). »

Dans le cas de notre dispositif, comme il a été mentionné précédemment, l'allumage se fait par claquage d'un arc électrique entre deux électrodes. La source d'énergie utilisée n'entraîne pas de surpression mesurable. Ainsi, la seule surpression enregistrée est uniquement générée par l'explosion de la poudre.

III - 2 - 3 - Pyromètre optique : mesure de la température de particule

Le pyromètre optique à deux longueurs d'onde permet de mesurer en fonction du temps la température des particules (T_p) du nuage de poudre. Le principe est basé sur l'acquisition du rayonnement continu aux deux longueurs d'ondes prédéfinies. Le pyromètre est placé au-dessus du hublot de verre BK7 de la bombe sphérique (voir Figure III.41) pour capturer

l'émission radiative des particules avec une fréquence d'acquisition de 2,5 kHz. Ce capteur comprend deux détecteurs (photodiode en silicium à réponse rapide) fonctionnant aux longueurs d'onde de 750 et 950 nm avec une largeur de 10 nm. Dans ces deux bandes spectrales, le spectre d'émission est principalement dû au rayonnement des particules. Il n'est pas perturbé par les raies d'émission d'espèces gazeuses ou des bandes moléculaires comme noté dans la Figure III.46 du spectre d'émission de la combustion lot 1 du Ti6Al4V (enregistré avec le spectromètre). Ainsi, cette température peut être assimilée à la température des particules.

Chaque photodiode est équipée d'un filtre optique qui sélectionne la longueur d'onde appropriée avec une largeur de bande de 10 nm. La saturation du photodétecteur lors de l'acquisition est évitée en utilisant un petit diaphragme (diamètre d'environ 0,5 mm) qui limite le seuil de détection. La description de ce dispositif, réalisé sur mesure au laboratoire, a été faite dans (Gillard and Roux 2002) et (Gillard et al. 2002). L'étalonnage du pyromètre a été effectué à l'aide d'une lampe de tungstène dans une plage de température comprise entre 2000 et 3300 K.

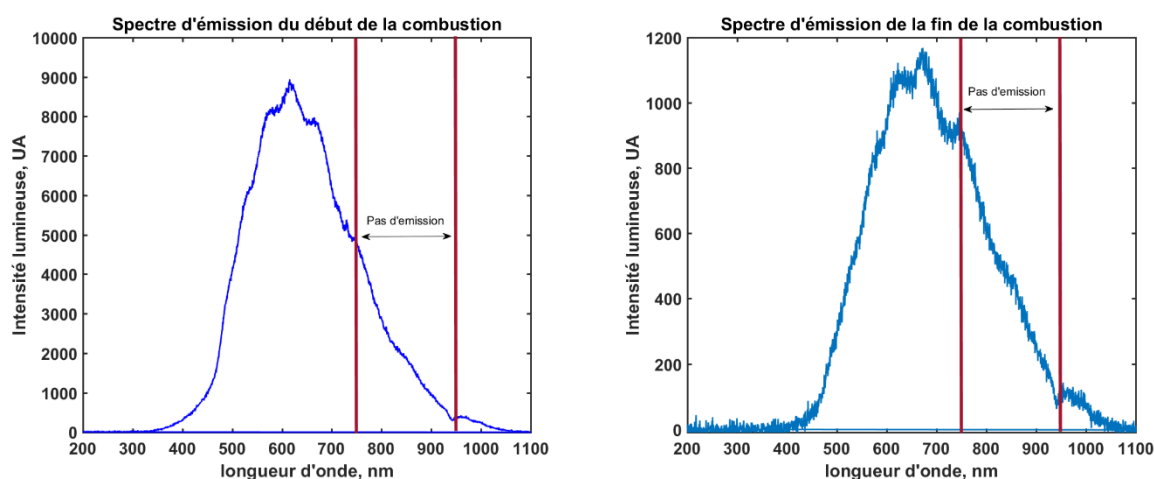


Figure III.46 - Spectre d'émission de la combustion à 420 g/m³ du Ti6Al4V 13 µm enregistré à l'aide du spectromètre UV visible HR2000

Soit λ une longueur d'onde d'un émetteur à une température T . La luminance spectrale $L(\lambda, T)$ selon la loi de Planck simplifiée par la loi de Wien peut s'écrire comme suit :

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \quad (\text{III.5})$$

$\varepsilon(\lambda, T)$ représente l'émissivité dépendant de la température et de la longueur d'onde ; h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière. En faisant l'hypothèse d'un corps noir, l'émissivité ε dépend que de la température (ou peu dans notre cas). Soit V la tension de réponse donnée par le pyromètre à une longueur d'onde λ :

$$V = b_{\lambda} L(\lambda, T) \text{ avec } b \text{ le champ de vision du pyromètre}$$

Le logarithme du rapport des deux tensions de réponse des longueurs d'onde 750 et 950 nm peut s'écrire comme suit :

$$\log\left(\frac{V_{750}}{V_{950}}\right) = \log\left(\frac{b_{750}}{b_{950}} \times \frac{L(\lambda_{750}, T)}{L(\lambda_{950}, T)}\right) \quad (\text{III.6})$$

$$\log\left(\frac{V_{750}}{V_{950}}\right) = \log\left(\frac{b_{750}}{b_{950}} \times \frac{\lambda_{950}^5}{\lambda_{750}^5}\right) + \frac{hc}{k} \times \frac{(\lambda_{750} - \lambda_{950})}{\lambda_{750}\lambda_{950}} \times \frac{1}{T} \quad (\text{III.7})$$

De Izarra (2009) et plus récemment Bernard et al. (2017) ont fourni des détails sur la loi, la méthode d'étalonnage et les signaux typiques de mesure. La Figure III.47 présente des signaux typiques obtenus pour les deux photodiodes et la température résultante. Le premier pic correspond à la création de l'arc. La température indiquée par le pyromètre est comprise entre les repères de début et de fin de l'émission lumineuse. Elle ne concerne donc qu'une gamme limitée du processus d'explosion. En effet, au début et à la fin de l'explosion, l'émission de lumière ne suffit pas à fournir un bon rapport signal/bruit. Dans ce cas, la température est arbitrairement fixée à 20 K. L'incertitude de mesure est de ± 200 K, différence de température notée entre deux tirs dans les mêmes conditions.

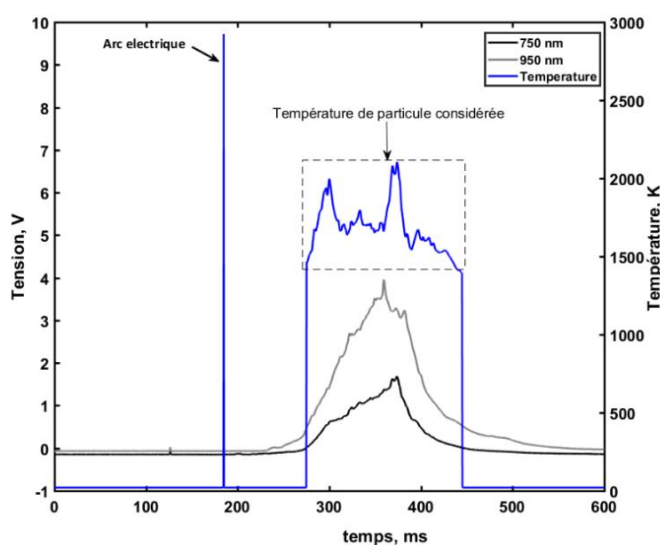


Figure III.47 - Profils de signal des deux photodiodes (750 et 950 nm) et la température

III - 2 - 4 - Spectrométrie d'émission et mesure de la température de la flamme

Lors de la combustion d'une particule d'aluminium selon Bazyn et al. (2007), pour de large particule, la flamme est détachée de la surface. Au cours de la combustion, la flamme se rapproche et est à distance équivalente de la particule. Les réactions de combustion se

rapprochent de la surface de la particule au fur et à mesure que celle-ci diminue en taille. La température de la flamme varie en fonction des différentes étapes de combustion : proche de la température de vaporisation de l'aluminium lorsque la flamme est détachée et proche de la température de vaporisation pour les réactions en surface.

Les étapes de combustion décrites par Bazyn et al. (2007) et les études de la combustion de particule de titane de Yu et al. (2016) indiquent que les réactions se font en phase vapeur. Les études expérimentales de Goroshin et al. (2007) montrent que l'espèce AlO, un intermédiaire de réactions en phase gazeuse de l'aluminium, permet de déterminer la température de la flamme en utilisant un spectromètre. Badiola et al. (2011) et tout récemment Lomba et al. (2016) ont appliqué cette méthode pour déterminer la température de la flamme de particule d'aluminium avec les bandes d'AlO.

Pour déterminer les températures de flamme à partir des bandes AlO, un spectromètre OceanOptics HR 2000+ES est utilisé. Le rayonnement de la flamme est collecté par une fibre optique (diamètre 1000 μm) reliée au spectromètre et placée au-dessus de la sphère au même niveau que le pyromètre bicolore dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau III.11. Sa fréquence d'acquisitions est de 500 Hz. Un diaphragme, à l'entrée de la fibre, permet de limiter la saturation du signal durant l'acquisition. Néanmoins, il peut arriver qu'un ou deux spectres durant l'acquisition du signal d'une explosion présentent une partie saturée. Pour chaque pas de temps, le spectre collecté est sur une plage de longueur d'onde allant de 200 à 1100 nm.

Détecteur	Gamme de longueur d'onde	Résolution spectrale d'entrée	Temps d'intégration	Temps d'intégration des manips
Sony ILX511B 2048 pixels	190 à 1100 nm	0,9 nm	0,001 – 65 s	1 ms

Tableau III.11 - Caractéristiques du spectromètre OceanOptics HR 2000+ES

A partir de l'émission lumineuse enregistrée, on représente le profil de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour chaque pas de temps comme représenté dans la Figure III.48 afin de récupérer les signaux intéressants pour traitement. La principale bande d'émission des spectres d'AlO a lieu à 486 nm pour les poudres d'aluminium. Les spectres d'émission issus du spectromètre résultent de l'intensité lumineuse due au continuum, aux transitions atomiques et aux spectres moléculaires des espèces mises en jeu dans la flamme. Il est donc avant toute détermination de température moléculaire de l'espèce AlO nécessaire de retirer le rayonnement du continuum.

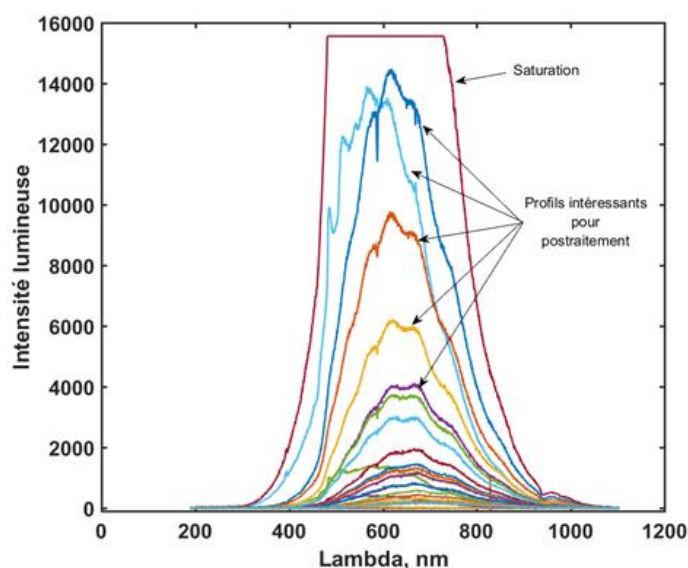


Figure III.48 - Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour chaque temps de l'intervalle de combustion de l'aluminium à 500 g/m³

Le principe de détermination de la température de flamme est le même que celui de la détermination de la température de particules avec le pyromètre. A la différence, il n'existe pas de lampe ou autre instrument pour étalonner les pics d'AIO mesurés expérimentalement à une température. Raison pour laquelle l'émission lumineuse provenant des produits condensés de combustion mesurée avec le spectromètre est simulée à différentes températures. Afin de remonter à la température, il faut disposer du spectre d'émission de la molécule d'AIO dans la gamme de température que l'on veut déterminer. En utilisant la méthode décrite par Pellerind et al. (1996) (équations III.8 à III.11) on utilise le rapport des deux luminances spectrales qui est caractéristique d'une température provenant de deux bandes vibrationnelles données. Avec :

n	= niveau d'énergie supérieure	et	m	= niveau d'énergie inférieure
I_{nm}	Intensité			
N_n	Nombre de molécules du niveau supérieur			
A_{nm}	Probabilité de transition			
h	Constante de Planck			
ν_{nm}	c/λ_{nm} avec λ_{nm} la longueur d'onde			
N_0	Densité de particule			
g_n	Poids statistique			
$Q(T)$	Fonction de partition			
E_n	Energie de l'état final			
k_B	Constante de Boltzmann			
T	Température			
$K_{nm} = N_0 A_{nm} g_n h \nu_{nm}$	Constante			
I_{nm}^*	Intensité pour une température T^* simulée			

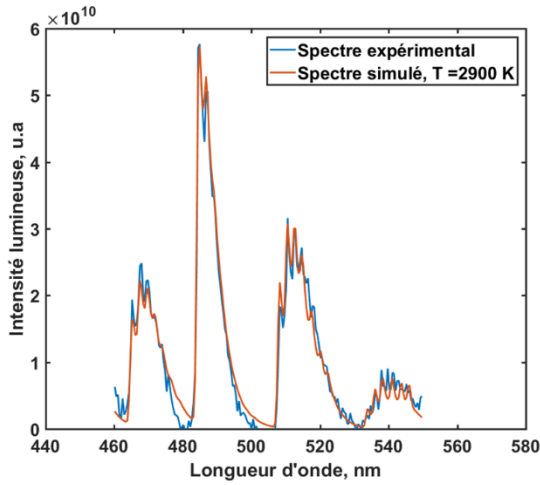
$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (\text{III.8})$$

$$N_n = \frac{N_0 g_n}{Q(T)} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \quad (\text{III.9})$$

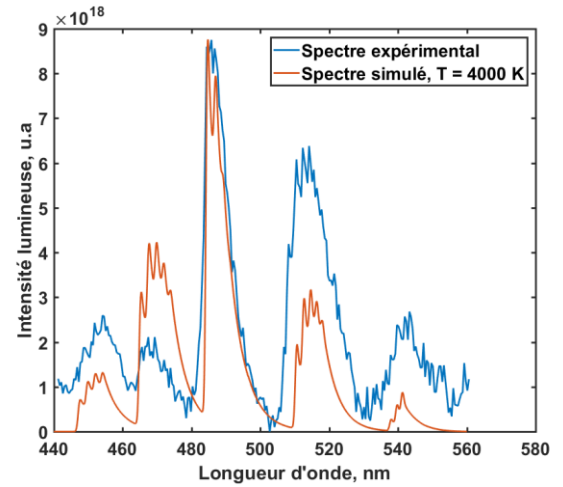
$$I_{nm} = \frac{K_{nm}}{Q(T)} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \quad (\text{III.10})$$

$$I_{nm} = I_{nm}^* \exp\left(\frac{-E_n(T^* - T)}{T T^*}\right) \frac{Q(T^*)}{Q(T)} \quad (\text{III.11})$$

Dans ce projet, deux différentes simulations de l'émission des produits condensés de l'aluminium ont été utilisées. Il s'agit des spectres simulés entre 460 et 549 nm aux températures de 2700, 2900 et 3000 K avec le logiciel LTESpec (Sankhé et al., 2018) et les spectres simulés entre 440 et 560 nm aux températures de 1500 à 4000 K par Lomba (2016). La simulation LTESpec est celle qui semble correspondre le mieux à ce que l'on peut observer, tandis que les données spectrales utilisées par Lomba, bien qu'elles soient en accord sur la bande à 486 nm le sont beaucoup moins sur la bande à 510 nm (exemple Figure III.49).



(a) Spectre simulé à T = 2900 K avec LTESpec



(b) Spectre simulé à 4000 K par Lomba (2016)

Figure III.49 - Exemples de spectres expérimentaux et spectres simulés de l'aluminium

III - 2 - 5 - Analyse des produits de combustion

III - 2 - 5 - 1 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est l'une des plus puissantes techniques de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette méthode permet de déterminer l'organisation en phase solide des atomes pouvant aller jusqu'à l'échelle de molécules ou de groupements chimiques. L'expérience porte sur les transitions entre les niveaux d'énergie nucléaires en présence d'un champ magnétique extérieur. De nombreux noyaux atomiques possèdent un moment dipolaire magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ pouvant s'exprimer comme suit :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (\text{III.12})$$

- $\vec{I}$: Moment cinétique propre caractérisé par le nombre quantique de spin I dit spin, de valeur entière ou demi-entière
 $\vec{\mu}$: Moment dipolaire magnétique associé au noyau
 γ : Rapport gyromagnétique (noyau)
 $\vec{B}_0$: Champ magnétique permanent de l'instrument

Les atomes d'intérêt sont caractérisés par des spins I non nuls, entiers ou demi - entiers. Tous les noyaux dont le spin est supérieur à ½ sont dits quadripolaires et caractérisés par une répartition des charges électriques non uniformes. Les restrictions à l'expérience RMN sont l'abondance isotopique et la valeur du rapport gyromagnétique (γ), exprimant le rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique d'une particule. L'abondance est le pourcentage en nombre d'atomes, pour un élément chimique donné, d'un isotope particulier par rapport à l'ensemble des isotopes. En effet, le moment cinétique intrinsèque ou spin du noyau dépend du nombre de protons et de neutrons. Les noyaux ayant un rapport gyromagnétique élevé sont plus faciles à analyser. Le Tableau III.12 présente les caractéristiques RMN des noyaux d'intérêt pour les poudres pures et les alliages de notre étude.

Produits	Isotope (A)	Spin	Gamma (γ) [$10^7 \text{ rad.s}^{-1}\text{T}^{-1}$]	Abondance (%)
Silicium	29	1/2	-5,3188	4,68
Aluminium	27	5/2	6,9763	100
Magnésium	25	5/2	-1,639	10,13
Titane	47	5/2	-1,5105	7,4
	49	7/2	-1,5109	5,41

Tableau III.12 - Caractéristiques RMN des noyaux des éléments chimiques présents dans les produits de combustion

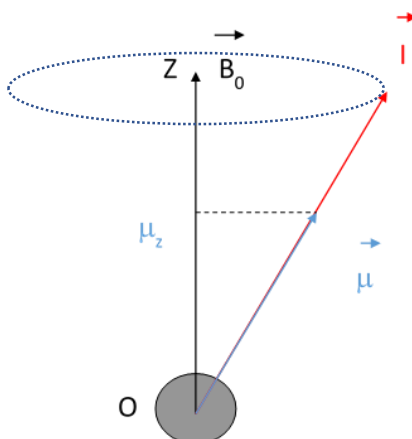


Figure III.50 - Précession d'un spin nucléaire placé dans un champ magnétique $\vec{B}_0$

L'énergie potentielle E d'interaction du spin nucléaire dans un champ magnétique $\vec{B}_0$ est exprimée comme suit :

$$E = -\vec{B}_0 \cdot \vec{\mu} \quad (\text{III.13})$$

Dans le cas des spins $\frac{1}{2}$ la mécanique quantique prévoit deux niveaux d'énergie, solution de l'équation (III.13). De façon générale pour un spin quelconque I , il existe $2I+1$ niveaux d'énergie E distant de ΔE .

$$E = \frac{-m\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (\text{III.14})$$

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (\text{III.15})$$

Ainsi, lorsqu'un noyau atomique est placé dans un champ magnétique $\vec{B}_0$, le spin nucléaire précesse autour du champ magnétique à une vitesse angulaire ω_0 appelée fréquence de Larmor (Figure III.50) dans le même sens que $\vec{B}_0$ ou dans le sens opposé.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{III.16})$$

On dit qu'il y a « levée de dégénérescence du niveau d'énergie » par effet Zeeman. Les deux types d'alignement de spin nucléaire (vers le haut, vers le bas) sont caractérisés par des énergies différentes. Un noyau atomique avec le spin aligné dans le sens du champ a une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée.

La règle de sélection en RMN portant sur le nombre quantique magnétique m défini par I_z (m prend les valeurs entières $-I, -I+1, \dots, I-1, I$), avec $\Delta m = \pm 1$, les transitions se font entre niveaux adjacents.

$$I_z = \frac{m \cdot h}{2\pi} \quad (\text{III.17})$$

A la résonance, la fréquence électromagnétique appliquée (champ radiofréquence fourni par une bobine magnétique au cours de l'expérience) correspond à l'énergie entre deux niveaux :

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{III.18})$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{III.19})$$

En pratique les spectres RMN des noyaux de spin $\frac{1}{2}$ sont plus faciles à interpréter car leur distribution de charges est sphérique et interagit donc de façon uniforme avec le champ magnétique principal $\vec{B}_0$. Cela a comme conséquence l'obtention de raies RMN fines. Au contraire, pour les noyaux quadripolaires de spin supérieur à $\frac{1}{2}$, la distribution de charges non sphériques décrite par un moment quadripolaire électrique a pour conséquence des raies RMN larges et complexes. L'environnement électronique de chaque atome associé aux caractéristiques de l'environnement direct du noyau dans le milieu étudié a une répercussion directe sur le signal RMN en modifiant le champ effectif ressenti par le noyau. On introduit le coefficient d'écran σ pour définir le champ effectif B_{eff} en fonction du champ appliqué B_0 :

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma)B_0 \quad (\text{III.20})$$

Ce phénomène a pour conséquence de modifier la fréquence de Larmor des noyaux non isolés (Figure III.51) et d'introduire une influence directe de l'environnement chimique sur le spectre RMN.

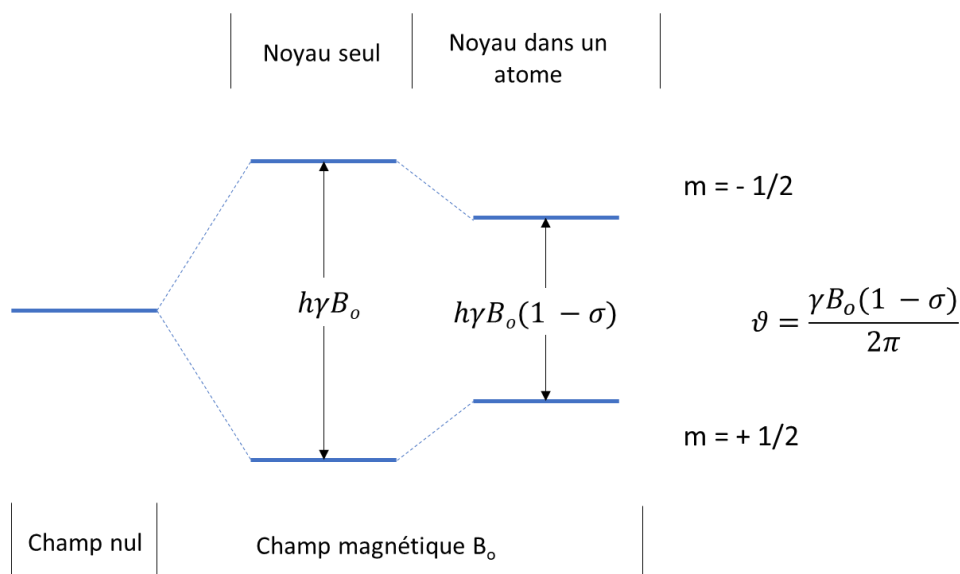


Figure III.51 - Niveaux d'énergie d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$. Influence du coefficient d'écran

La fréquence à appliquer pour observer une transition dépend donc de l'environnement chimique du noyau. Pour éviter de manipuler des fréquences élevées en MHz, on utilise en RMN la grandeur du déplacement chimique δ (en ppm) normalisée par rapport à une fréquence de référence à laquelle on attribue une valeur arbitraire de déplacement chimique. Par exemple dans le cas du silicium, on utilise comme référence le tétraméthylsilane (TMS) auquel on attribue la valeur $\delta_{\text{TMS}} = 0$. Pour l'aluminium, la référence utilisée est une solution molaire de nitrate d'aluminium à laquelle on introduit un déplacement chimique nul.

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (\text{III.21})$$

Ainsi la principale contribution au signal RMN est l'interaction Zeeman. Celle-ci étant de plusieurs ordres de grandeur supérieurs, les autres interactions sont traitées comme des perturbations. Il s'agit des interactions de déplacement chimique (CSA) évoquer, de l'interaction quadripolaire qui ne concerne que les noyaux quadripolaires (Q), de l'interaction dipolaire entre spins nucléaires couplés dans l'espace (d) et l'Interaction scalaire (j) qui résulte de l'interaction spin-spin par le biais des électrons de liaison. Ces interactions sont résumées dans le Tableau III.13. Elles entraînent un élargissement et une complexification de la forme de raie RMN. Ces effets sont pris en compte dans le logiciel de calcul de raie développé au laboratoire (DM-FIT [référence : Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY* 2002, 40, 70]) et utilisé dans ce travail. Ainsi l'hamiltonien global H qui décrit l'énergie d'un spin nucléaire s'écrit :

$$H = H_Z + H_{\text{CSA}} + H_d + H_j + H_Q \quad (\text{III.22})$$

Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres aluminium (^{27}Al) des produits de combustion étudiés sont classiques. Nous avons travaillé à haut champ (spectromètre Bruker 750 MHz) avec des rotors 2,5 mm. Compte tenu de la présence d'une fraction métallique dans les échantillons, la vitesse maximale de rotation (30 kHz) n'a pas pu être atteinte malgré l'ajout de KBr. Nous avons utilisé des séquences d'acquisition à un pulse de type $\pi/18$ pour garantir des spectres quantitatifs, pour une fréquence d'irradiation de 50,5 kHz ($T_{90} = 4,95 \mu\text{s}$ à 7,8 dB), un temps de recyclage de 1 s, un nombre de scans de 6144 et une vitesse de rotation de 20 kHz.

L'acquisition des spectres silicium (^{29}Si) s'est avérée délicate compte tenu d'un très faible rapport signal/bruit. Nous avons travaillé à 400 MHz, dans des rotors 4 mm avec ajout de KBr aux produits de combustion. Nous avons appliqué des séquences simples pulse ($\pi/2$) avec une fréquence d'excitation de 52 kHz ($T_{90} = 4,8 \mu\text{s}$), un temps de recyclage de 15 min, un nombre de scans de 192 pour une vitesse de rotation de 8 kHz.

Interactions	Origine	Ordre de grandeur (Hz)	Information	Rotation à l'angle magique	Effet du champ magnétique
Interaction de déplacement chimique anisotrope (CSA)	Orientation des molécules ou cristallites dans le champ B_0	0 à 10^4	Environnement chimique du noyau : coordinence, nature des premiers voisins	Interaction anisotrope moyennée δ isotrope Interaction	Dépendant de B_0
Interaction dipolaire	Interaction directe spin-spin, à travers l'espace	0 à 10^4	Mesure des distances interatomiques (terme en $1/r^3$)	Interaction moyennée à zéro	-
Interaction scalaire J	Interaction indirecte spin-spin par les électrons de liaison	0 à 10^3	Liaisons chimiques, connectivités	Interaction anisotrope moyennée, partie isotrope	-
Interaction quadripolaire	Interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique	0 à 10^6	Géométrie, symétrie locale	Interaction moyennée à zéro pour le premier ordre seulement	1er ordre : indépendant de B_0 et 2ème ordre en $1/B_0$

Tableau III.13 - Récapitulatif des interactions qui influencent le signal RMN (DORET, 2012)

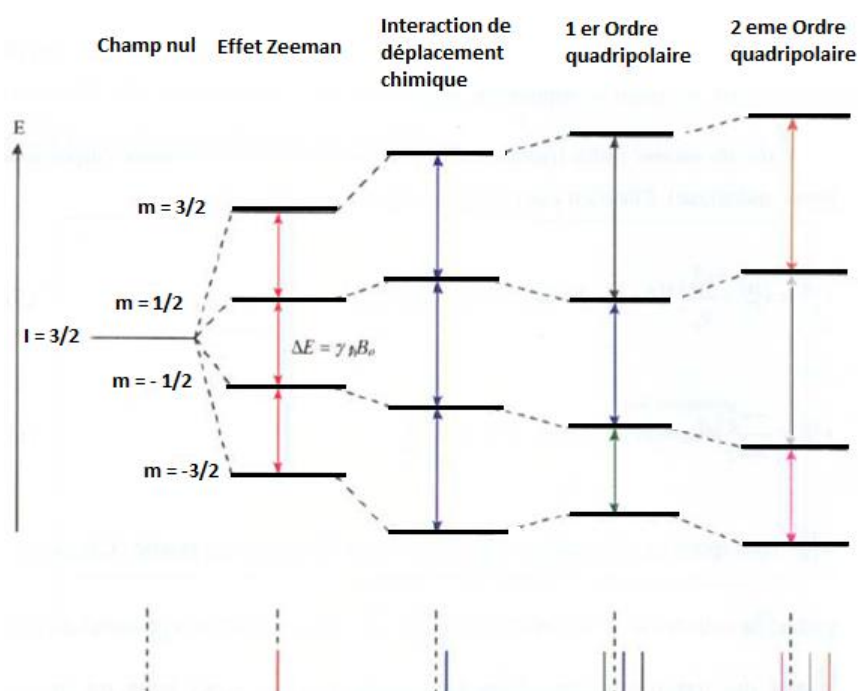


Figure III.52 - Influence de l'interaction quadripolaire au premier et second ordre pour un noyau de spin $I = 3/2$ sur les positions des niveaux d'énergie

III - 2 - 5 - 2 - Analyse dispersive en énergie (EDS)

L'analyse EDS ou EDX pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry est couplée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et au Microscope Electronique à Transmission (MET). Le détecteur du rayon X est constitué d'un détecteur semi-conducteur de silicium dopé au lithium (Si(Li)) refroidi à l'azote liquide qui permet une analyse qualitative (éléments les plus légers) et quantitative (éléments les plus lourds) des éléments chimiques de la classification périodique à partir du Bore. Le logiciel d'analyse et de traitement est « INCA ».

III - 2 - 5 - 3 - Microscopie électronique en transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM) en anglais comme le MEB, permet un grossissement de 50 à 1500000 fois donnant accès à une échelle de l'ordre du nanomètre (DORET, 2012). L'appareil Philips CM 20 à l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) du CNRS à Orléans a été utilisé dans ce projet d'étude. Il est équipé d'un filament LaB₆ et fonctionne à une tension d'accélération de 200 kV. Le faisceau d'électron incident traverse l'échantillon qui nécessite une épaisseur très fine de l'échantillon (20 à 200 nm).

Les échantillons sont minutieusement préparés en mélangeant environ 5 mg dans l'éthanol. Une petite quantité de ce mélange est dispersée sur une grille de 3 mm de cuivre (Figure III.53 et Figure III.54) puis analysée. Deux modes d'imagerie ont été utilisés : l'imagerie en champ clair et en champ sombre (Boyer, 2016) et la diffraction électronique. L'imagerie en champ clair détaille les informations comme la taille, la morphologie, la dispersion et la cristallinité des différentes phases. L'imagerie sombre est l'imagerie en sélectionnant un ou plusieurs faisceaux diffractés. Quant à la diffraction électronique, elle permet de déterminer si une phase est cristalline ou pas et aussi de remonter à la symétrie et aux paramètres de mailles des phases présentes.



Figure III.53 - Grille de 3 mm pour analyse au MET

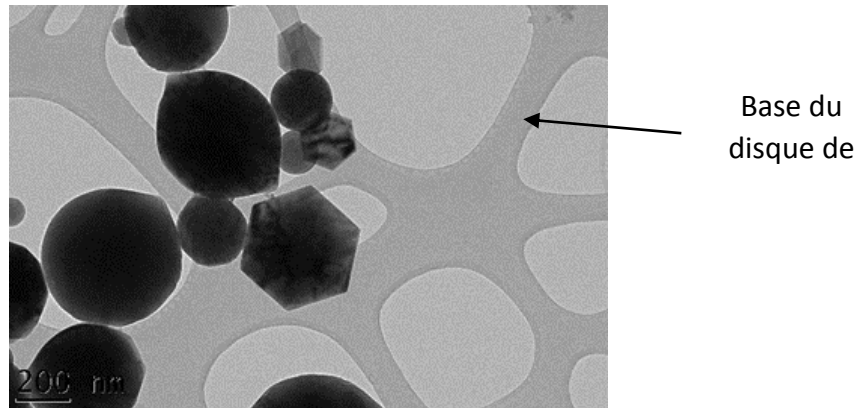


Figure III.54 - Image MET de la base du disque de cuivre

III - 2 - 5 - 4 - Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (en anglais X-ray diffraction) est une technique qui permet de caractériser les matériaux cristallins. Sans effet destructeur, l'analyse permet d'identifier et de qualifier la phase cristalline et de mesurer la taille moyenne du grain. Les pics de diffraction des rayons X sont générés par interférence constructive d'un faisceau de rayons X. Le faisceau monochromatique est diffusé à des angles spécifiques compte tenu des plans réticulaires des phases contenues dans l'échantillon.

Les diffractogrammes DRX ont été acquis sur l'appareil Bruker D8 Advance du laboratoire CEMHTI muni d'une géométrie Bragg–Brentano et d'une radiation $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Les données ont été enregistrées entre 10 et 90° (en 2 heures) avec un pas de 0.016°. Les phases cristallines ont été identifiées à l'aide du logiciel EVA.

III - 3 - Simulation numérique : Chemkin II

Chemkin-II est une collection sous-programmes rédigés en code de Fortran qui utilise des bases de données écrites dans des fichiers textes pour résoudre des problèmes impliquant la cinétique chimique, les équilibres thermodynamiques et les propriétés de transport en phase gazeuse. Dans cette étude, le logiciel d'équilibre de Chemkin est utilisé afin de résoudre les problèmes de l'équilibre thermodynamique des éléments purs : aluminium, magnésium, silicium et titane. Des comparaisons de pressions et températures de flamme obtenues expérimentalement et celles obtenues à l'équilibre thermodynamique par simulation seront effectuées.

La Figure III.55 représente schématiquement les étapes de simulation à l'équilibre thermodynamique. Pour effectuer les simulations à l'équilibre thermodynamique, le code de Chemkin exige de prendre en compte les éléments et toutes les espèces considérées dans le fichier « input ». En effet, pour les éléments et les espèces, les données thermodynamiques doivent être prises en compte dans la base de données thermodynamique « Thermo ». La majorité des espèces détectées dans les produits de combustion seront pris en compte. Le fichier exécutable « Ckinterp.exe » avec les deux fichiers précédents va produire deux fichiers, un sous forme binaire et l'autre comme texte. Le fichier texte permet de vérifier qu'il n'y a aucune erreur. Il est créé un fichier « Inp-equil » dans lequel les conditions de calcul à l'équilibre thermodynamique sont indiquées. Ce fichier avec le fichier binaire auparavant généré sont exécutés avec le second fichier exécutable « Equil.exe » qui fournit le fichier des résultats en format texte.

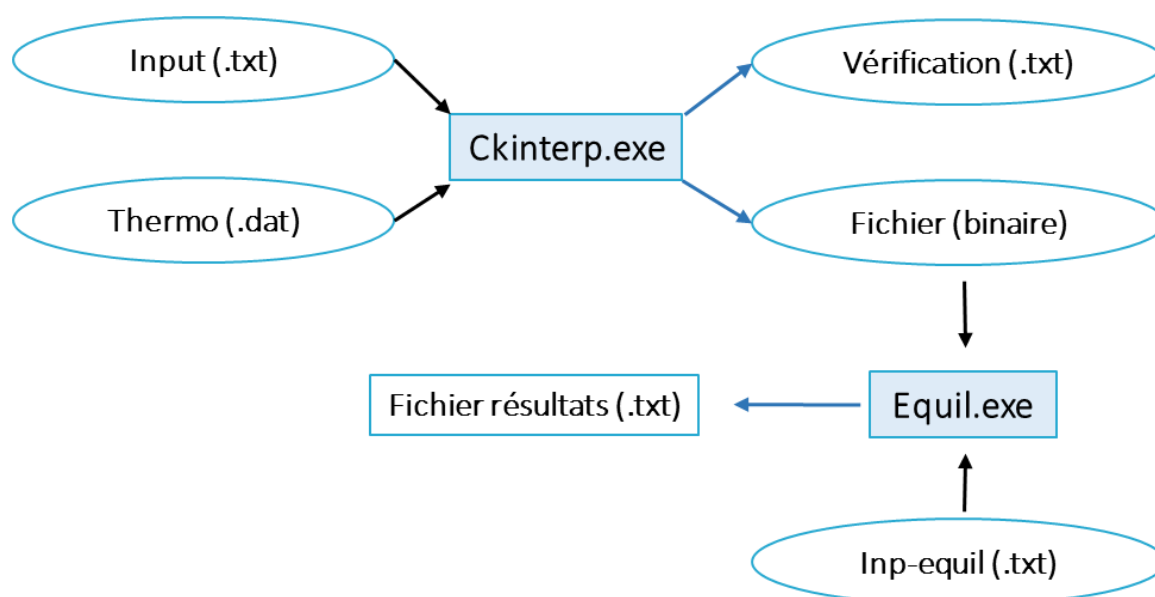


Figure III.55 - Schéma du programme de simulation à l'équilibre thermodynamique de Chemkin

Conclusion du Chapitre III

Au total, onze poudres métalliques dont quatre (4) poudres pures, quatre (4) alliages d'aluminium et trois (3) alliages de titane différenciés par leur granulométrie sont étudiés dans ce projet de recherche. La granulométrie des poudres a été caractérisée au granulomètre laser et la morphologie et la composition des particules au MEB/EDS. Les caractérisations physico-chimiques ont montré que les particules des poudres sont sphériques, excepté celles du titane et de l'alliage Al50Mg50. Des agglomérations ont été observées dans la majorité des poudres raison pour laquelle avant tout test d'explosibilité, toutes les poudres ont été étuvées au minimum deux heures à 80 °C.

Les principaux dispositifs expérimentaux utilisés sont le tube d'Hartmann modifié et la bombe sphérique de 20 L développés au laboratoire pour déterminer les paramètres d'explosibilités des poudres. Le tube d'Hartmann modifié a été calibré avec la poudre CaRo 09 et les résultats obtenus sont conformes au standard. La pression maximale d'explosion $P_{\max}$, la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$ et le temps de combustion t_c sont déterminés dans la chambre de 20 L. En utilisant l'allumage à l'arc électrique, les paramètres obtenus permettent de comparer la sévérité d'explosion entre les poudres mais ne peuvent pas être considérés comme des valeurs de la norme. Avec l'étalonnage, il est possible d'obtenir une bonne estimation des valeurs qui auraient été obtenues par la norme.

Les systèmes de mesure non intrusifs (pyromètre et spectromètre) associés à la sphère de 20 L permettent de mesurer les températures de combustion à partir du rayonnement lumineux. On parle de température de particules avec le pyromètre bicolore et température de flamme avec le spectromètre UV-visible. Les températures de flamme sont uniquement déterminées pour les poudres d'aluminium et les différents alliages d'aluminium riche en aluminium à partir de la température vibrationnelle de la molécule d'AlO.

Les études des produits de combustion sont effectuées en collaboration avec le laboratoire CEMHTI à Orléans. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour les analyses sont la RMN, l'EDS, le TEM et la DRX.

Des simulations à l'équilibre thermodynamique effectuées avec le logiciel Chemkin permettront de comparer les résultats de pression et de températures de flamme obtenues numériquement à celles obtenues expérimentalement. Le but est d'effectuer une approche sur les mécanismes de combustion.

Chapitre IV. Combustion et explosion des poudres pures et de leurs mélanges

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus pour la combustion des poudres pures : aluminium, magnésium, silicium et titane. Les résultats sont composés des paramètres d'explosibilité, des températures, des analyses des produits de combustion, des simulations à l'équilibre thermodynamique et de la vérification de l'application de la loi de Le Chatelier.

Les résultats ont été déterminés pour des concentrations comprises entre 200 et 1200 g/m³ pour toutes les poudres. Ainsi, les paramètres d'explosibilités sont obtenus pour cette plage de concentration et ne peuvent pas être considérés comme les valeurs maximales ou minimales des poudres en dehors de cet intervalle. Afin de mieux illustrer les évolutions en fonction de la concentration de l'énergie minimale d'inflammation (EMI) et de la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$, les échelles des figures ont été adaptées pour chaque poudre. Elles sont cependant uniformisées dans la section de comparaison.

Déterminés dans la sphère de 20 L, les températures et les produits de combustion permettent d'obtenir des informations quant aux mécanismes de combustion des poudres. Les analyses des produits de combustion sont effectuées par TEM, EDX, RDX et RMN (excepté pour le magnésium). Les espèces chimiques détectées par analyses sont ensuite introduites dans les paramètres d'entrée du modèle numérique. Les résultats numériques des pressions maximales sont comparés à celles obtenues expérimentalement.

IV - 1 - Quelques propriétés de combustion

Les propriétés de combustion des éléments aluminium, magnésium, silicium et titane sont résumées dans le Tableau IV.14. Les températures et la pression adiabatique sont calculées avec les codes informatiques NASA-Lewis par Cashdollar et Zlochower (2007). Les enthalpies standard de formation (Yetter et al. 2009) sont toutes négatives traduisant une réaction exothermique (dégagement de chaleur).

En analysant les températures et enthalpies de fusion et de vaporisation des quatre métaux purs, on pourrait imaginer que la combustion du magnésium s'effectue plus facilement, suivie de celle de l'aluminium. Selon Yetter et al. (2009), la combustion des métaux en atmosphère d'oxygène est généralement classée selon l'état d'oxydation en considérant le plus petit sous-oxyde. En raison de la nature réfractaire des oxydes métalliques, la température de flamme de la combustion du métal avec l'oxygène est limitée et ne peut pas dépasser la température de vaporisation de l'oxyde métallique. Cette limitation de la température de flamme est due au fait que la chaleur (ou enthalpie) de vaporisation de l'oxyde métallique est supérieure à la chaleur disponible. Yetter et al. (2009) décrivent ce phénomène suivant l'équation (IV.1).

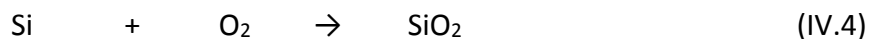
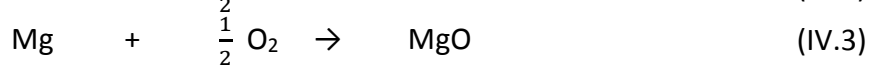
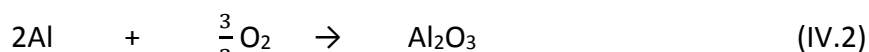
$$\Delta H_{vap} > Q_r - (H_{T_{vol}}^0 - H_{298}^0) = \Delta H_{disp} \quad (IV.1)$$

Avec : ΔH_{vap} l'enthalpie de vaporisation de l'oxyde, Q_r la chaleur dégagée pendant la réaction du métal à la température de référence de 298 K et $(H_{T_{vol}}^0 - H_{298}^0)$ l'enthalpie nécessaire pour que l'oxyde atteigne sa température de volatilisation à une pression donnée. T_{vol} représente (Tableau IV.14) la température de vaporisation de l'oxyde à $P = 1$ atm. Cette température représente aussi la température de combustion stœchiométrique créant un composé dans des conditions ambiantes ($T = 298$ K et $P = 1$ atm).

Propriétés	Aluminium	Magnésium	Silicium	Titane	
Numéro atomique	13	12	14	22	
Masse molaire, g/mol	26,98	24,31	28,1	47,9	
Température de fusion, K	933	923	1687	1943	
Température d'ébullition, K	2791	1366	3173	3631	
Enthalpie de fusion, kJ/mol	10,71	8,95	50,55	15,45	
Enthalpie de vaporisation, kJ/mol	290,8	127,40	384	421	
Température adiabatique, K	4060	3610	3240	3990	
Pression adiabatique, bar	12,4	15,7	11	11,6	
Oxyde	Al_2O_3	MgO	SiO_2	TiO_2	Ti_3O_5
Enthalpie standard de formation, kJ/mol	- 1676	- 601	- 904	-	- 2459
T_{vol} , K	4000	3430	2860	-	4000

Tableau IV.14 - Propriétés thermodynamiques des métaux et oxydes métalliques

Les paramètres de combustion et d'explosion des poudres sont déterminés en fonction de la concentration. C'est la raison pour laquelle les concentrations stœchiométriques des quatre métaux ont été calculées (Tableau IV.15) à partir des équations des réactions ci-dessous et en prenant 21 % pour le pourcentage d'oxygène dans l'air.



Les oxydes formés pris en compte proviennent du diagramme d'Ellingham présenté dans la Figure IV.56. Le diagramme d'Ellingham trace le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour chaque réaction d'oxydation en fonction de la température. Pour comparer différentes réactions, toutes les valeurs de ΔG se rapportent à la réaction de la même quantité d'oxygène, choisie pour une mole d'O (donc $1/2$ mol d' O_2). En métallurgie, le diagramme d'Ellingham est utilisé pour prédire la température d'équilibre entre un métal, son oxyde et l'oxygène.

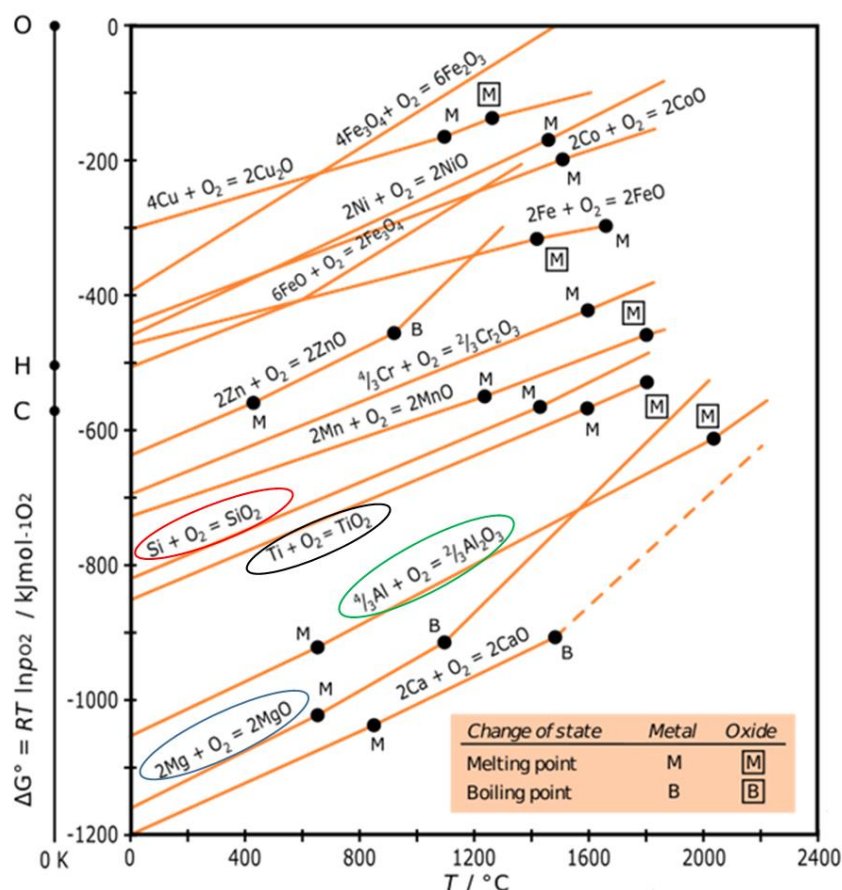


Figure IV.56 - Diagramme d'Ellingham (Ellingham, 1944)

	Aluminium	Magnésium	Silicium	Titane
Nos calculs	340 g/m ³	450 g/m ³	260 g/m ³	450 g/m ³
Littérature	310 g/m ³	425 g/m ³	-	420 g/m ³
	(Cashdollar and Zlochower, 2007)	(D'Amico 2016)	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)

Tableau IV.15 - Concentrations stœchiométriques des quatre poudres pures

IV - 2 - Etudes de la combustion et de l'explosion de l'aluminium

IV - 2 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion d'aluminium en milieu confiné

Les études sur l'explosibilité de l'aluminium ont porté sur les déterminations classiques des paramètres de sensibilité et de sévérité du « lot 2 » d'aluminium. Ce lot est obtenu par une série de tamisage du premier lot d'aluminium (paragraphe III-1-2) afin d'obtenir une granulométrie de l'aluminium proche de celle des autres poudres pures (Mg et Ti). Il a été difficile d'augmenter le diamètre D_{10} car le lot de poudre initiale a une forte population de petites particules. Le Tableau IV.16 présente les deux granulométries de l'aluminium.

	D ₁₀ (μm)	D ₃₂ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Al initial	6	12	20	60
Lot 2 (Tamisage)	8	22	35	80

Tableau IV.16 - Deux lots d'aluminium pur étudiés

IV - 2 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion de l'aluminium

La sensibilité à l'allumage a été étudiée pour les concentrations variant de 250 à 1200 g/m³ pour les deux lots d'aluminium. Les paramètres de sorties sont E₁₀ l'énergie à la probabilité d'allumage à 10 %, E₅₀ à la probabilité à 50 % et E₉₀ à la probabilité de 90 %. Deux séries de tirs ont été effectuées par concentration afin de vérifier la reproductibilité des résultats. A titre d'information une série de tirs par concentration a été effectuée sur la poudre du lot initial d'aluminium car nos intérêts portent principalement sur le lot 2 à des fins de comparaison avec les autres métaux. La Figure IV.57 présente les résultats de la dispersion relative en fonction des concentrations étudiées du lot 2.

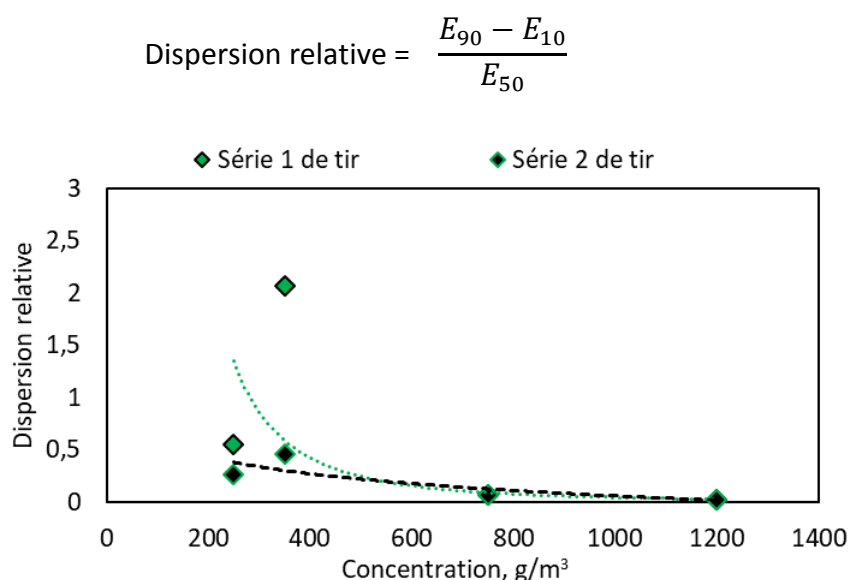


Figure IV.57 - Dispersion relative de l'aluminium pur lot 2 et du lot initial

Il est observé une dispersion importante à la concentration de 350 g/m³. Cette différence est de l'ordre de 40 à 70 mJ entre les énergies d'allumage des deux séries de tirs résumées dans le Tableau IV.17. Aux concentrations de 750 et 1200 g/m³ la dispersion est très faible de l'ordre de quelques décimales validant ainsi les énergies. En analysant les énergies aux différentes probabilités d'allumage pour chaque concentration, on note une différence d'une centaine de mJ entre l'énergie d'allumage à la probabilité à 10 et celle à 90 % aux concentrations de 250 et 350 g/m³. La dispersion relative avoisine 0,5 cela signifie que le gap d'énergie est peu dispersé entre les seuils de probabilités d'allumage et de non allumage. Cependant, aux concentrations de 750 et 1200 g/m³ les énergies d'allumage aux trois probabilités sont similaires avec une dispersion relative faible. Cela implique que le gap

d'énergie à fournir pour passer d'une probabilité de 10 % à une probabilité de 90 % d'allumage s'est considérablement réduit, ce qui d'un point de vue sécurité est inquiétant car on transite rapidement d'un non allumage vers un allumage quasi certain.

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
1	250	253	303	421	0,55
2	250	303	336	394	0,27
1	350	30	41	115	2,07
2	350	100	120	156	0,46
1	750	4,5	4,6	4,8	0,06
2	750	7	7	7,7	0,07
1	1200	4	4	4	0,02
2	1200	4	4	4	0,019

Tableau IV.17 - Les Energies d'allumage et dispersion relative du lot 2 d'aluminium

Les énergies minimale d'inflammation (ici la probabilité d'allumage à 10 %) des deux lots de poudres sont présentées dans la Figure IV.58 et montrent une évolution décroissante en fonction de la concentration comme cela a déjà été observé par Choi et al. (2015) et Myers (2008). Les plus petites énergies sont comprises entre 3 et 4 mJ à 1200 g/m³.

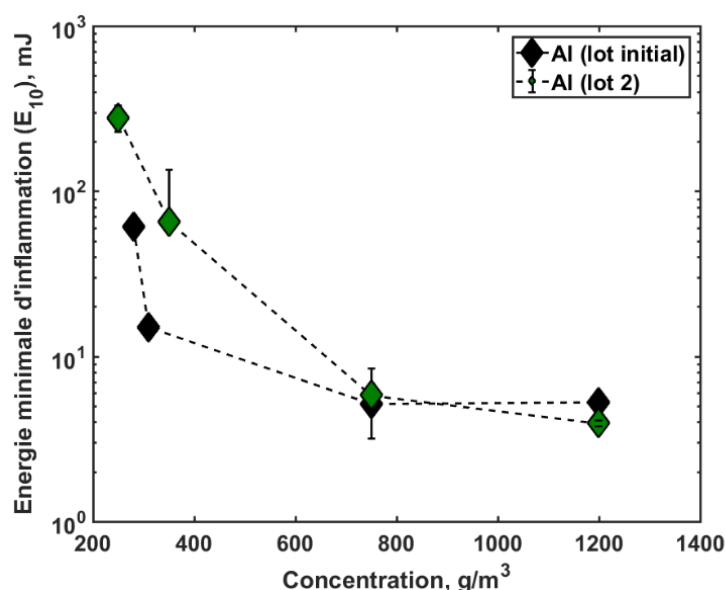


Figure IV.58 - Energie minimale d'inflammation d'Al lot initial et Al lot 2

Comparées à la littérature, les valeurs des EMI du lot 2 et de l'aluminium initial sont petites par rapport aux données disponibles. Bernard et al. (2010) ont obtenu 32 mJ pour des particules de diamètre moyen de 27,5 µm. Pour un diamètre moyen de 43,8 µm, similaire au notre, Choi et al. (2015) ont obtenu 180 mJ. Une EMI de 5 mJ, similaire à nos résultats a été obtenue pour des particules de 8,5 µm par Choi et al. (2015). On peut expliquer cette différence par le fait que l'énergie d'allumage dépend de l'ensemble de la distribution de la poudre. Le diamètre moyen D₅₀, paramètre le plus représentatif de la granulométrie dans la

littérature, ne représente pas bien l'influence de toute la distribution granulométrique de la poudre. Le diamètre D_{10} est très important car il représente les petites particules de la distribution. On peut aussi supposer que les petites particules sont les plus dangereuses car elles restent le plus longtemps en suspension et s'enflamment très facilement au contact de la source d'énergie.

IV - 2 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion de l'aluminium

La Figure IV.59 et la Figure IV.60 présentent les paramètres de sévérité d'explosion des deux lots l'aluminium. Pour les deux poudres, les surpressions maximales d'explosion augmentent en fonction de la concentration jusqu'à atteindre leur maximum puis, diminuent. La surpression maximale du lot initial est atteinte à la concentration de 750 et celle du lot 2 à 1200 g/m^3 . Quant à la vitesse maximale de montée en pression, pour les deux lots elle est atteinte à 1200 g/m^3 . Un écart des résultats est noté à la concentration de 1200 g/m^3 du lot 2 entre le premier et le second tir pouvant s'expliquer par une mauvaise dispersion. Ainsi, les valeurs maximales obtenues, résumées dans le Tableau IV.18 sont celles pour des concentrations comprises entre 200 et 1200 g/m^3 . Par ailleurs, les résultats indiquent que l'aluminium présente une sévérité d'explosion qui le classe en termes de dangerosité dans la classe St 3.

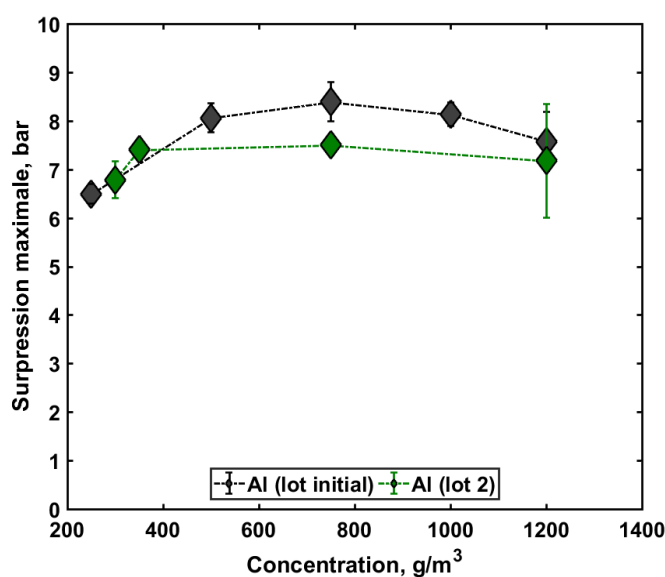


Figure IV.59 - Surpression maximale d'explosion des poudres d'aluminium

Aluminium	ΔP_{max} , bar	$(dP/dt)_{\text{max}}$	K_{st} , bar.m/s	$K_{\text{st}} \times 1,47$, bar.m/s ¹	Classe St
Lot initial	8,6 ± 0,5	1372	372	547	3
Lot 2	7,7 ± 1	1168	317	466	3

Tableau IV.18 - Paramètres de sévérités maximales entre 200 et 1200 g/m^3 d'aluminium

¹ $K_{\text{st}} \times 1,47$ est la correction permettant d'approximer le K_{st} à celui pouvant être obtenu avec la bombe du standard

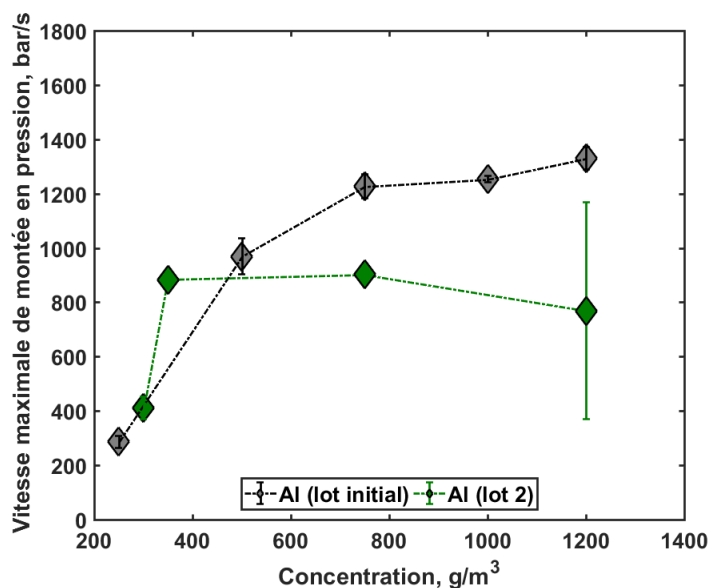


Figure IV.60 - Vitesse maximale de montée en pression des poudres d'aluminium

Pour des granulométries plus petites d'aluminium et des diamètres moyens de 7 à 17 μm , Lomba et al. (2015) obtiennent des pressions maximales de 8 à 9 bars. Cashdollar et Zlochower (2007) ont obtenu des pressions de 6,6 à 9 bars pour des granulométries de 7 à 40 μm ce qui est proche des granulométries étudiées ici. Le Tableau IV.19 résume nos résultats et les résultats de la littérature sur les caractéristiques d'explosion de poudre d'aluminium. La concentration minimale d'explosion obtenue pour le lot 2 est de 125 g/m^3 , similaire à celle obtenue par Cashdollar et Zlochower (2007).

D_{50} , μm	CME, g/m^3	EMI, mJ	P_{max} , bar	K_{st} , bar.m/s	Références
7	90	-	9	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
7,1	-	-	8,81	-	(Lomba et al., 2015)
8,5	-	5	-	-	(Choi et al., 2015)
11,7	-	-	7,98	-	(Lomba et al., 2015)
15	90	-	7,5	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
16,3	-	27	-	-	(Choi et al., 2015)
17,9	-	-	7,71	-	(Lomba et al., 2015)
20	-	5	8 – 9	500 – 550	Nos résultats (Al initial)
23,4	-	45	-	-	(Choi et al., 2015)
27,5	-	32	-	-	(Bernard et al., 2010)
35	125	3 – 4	7 – 8	400 – 450	Nos résultats (lot 2)
40	-	-	11	300	(Markus Roser, 1998)
40	120	-	6,6	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
43,8	-	180	-	-	(Choi et al., 2015)

Tableau IV.19 - Paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres d'aluminium

Le temps de combustion qui représente le temps écoulé entre l'allumage et la pression maximale est présenté dans la Figure IV.61. Il représente le temps de combustion du nuage de poussière. Le lot initial tend à brûler légèrement moins vite que le lot 2 avec une irrégularité en fonction de la concentration avec sa petite granulométrie (35 μm lot 2 et 20 μm lot initial). Les causes de ce résultat inattendu peuvent être liées à la distribution granulométrique large des particules du lot initial et à la dispersion non homogène dans la sphère. On remarque qu'à la concentration de 1200 g/m^3 , les temps de combustion des deux lots sont équivalents et proches de 20 ms.

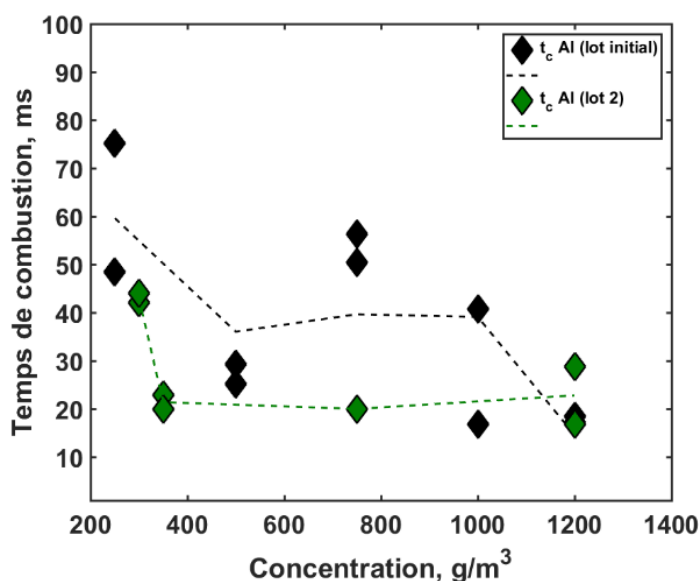


Figure IV.61 - Temps de combustion de l'aluminium en fonction de la concentration

IV - 2 - 2 - Température de flamme de l'aluminium

La Figure IV.62 représente la température de flamme de l'aluminium du lot 2 en fonction du temps aux concentrations de 300, 350 et 1200 g/m^3 (concentrations auxquelles les températures ont pu être déterminées). Les températures ont été déterminées aux temps où les bandes AIO sont visibles avec le spectromètre, généralement autour de la pression maximale comme le montre la Figure IV.63. En effet la température en début de combustion n'est généralement pas déterminée en raison de la saturation des bandes AIO (forte luminosité) et en fin de combustion due au recouvrement du hublot par les produits de combustion. Les températures aux deux tirs des concentrations de 300 et 350 g/m^3 sont reproductibles. En fonction de l'augmentation de la concentration, le nombre de points de mesures a tendance à diminuer car la combustion est rapide et les bandes AIO sont visibles en un temps court.

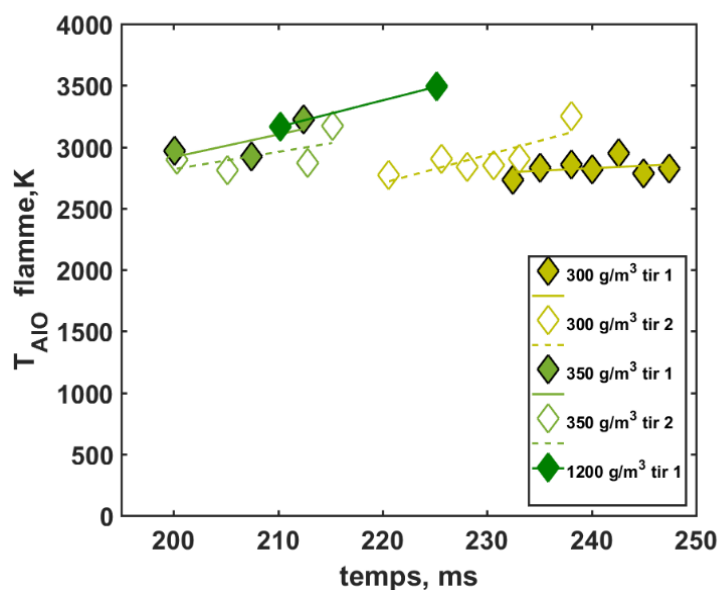


Figure IV.62 - Température de flamme de l'aluminium (lot 2)

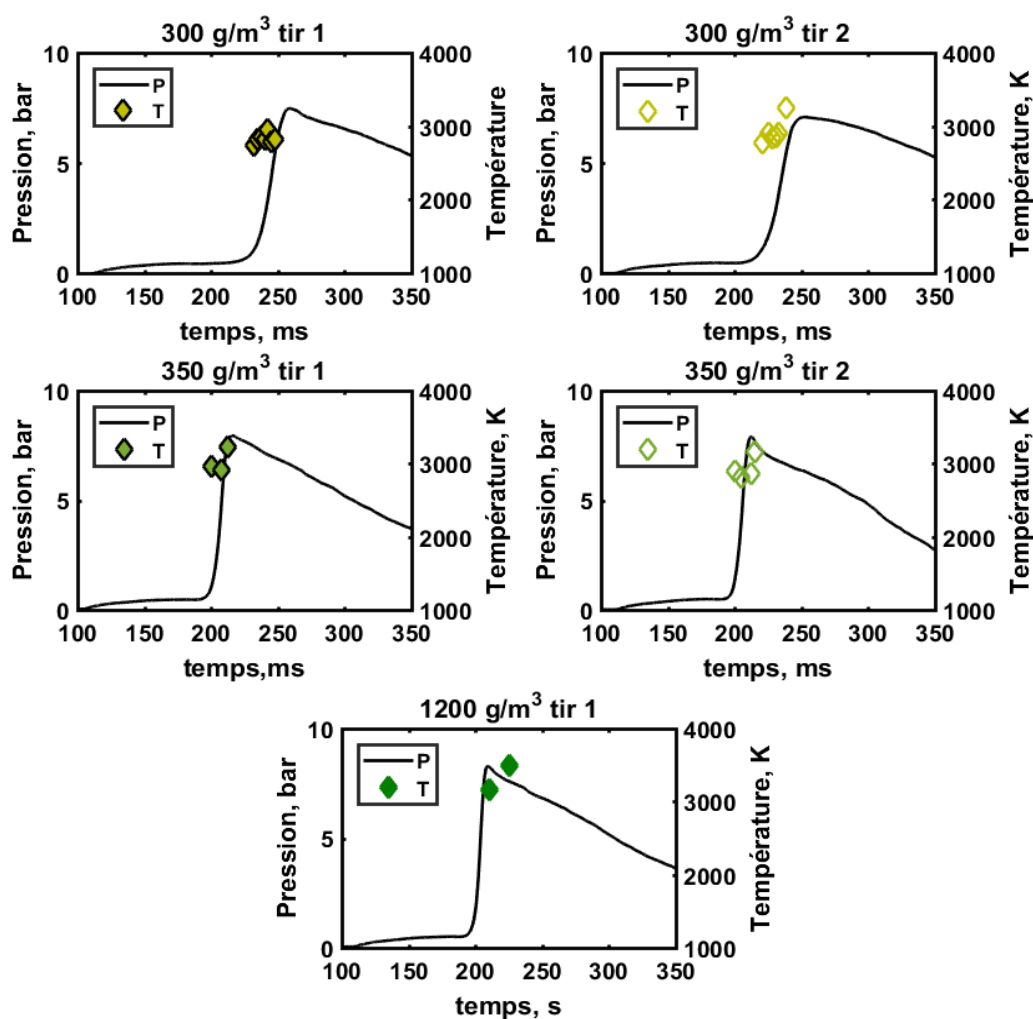


Figure IV.63 - Températures de flamme en fonction de l'évolution de la pression de l'aluminium

Le Tableau IV.20 résume les températures maximales de flamme de la combustion de l'aluminium. L'incertitude de mesure est évaluée à 200 K ; elle représente la différence de température entre deux tirs pour une même concentration et la différence entre la température minimale et maximale d'une concentration. On remarque que la température a tendance à augmenter avec la concentration. A très forte concentration de 1200 g/m³, la température est proche de la température adiabatique de flamme de l'aluminium dans l'air (3546 K) obtenue numériquement par Sundaram et al. (2016). Goroshin et al. (2007) ont obtenu une température proche de 3250 K pour la combustion de 500 g/m³ d'aluminium dans un brûleur au diamètre de Sauter de 5,6 µm à partir des bandes AIO. Lomba (2016) (fait chez PRISME) obtient respectivement 3244, 3432 et 3995 K pour des particules d'aluminium aux diamètres moyens de 7,1, 11,7 et 17,9 µm. En faisant référence au mode de combustion de Bazyn et al. (2007), les valeurs de températures aux concentrations de 300 et 350 g/m³ sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium (2791 K) indiquant la mesure des températures au mode « Transitional » de la combustion.

Concentration, g/m ³	300	350	1200
Température de flamme, K	2920 ± 200	3050 ± 200	3300 ± 200

Tableau IV.20 - Valeurs de la température de flamme de la combustion de l'aluminium lot 2

IV - 2 - 3 - Analyses des produits de combustion de l'aluminium

Les produits de combustion analysés sont issus des explosions réalisées dans la sphère de 20 L. Lors des tests d'explosibilité de l'aluminium, nous avons noté une coloration blanche pour toutes les concentrations testées, et deux textures différentes. Une texture « cotonneuse » pour les produits de combustion aux concentrations ≤ 350 g/m³ et une texture « sableuse » aux concentrations ≥ 750 g/m³. Après explosion, à travers le hublot de verre, il a été observé une fumée de couleur blanche à l'intérieur de la sphère. Cette fumée est facilement aspirée par un système d'évacuation. Aucun prélèvement n'a pu être fait de cette fumée mais, il est supposé qu'il s'agit de l'alumine (Al₂O₃) nanométrique. La Figure IV.64 présente les photographies et images MET des produits de combustion de l'explosion à 250 et 1200 g/m³ du lot initial d'aluminium. On peut penser que cette fumée est probablement constituée de fines particules comme celles que l'on peut voir sur la Figure IV.64.

IV - 2 - 3 - 1 - Analyses MET et EDS

Sur l'image MET des produits de combustion à l'explosion de 250 g/m³, on note la présence importante de petites particules (< 200 nm) de phases qui semblent bien cristallisées pouvant résulter d'une combustion complète. Selon les analyses EDS, résumées dans le Tableau IV.21, les petites particules sont plus oxygénées avec des pourcentages atomiques de 70 à 75 d'oxygène supposé être l'espèce AlO₂.

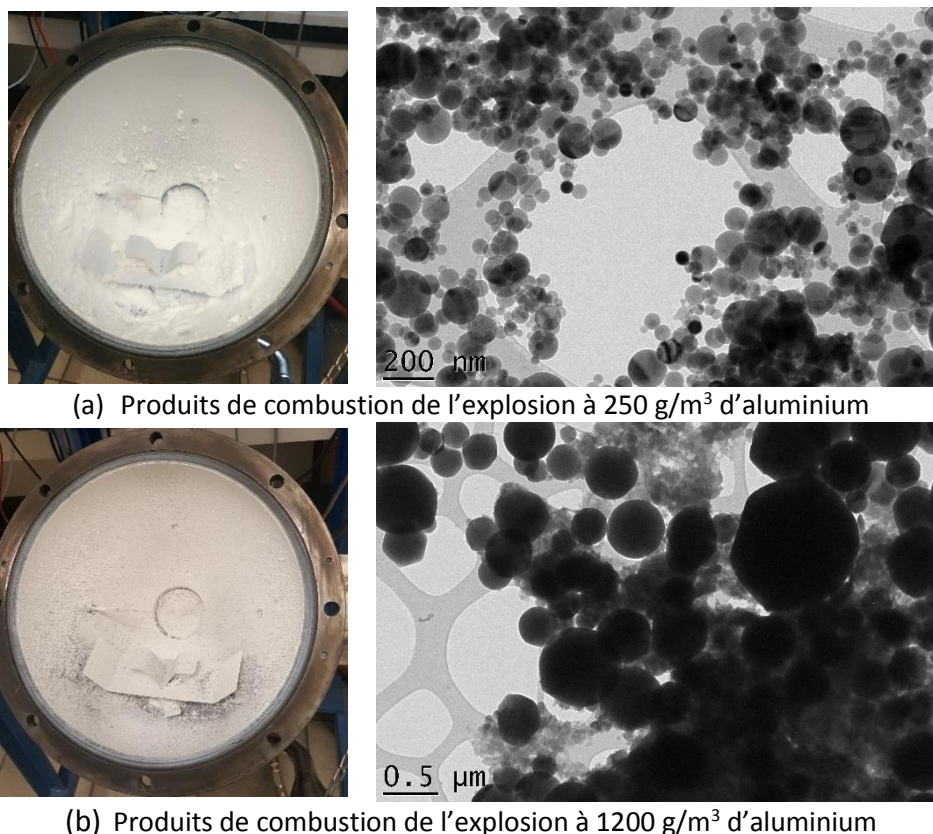


Figure IV.64 - Photographies et images MET des produits de combustion de l'aluminium

	Taille	Forme	D (nm)	Al (% atomique)	O (% atomique)	Espèces supposées
250 g/m ³	Grosse	Sphérique	~ 400	29	71	AlO ₂
	Petite	Sphérique	< 200	26	74	AlO ₂
1200 g/m ³	Grosse	Hexagonale	~ 400	66	34	Al ₂ O
	Grosse	Sphérique	800	42	52	AlO ou Al ₂ O ₂
	Petite	Sphérique	200	36	64	AlO ₂

Tableau IV.21 - Analyses EDS des produits de combustion de l'aluminium

Quant aux images des produits de combustion de l'explosion à 1200 g/m³, les particules sont plutôt plus larges en taille pouvant laisser supposer une combustion non-complète des particules. On note la présence de structure type « floconneux » entre les particules et deux différentes formes de particules : sphérique et hexagonale comme le montre la Figure IV.65. Trois espèces différentes ont été notées dans les analyses EDS. En fonction des pourcentages atomiques d'oxygène et d'aluminium, nous supposons qu'il s'agit des espèces Al₂O pour les particules de forme hexagonale, AlO ou Al₂O₂ pour les grosses particules sphériques et AlO₂ pour les petites particules.

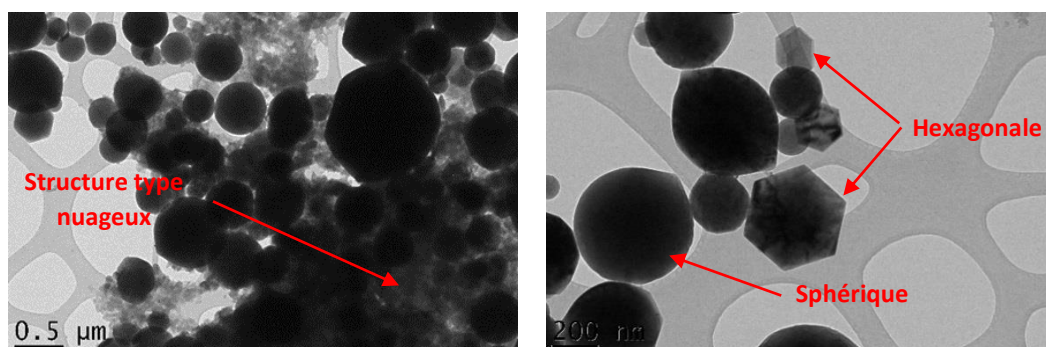
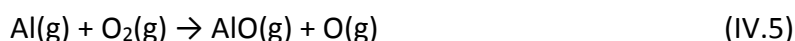


Figure IV.65 - Produits de combustion de l'explosion à 1200 g/m³

De toutes les analyses EDS, on remarque que le pourcentage d'oxygène est important pour les petites particules. Ce phénomène est très marqué à la concentration de 1200 g/m³. Selon Puri (2008) « les espèces comme AlO, Al₂O et Al₂O₂ et NO réagissent de manière hétérogène et la teneur en oxygène augmente à l'intérieur de la particule ».

L'analyse de tous les résultats obtenus permet de dire que la combustion de particules solides d'aluminium sous atmosphère oxygénée s'effectue majoritairement en phase gazeuse entre l'aluminium et l'oxygène selon l'équation de réaction (IV.5).



Selon Puri (2008), durant la vaporisation de l'Al₂O₃, l'AlO (g) est l'espèce majeure. Lomba (2016) a noté que les espèces en phase gazeuse sont l'aluminium vaporisé et des sous-oxydes gazeux comme Al₂O, AlO et Al₂O₂. Ces mêmes sous-oxydes ont été observés sous forme solide de taille nanométrique. Sarou-Kanian (2003) a noté la complexité du mécanisme dans la flamme de particules d'aluminium en combustion en raison de la formation d'espèces intermédiaires comme l'AlO et Al₂O.

On suppose qu'au cours de la combustion des particules d'aluminium, les produits de combustion, hormis Al₂O₃, naissent par nucléation. La naissance du germe se fait à haute température ainsi que sa croissance et, lorsque la température diminue la vitesse de croissance diminue et la vitesse de germination augmente. La Figure IV.66 met en évidence l'aspect polycristalin d'une particule de produits de combustion. Lorsque la combustion s'arrête, le système refroidit très vite passant de près de 3000 K à la température ambiante en quelques centaines de millisecondes. De ce fait les produits de combustion sont trempés et restent dans l'état structural qu'ils avaient en sortant de la flamme. Ainsi il n'est pas surprenant de retrouver des espèces, des phases intermédiaires et des sous oxydes dans les produits de combustion.

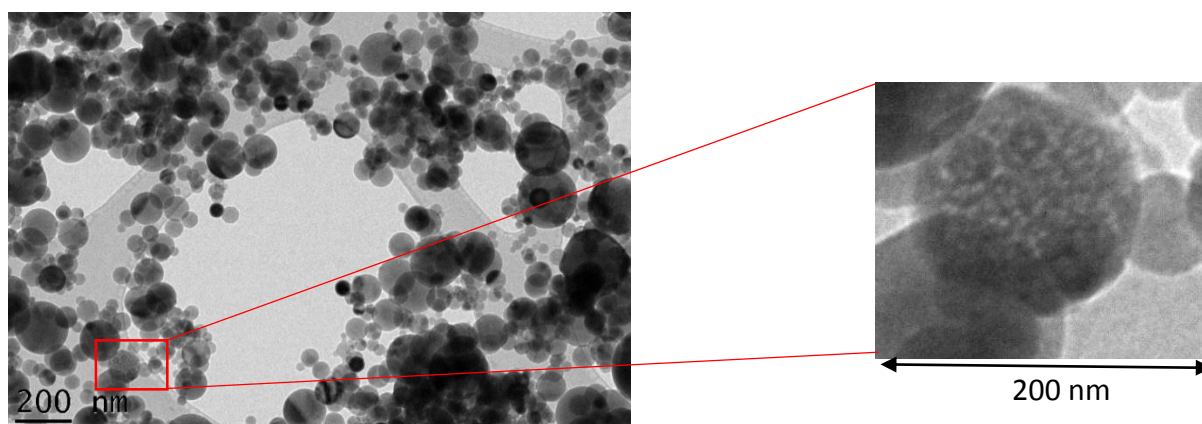


Figure IV.66 - Particule de produit formée : mise en évidence d'un agrégat de petites cristallites

Claudel (2009) a aussi décrit que la formation de poudres peut se produire à haute température par nucléation homogène en phase gazeuse. Lorsque la température diminue, la taille des grains s'affine jusqu'à l'obtention de dépôt amorphe. En effet, une grande concentration de produits gazeux et une haute température augmentent la fréquence des collisions moléculaires dans la phase gazeuse générant un phénomène de nucléation homogène et donc la formation de poudre. Inversement, si la température augmente, la mobilité des atomes augmente, la densité de nucléis diminue ce qui produit une structure à plus gros grains. Van Der Drift (1967) propose une orientation cristalline lors des premiers stades de croissance du germe qui est la « sélection évolutive ». Selon son modèle, les directions cristallographiques qui ont la vitesse de croissance verticale la plus rapide s'imposent par rapport aux directions cristallographiques à croissance lente (Figure IV.67). Dans le cas de l'aluminium dans notre étude, les cristaux sont hexagonaux ce qui rappelle la phase stable de l'alumine alpha (corindon).

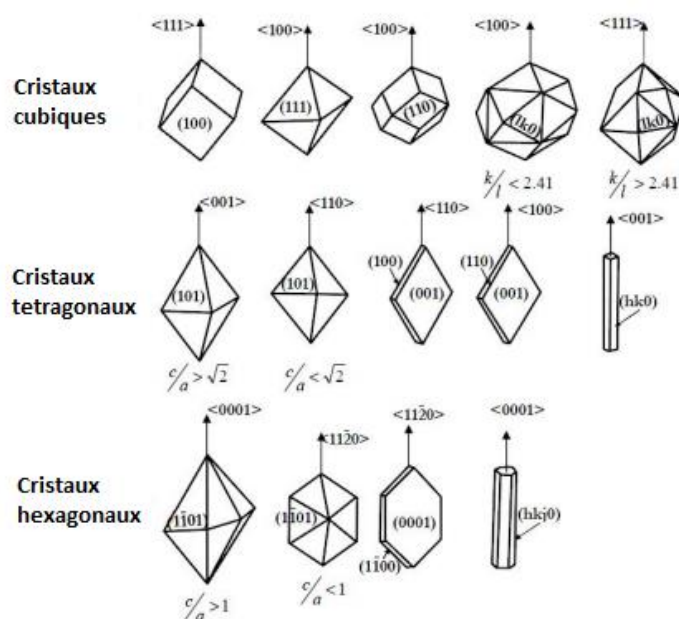


Figure IV.67 - Directions cristallines à croissance rapide pour les systèmes cristallins de Van Der Drift (1967)

De la formation de certaines espèces par nucléation, on peut schématiser la combustion d'une particule d'aluminium en combustion comme illustré dans la Figure IV.68.

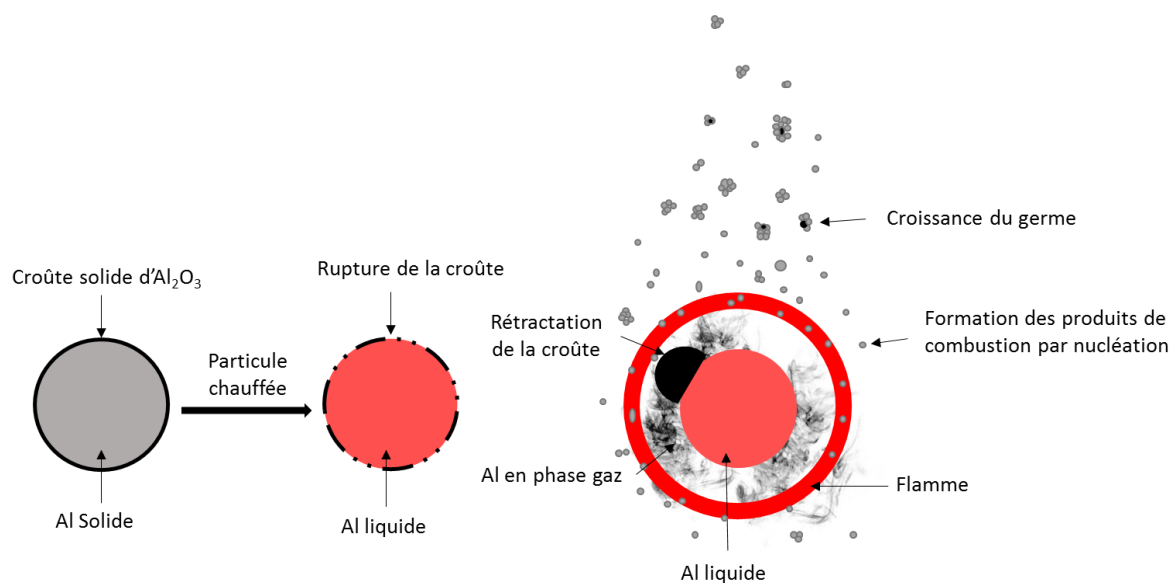


Figure IV.68 - Schéma de combustion d'une particule d'aluminium

IV - 2 - 3 - 2 - Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Figure IV.69 représente les spectres RMN ^{27}Al des produits de combustion de l'aluminium à différentes concentrations. On observe les environnements AlO_6 (vers 10 ppm) et AlO_4 (vers 70 ppm), espèces fortement oxygénées à toutes les concentrations.

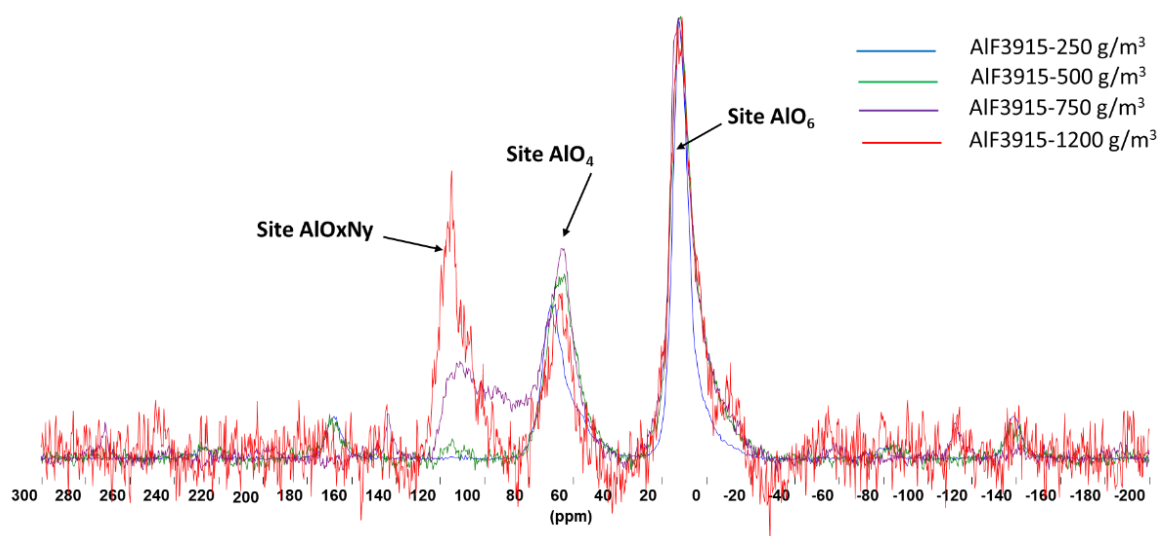
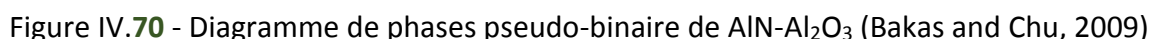


Figure IV.69 - Comparaison des spectres RMN ^{27}Al à 750 MHz des produits de combustion de l'aluminium (lot initial)

Les raies s'élargissent avec l'augmentation de la concentration ce qui indique une augmentation des environnements amorphes. Cependant, aux fortes concentrations à 750 et 1200 g/m³ il est observé des environnements tétraédriques de l'aluminium oxynitrurés (AlO_xN_y) justifiant d'une combustion avec l'oxygène et l'azote de l'air. En effet, à forte concentration la quantité d'oxygène disponible dans la chambre de combustion n'est pas suffisante pour la combustion complète de l'aluminium augmentant ainsi les réactions entre l'aluminium et l'azote de l'air.

Les spectres ont été calculés à partir du logiciel 'Dmfit' développé au laboratoire CEMHTI (annexe : Figure IV.165 à Figure IV.168) D'après la littérature, le signal RMN vers 14-16 ppm est compatible avec l'environnement octaédrique AlO_6 de la boehmite ou pseudo boehmite ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) qui participe à une grande part du signal (46 à 61 %). Dans la région 72-75 ppm, le signal (intensité de 12 à 18 %) peut être attribué à l'environnement tétraédrique AlO_4 de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le signal dans la région 77-116 ppm témoigne de la substitution progressive de l'azote à l'oxygène dans les environnements tétraédriques de l'aluminium (l'environnement AlN_4 de la phase AlN étant attendu à 112 ppm d'après la littérature). Ce signal représente 20 % de l'intensité dans les spectres aux deux concentrations les plus faibles. Un signal à 124 ppm apparaît uniquement aux plus fortes concentrations pour une intensité de 20 % également. L'attribution de cette raie n'est pas évidente mais on peut supposer un environnement tétraédrique $\text{Al}(\text{N,C})_4$ substitué à la fois par l'azote et le carbone. L'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède une structure spinelle désordonnée (Lee et al., 1997) ce qui est cohérent avec nos observations (présence de l'environnement tétraédrique AlO_4 , élargissement des signaux). Elle s'apparente souvent avec le spinelle $\text{Al}_{2,67}\text{O}_4$ qui est observé par DRX dans les produits de combustion des poudres riches en aluminium que nous décrirons plus loin. Ces deux spinelles participent certainement aux environnements octaédriques et tétraédriques de l'aluminium mis en évidence ici par la RMN.

D'après Sarou-kanian (2003), la naissance d'un oxynitride provient de l'interaction entre le nitrure d'aluminium (AlN) et l'alumine (Al_2O_3). Il existe de nombreux oxynitrides allant de l'espèce riche en azote et pauvre en oxygène à l'espèce pauvre en azote et riche en oxygène. Sarou-kanian (2003) a observé l'oxynitride AlON dans les produits de combustion de l'aluminium sous atmosphère d'azote. Selon le diagramme de phase (Figure IV.70), l'interaction entre AlN et Al_2O_3 à des températures supérieures à 1912 K conduit à la formation d'un eutectoïde, une solution solide de spinelle AlON . Il est aussi observé des changements de phases au-dessus de 2163 K (1890 °C) avec la formation de différents composés ternaires définis ($\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$, $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$, $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$) ou en solution solide (spinelles).



Page 113 sur 232

Eléments	Espèces
Al, O, N	Al, O ₂ , AlO, Al ₂ O, AlO ₂ , Al ₂ O ₂ , Al ₂ O ₃ , O, N, N ₂ , AlN

Tableau IV.22 - Fichier « input » de la simulation de la combustion de l'Aluminium

Les résultats de la pression en fonction de la concentration obtenue numériquement sont présentés dans la Figure IV.71. Ils sont comparés aux pressions maximales expérimentales du lot initial et du lot 2 d'aluminium. Les pressions numériques et expérimentales sont proches (une différence de moins 1 bar) pour les concentrations inférieures à 400 g/m³. Au-delà de cette concentration, les pressions maximales du lot initial d'aluminium tendent à se rapprocher des valeurs numériques avec une différence entre 1 et 3 bars. Cela peut s'expliquer par le fait que la granulométrie du lot initial est inférieure par rapport au lot 2. On peut supposer que plus la granulométrie du nuage de poudre est petite, plus les valeurs numériques et expérimentales se rapprochent. Les pressions obtenues numériquement sont toutes supérieures à celles expérimentales en fonction de la concentration pour les raisons suivantes : la combustion dans le modèle numérique s'effectue en phase gazeuse, elle ne prend pas en compte la combustion hétérogène et les pertes thermiques aux parois sont négligées.

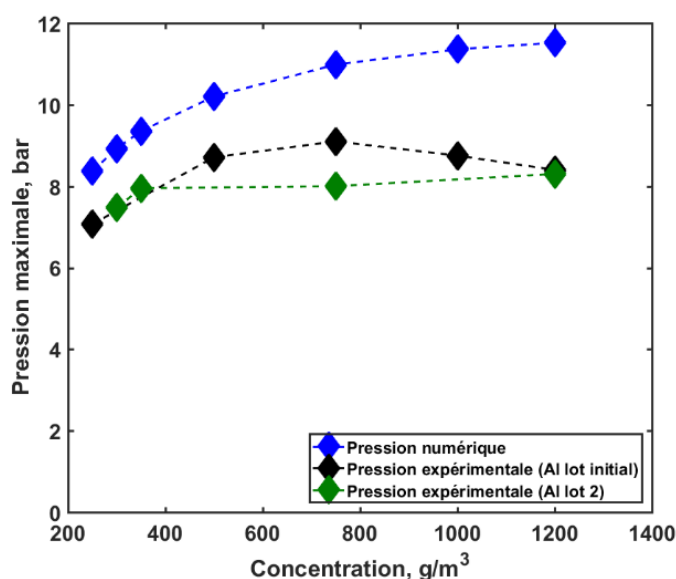


Figure IV.71 - Pressions calculées par chemkin et expérimentales de l'aluminium

En fonction de la concentration, les températures obtenues numériquement augmentent de 2953 à 4320 K (Figure IV.72). Comparées aux températures de flammes expérimentales, les deux températures sont similaires pour les concentrations inférieures à 400 g/m³. A la stœchiométrie, Cashdollar et Zlochower (2007) et Yetter et al. (2009) ont estimé la température à environ 4000 K. A la stœchiométrie (350 g/m³) la température prédite par notre modèle numérique est de 3400 K. A la concentration de 500 g/m³ elle est de 3796 K supérieure à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique par Goroshin et al. (2007) qui est

de 3417 K pour la même concentration. Cette différence peut être due au fait que les espèces AlO_2 , Al_2O_2 et AlN ne sont pas prises en compte par Goroshin et al. (2007).

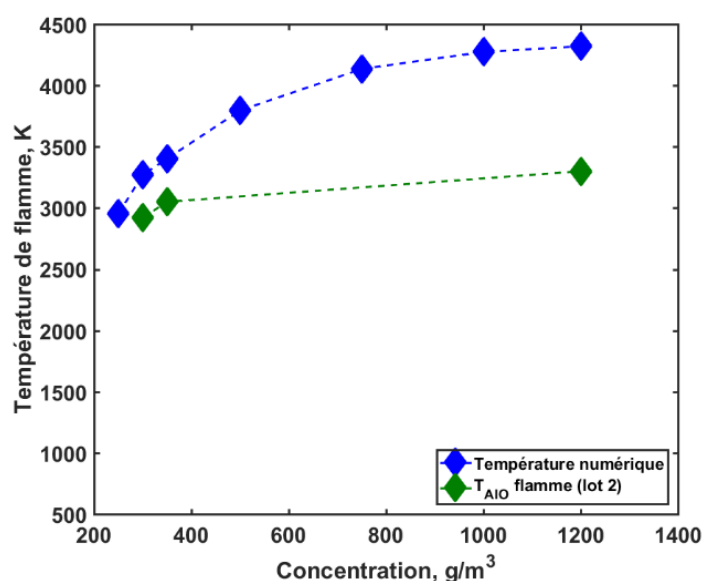


Figure IV.72 - Températures numériques par Chemkin et expérimentales de l'aluminium

L'analyse des espèces de combustion (Figure IV.73) pour les concentrations inférieures à 400 g/m³ (ou les résultats numériques et expérimentales sont en assez bon accord) montre que lorsque la concentration d'aluminium augmente dans la chambre de combustion, la quantité d'oxygène diminue ainsi que la formation des espèces AlO_2 , Al_2O_2 et Al_2O_3 . Les espèces les plus produites sont Al_2O et AlO pouvant expliquer leurs présences détectées dans les produits de combustion à 1200 g/m³.

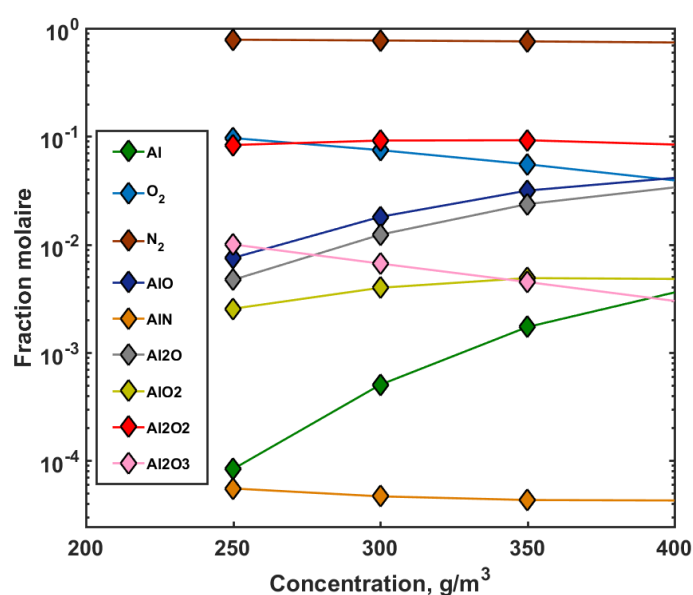


Figure IV.73 - Evolutions des espèces de combustion de l'aluminium en fonction de la concentration obtenue numériquement

IV - 3 - Etudes de la combustion et de l'explosion du magnésium

IV - 3 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion du magnésium en milieu confiné

IV - 3 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion du magnésium

La sensibilité à l'inflammation de la poudre de magnésium a été étudiée aux concentrations de 250, 590 (stœchiométrie dans le tube d'Hartmann modifié), 750 et 1200 g/m³. Deux séries de tirs ont également été effectuées par concentration testée. Comme le montre la Figure IV.74, la reproductibilité des résultats est bien vérifiée. La dispersion relative pour toutes les concentrations est inférieure à 1, indiquant des énergies d'allumage aux différentes probabilités très proches. Le Tableau IV.23 résume ces énergies pour les deux séries de tirs aux concentrations testées. Les énergies aux probabilités d'allumage de 10 et 50 % sont proches avec une différence inférieure à 1 mJ pour toutes les concentrations. Quant à celles entre 10 et 90 %, on note une différence de 5 à 10 mJ pour les concentrations de 250 et 750 g/m³ et inférieure à 1 mJ pour celles à 590 et 1200 g/m³. Ces résultats classent la poudre de magnésium comme très sensible à l'inflammation.

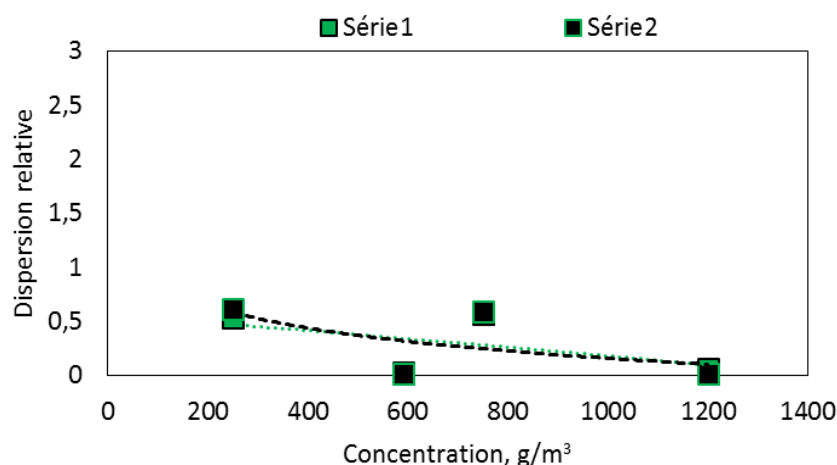


Figure IV.74 - Dispersion relative de l'énergie d'allumage du magnésium

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
1	250	18,8	19	29	0,53
2	250	16,5	16,9	27	0,61
1	590	8,3	8,5	8,6	0,02
2	590	9,1	9,3	9,4	0,02
1	750	8,1	8,2	12,8	0,57
2	750	7,6	7,6	12,2	0,59
1	1200	6,9	6,9	7,3	0,05
2	1200	7	7,1	7,1	0,02

Tableau IV.23 - Les Energies d'allumage et dispersion relative du magnésium

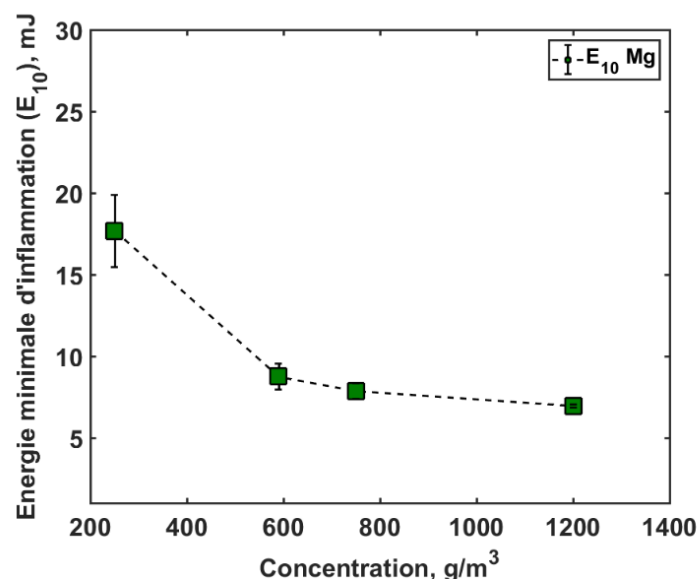


Figure IV.75 - Energie minimale d'inflammation du magnésium

L'énergie minimale d'inflammation (E_{10}) en fonction de la concentration est représentée dans la Figure IV.75 et montre une évolution décroissante avec une plus petite énergie de 7 mJ notée à 1200 g/m³. Dans la littérature Mittal (2014) a obtenu une EMI de 10 mJ pour des particules de magnésium au diamètre moyen de 38 μm . Nifuku et al. (2007) pour des particules comprises entre 0 et 20 μm ont obtenu 4 mJ et 12 mJ pour des particules de 37 à 45 μm . D'Amico (2016) a également obtenu 4 mJ pour un diamètre moyen de 19,8 μm de magnésium. Tous ces résultats indiquent une forte sensibilité à l'inflammation des particules de magnésium.

IV - 3 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion du magnésium

Les sévérités d'explosion ont été déterminées pour les concentrations à 300, 450, 750 et 1200 g/m³. La Figure IV.76 et la Figure IV.77 montrent que la surpression maximale et la vitesse d'explosion sont toujours en évolution croissante en fonction de la concentration. Les valeurs maximales sont obtenues à la concentration de 1200 g/m³ et sont résumées dans le Tableau IV.24. Kuai et al. (2011) ont aussi observé une évolution croissante des paramètres de sévérité de trois granulométries différentes de magnésium pour des concentrations comprises entre 50 et 1200 g/m³. Les paramètres de sévérités obtenues dans notre étude sont inférieurs à ceux obtenus dans la littérature. Mittal (2014) pour des granulométries de 38 et 74 μm obtient une surpression comprise entre 8,8 et 10,8 bars et un K_{st} de 202 à 362 bar.m/s pour des concentrations supérieures à 1200 g/m³. Dans ses travaux de recherche, Markus Roser (1998) obtient 10,8 bar et 400 bar.m/s pour des particules de 30 μm et D'Amico (2016) 11,2 bars et 412 bar.m/s à 19,8 μm . Les basses valeurs de sévérité peuvent être liées au fait d'avoir limité nos concentrations d'essais à 1200 g/m³. Des valeurs supérieures à celles obtenues peuvent être attendues aux concentrations dépassant 1200 g/m³.

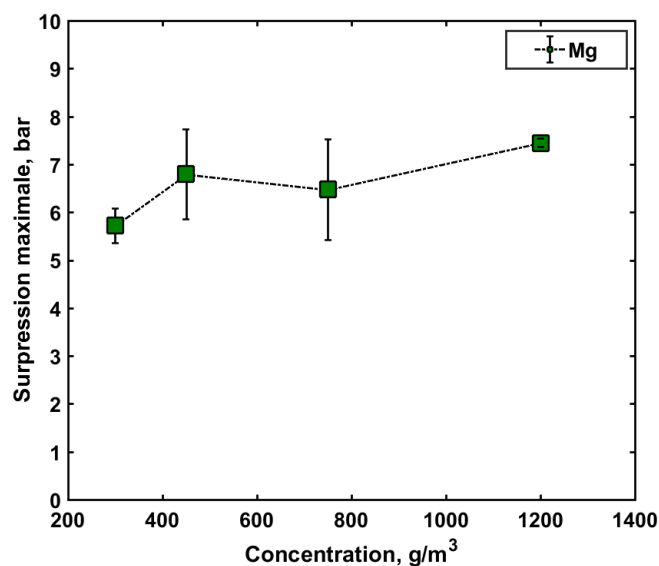


Figure IV.76 - Surpression maximale d'explosion du magnésium

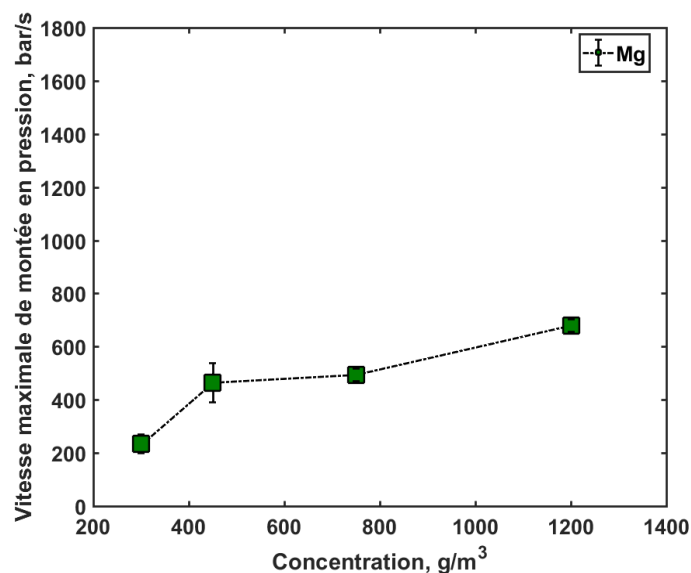


Figure IV.77 - Vitesse maximale de montée en pression du magnésium

Magnésium	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	K_{st} , bar.m/s	$K_{st} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
Mg	$7,5 \pm 0,5$	704	191	280	2

Tableau IV.24 - Paramètres de sévérités maximales entre 300 et 1200 g/m³ de magnésium

Les temps de combustion du nuage de poudre de magnésium présentés dans la Figure IV.78 montrent une combustion du magnésium de plus en plus rapide dans le sens croissant de la concentration. Kuai et al. (2011) pour 500 g/m³ de 54,5 µm de magnésium ont obtenu un temps de combustion de l'ordre de 90 ms avec une énergie d'allumage de 2500 J. Ils ont remarqué que le temps de combustion a tendance à diminuer lorsque l'énergie d'allumage est augmentée.

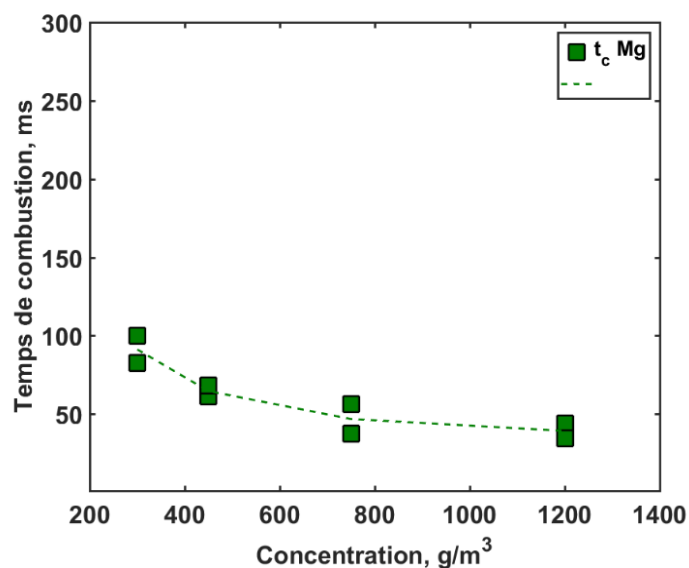


Figure IV.78 - Temps de combustion du magnésium en fonction de la concentration

La concentration minimale d'explosion de la poudre de magnésium étudiée est de 62,5 g/m³. Elle est similaire à celle obtenue par Mittal (2014) pour un diamètre moyen de 38 µm. Nifuku et al. (2007) pour un diamètre moyen compris entre 37 et 45 µm obtiennent 120 g/m³. D'Amico (2016) pour 19,8 µm obtient aussi 60 g/m³ tout comme Mittal (2014) avec 38 µm. On peut conclure que la CME dépend de la granulométrie de la poudre et aussi des conditions expérimentales (énergie d'allumage). Le Tableau IV.25 résume les paramètres d'explosion du magnésium de la littérature. Les résultats montrent que le magnésium est très sensible et sévère en explosion même pour de grandes tailles micrométriques².

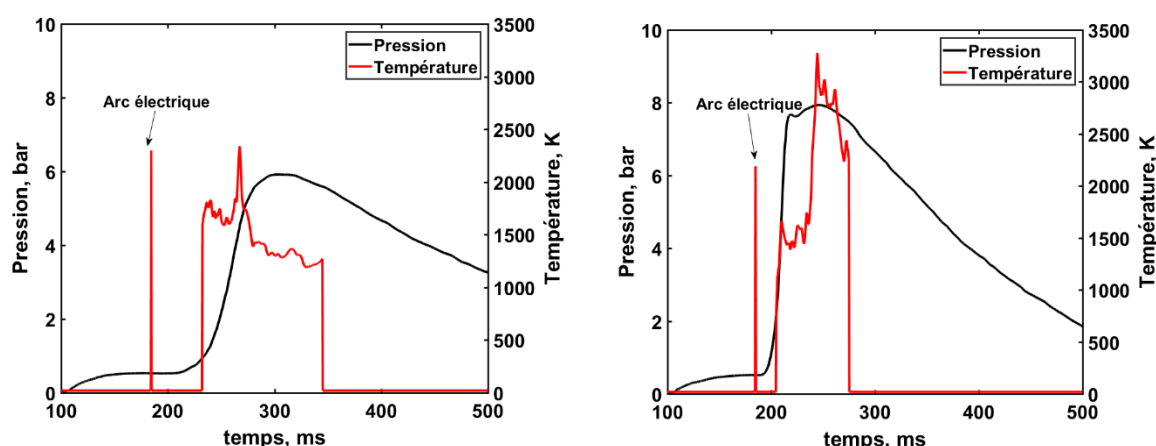
D ₅₀ , µm	CME, g/m ³	EMI, mJ	P _{max} , bar	K _{st} bar.m/s	Références
6	-	> 2	-	-	(Gang et al., 2008)
10	40	3	13,2	482	(Mittal, 2014)
16	55	-	8,5	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
0 – 20	90	4	-	-	(Nifuku et al., 2007)
19.8	60	4	11,2	412	(D'Amico, 2016)
22	50	4	12,4	450	(Mittal, 2014)
28	-	4	-	-	(Choi et al., 2016)
20 – 37	90	5	-	-	(Nifuku et al., 2007)
30	-	-	10,8	400	(Markus Roser, 1998)
38	60	10	10,8	362	(Mittal, 2014)
37 – 45	120	12	-	-	(Nifuku et al., 2007)
43	62,5	7	7,5	280	Nos résultats
47	-	46 - 54	-	-	(Gang et al., 2008)
45 – 74	130	44	-	-	(Nifuku et al., 2007)
58	-	55	-	-	(Choi et al., 2016)
74	90	50	8,8	202	(Mittal, 2014)

Tableau IV.25 - Paramètres de sensibilité et de sévérité d'explosion du magnésium

² Le 4 Avril 2017 un incendie a eu lieu chez Mecachrome à Aubigny dans une machine causée par des copeaux de magnésium. Selon le directeur de l'usine, une étincelle est à l'origine de ce départ de feu.

IV - 3 - 2 - Températures de particule du magnésium

Les températures de particules du magnésium sont déterminées à l'aide du pyromètre bicolore lors des explosions dans la sphère de 20 L. Les températures n'ont pas été déterminées pour toutes les concentrations pour cause de la saturation du pyromètre. Seules les températures aux concentrations de 300 et 1200 g/m³ ont été déterminées (Figure IV.79) et représentées avec le profil de pression. On rappelle qu'arbitrairement la température est fixée à 20 K lorsque le signal lumineux vu par le pyromètre est proche du seuil de détection de ses photodiodes.



(a) Température à la concentration de 300 g/m³ (b) Température à la concentration de 1200 g/m³

Figure IV.79 - Température de particule du magnésium

A la concentration de 300 g/m³, deux paliers sont observés en fonction du temps. Un premier palier aux hautes températures d'une moyenne de 2000 K avec un pic à 2340 K un peu avant la pression maximale. Le deuxième palier des basses températures est entre 1200 et 1500 K, lorsque la pression maximale est atteinte. Ces deux paliers sont également observés à la concentration de 1200 g/m³. Le premier palier correspond à la plus basse température vers 1500 K légèrement avant la pression $P_{\max}$ et le deuxième palier vers 3000 K est obtenu pour les mêmes instants que la pression $P_{\max}$ atteinte. Les températures maximales des particules résumées dans le Tableau IV.26 sont généralement atteintes quelques instants avant ou au même moment que la pression maximale. On peut supposer que la température maximale de la flamme est atteinte en même temps que la température maximale des particules.

Température de particule, K	300, g/m ³	1200, g/m ³
	2340 ± 200	3024 ± 200

Tableau IV.26 - Température maximale de particule du magnésium

Pour les deux concentrations, les températures des particules sont supérieures à la température d'ébullition du magnésium (1363 K) induisant l'émission des gaz de magnésium

pour la combustion. Comparé à la littérature, Lomba et al. (2015) ont obtenu une température de particules vers 3000 K pour 38,4 μm de magnésium et Cashdollar et Zlochower (2007) 2740 K pour 16 μm de granulométrie moyenne. Lim et al. (2014) ont obtenu des températures entre 3064 et 3081 K pour des particules de magnésium de tailles comprises entre 58 à 98 μm . Le temps écoulé entre le claquage de l'arc et le début des premières émissions lumineuses (visible au pyromètre) est plus long à 300 g/m^3 comparé à 1200 g/m^3 . Elle s'explique par la différence de la turbulence dans la chambre de combustion.

IV - 3 - 3 - Analyses des produits de combustion du magnésium

Après l'explosion de la poudre de magnésium dans la sphère de 20 L, on a noté deux différentes couleurs des produits de combustion que sont : la couleur blanche aux alentours et en dessous de la stœchiométrie et la couleur marron à grande concentration comme le montre la Figure IV.80. La texture à l'aspect « sableuse » a été notée pour toutes les concentrations étudiées.

IV - 3 - 3 - 1 - Analyses MET et EDS

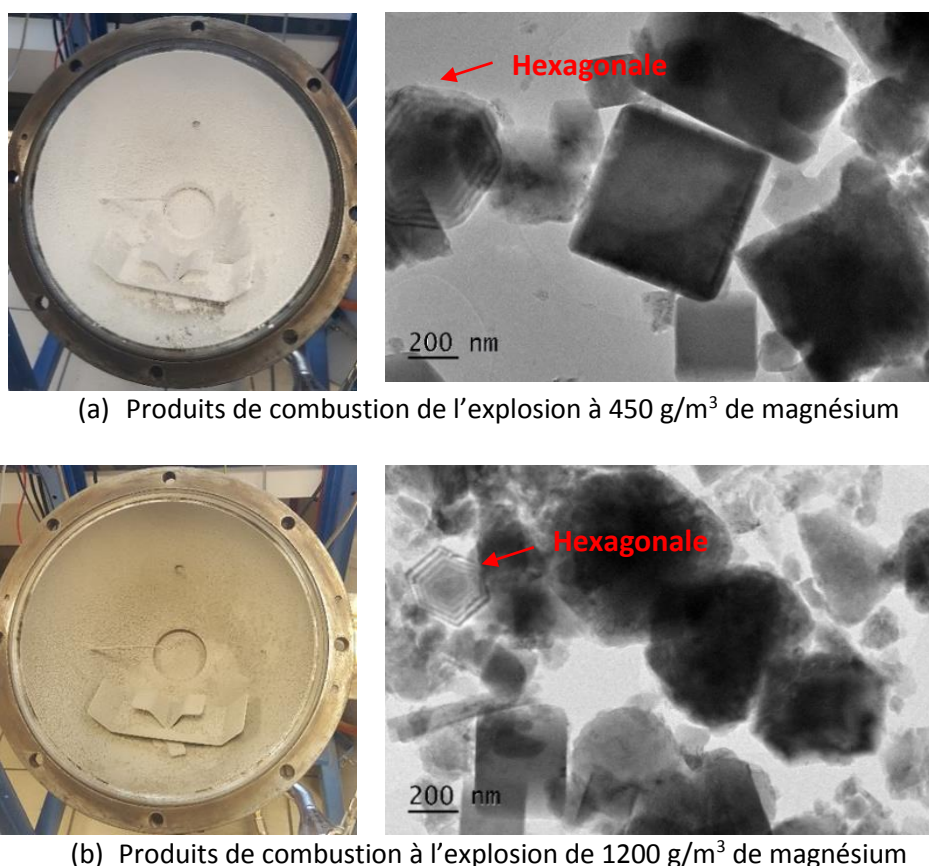


Figure IV.80 - Photographies et images MET des produits de combustion du magnésium

	Taille	Forme	D (nm)	Mg (% atomique)	O (% atomique)	Espèces supposées
Produits à 450 g/m ³	Gros	Cube	800	46,6	53,4	MgO
	Petit	Cube	200	42	58	MgO
	Petit	Hexagonale	200	44	55	MgO
Produits à 1200 g/m ³	Grosse	Sphérique	1000	48	52	MgO
	Petit	Cube	< 200	43	57	MgO
	Eclat	Sphérique	200	30	70	MgO ₂

Tableau IV.27 - Analyses EDS des produits de combustion du magnésium

Les images MET des produits de combustion montrent des particules de forme parallélépipédiques toutes cristallines. On rappelle qu'initialement, avant la combustion du magnésium, les particules étaient de forme allongée (ou ovale). Au niveau des produits de combustion à 450 g/m³ il est observé beaucoup de cristaux cubiques de plus grandes tailles (800 nm et plus), de petites tailles (200 nm) et quelques particules de formes hexagonales. Selon les analyses EDS, toutes les particules de forme cubique sont composées d'environ 50 % de magnésium et 50 % d'oxygène supposée être l'espèce MgO. L'analyse EDS n'a pas été effectuée sur une particule isolée de forme hexagonale mettant en doute sa composition. A la concentration de 1200 g/m³, il est aussi observé des particules cubiques et quelques particules hexagonales moins nombreuses mais on note une présence importante d'éclats dans les produits de combustion. Ces éclats sont très oxygénés avec environ 70 % d'oxygène et 30 % de Mg supposé être l'espèce MgO₂. Le peroxyde de magnésium (MgO₂) de couleur blanche à blanc cassé est connu pour accélérer la combustion des matériaux combustibles ("Magnesium Peroxide," 2019). La forme cubique des produits de combustion est considérée comme étant la forme stable. Comme supposé dans le mécanisme de combustion de l'aluminium, les particules des produits de combustion du magnésium observées naissent par nucléation du germe qui naît à haute température. La croissance du germe passe par des étapes intermédiaires avant d'atteindre cette stabilité de forme cubique. Lorsque la température dans la chambre de combustion chute brutalement, la croissance du germe se fige raison pour laquelle les formes intermédiaires hexagonales et éclats sont observées. Il est supposé que l'orientation cristalline lors des premiers stades de croissance du germe proposé par Van Der Drift (1967) dans le cas du magnésium est celle des cristaux cubiques (Figure IV.67). Cette structure d'éclat beaucoup observée à 1200 g/m³ résulte de la diminution de la densité de nucléis causée par l'augmentation de la température qui augmente la mobilité des atomes.

IV - 3 - 3 - 2 - Analyses par diffraction des rayons X

Une quantité de 52,5 mg des produits de combustion de l'inflammation de 450 g/m³ a été analysée à l'aide de la diffraction de Rayon X (annexe Figure IV.169). La phase MgO (périclase, CFC³) est largement majoritaire avec une forte cristallinité. Des monocristaux d'au moins 1 µm dominent le signal diffracté. Egalement, il est observé du magnésium hors équilibre hexagonal en faible quantité.

³ Cubique à face centré

IV - 3 - 4 - Simulation de la combustion du magnésium

Les simulations de la combustion du magnésium sont effectuées à volume constant et à enthalpie de combustion constante. Les éléments et les espèces considérées sont listés dans le fichier « input » présenté dans le Tableau IV.28. En plus des éléments de la combustion, les espèces supposées produites par la combustion complète du magnésium sont l'oxyde de magnésium MgO en phase gazeuse et en phase solide MgO(s) majoritairement observé dans les produits de combustion du magnésium. Pour cause d'absence de données thermodynamiques, le peroxyde de magnésium (MgO₂) n'est pas considéré dans les calculs. Les conditions initiales de combustion sont à un bar de pression et à une température de 298 K.

Eléments	Espèces
Mg, O, N	Mg, O ₂ , MgO, MgO(s), O, N, N ₂

Tableau IV.28 - Fichier « input » de la simulation de la combustion du magnésium

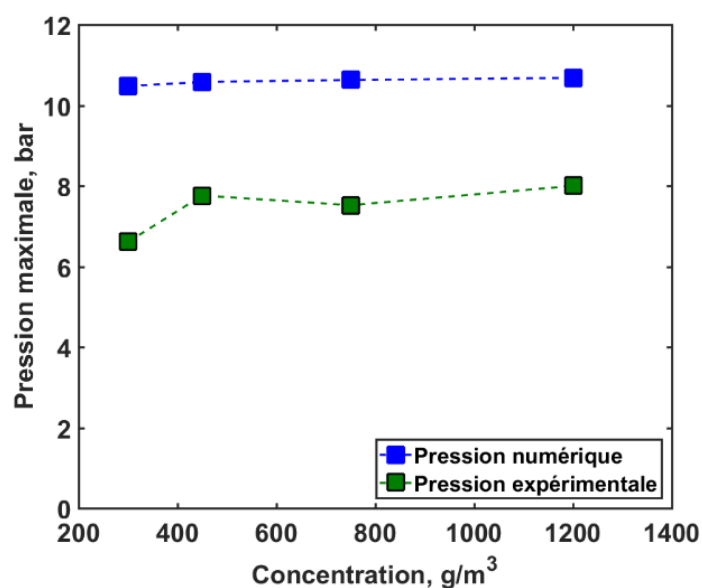


Figure IV.81 - Pressions du magnésium calculées à l'équilibre thermodynamique

Les résultats de pressions calculées présentés dans la Figure IV.81 varient autour des 10 bars en fonction de la concentration. Elles sont supérieures par rapport aux pressions expérimentales obtenues avec 2 et 3 bars en plus. On peut expliquer cette différence :

- Les conditions sont parfaites à l'équilibre thermodynamique (tout en phase gaz).
- La source d'énergie est un paramètre qui influe sur la pression expérimentale.
- Le diamètre des particules, plus les particules sont petites, plus la combustion est rapide.
- Toutes les espèces ne sont pas considérées dans le calcul par manque de données thermodynamiques.

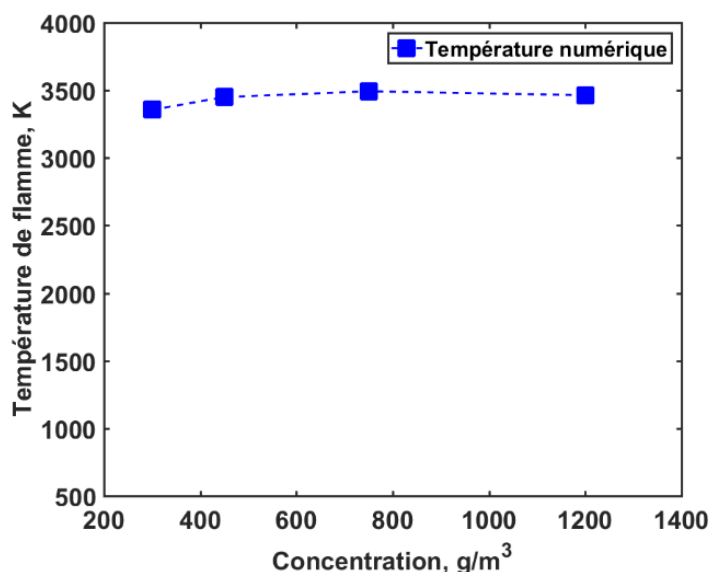


Figure IV.82 - Températures du magnésium calculées à l'équilibre thermodynamique

La température de flamme calculée (Figure IV.82) varie entre 3356 et 3493 K. Les valeurs sont proches de la température adiabatique de flamme calculée obtenue par Cashdollar et Zlochower (2007) qui est de 3610 K. A 450 g/m³ (stoechiométrie), la température calculée par le modèle numérique est de 3450 K, égale à la température de combustion stoechiométrique $T_{vol} = 3430$ K (Tableau IV.14) obtenu par Yetter et al. (2009).

IV - 4 - Etudes de la combustion et de l'explosion du silicium

IV - 4 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion du silicium en milieu confiné

IV - 4 - 1 - 1 - Sensibilité à l'explosion du silicium

La sensibilité à l'explosion du silicium a été déterminée entre 400 et 1200 g/m³. L'inflammation du nuage de poudre est difficile pour des concentrations inférieures à 400 g/m³ nécessitant de fortes énergies. La dispersion des résultats entre les deux séries de tirs représentée dans la Figure IV.83 montre une bonne reproductibilité qu'aux concentrations de 600 et 1200 g/m³. A la concentration de 400 g/m³ la différence est de 6000 à 8000 mJ pour les énergies d'allumage entre les séries (Tableau IV.29). Ces dispersions sont probablement liées à la difficulté d'enflammer la poudre à basse concentration. Pour une même énergie la poudre s'enflamme une fois sur trois à la concentration fixe de 400 g/m³. A la concentration de 750 g/m³ une dispersion relative de 4,5 (point non représenté) a été notée avec la deuxième série de tirs rendant les résultats de cette série non valable due aux fortes différences entre les énergies E_{90} des deux séries.

En analysant la Figure IV.83 et le Tableau IV.29, à la concentration de 400 g/m³, la dispersion des énergies d'allumage est de l'ordre de 2000 mJ entre les probabilités d'allumage à 10 et 50 % et de 5000 mJ aux probabilités de 10 et 90 %. Aux concentrations de 600 et 750 g/m³ la dispersion est de l'ordre de 10 mJ, voire inférieure de quelques décimales à la forte concentration de 1200 g/m³. La sensibilité à l'explosion est élevée aux fortes concentrations avec des énergies aux probabilités d'allumage à 10 et 90 % très proche.

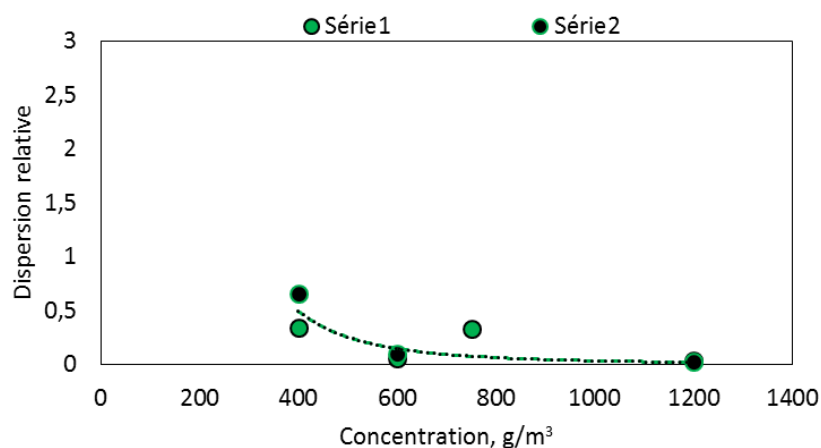


Figure IV.83 - Dispersion relative de l'énergie d'allumage du silicium

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
1	400	11992	14705	17025	0,34
2	400	512	6991	9709	0,65
1	600	89,2	93,2	94	0,05
2	600	141,2	150,1	155	0,09
1	750	35,8	39,7	48,9	0,33
2 (non validé)	750	22,1	39,1	197	4,46
1	1200	13,2	13,4	13,6	0,03
2	1200	13,3	13,5	13,5	0,02

Tableau IV.29 - Les énergies d'allumage et dispersion relative du silicium

Comme le montre la Figure IV.84, l'EMI (énergie à la probabilité à 10 % d'allumage) est très élevée pour les faibles concentrations. Le silicium n'est que très peu sensible à l'explosion pour de petites concentrations (inférieures à 600 g/m³). La plus petite énergie enregistrée est de 13 mJ, et est obtenue à la plus forte concentration de 1200 g/m³. Très peu d'études ont été publiées sur la sensibilité à l'explosion du silicium. Tolliver et al. (1984) ont testé la sensibilité de plusieurs lots de silicium dans un tube d'Hartmann modifié. Ils ont obtenu entre 10 et 17 mJ pour une granulométrie moyenne de 5,5 µm.

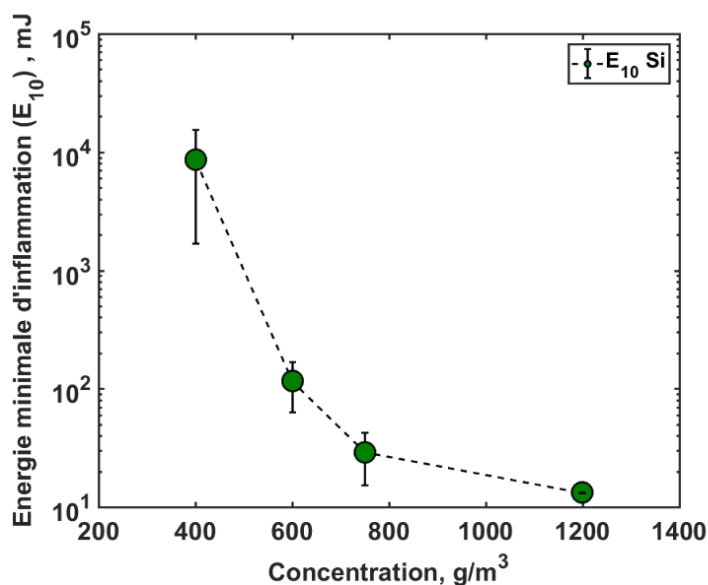


Figure IV.84 - Energie minimale d'inflammation du silicium

IV - 4 - 1 - 2 - Sévérité à l'explosion du silicium

En termes de sévérité d'explosion (Figure IV.85 et Figure IV.86), on remarque que les sévérités maximales sont atteintes aux faibles concentrations, inversement aux paramètres de sensibilités. La suppression maximale et la vitesse maximale présentées dans le Tableau IV.30 sont atteintes respectivement aux concentrations de 400 et 750 g/m^3 . Comparé à la littérature, Cashdollar et Zlochower, (2007) avec des particules de 4 μm de silicium ont obtenu une pression absolue maximale de 7,7 bars.

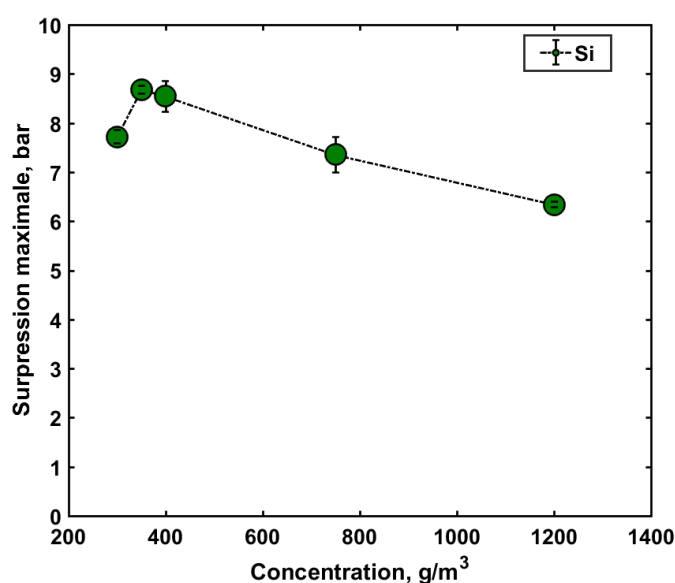


Figure IV.85 - Surpression maximale d'explosion du silicium

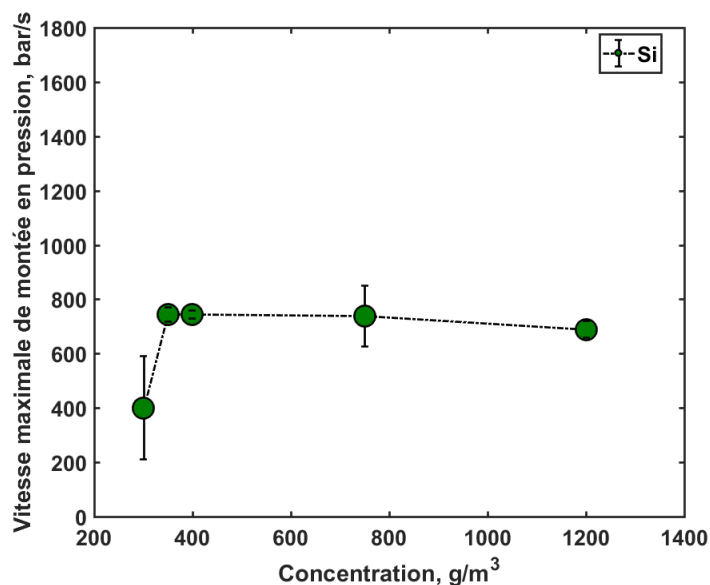


Figure IV.86 - Vitesse maximale de montée en pression du silicium

Silicium	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	K_{st} , bar.m/s	$K_{st} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
Si	$8,8 \pm 0,5$	850	230	340	3

Tableau IV.30 - Paramètres de sévérités maximales entre 300 et 1200 g/m³ de silicium

La concentration minimale d'inflammation du silicium est obtenue à 125 g/m³, légèrement inférieure à celle obtenue par Cashdollar and Zlochower (2007). Le Tableau IV.31 résume les paramètres de sensibilité et de sévérité du silicium pur. On peut noter que très peu d'étude ont été publiées sur le caractère sensible et explosif du silicium pur.

D_{50} , μm	CME, g/m³	EMI, mJ	$P_{\max}$, bar (*absolu)	K_{st} , bar.m/s	Références
3,6	-	4,5 – 7	6.6*	-	(Tolliver et al., 1984)
4	200		7.7 *	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
5,5	-	10 – 17	7*	-	(Tolliver et al., 1984)
6	125	13	8.8	340	Nos résultats
13,5	-	70 – 90	7.8*	-	(Tolliver et al., 1984)
18	-	> 2900	No ignition	No ignition	(Tolliver et al., 1984)

Tableau IV.31 - Paramètres de sensibilité et de sévérité d'explosion du silicium

Le temps de combustion illustré dans la Figure IV.87 décroît dans le sens croissant de la concentration. Les sévérités maximales sont atteintes pour des durées de combustion d'environ 50 ms.

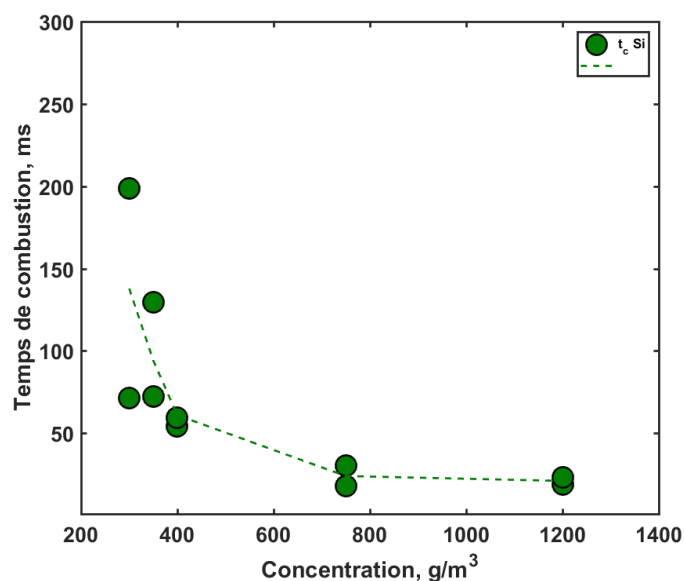


Figure IV.87 - Temps de combustion du silicium en fonction de la concentration

IV - 4 - 2 - Température de combustion du silicium

L'évolution de la température des particules en fonction du temps aux concentrations de 250, 300, 350 et 400 g/m³ est représentée dans la Figure IV.88. Elle n'a pas été présentée aux concentrations de 750 et 1200 g/m³ pour cause de la saturation du pyromètre.

Pour les quatre concentrations, la température des particules est constante à environ 1500 K. Les premières montées en température débutent en général lorsque l'on observe la pression maximale ou la vitesse maximale de montée en pression. La température reste constante jusqu'à la fin de la combustion (environ 100 ms) après la pression maximale atteinte. Cela implique que la température des particules augmente progressivement pour atteindre un maximum. Une fois le maximum atteint, elle reste sur un plateau jusqu'à la fin de la combustion. Ainsi, la combustion des particules de silicium est lente. Les températures maximales à chaque concentration présentée dans le Tableau IV.32 ont été déterminées en moyennant la température sur le palier en fonction du temps. Les valeurs obtenues varient très peu, entre 1500 et 1600 K. Les températures obtenues sont plus faibles par rapport à celles obtenues par Cashdollar and Zlochower (2007) qui est de 2300 ± 100 K pour des particules de silicium de 4 µm.

Température de particules, K	250, g/m ³	300, g/m ³	350, g/m ³	400, g/m ³
	1600 ± 200	1680 ± 200	1511 ± 200	1448 ± 200

Tableau IV.32 - Température maximale de particules du silicium

Entre le claquage de l'arc électrique et le début de la montée en température, on note des écarts irréguliers (important à 300 g/m³). Ces écarts s'expliquent par la turbulence

différente dans la chambre de combustion pour chaque concentration. Le champ de vision du pyromètre peut être aussi discutable car la combustion peut débuter dans un angle non visible par ce dernier.

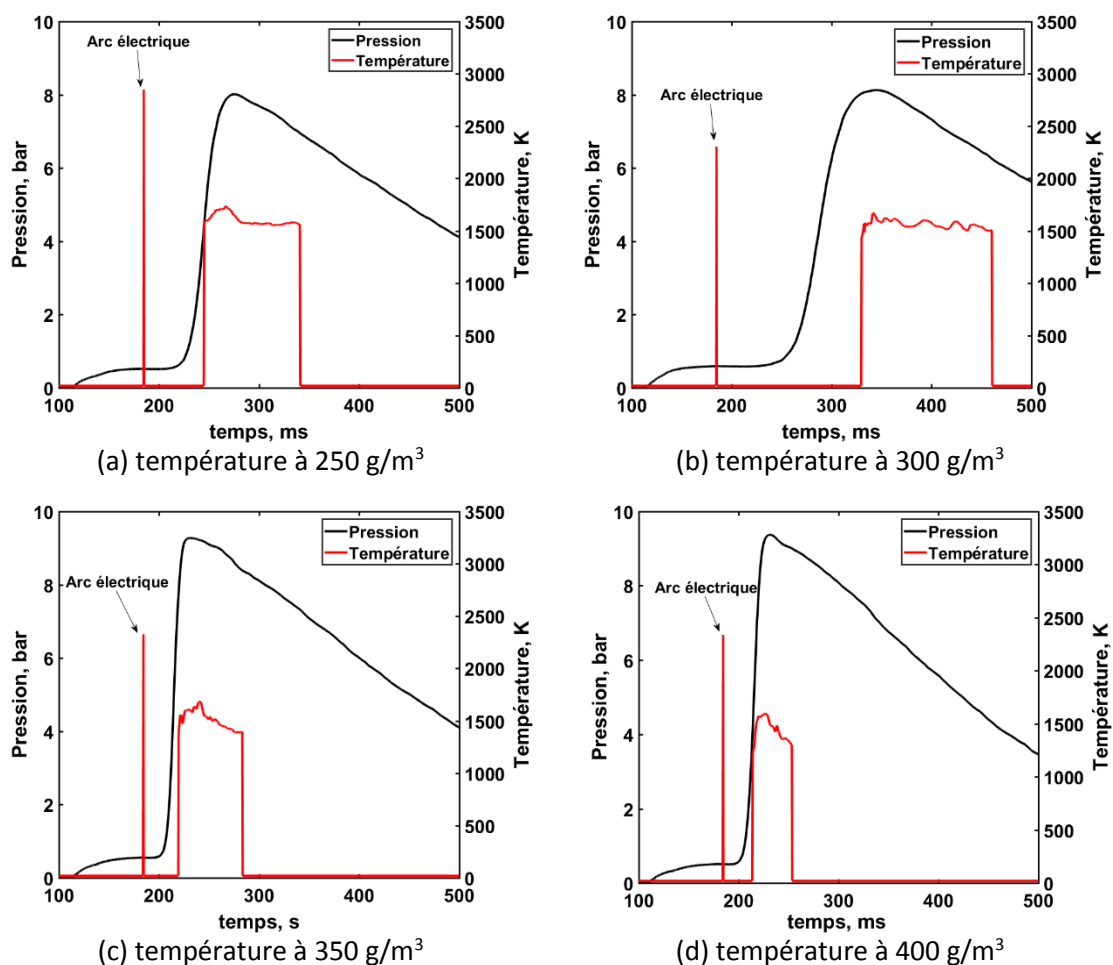
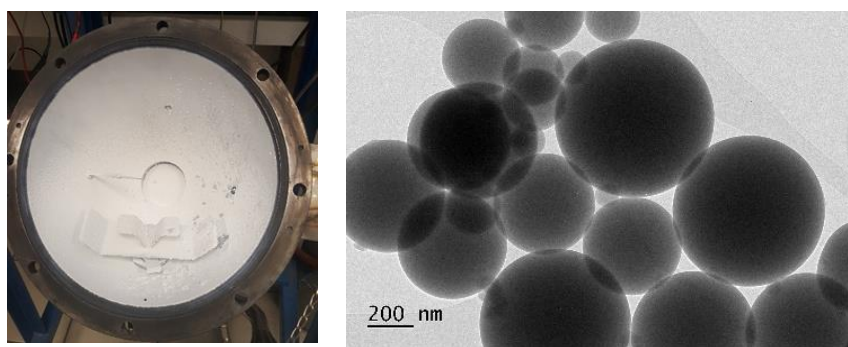


Figure IV.88 - Température de particule du silicium à différente concentration

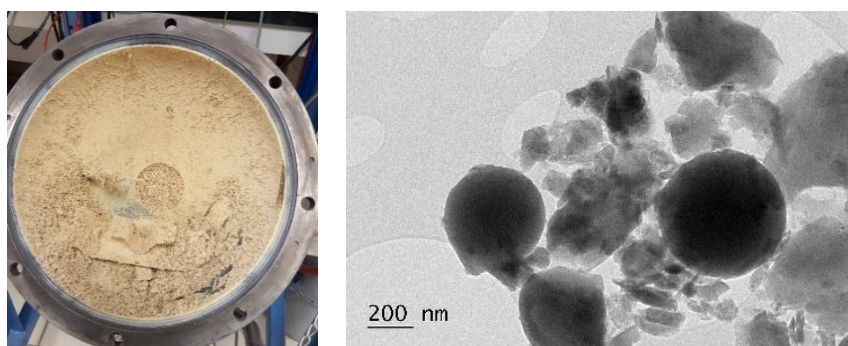
IV - 4 - 3 - Analyses des produits de combustion du silicium

Les produits de combustion du silicium se présentent sous trois couleurs et deux textures différentes pour les concentrations testées. Une couleur blanche à richesse pauvre (300 g/m³) avec une texture « légèrement sableuse ». Proche de la stœchiométrie (350 g/m³), la coloration est plutôt marron avec une texture « d'amas de poussière ». A plus forte richesse (1200 g/m³) la couleur est un marron foncé avec une texture « légèrement sableuse ».

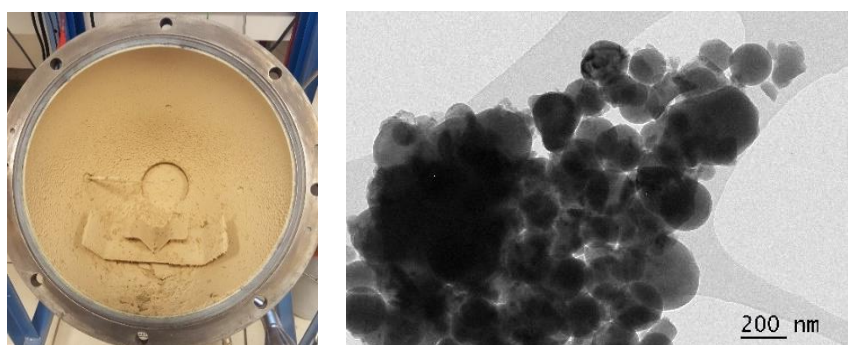
IV - 4 - 3 - 1 - Analyses MET et EDS



(a) Produits de combustion de l'explosion à 300 g/m^3 de silicium



(b) Produits de combustion de l'explosion à 350 g/m^3 de silicium



(c) Produits de combustion à l'explosion de 1200 g/m^3 de silicium

Figure IV.89 - Photographies et images MET des produits de combustion du silicium

A 300 g/m^3 , les produits de combustion sont des particules toutes sphériques et de tailles variables ; des particules entre 100 et 1500 nm de diamètre ont été observées lorsque l'on se déplace dans la zone observée. La diffraction des Rayons X (DRX), sur les produits de combustion, a montré une phase amorphe. A 350 g/m^3 , il est majoritairement observé des particules en forme d'éclats et quelques-unes sphériques. Les particules sphériques sont en nombre inférieur comparé à celles observées pour la concentration à 300 g/m^3 . Quant à la concentration de 1200 g/m^3 , les produits de combustion sont un mélange de petites particules et en forme d'éclats très souvent agglomérées. Les analyses ont noté la présence de zones cristallines (Figure IV.90) composées majoritairement de silicium (environ 90 %) qui sont donc des imbrulés et, notons que ce silicium n'a que peu réagi à l'azote

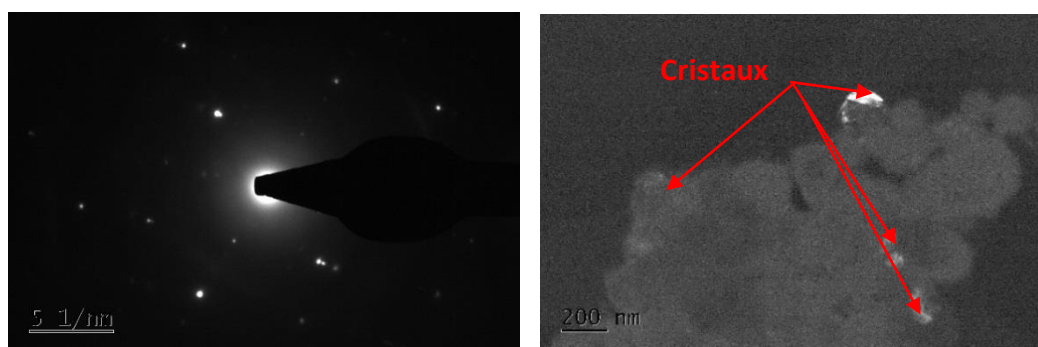


Figure IV.90 - Cliché de diffraction électronique et image MET en champ clair : présence de cristaux dans les produits de combustion à 1200 g/m³

Les analyses EDS des éléments chimiques en pourcentages atomiques sont résumées dans le Tableau IV.33. Les pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène sont des valeurs moyennées sur la mesure de trois à quatre particules différentes de même type. Les différentes particules, sphériques ou non, petites, moyennes ou grosses sont toutes composées en pourcentage atomique entre 70 et 80 % d'oxygène et 20 et 30 % de silicium aux concentrations de 300 et 350 g/m³. D'après ces pourcentages en éléments chimiques, on peut supposer qu'il peut s'agir de SiO₂ ou de SiO₃ avec une tendance pour le SiO₂ à cause de la coloration. Aussi, dans l'état de l'art de l'article de Smit et al. (1996) il est noté que les produits de combustion du silicium devraient contenir du SiO et du SiO₂ en phase gazeuse et du SiO₂ en phase solide (la silice). Le SiO (g) est le composant généralement observé lorsque le silicium est chauffé et le Si₂O₃ (s) peut se condenser à partir de SiO (g) en un solide vitreux (amorphe) et de couleur jaune brun à anthracite, en présence d'eau il finit de s'oxyder en libérant de l'hydrogène. A la concentration de 1200 g/m³, on observe aussi les mêmes pourcentages d'oxygène et de silicium pour les particules sphériques de taille moyenne et des gros éclats. Quant aux gros éclats, elles sont composées de 53 % de silicium et de 47 % d'oxygène supposées être du SiO. A cette concentration, le silicium pur est également observé.

Poudre	Taille	Forme	D _{moy} (nm)	Si (% atomique)	O (% atomique)	Espèces supposées
Produits à 300 g/m ³	Très Grosse	Sphérique	1200	29	71	SiO ₂ ou SiO ₃
	Grosse	Sphérique	600	25	75	SiO ₂ ou SiO ₃
	Moyenne	Sphérique	250	22	78	SiO ₂ ou SiO ₃
	Petite	Sphérique	< 200	21	79	SiO ₂ ou SiO ₃
Produits à 350 g/m ³	Grosse	Sphérique	700	23	77	SiO ₂ ou SiO ₃
	Gros	Eclat	650	21	79	SiO ₂ ou SiO ₃
	Moyen	Eclat	400	21	79	SiO ₂ ou SiO ₃
Produits à 1200 g/m ³	Gros	Eclat	600	53	47	SiO
	Moyenne	Sphérique	200	23	77	SiO ₂ ou SiO ₃
	Cristaux	Sphérique	500	90	10	Si

Tableau IV.33 - Analyses EDS des produits de combustion du silicium

IV - 4 - 3 - 2 - Analyses par diffraction des rayons X

La Figure IV.91 représente les diffractogrammes DRX (annexe Figure IV.170) des produits de combustion du silicium aux concentrations de 350 et 1200 g/m³. Le silicium cubique Fd-3m est la phase principale des deux produits de combustion. A la concentration de 350 g/m³, la phase amorphe du silicium est la plus importante. L'espèce Si₃N₄ a été observée en phase mineure dans les produits de combustion à 1200 g/m³ indiquant une interaction faible entre l'azote de l'air et le silicium. La largeur des raies témoigne de cristaux beaucoup plus gros à la forte concentration de 1200 g/m³ avec une taille caractéristique d'environ 1 µm, tandis que les raies plus larges témoignent de cristaux beaucoup plus petits, équivalent à 100 nm à la concentration de 350 g/m³.

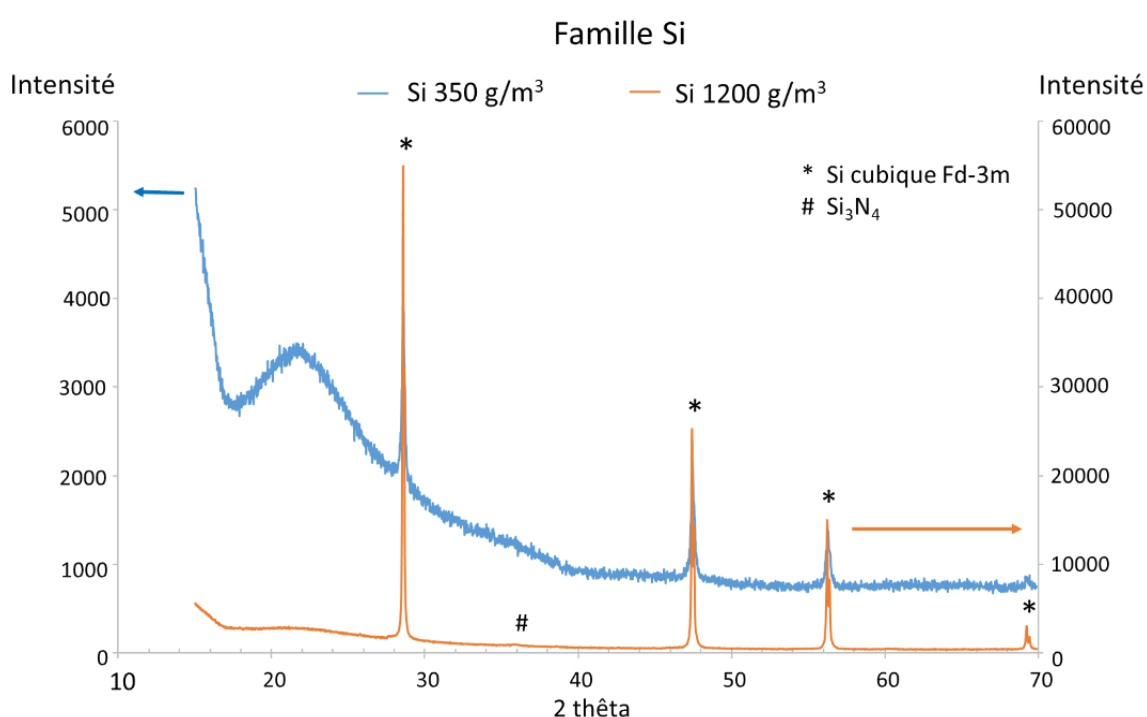


Figure IV.91 - Diffractogrammes DRX des produits de combustion du silicium

IV - 4 - 4 - Simulation de la combustion du silicium

Toujours dans les mêmes conditions de simulation que l'aluminium et le magnésium, la combustion du silicium a été effectuée en prenant en compte le fichier « input » du Tableau IV.34. Les espèces considérées sont SiO, SiO₂ et Si₃N₄, espèces détectées dans les produits de combustion du silicium.

Eléments	Espèces
Si, O, N	Si, O ₂ , SiO, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , O, N, N ₂

Tableau IV.34 - Fichier « input » de la simulation de la combustion du silicium

Les résultats de pressions calculées sont comparés aux pressions expérimentales dans la Figure IV.92. Les pressions calculées sont supérieures à celles expérimentales ; les deux pressions sont proches aux basses concentrations avec une différence d'environ 2 bars. Passé les 400 g/m³ ou la pression maximale expérimentale est notée, la différence entre les deux pressions varie de 3 à 6 bars.

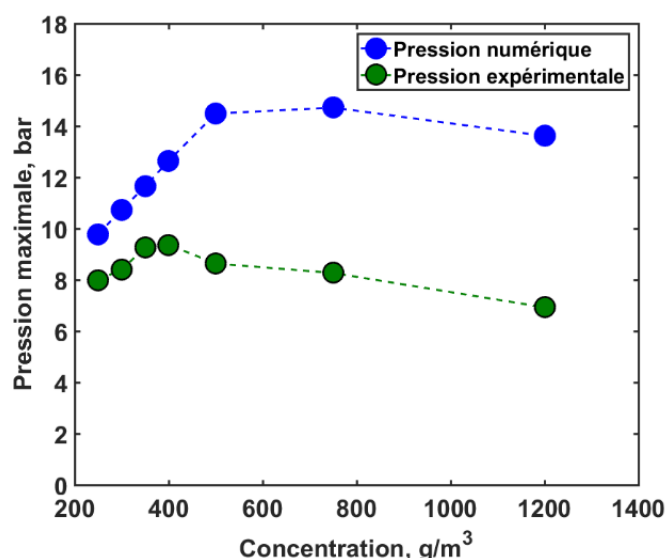


Figure IV.92 - Pressions calculées du silicium en fonction de la concentration

Représentée dans la Figure IV.93, la température calculée varie entre 3000 et 5000 K, deux à trois fois supérieures à la température des particules expérimentale. Selon Yetter et al. (2009) la température de combustion stœchiométrique est de 2860 K. A la stœchiométrie la température calculée est de 3152 K, similaire à la température adiabatique de Cashdollar et Zlochower (2007) qui est de 3240 K.

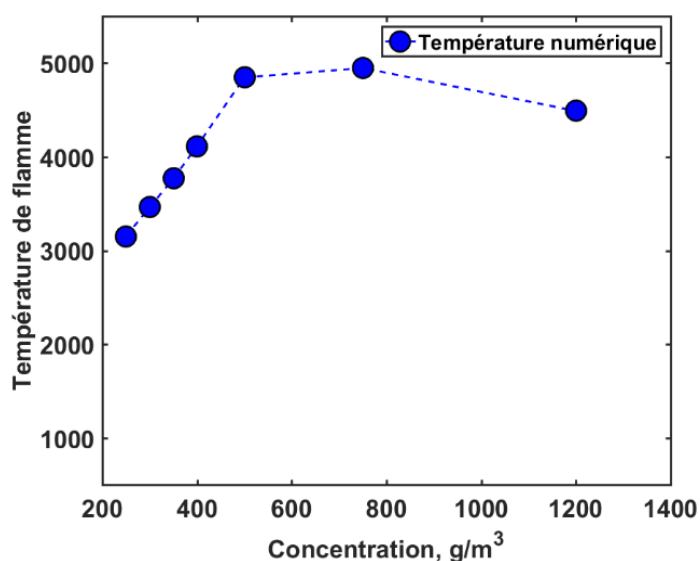


Figure IV.93 - Températures calculées du silicium en fonction de la concentration

Les valeurs calculées de la pression du silicium sont très élevées par rapport aux valeurs expérimentales. En effet, la combustion de la particule du silicium est lente, caractère non pris en compte dans la simulation. Du fait de la lenteur, les échanges thermiques dans les conditions expérimentales ont plus de temps de se faire, ceci explique pourquoi le système réel s'éloigne un peu plus du modèle adiabatique. En analysant l'évolution des espèces jusqu'à 400 g/m³ ou les pressions calculées et expérimentales sont proches (Figure IV.94), l'espèce SiO à l'état gazeux est majoritaire et toujours formée pour toutes les concentrations. La formation de l'espèce SiO₂ diminue en fonction de la concentration due au manque d'oxygène raison pour laquelle les évolutions de ces deux éléments sont similaires. Au fur et à mesure que l'azote de l'air est consommé, la formation de l'espèce Si₃N₄ augmente, née des interactions entre le silicium restant et de l'azote.

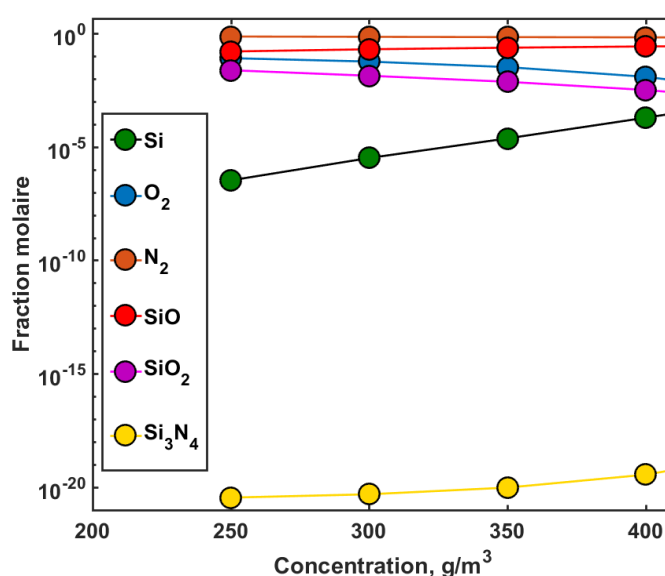


Figure IV.94 - Evolution des espèces de combustion du silicium en fonction de la concentration

IV - 5 - Etudes de la combustion et de l'explosion du titane

IV - 5 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion en milieu confiné du titane

IV - 5 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion du titane

La sensibilité d'explosion de poudre de titane aux particules de formes irrégulières a été étudiée aux concentrations de 300, 450, 750 et 1200 g/m³. On note des dispersions des énergies d'allumage entre les deux séries de tirs, une différence d'environ 10 mJ (excepté à 300 g/m³) expliquant les variances de la dispersion relative en Figure IV.95. La dispersion entre les deux séries de tirs est due à la différence des valeurs aux niveaux des énergies E₉₀.

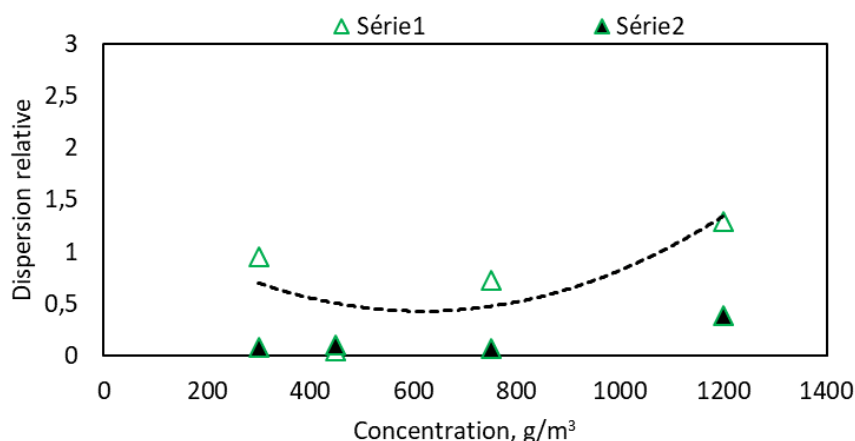


Figure IV.95 - Dispersion relative de l'énergie d'allumage du titane

Présentées dans le Tableau IV.35, les énergies d'allumages aux probabilités de 10, 50 et 90 % sont assez similaires pour toutes les concentrations de titane excepté pour la première série à 300 g/m³. La différence maximale d'énergie est de 10 mJ entre les énergies d'une même concentration.

Série de tir	C g/m³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
1	300	43,7	55,74	97	0,95
2	300	43	45	47	0,08
1	450	20	20	21	0,05
2	450	28,8	30	32	0,10
1	750	9,2	9,3	16	0,73
2	750	12	12	12,5	0,06
1	1200	7	7,2	16,3	1,29
2	1200	8,6	8,75	12	0,38

Tableau IV.35 - Les énergies d'allumage et dispersion relative du titane

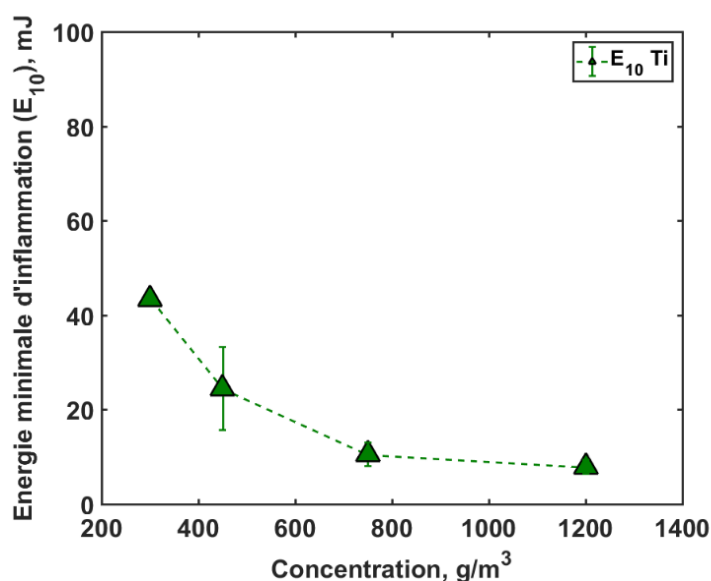


Figure IV.96 - Energie minimale d'inflammation du titane

L'énergie minimale en fonction de la concentration de titane (Figure IV.96) diminue aussi lorsque la concentration augmente. La plus petite énergie est de 7 mJ obtenue à 1200 g/m³. Wu et al. (2009) ont obtenu 18 mJ pour 20 µm et 21 mJ pour 45 µm de granulométrie, des EMI supérieures par rapport à nos résultats. Boilard et al. (2013) avec des poudres de titane de forme broyée obtiennent 1 à 3 mJ pour des granulométries de 45 et 150 µm. Ses résultats sont inférieurs par rapport à ceux obtenues ici et de ceux de Wu et al. (2009).

IV - 5 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion du titane

Les résultats des paramètres de sévérité présentés dans la Figure IV.97 et la Figure IV.98, montrent une évolution de la surpression maximale et de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la concentration différente de celles observées précédemment pour les autres métaux. A 350 g/m³, on note une surpression $\Delta P_{\max}$ comprise entre 4 et 5 bars. A la concentration de 450 g/m³, on observe des valeurs faibles pour les deux tirs avec des surpressions maximales proches de 2,5 bars. Ces différences entre les deux concentrations sont également remarquées pour la vitesse d'explosion. Les valeurs maximales de sévérité sont toutes obtenues à 1200 g/m³ (Tableau IV.36).

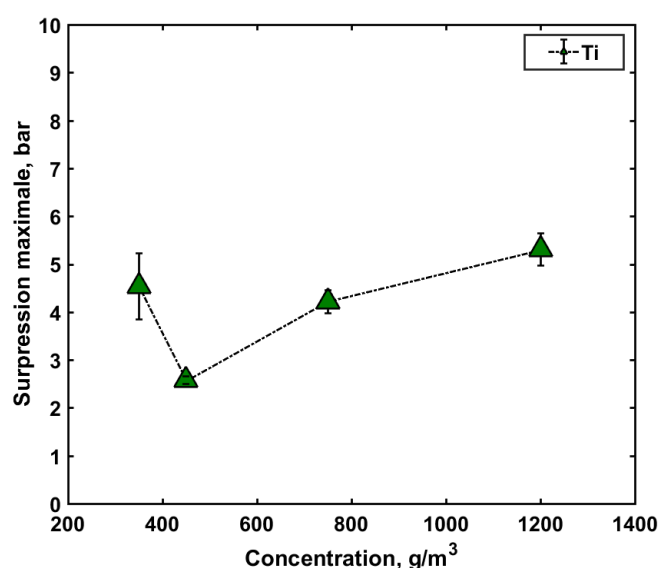


Figure IV.97 - Suppression d'explosion du titane en fonction de la concentration

Titane	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	K_{st} , bar.m/s	$K_{st} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
Ti	$6 \pm 0,7$	223	60	89	1

Tableau IV.36 - Paramètres de sévérités maximales entre 300 – 1200 g/m³ de titane

Cashdollar et Zlochower (2007) pour une granulométrie de 25 µm de titane ont obtenu une pression absolue de 5,7 bars. Boilard et al. (2013) obtiennent en pression absolue 5,5 à 7,7 bars avec des paramètres K_{st} de l'ordre de 114 à 118 bar.m/s pour des poudres de 20 µm et 45 µm. Les valeurs fournies de la bibliographie sont résumées dans le Tableau IV.37.

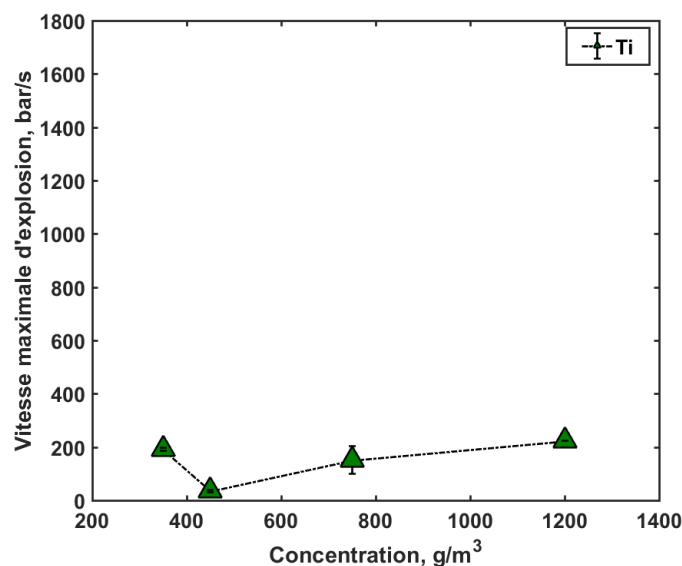


Figure IV.98 - Vitesse maximale de montée en pression du titane

D ₅₀ , μm	CME, g/m ³	MIE, mJ	P _{max} , bar (*absolue)	K _{st} , bar.m/s	Références
3	-	< 1	-	-	(Wu et al., 2009)
8	-	21,91	-	-	
20	-	18,73	-	-	
< 20	50	< 1	5,5 *	114	(Boilard et al., 2013)
25	70	-	5.7*	-	(Cashdollar and Zlochower, 2007)
30	-	7	5,64	88	Nos résultats (2018)
45	-	21,91	-	-	(Wu et al., 2009)
45	60	1 – 3	7,7 *	118	(Boilard et al., 2013)
150	60	1 – 3	6,9 *	23	

Tableau IV.37 - Paramètres de sensibilité et d'explosion du Titane pur

L'évolution du temps de combustion du nuage de poudre en fonction de la concentration (Figure IV.99) est à l'inverse des évolutions des paramètres de sévérité. Le temps de combustion le plus long est pour 450 g/m³ avec 210 ms et le plus court à 1200 g/m³ avec 56 ms. L'hypothèse d'une défaillance du matériel a été exclue après une série de vérification minutieuse du dispositif. Ce comportement peut se justifier par une mauvaise dispersion dans la chambre de combustion due à la forme irrégulière des particules.

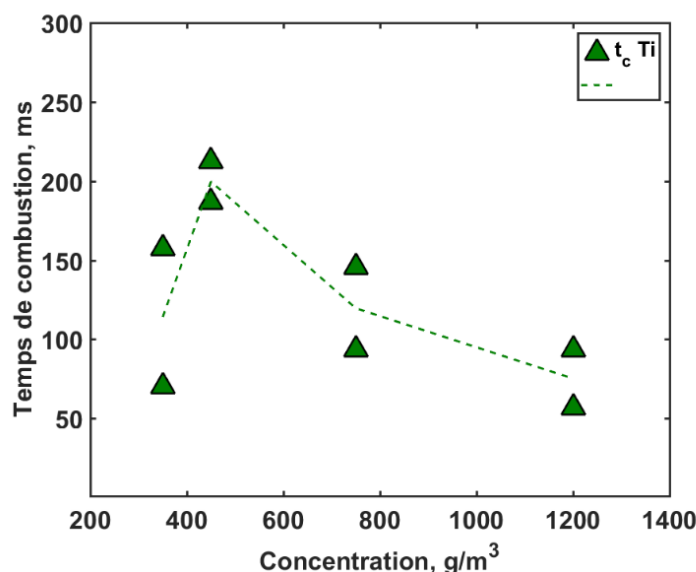


Figure IV.99 - Temps de combustion du titane en fonction de la concentration

IV - 5 - 2 - Températures de particules du titane

Les températures de particules de titane ont été déterminées pour toutes les concentrations étudiées dans la bombe sphérique de 20 L. En fonction du temps, les montées en température et en pression à toutes les concentrations de 350 et 1200 g/m³ se synchronisent bien (Figure IV.100). Les débuts de la combustion des particules de titane s'effectuent avec de fortes émissions lumineuses comme noté par Shafirovich et al. (2008).

A 350 g/m³, on observe des fluctuations croissantes et décroissantes de la température comme une combustion dans différentes zones du nuage de poudre. A 450 g/m³, les hautes températures sont observées en début de combustion avec une valeur moyennée sur le palier à 2775 K. Ce palier à haute température tend à diminuer à 750 et 1200 g/m³. Les températures maximales sont toutes atteintes en début de combustion (Tableau IV.38) toutes supérieures à la température de fusion du titane (1943 K).

Titane	350, g/m³	450, g/m³	750, g/m³	1200, g/m³
Température de particule, K	2265 ± 200	2775 ± 200	2230 ± 200	2370 ± 200

Tableau IV.38 - Température maximale de particule du titane

En utilisant un pyromètre, Molodetsky et al. (1998) obtiennent une température maximale de combustion à 2700 K pour des particules de 240 à 280 µm de titane. Lorsque cette température diminue en fonction du temps pour atteindre environ 2100 K, ils observent une explosion de la particule auquel s'en suit la fin de la combustion. Cashdollar et Zlochower (2007) ont mesuré à environ 2850 ± 150 K la température de particule de titane pour 25 µm environ de granulométrie. Les valeurs de température de Molodetsky et Cashdollar sont similaires à la température maximale obtenue à 450 g/m³ de nos poudres de titane.

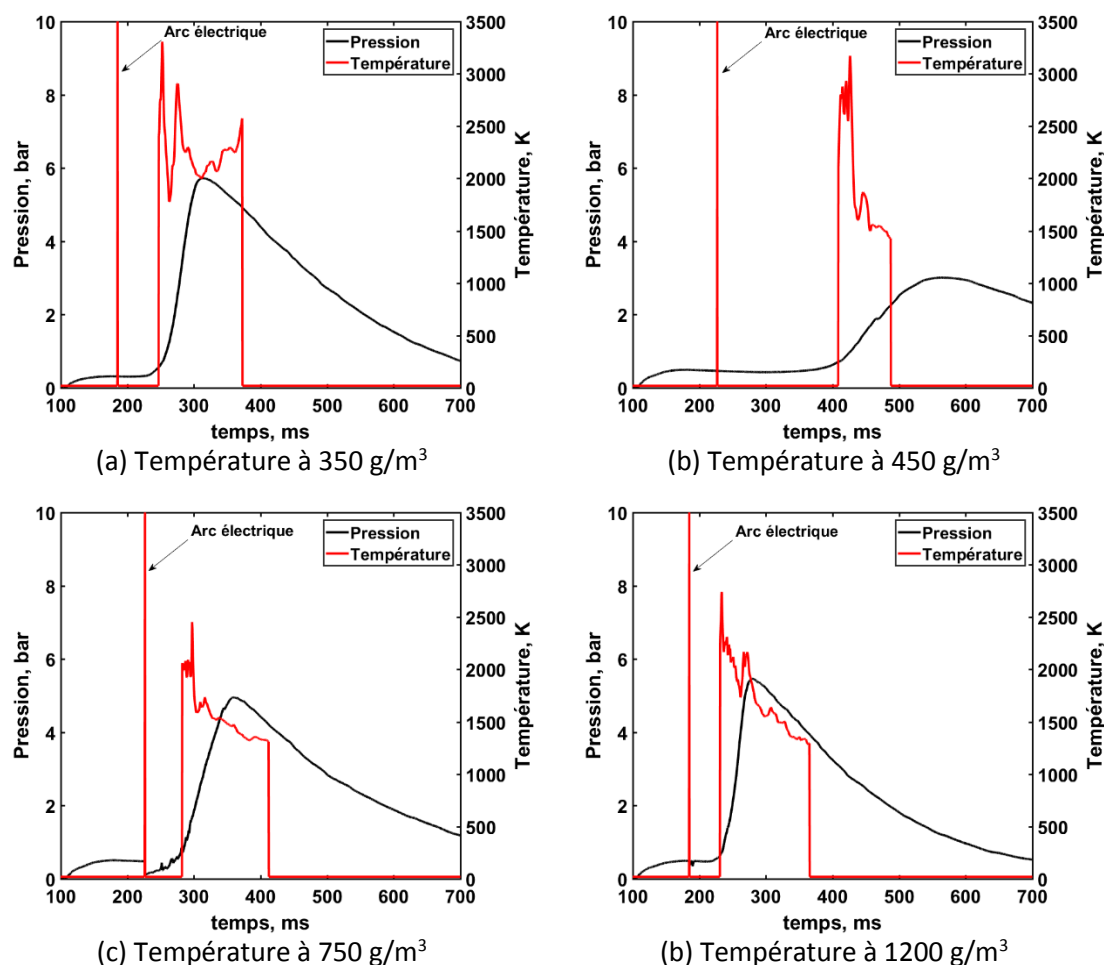
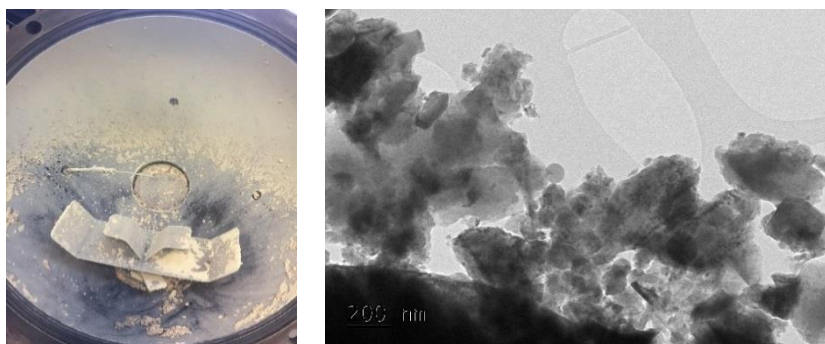


Figure IV.100 - Température des particules du titane en fonction de la concentration

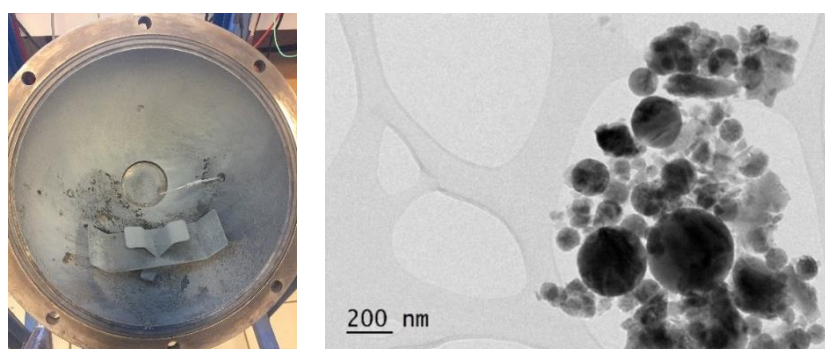
IV - 5 - 3 - Analyse des produits de combustion du titane

Les produits de combustion de l'explosion de titane pur ont été étudiés aux concentrations de 450 et 1200 g/m³ (Figure IV.101). Les produits de combustion ont montré une coloration jaune pour les petites concentrations et grise aux fortes concentrations. De petites particules solides de couleur jaune se sont formées au cours de l'explosion à fortes concentrations. Les produits de combustion de titane ont été analysés au MET couplé à la technique EDS.

IV - 5 - 3 - 1 - Analyses MET et EDS



(a) Produits de combustion de l'explosion à 450 g/m³ du titane



(b) Produits de combustion à l'explosion de 1200 g/m³ du titane

Figure IV.101 - Photographies des produits de combustions du titane

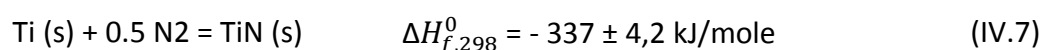
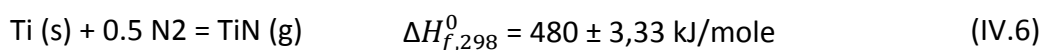
Poudre	Taille	Forme	D (nm)	Ti (% atomiq)	O (% atomiq)	N (% atomiq)	Espèce supposée
Produits à 450 g/m ³	Grosse	Eclat	< 1 µm	89,8	7,2	-	Ti
	Grosse	Eclat	1400	36	5	59	TiN ₂
	Gros	Eclat	600	93	7	-	Ti
	Moyen	Eclat	300	61	3	36	Ti ₂ N
	Petite	Sphérique	< 100	57	2	41	TiN
Produits à 1200 g/m ³	Gros éclat	Non	500	20	70	Traces de Si à 10 %	TiO ₂
	Moyenne	Sphérique	300	100	-	-	Ti
	Petite	Sphérique	< 200	58	42	-	TiO
	Petite	Sphérique	<100	22	78	-	TiO ₂

Tableau IV.39 - Analyses EDS des produits de combustion du titane

Les images TEM montrent des particules en formes d'éclats et sphériques dans les produits de combustion du titane à 450 et 1200 g/m³ de concentration initiale. A la stœchiométrie (450 g/m³), on observe une quantité importante de particules en forme d'éclats et quelques particules sphériques très petites (< 100 nm). Les résultats des analyses EDS montrent que les particules sont fortement azotées. En fonction des pourcentages

atomiques de Ti et N, les espèces supposées sont le TiN, TiN₂ et Ti₂N. Lorsqu'on est à une concentration très riche (1200 g/m³), on observe majoritairement des particules de forme sphérique même si initialement le titane est de forme irrégulière avant explosion. Les produits de combustion sont fortement oxygénés et les espèces supposées sont le TiO et TiO₂.

A la stœchiométrie (450 g/m³), la température maximale de particule est de 2775 K indiquant une combustion complète des particules. Les produits de combustion de l'explosion à 450 g/m³ sont riches en azote par rapport à ceux à 1200 g/m³ qui sont eux riches en oxygène. Le phénomène inverse aurait été attendu car le manque d'oxygène à forte concentration de poussière devrait entraîner la combustion du titane avec le reste de l'azote disponible dans l'air. La combustion avec l'azote de l'air peut expliquer la coloration jaune des produits de combustion. Stearns et Kobl (1969) ont identifié la molécule de nitrure de titane (TiN) en phase vapeur sur du TiN_{0.78} solide à des températures supérieures à 2250 K avec un spectromètre à haute résolution. Ils ont obtenu les enthalpies de formation suivantes :



IV - 5 - 4 - Simulation de la combustion du titane

La simulation de la combustion du titane a été effectuée avec le fichier d'entrée du Tableau IV.40 aux conditions initiales d'un bar et 298 K. Les espèces prises en compte sont celles détectées dans les produits de combustion du titane par Yu et al. (2016) (tout sauf le Ti₃O₅ et Ti₄O₅) et ceux considérées par Kelzenberg et al dans leur simulation (dont toutes les espèces) sont considérées dans notre fichier « input ».

Eléments	Espèces
Ti, O, N	Ti, O ₂ , TiO, TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ , TiN, N ₂ , N O

Tableau IV.40 - Fichier « input » de la simulation de la combustion du titane

Les températures et pressions calculées du titane à l'équilibre thermodynamique sont présentées dans la Figure IV.102 et la Figure IV.103. Les pressions calculées sont supérieures à celles expérimentales avec une différence de minimum 6 bars. Les températures varient de 4080 à 4666 K ; à la stœchiométrie elle est de 4563 K. Cette température est supérieure à celle calculée par Cashdollar et Zlochower (2007) qui est de 3990 K. Yetter et al. (2009) et Kelzenberg et al ont obtenu par simulation la température adiabatique de flamme du titane à 4000 K.

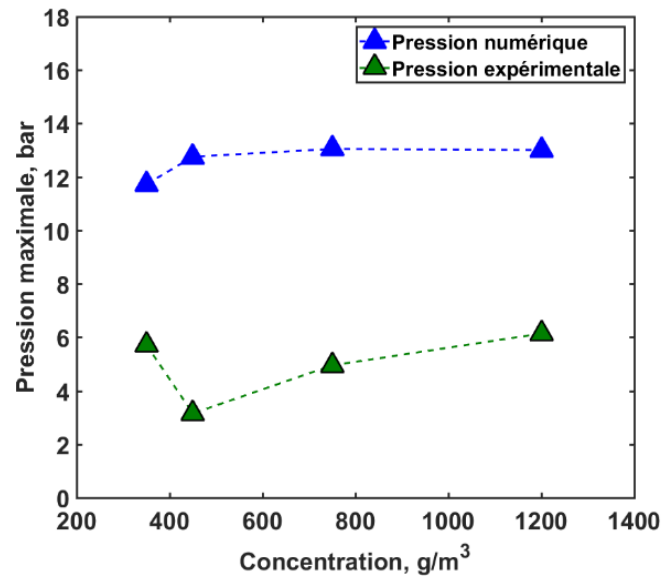


Figure IV.102 - Pressions calculées du titane à l'équilibre thermodynamique

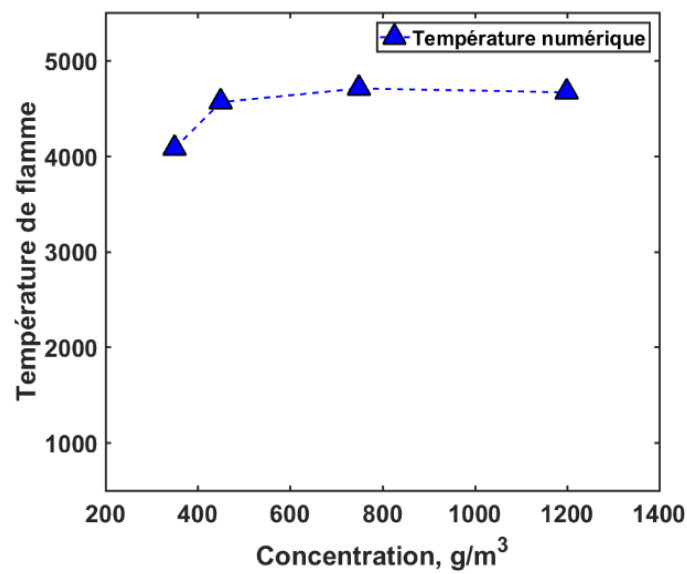


Figure IV.103 - Températures calculées du titane à l'équilibre thermodynamique

IV - 6 - Etude de mélanges de poudres pures : loi de Le Chatelier

La validité de l'application de la loi de Le Chatelier a été étudiée dans le cas de mélange solide/solide, des trois poudres pures aluminium (lot initial), silicium et magnésium. Trois mélanges ont été étudiés : aluminium-silicium, aluminium-magnésium et magnésium-silicium. Le Tableau IV.41 rappelle les caractéristiques des poudres des mélanges utilisés dans cette étude. On rappelle que Richard W. Prugh (2007) a noté que la relation linéaire de Le Chatelier ne s'applique qu'à des mélanges ayant des paramètres K_{st} similaires. En appliquant la correction de 1.47, les paramètres K_{st} obtenues pour les concentrations de 200 à 1200 g/m³ sont différents pour toutes les poudres pures. Garcia-Agreda et al. (2011) ont noté que la loi de Le Chatelier est applicable pour des poudres ayant des pressions adiabatiques proches. Dans notre cas, celles de l'aluminium et du silicium sont similaires.

Les poudres	D ₅₀ , µm	CME, g/m ³	$K_{st} \times 1.47$, bar.m/s	Température adiabatique (K)	Pression adiabatique, bara
Al (lot initial)	20	125	500 à 550	4060	12,4
Mg	43	62,5	280	3610	15,7
Si	6	125	340	3240	11

Tableau IV.41 - Rappel des caractéristiques d'explosion des poudres du mélange

Les CME des poudres permettent de construire les diagrammes de domaines d'explosivité de mélange selon la concentration de chacune des poudres, comme réalisés par Sanchirico et al. (2015). Les ordonnées de la Figure IV.104, Figure IV.105 et Figure IV.106 représentent le rapport de la concentration massique de la poudre sur sa concentration minimale d'inflammation. Pour effectuer un mélange à une concentration donnée, chaque poudre du mélange est soigneusement pesée puis introduite dans un récipient fermé. Ce récipient est mis dans un Turbulat électrique pendant deux heures afin d'homogénéiser le mélange.

IV - 6 - 1 - Mélange aluminium-silicium

Les pressions adiabatiques des deux poudres sont très proches, les températures adiabatiques peu proches et les coefficients K_{st} maximaux ne sont pas similaires. Des résultats obtenus (Figure IV.104), il apparaît que la loi de Le Chatelier n'est pas validée.

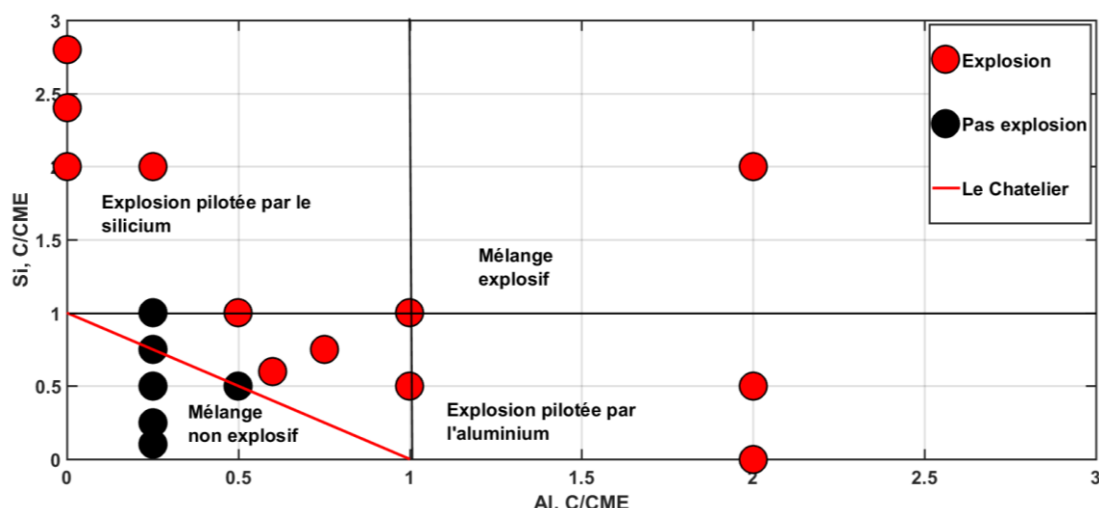


Figure IV.104 - Limite d'explosibilité du mélange aluminium-silicium

Ligne	Al, C/CME _{Al}	Si, C/CME _{Si}	C _{totale} , g/m ³	P _{max} , bar	
1	2	0	250	6,9	Al uniquement
2	0	2	250	7,5	Si uniquement
3	0	2,4	300	7,8	
4	0	2,8	350	8,6	
5	0,75	0,75	187	3,2	C _{Al} = C _{Si}
6	1	1	250	7,4	
7	2	2	500	7,6	
8	1	0,5	187	5,3	C _{Al} > C _{Si}
9	2	0,5	312	7,6	
10	0,5	1	187	4,1	C _{Al} < C _{Si}
11	0,25	2	281	6,5	

Tableau IV.42 - Paramètres de sévérité des explosions des mélanges aluminium-silicium

En analysant les paramètres de sévérité des mélanges aluminium-silicium (Tableau IV.42), on remarque différentes variations de la sévérité du mélange en fonction de la concentration de chaque poudre dans le mélange. Pour les mélanges $C_{Al} = C_{Si}$, à la concentration de 250 g/m³ le mélange aluminium- silicium (ligne 6) est plus violent en explosion que l'aluminium (ligne 1) et le silicium (ligne 2) séparément. Lorsque $C_{Al} > C_{Si}$ dans le mélange (ligne 8 et 9), la sévérité du mélange est comme amplifiée. En effet, pour 312 g/m³ du mélange avec $C_{Al} > C_{Si}$ (ligne 9) les paramètres de sévérité sont plus violents par rapport à 500 g/m³ avec $C_{Al} = C_{Si}$ (ligne 7). L'aluminium joue le rôle « d'accélérateur » quand il est majoritairement présent dans le mélange. Dans le cas où $C_{Al} < C_{Si}$ (ligne 10 et 11) la sévérité du mélange est comme diminuée, inférieure à tous les autres cas de mélange et aux poudres séparément. Dans ce mélange, le silicium tend à ralentir la sévérité quand il est majoritairement présent.

IV - 6 - 2 - Mélange aluminium-magnésium

Les coefficients K_{st} de l'aluminium et du magnésium sont différents mais, les températures adiabatiques sont voisines avec une différence d'environ 400 K. Quant aux pressions adiabatiques, elles sont proches avec une différence d'environ 3 bars. La relation linéaire n'est pas validée pour ce mélange comme présenté dans la Figure IV.105.

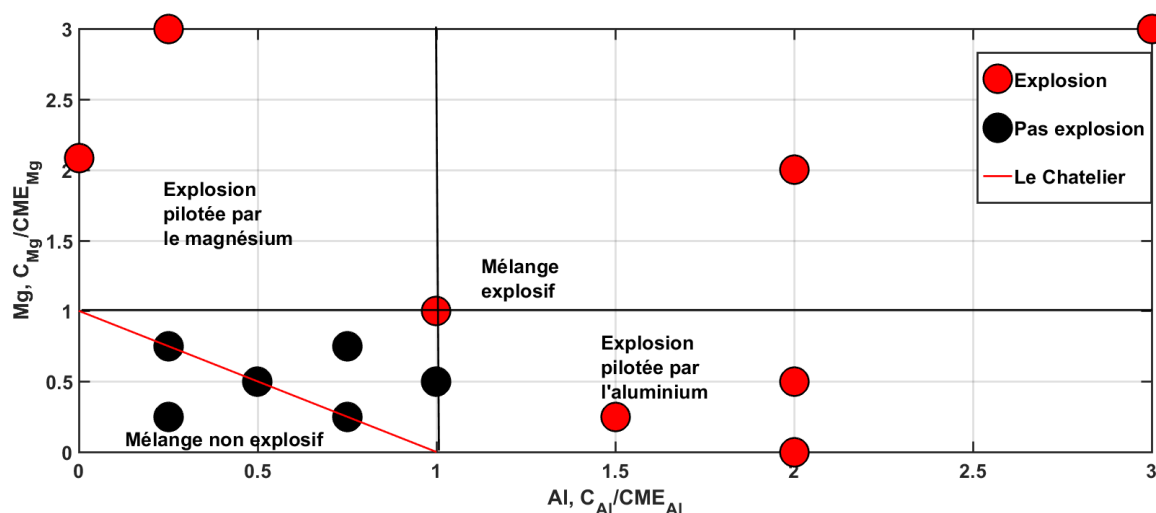


Figure IV.105 - Limite d'explosibilité du mélange aluminium-magnésium

Les paramètres de sévérité du mélange aluminium-magnésium sont résumés dans le Tableau IV.43. La sévérité d'explosion à 500 g/m³ d'aluminium est plus violente que celle à 562 g/m³ du mélange (ligne 7) et à toutes les concentrations testées du mélange. Le mélange aluminium-magnésium est donc moins violent en explosion par rapport à l'aluminium. On peut supposer que les particules de magnésium, de tailles plus importantes, ralentissent la combustion. En effet, on observe une faible sévérité du mélange lorsque le magnésium est majoritaire présent (ligne 9). Comparée aux mélanges aluminium-silicium, le mélange aluminium-magnésium tend à être plus violent en explosion.

Ligne	Al, C/CME_{Al}	Mg, C/CME_{Mg}	C_{totale} , g/m ³	P_{max} , bar	
1	2	0	250	6,9	Al uniquement
2	4	0	500	8,2	
3	0	2,08	130	0,7	Mg uniquement
4	1	1	187	6	$C_{Al} > C_{Mg}$
5	2	0,5	281	4	
6	2	2	375	8,6	
7	3	3	562	8,1	
8	1,5	0,25	203	5,2	
9	0,25	3	218	4,9	$C_{Al} < C_{Mg}$

Tableau IV.43 - Paramètres de sévérité des explosions des mélanges aluminium-magnésium

IV - 6 - 3 - Mélange magnésium-silicium

Les coefficients K_{st} des deux poudres sont similaires mais ne s'obtiennent pas aux mêmes concentrations ; ils sont obtenus à basses concentrations pour le silicium et à fortes concentrations pour le magnésium. A faible concentration, la sévérité d'explosion du silicium est environ deux fois celui du magnésium. Les températures adiabatiques sont très voisines mais les pressions adiabatiques ne sont pas très proches, environ 5 bars de différence. Dans ce cas de mélange, la relation linéaire n'est pas aussi validée comme on peut l'observer dans la Figure IV.106, une explosion sur la droite limitatrice alors que trois non explosions ont été notées au-dessus de cette ligne.

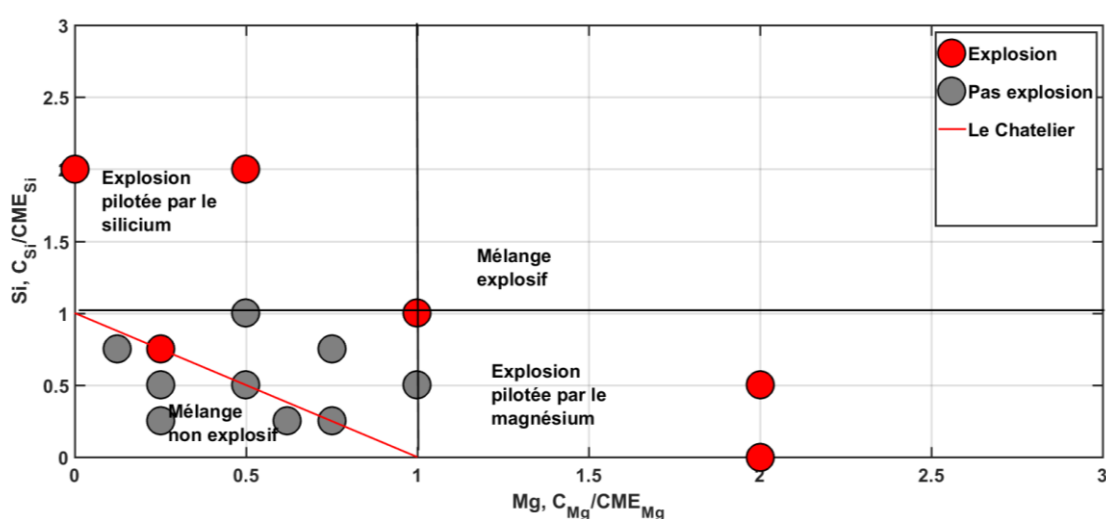


Figure IV.106 - Limite d'explosibilité du mélange magnésium-silicium

Présentés dans le Tableau IV.44, les paramètres de sévérité du mélange magnésium-silicium sont plus violents lorsque la concentration du silicium est majoritaire. Par exemple, à 187 g/m^3 , le mélange avec $C_{Mg} < C_{Si}$ (ligne 6) est deux fois plus sévère en explosion que celui avec $C_{Mg} > C_{Si}$ (ligne 4). Comme le montrent les lignes 5,6 et 7 du Tableau IV.44, plus on rajoute le silicium dans le mélange, plus l'explosion du mélange devient sévère. Le silicium a un rôle « d'accélérateur » dans ce cas de mélange du fait de sa petite granulométrie. Aussi, le mélange magnésium-silicium tend à être plus violent que les poudres séparément, phénomène déjà observé par Sanchirico et al. (2015) dans le cas du mélange ascorbique-lycopodium. En effet, la sévérité à 300 g/m^3 de silicium est moins violente par rapport à 281 g/m^3 du mélange.

Ligne	Mg, C/CME _{Mg}	Si, C/CME _{Si}	C _{totale} , g/m ³	P _{max} , bar	
1	2	0	130	0,7	Mg uniquement
2	0	2	250	7,5	Si uniquement
3	0	2,4	300	7,8	
4	2	0,5	187	4,76	C _{Mg} > C _{Si}
5	0,25	0,75	109	4,5	C _{Mg} < C _{Si}
6	1	1	187	6,4	
7	0,5	2	281	6	

Tableau IV.44 - Paramètres de sévérité des explosions des mélanges magnésium-silicium

IV - 6 - 4 - Conclusion sur les mélanges de poudres

En résumé, pour les cas de mélanges étudiés, nous pouvons conclure que l'application de la loi de Le Chatelier n'est pas valide dans le cas de nos mélanges solide/solide et dans nos conditions expérimentales. Concernant les comportements de la sévérité d'explosion des mélanges, ils ont été analysés en fonction de l'effet de chaque poudre. Ces comportements pourraient varier à plus fortes concentrations au-delà de 600 g/m³ ce qui est au-dessus de notre gamme de mesure. Considérant les résultats obtenus sur les trois mélanges, on remarque que les paramètres de sévérité varient en fonction de la concentration de chaque poudre du mélange et peuvent être plus violents. D'un point de vue sécurité, il est important de ne pas négliger le risque d'explosion de mélange de poudre. En milieu industriel, les conduits d'aération, les aspirateurs, les salles de stockage par exemple sont des endroits propices pour l'accumulation de mélange de poudre.

Conclusion du chapitre IV

Les quatre poudres pures aluminium, magnésium, silicium et titane ont été étudiées dans ce chapitre. Les paramètres de sensibilité et de sévérité ont été déterminés ainsi que les températures de particules et de flamme (uniquement pour de l'aluminium). L'aluminium, le magnésium et le titane ont été notés très sensibles à l'inflammation avec des EMI inférieures à 10 mJ. Cependant, en termes de sévérité, le silicium est la poudre qui a montré la plus grande surpression d'explosion à 8,8 bars à la concentration de 400 g/m³. En effet, les sévérités maximales d'explosion du silicium sont notées à basses concentrations contrairement aux autres poudres observées à fortes concentration.

Au cours de la combustion, les températures de particules ont été déterminées pour toutes les poudres à l'exception de celle de l'aluminium due à la saturation du pyromètre. Les résultats ont montré que les températures de particules obtenues sont supérieures à la température de fusion du matériau (à l'exception du silicium) indiquant que les particules sont passées par l'état liquide pendant la combustion. Les températures de flamme de l'aluminium déterminées à partir des bandes AIO sont similaires à celles obtenues dans la littérature. Aux concentrations de 300 et 350 g/m³ les températures ont été mesurées au mode « Transitional » de Bazyn et al. (2007) car les valeurs sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium (2791 K).

A l'issue des explosions dans la sphère de 20 L, les produits de combustion, sauf ceux issus des mélanges, ont été tous analysés au MET couplé avec l'EDS, en plus de la DRX pour ceux du magnésium et du silicium et de la RMN pour ceux de l'aluminium. Les résultats ont permis de conclure que la majorité des particules des produits de combustion sont cristallisées et parfois la croissance cristalline a eu le temps de se développer pour former de gros cristaux. Seul, le silicium à faible concentration produit une phase amorphe et de petites cristallites de silicium imbrulé. En effet, lorsque la température est élevée, la vitesse de germination est faible (peu de germes apparaissent) mais la vitesse de croissance est élevée. Si les produits de combustion restent longtemps dans la flamme les cristaux grossissent. Dans le cas où la combustion est rapide, les grosses particules oxydées forment des structures à grains fins et polycristallins comme vu avec l'aluminium (Figure IV.66). Pour tous les produits de combustion issus de l'explosion aux fortes concentrations, il a été détecté des espèces nitrurées nées de l'interaction entre le matériau et l'azote de l'air ; site AlO_xN_y détecté par RMN dans les produits de combustion de l'aluminium, Si_3N_4 détecté en très faible concentration par DRX dans les produits du silicium. A la stœchiométrie du titane, du TiN est détecté par EDS dans les produits de combustion du titane.

Les simulations simplifiées de la combustion des quatre matériaux à volume et enthalpie constants ont permis de rendre compte de la consommation de l'azote de l'air au fur et à mesure que la concentration augmente. En comparant les pressions maximales obtenues numériquement et expérimentalement, les pressions numériques sont supérieures à celles

expérimentales pour toutes les concentrations. En effet, la combustion se fait en phase gazeuse en simulation car les réactions hétérogènes ne sont pas prises en compte. Egaleme nt les pertes de chaleur aux parois ne sont pas modélisées. Les simulations permettent d'apprendre un peu plus sur le mécanisme de combustion en analysant l'évolution des espèces.

Chapitre V. Combustion et explosion des alliages

Les alliages étudiés sont composés majoritairement des quatre poudres pures étudiées dans le chapitre IV. Le Tableau V.45 rappelle quelques propriétés physiques de ces alliages que sont la masse volumique et la température de fusion. Les températures de fusion sont toutes inférieures à celles des poudres pures (réf. tableau 1 chapitre IV). En comparant les températures de fusion, on pourrait supposer que l'alliage Al50Mg50 est le plus facile à l'inflammation et le Ti6Al4V le moins sensible.

Les études sur la combustion des alliages d'aluminium et de titane ont été réalisées aux concentrations comprises entre 200 et 1500 g/m³. Les paramètres de sensibilité et de sévérité en milieu confiné de chaque alliage sont déterminés en fonction de la concentration. Ces paramètres procure des informations sur le déroulement de la combustion mais aussi sur le caractère explosif des poudres ce qui est intéressant pour la sécurité industrielle. Par nature, les alliages sont constitués d'au moins deux éléments métalliques dans leurs compositions chimiques. Les paramètres d'explosion de mélanges de poudres pures d'aluminium, de magnésium et de silicium aux mêmes pourcentages massiques que les alliages AlSi10Mg et AlMg5 ont été déterminés. Les paramètres de l'alliage et du mélange respectif de l'alliage sont comparés afin de répondre à la question posée dans le contexte d'étude : « l'explosion d'un alliage est-elle similaire à l'explosion d'un mélange de poudre des éléments composant l'alliage dans les mêmes proportions que dans l'alliage ? » (cf Figure III.27 et Figure III.30).

Afin d'avoir une approche sur le mécanisme de combustion de ces alliages, les températures de particules sont déterminées pour tous les alliages (à l'exception de l'alliage Al50Mg50) et les températures de flamme pour les alliages d'aluminium ou les bandes AIO sont visibles. Les produits de combustion sont analysés à la microscopie électronique en transmission (MET) couplé EDS, en diffraction des rayons X (DRX) et en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Propriétés	AlSi7Mg0.6	AlSi10Mg	AlMg5	Al50Mg50	Ti6Al4V
Masse volumique, kg/m ³	2660	2640	2630	-	4420
Intervalle de température de fusion T _f , K	873 – 923	863	848 – 913	735	1913 - 1923

Tableau V.45 - Quelques propriétés physiques des alliages d'aluminium et de titane

V - 1 - Combustion et explosion des alliages aluminium-silicium

V - 1 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

V - 1 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

La Figure V.107 illustre la dispersion des résultats entre deux séries de tirs et la dispersion des énergies d'allumage aux probabilités de 10, 50 et 90 %. La sensibilité à l'allumage a été étudiée aux concentrations de 250, 310, 750 et 1200 g/m³. Les résultats sont assez dispersés aux deux basses concentrations des alliages, excepté à la concentration de 310 g/m³ de l'AlSi10Mg. Pour l'alliage AlSi7Mg0.6, la reproductibilité des résultats n'est pas parfaite, des différences sont observées entre deux séries de tirs. En visualisant l'explosion du nuage de poudre dans le tube d'Hartmann modifié, il a été remarqué une inflammation lente et difficile (inflammation une fois sur deux). L'évolution de la dispersion relative en fonction de la concentration de l'AlSi7Mg0.6 a une tendance parabolique. La concentration critique est à 750 g/m³, où les énergies d'allumage E_{10} et E_{90} sont assez proches. Quant à l'AlSi10Mg, les dispersions relatives sont inférieures à 0,5, proches de 0 à partir de la concentration de 310 g/m³. Les énergies aux différentes probabilités d'allumages sont à des valeurs similaires (Tableau V.46).

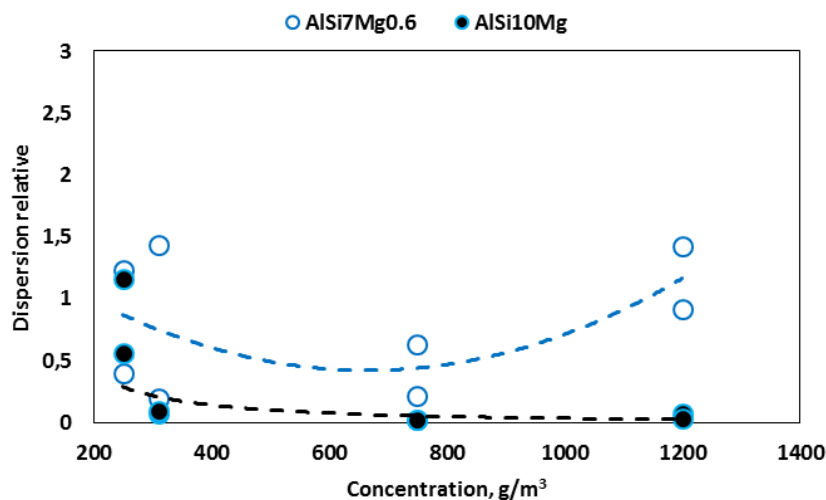


Figure V.107 - Dispersion relative en fonction de la concentration des alliages aluminium- silicium

La Figure V.108 représente les énergies minimales d'inflammation des deux alliages et des éléments purs qui les constituent majoritairement. Elles sont similaires pour les deux alliages et l'aluminium pur à la concentration de 250 g/m³. L'aluminium devient plus sensible avec des EMI inférieures à celles des deux alliages passé sa stœchiométrie. Les niveaux d'énergies du silicium pur sont supérieurs à ceux des alliages. Mais, à la concentration de 1200 g/m³, les niveaux d'énergies de l'allumage des alliages et du silicium sont similaires. Quant aux

deux alliages, les EMI sont du même ordre de grandeurs. Il est observé aux concentrations de 750 et 1200 g/m³ que les énergies d'allumage de l'AlSi10Mg sont inférieures à celles de l'AlSi7Mg0.6. Ces légères différences peuvent être liées à la granulométrie de l'AlSi10Mg un peu plus petite. Les plus petites énergies sont de 13 mJ pour l'AlSi10Mg et 22 mJ pour l'AlSi17Mg0.6 toutes obtenues à 1200 g/m³. Dans la littérature, Bernard et al. (2017) ont obtenu 11 et 14 mJ pour des poudres d'AlSi10Mg de 16 et 19 µm de diamètres moyens.

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
Alliage AlSi7Mg0.6					
1	250	319	371	469	0,40
2	250	209	277	550	1,23
1	310	53	70	154	1,44
2	310	58	63	71	0,20
1	750	35	42	62	0,64
2	750	29	31	36	0,22
1	1200	22	25	58	1,44
2	1200	23	26	47	0,92
Alliage AlSi10Mg					
1	250	306	383	750	1,16
2	250	271	348	469	0,56
1	310	151	158	163	0,07
2	310	149	158	164	0,09
1	750	16,7	17,1	17,2	0,03
2	750	15,8	16,2	16,2	0,02
1	1200	15,5	16,2	16,7	0,07
2	1200	13,4	13,6	13,8	0,03

Tableau V.46 - Les énergies d'allumage et les dispersions relatives des alliages aluminium-silicium

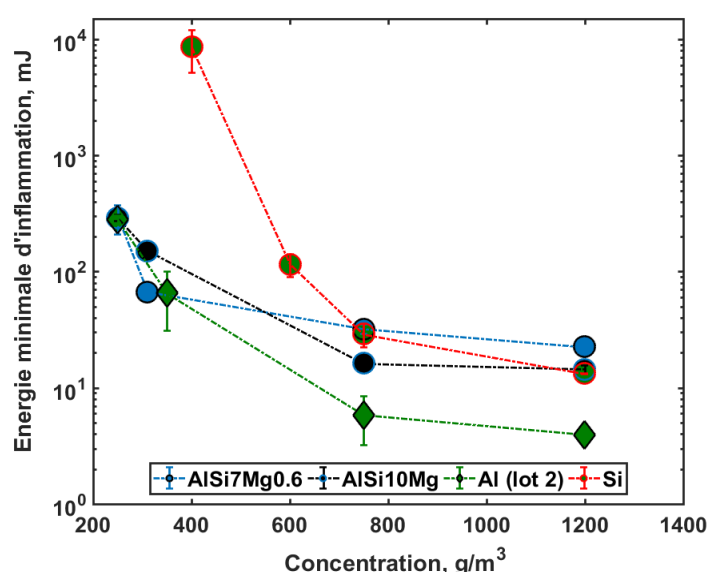


Figure V.108 - Energie minimale d'inflammation des alliages aluminium-silicium

V - 1 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10SMg

Les résultats de la sévérité d'explosion sont représentés dans la Figure V.109 et la Figure V.110. L'alliage AlSi7Mg0.6 a été difficile à enflammer aux basses concentrations ; aucune inflammation n'a eu lieu à la concentration de 250 g/m³ et une faible inflammation à 310 g/m³. Les résultats montrent que les deux poudres ont approximativement les mêmes sévérités. La suppression maximale d'explosion de l'alliage AlSi7Mg0.6 tend à être légèrement supérieure à celle de l'alliage AlSi10Mg, cependant l'effet inverse est remarqué au niveau de la vitesse maximale de montée en pression. Les sévérités de l'aluminium et du silicium sont supérieures à celles des deux alliages. Les valeurs maximales des paramètres de sévérité d'explosion des alliages sont résumées dans le Tableau V.47.

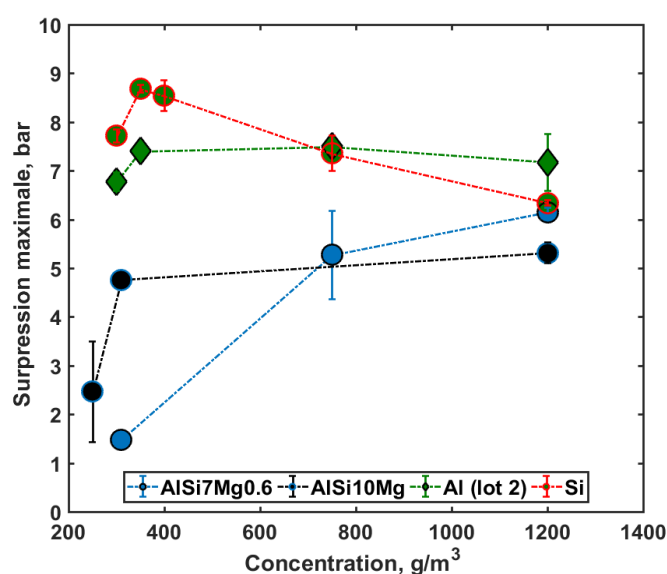


Figure V.109 - Surpression maximale d'explosion des alliages aluminium-silicium

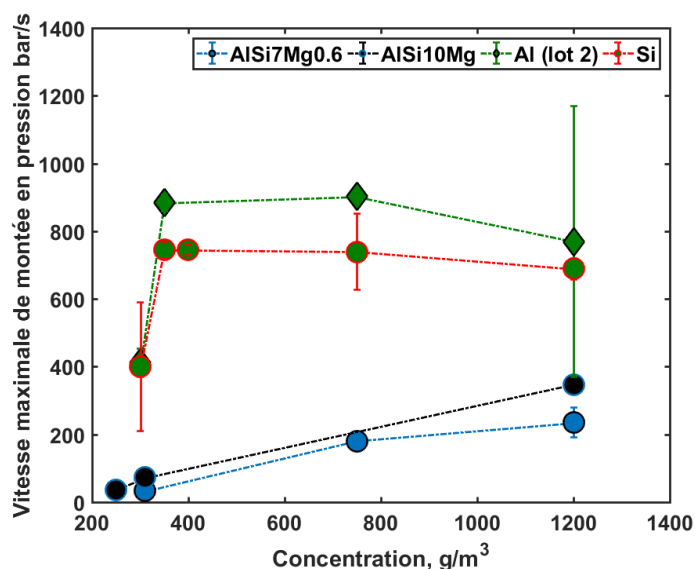


Figure V.110 - Vitesse maximale de montée en pression des alliages aluminium-silicium

	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	$K_{st_{\max}}$, bar.m/s	$K_{st_{\max}} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
AlSi7Mg0.6	$6,24 \pm 0,5$	278	75	111	1
AlSi10Mg	$5,5 \pm 0,5$	360	97	144	1
Al (lot 2)	$7,7 \pm 1$	1168	317	466	3
Si	$8,8 \pm 0,5$	850	230	340	3

Tableau V.47 - Paramètres de sévérité maximale des alliages aluminium-silicium, aluminium et silicium

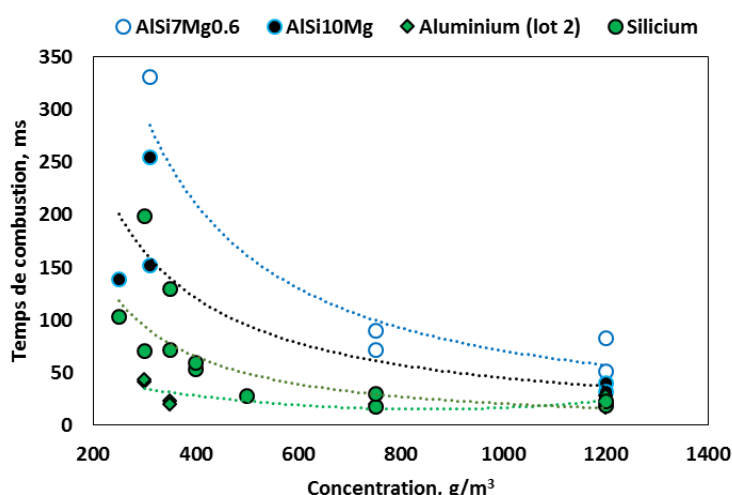


Figure V.111 - Temps de combustion de l'AlSi7Mg0.6, l'AlSi10Mg, l'aluminium et silicium

Les temps de combustion t_c en fonction de la concentration sont représentés dans la Figure V.111. La combustion de l'alliage AlSi10Mg semble être plus rapide que celle de l'AlSi7Mg0.6, phénomène remarqué au niveau des paramètres de sensibilité. Comparée aux temps de combustion de l'aluminium et du silicium pur, la combustion des alliages est plus lente lors de l'explosion. Mais, à concentration de 1200 g/m³, les temps de combustion des alliages et poudres pures sont équivalents.

V - 1 - 2 - Températures de particules des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

Les températures de particules des deux alliages ont été déterminées à la concentration de 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6 (Figure V.112) et à la concentration de 250 g/m³ d'AlSi10Mg (Figure V.113).

V - 1 - 2 - 1 - Température de particule de l'explosion de 1200 g/m³ de l'AlSi7Mg0.6

La première montée en température des particules de l'explosion de 1200 g/m³ de l'alliage AlSi7Mg0.6 s'effectue dès le début de la montée en pression, environ 30 ms après le claquage de l'arc. Les débuts de la combustion des particules d'AlSi7Mg0.6 atteignent les 1000 K. La température augmente au fur et à mesure pour atteindre son maximum à 1975 K,

environ 150 ms après la pression maximale atteinte. L'évolution est assez lente raison pour laquelle il a été remarqué une inflammation lente du nuage de poudre au tube d'Hartmann.

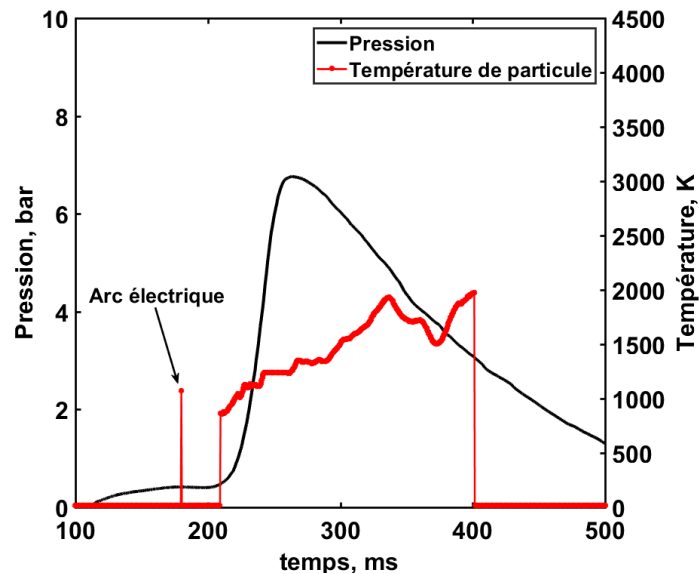


Figure V.112 - Température des particules de la combustion de 1200 g/m^3 de l'alliage AlSi7Mg0.6

V - 1 - 2 - 2 - Température des particules de l'explosion de 250 g/m^3 d'AlSi10Mg

Les premières montées en température s'effectuent entre 2 et 4 bars de pression, où la vitesse de l'explosion est maximale, environ 190 ms après le claquage de l'arc. Le temps de l'inflammation des particules est long par rapport à l'inflammation du nuage de poudre de 1200 g/m^3 d'AlSi7Mg0.6 probablement due à la faible concentration. La température maximale moyennée (entre 380 et 430 ms) des particules enregistrée est environ de 3000 K. Cette température a tendance à diminuer brusquement après la pression maximale atteinte.

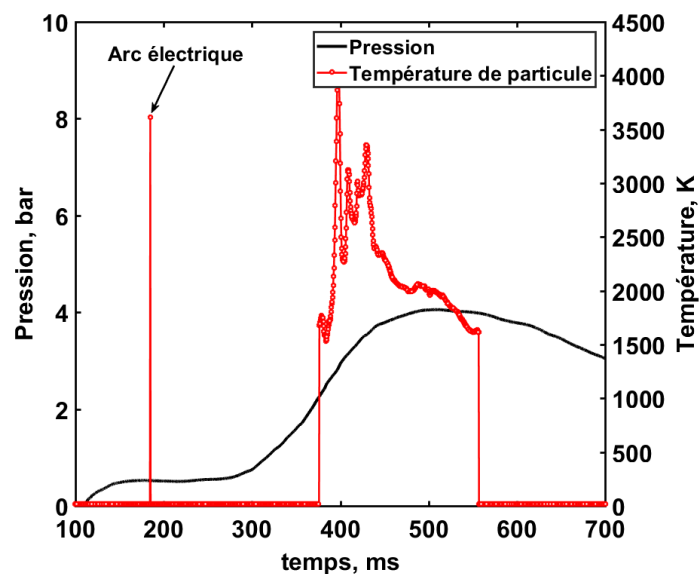


Figure V.113 - Température des particules de la combustion de 250 g/m^3 de l'alliage AlSi10Mg

V - 1 - 3 - Températures de flamme des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

V - 1 - 3 - 1 - Température de la flamme de l'explosion du nuage de particule d'AlSi7Mg0.6

Les températures de flamme obtenues par spectrométrie de la combustion du nuage de poudre de l'alliage AlSi7Mg0.6 aux concentrations de 310 g/m^3 et de 1200 g/m^3 sont représentées dans la Figure V.114. Les températures ont été mesurées en fonction du temps de combustion, dans les intervalles de temps où les bandes AlO sont visibles. A la concentration de 310 g/m^3 , les températures ont été mesurées de 400 à 600 ms et sont très dispersées entre 1800 et 3500 K. Les dispersions des mesures résultent du déplacement très important de la flamme dans la chambre de combustion devant le champ de vision de la fibre optique du spectromètre. Cependant, à la concentration de 1200 g/m^3 les températures sont mesurées un peu plus tôt, entre 200 et 300 ms du temps de combustion. Les valeurs sont moins dispersées, et proches des 3000 K.

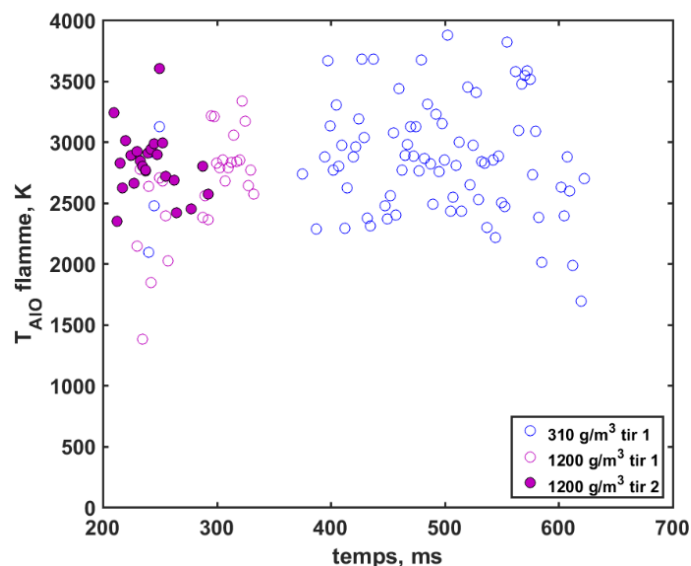
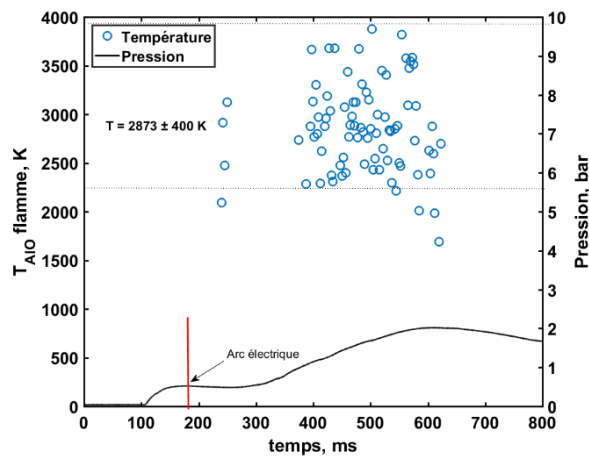


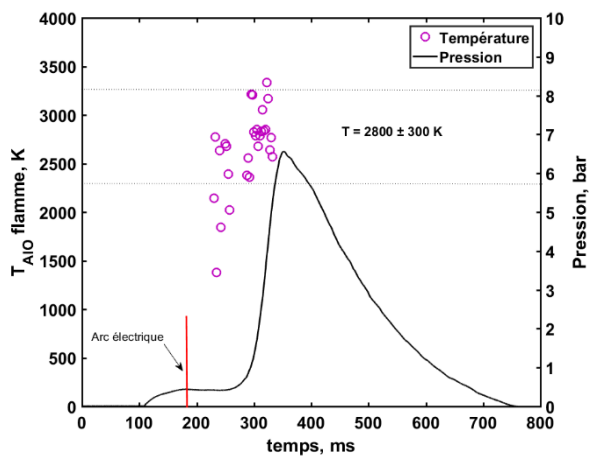
Figure V.114 - Température de flamme de l'inflammation du nuage de poudre d'AlSi7Mg0.6

Pour chaque concentration, les températures mesurées ont été situées en fonction du profil de pression Figure V.115 (b, c, d). A la concentration de 310 g/m^3 , la température a été mesurée de la montée en pression jusqu'à la pression maximale. Le temps de mesure est assez long car la combustion observée est lente. Pour les deux tirs aux concentrations de 1200 g/m^3 , les températures ont été mesurées juste avant la pression maximale. Le temps de mesure est assez court car la combustion est rapide à forte concentration (1200 g/m^3). Les températures sont assez peu mesurées après que la pression maximale soit atteinte car le hublot est souvent recouvert par les produits de combustion ce qui nuit à la qualité de la mesure. Le Tableau V.48 présente les températures de flamme moyennées par concentration. Pour les deux concentrations, les températures sont similaires. Comparées aux températures de flamme de

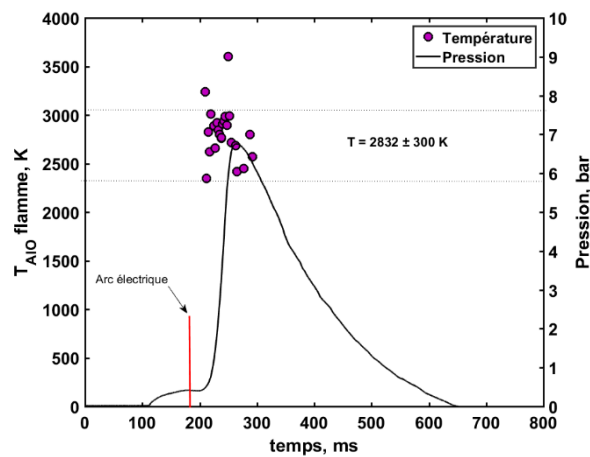
l'aluminium, celles de l'alliage AlSi7Mg0.6 sont plus dispersées et sont inférieures avec une différence d'environ 200 K.



(a) Température de flamme de la combustion à 310 g/m³ d'AlSi7Mg0.6



(b) Température de flamme de la combustion à 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6 : tir 1



(c) Température de flamme de la combustion à 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6 : tir 2

Figure V.115 - Température de flamme de la combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6 aux différentes concentrations

		300 g/m ³	310 g/m ³	350 g/m ³	1200 g/m ³ tir 2
T _{AIO} flamme, K	AlSi7Mg0.6	-	2873 ± 400	-	2832 ± 300
	Al (lot 2)	2920 ± 200	-	3050 ± 200	3300 ± 200

Tableau V.48 - Les moyennes de températures de flamme de la combustion de l'AlSi7Mg0.6 et de l'aluminium

V - 1 - 3 - 2 - Température de la flamme de l'explosion du nuage de particule d'AlSi10Mg

Les températures de flamme ont été mesurées pour les deux tirs aux concentrations de 250, 310 et 1200 g/m³. Représentées dans la Figure V.116, les températures varient entre 2000 et 3500 K à la concentration de 250 g/m³ et de 2500 à 3500 K aux concentrations de 310 et 1200 g/m³. Les dispersions sont importantes pour ces mesures, en raison du fort déplacement de la flamme dans la chambre de combustion. Des mesures effectuées dans le cas d'une flamme stable auraient donné des températures moins dispersées. Pour chaque concentration, les températures mesurées ont été positionnées en fonction du profil de pression (Figure V.117).

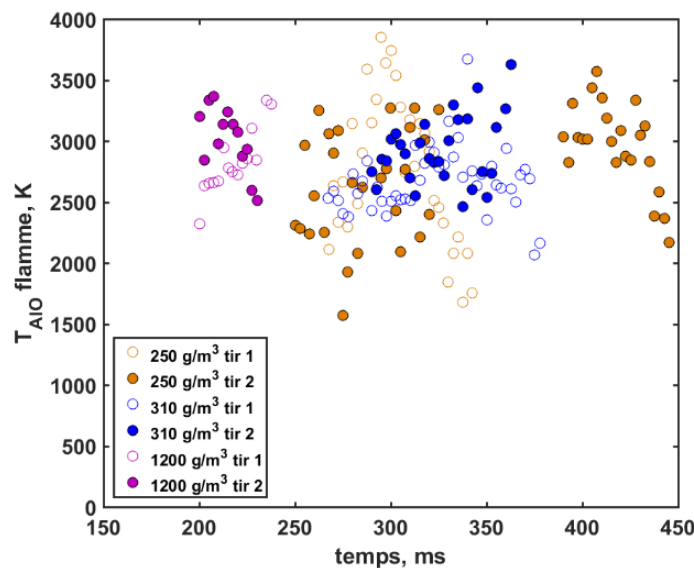
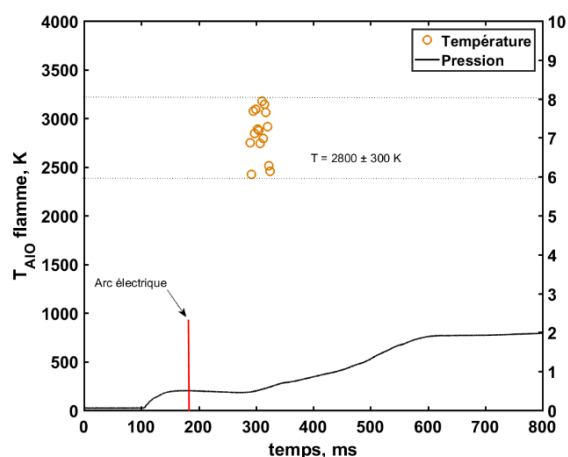


Figure V.116 - Température de flamme de l'inflammation du nuage de poudre d'AlSi10Mg

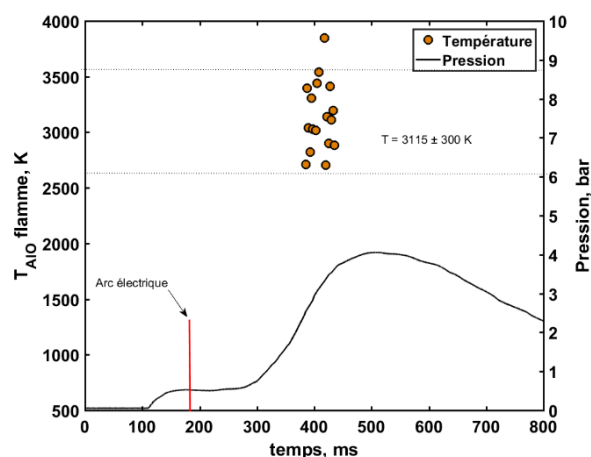
Les températures à la concentration de 250 g/m³ sont mesurées à différents temps de combustion pour les deux séries de tirs ; entre 290 et 325 ms pour le tir n° 1 et un peu plus tard entre 385 et 435 ms pour le tir n° 2. Au tir n° 1 (concentration de 250 g/m³), la combustion observée est lente et la température de flamme a été mesurée en début de combustion. Les mesures de température varient de 2500 à 3250 K avec une moyenne de 2860 K. Cependant, la pression maximale à ce tir est observée à 600 ms indiquant une propagation très lente de la flamme (dispersion moins importante). Au tir n° 2 (concentration de 250 g/m³), les températures sont mesurées un peu avant la pression maximale et varient de 2750 à 3500 K avec une moyenne de 3115 K, supérieures à celles du tir n° 1. C'est aussi à ce même temps de combustion que sont observées les températures maximales de particule (Figure V.113). La température de flamme à cette concentration est similaire à la température des particules (3000 K).

Concentration	250	310 g/m ³	1200 g/m ³ tir 1
T _{AIO} flamme, K	3115 ± 300	2910 ± 300	3050 ± 300

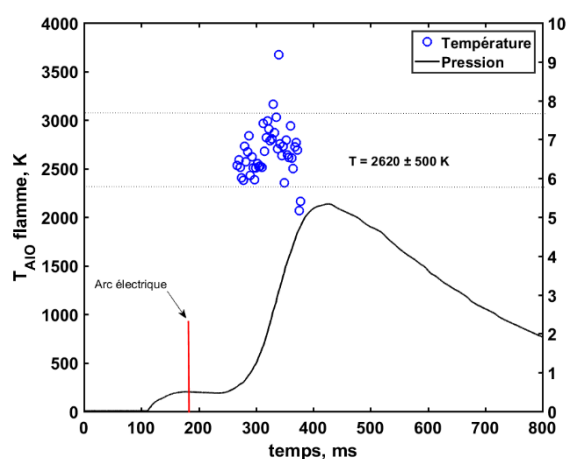
Tableau V.49 - Les moyennes de températures de flamme de la combustion de l'AlSi10Mg



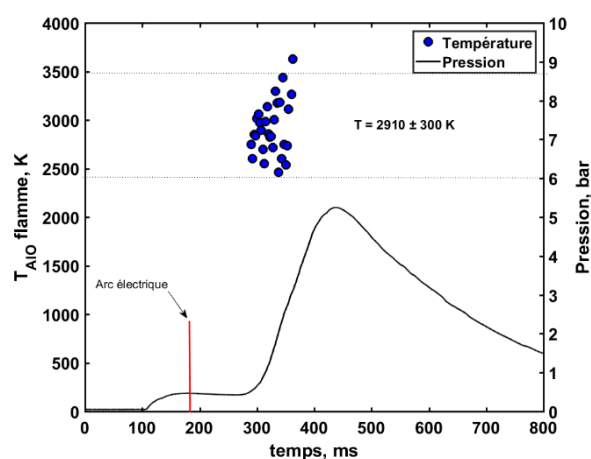
Température de flamme à la concentration de 250 g/m³ : tir 1



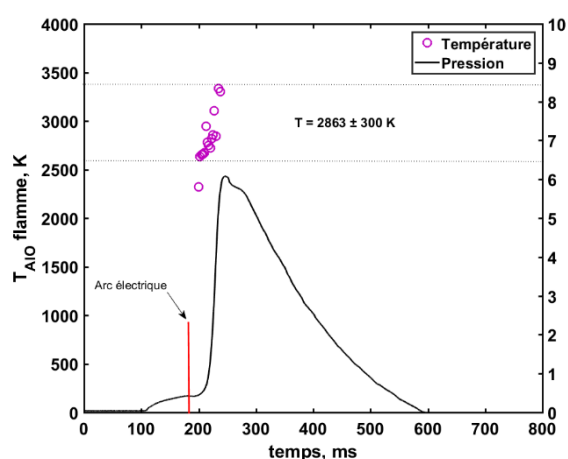
Température de flamme à la concentration de 250 g/m³ : tir 2



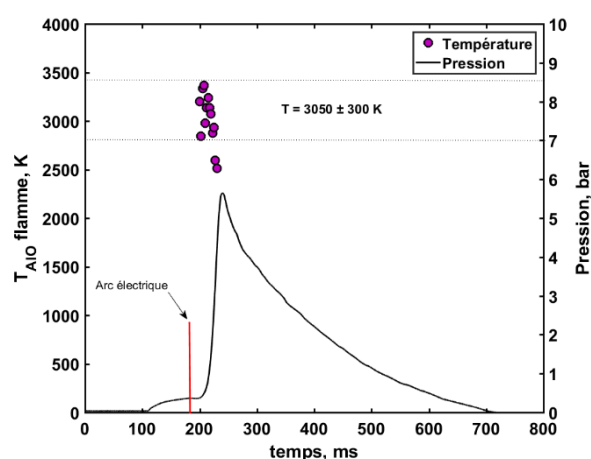
Température de flamme à la concentration de 310 g/m³ : tir 1



Température de flamme à la concentration de 310 g/m³ : tir 2



Température de flamme à la concentration de 1200 g/m³ : tir 1



Température de flamme à la concentration de 1200 g/m³ : tir 2

Figure V.117 - Températures de flamme mesurées lors de l'explosion des particules d'AlSi10Mg

A la concentration de 310 g/m^3 , les températures de flamme aux deux tirs ont été mesurées entre 275 et 375 ms, dans les temps où les vitesses maximales de montée en pression sont observées. Les températures moyennes sont de 2620 K au tir n° 1 et de 2910 K au tir n° 2. Quant à la concentration de 1200 g/m^3 , les températures ont été mesurées à un intervalle de temps court, entre 200 et 240 ms, quelques millisecondes avant la pression maximale. Au tir n° 1, la température peine à atteindre les 3000 K contrairement au tir n° 2 où la température est comprise entre 3000 et 3500 K. En observant les profils de pression, la combustion au tir n° 2 est un peu plus rapide. Les températures moyennes sont de 2863 K au tir n° 1 et de 3050 K au tir n° 2. Pour une même concentration, on note qu'entre deux tirs la température de flamme varie tout en restant dans le même ordre de grandeur. Aux fortes concentrations, les températures sont moins dispersées car le déplacement de la flamme est moins perceptible en raison d'un temps plus court de mesure car la combustion est rapide.

V - 1 - 4 - Les produits de combustion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

V - 1 - 4 - 1 - Analyses des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

Pour toutes les concentrations d'inflammation du nuage de poudre d'AlSi7Mg0.6, une coloration blanche des produits de combustion (Figure V.118) a été observée. Deux textures différentes ont été notées : à basse concentration (310 g/m^3) une texture très fine et une texture plutôt grossière à forte concentration (1200 g/m^3).

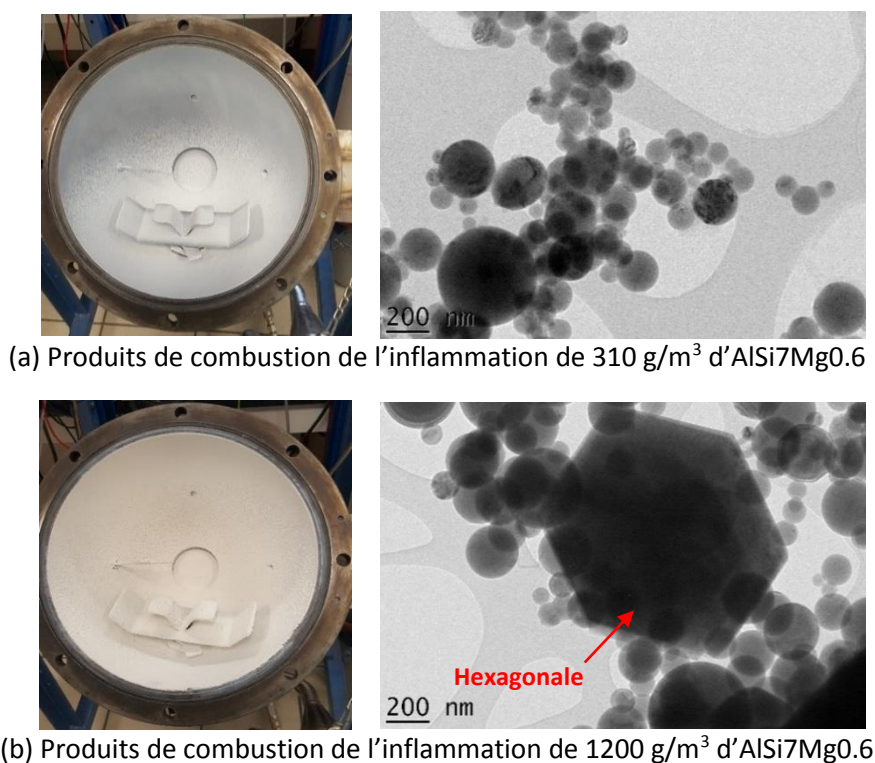


Figure V.118 - Photographies et images MET des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

■ Analyses MET et EDS des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

Les particules des produits de combustion de l'explosion de 310 g/m³ d'AlSi7Mg0.6, Figure V.118 (a), sont sphériques et de taille majoritairement inférieure à 400 nm. Les analyses EDS de quelques particules résumées dans le Tableau V.50 montrent que les particules sont fortement oxygénées avec environ un pourcentage atomique de 70 % en oxygène. Il est aussi détecté de l'aluminium et du silicium aux pourcentages variant en fonction de la taille de la particule. Le pourcentage atomique d'aluminium tend à diminuer lorsque la taille de la particule est de plus en plus petite ; inversement le pourcentage de silicium augmente.

Les particules des produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6 Figure V.118 (b), sont majoritairement sphériques. Il est observé quelques particules de forme hexagonale indiquant une croissance cristalline sur des temps plus longs avant de refroidir complètement. Tout comme l'aluminium, les cristaux sont hexagonaux selon les croissances cristallines de Van Der Drift (1967). La particule hexagonale visible dans l'image MET de la Figure V.118 (b) est constituée d'environ 37 % d'oxygène et 62 % d'aluminium supposée être Al₂O. Les grosses particules sphériques sont composées d'environ 30 % d'oxygène, 70 % d'aluminium avec des traces de silicium également supposée être l'espèce intermédiaire Al₂O. Les particules de tailles moyennes proches des 250 nm sont constituées de 53 % d'oxygène et 45 % d'aluminium supposée être l'espèce AlO ou Al₂O₂.

	Particule	Sphérique	D (nm)	O (% at)	Al (% at)	Si (% at)	Mg (% at)	O/Al
Produits à 310 g/m ³	Grosse	Oui	400	68	22	9	< 1	3
	Moyenne	Oui	200	68	19	12	<1	3,6
	Petite	Oui	150	70	16	13	<1	4,3
	Très petite	Oui	100	70	8	21	<1	8,7
Produits à 1200 g/m ³	Hexagonale	Non	8000	37	62	<1	<1	0,6
	Grosse	Oui	400	29	68	2,3	<1	0,4
	Moyenne	Oui	250	53	45	<1	<1	1,1

Tableau V.50 - Analyses EDS des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

Les produits de combustion aux concentrations proches de la stœchiométrie (310 g/m³), sont constitués de particules de petites tailles fortement oxygénées. Les produits de combustion sont des dérivés de la combustion de l'alliage car il est retrouvé chaque élément de l'alliage dans la composition chimique. Cependant, les produits de combustion suite à une explosion à très forte concentration, sont moins oxygénés, de taille variable et sont constitués d'aluminium et d'oxygène avec des traces de silicium et de magnésium. Ainsi, à très fortes concentrations, il est retrouvé des espèces chimiques dérivées de l'aluminium.

■ Analyses DRX des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

Les produits de combustion aux concentrations de 310 et 1200 g/m³ ont été analysés par DRX. Les diagrammes représentés dans la Figure V.119 montrent la présence de l'aluminium, du silicium, de l'oxyde Al_{2.67}O₄ et de l'oxyde Mg_xAl_yO₄ dans l'alliage brut (normal) et dans les produits de combustion. L'Al₂O₃ a été détecté dans les produits de combustion aux deux concentrations d'explosion (310 et 1200 g/m³) de l'alliage. La présence de cette espèce (Al₂O₃) indique que les particules de l'alliage sont recouvertes de la couche protectrice d'alumine à l'état normal.

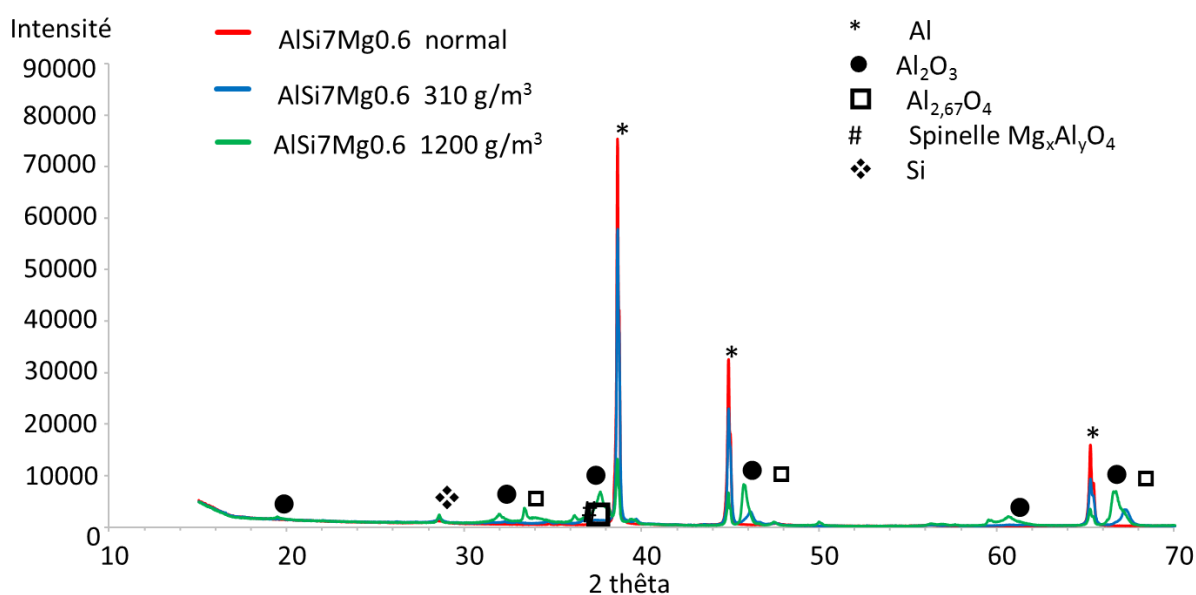


Figure V.119 - Diffractogrammes DRX de l'alliage AlSi7Mg0.6 et de ses produits de combustion

■ Analyses RMN ²⁷Al des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

Les analyses RMN (Figure V.120) ont noté la présence de site AlO₄ et AlO₆, des produits fortement oxygénés comme observé dans les analyses EDS (Tableau V.50). Ces résultats indiquent que les mécanismes de combustion ont principalement lieu entre l'aluminium de l'alliage et l'oxygène de l'air. A très forte concentration, il est observé un site d'AlO_xN_y, indiquant la présence d'oxyniture également observé dans les produits de combustion de l'aluminium. En effet, à très forte concentration, l'azote de l'air interagit dans la combustion de l'alliage due au manque d'oxygène. Les trois sites détectés en RMN (Figure V.120 b) ont également été observés dans les produits de combustion de l'aluminium indiquant de fortes interactions entre l'aluminium de l'alliage et l'air.

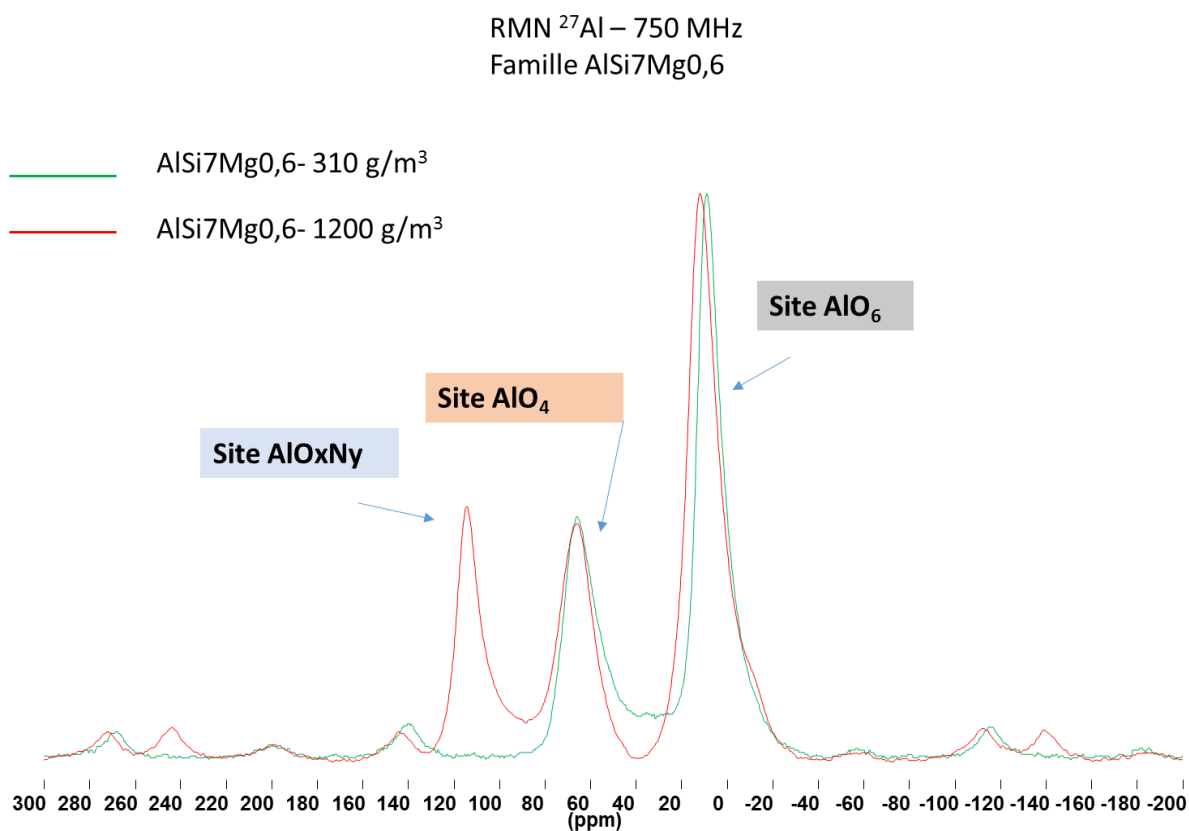
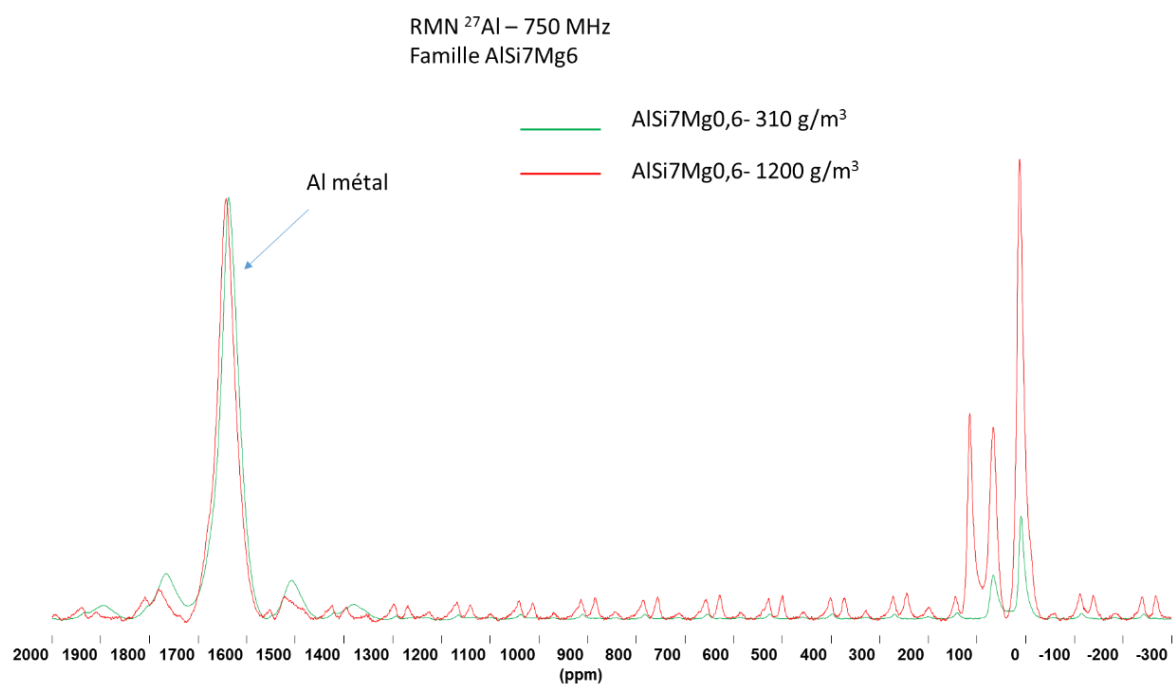


Figure V.120 - Spectres RMN ^{27}Al à 750 MHz des produits de combustion de l'alliage AlSi7Mg0.6

V - 1 - 3 - 2 - Analyses des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

Les produits de combustion de l'AlSi10Mg sont de couleur blanche aux concentrations de 250 et 750 g/m³ et présentent une coloration légèrement jaunâtre à la concentration de 1200 g/m³ (Figure V.121). Les textures sont très fines à faible concentration et grossières à forte concentration.

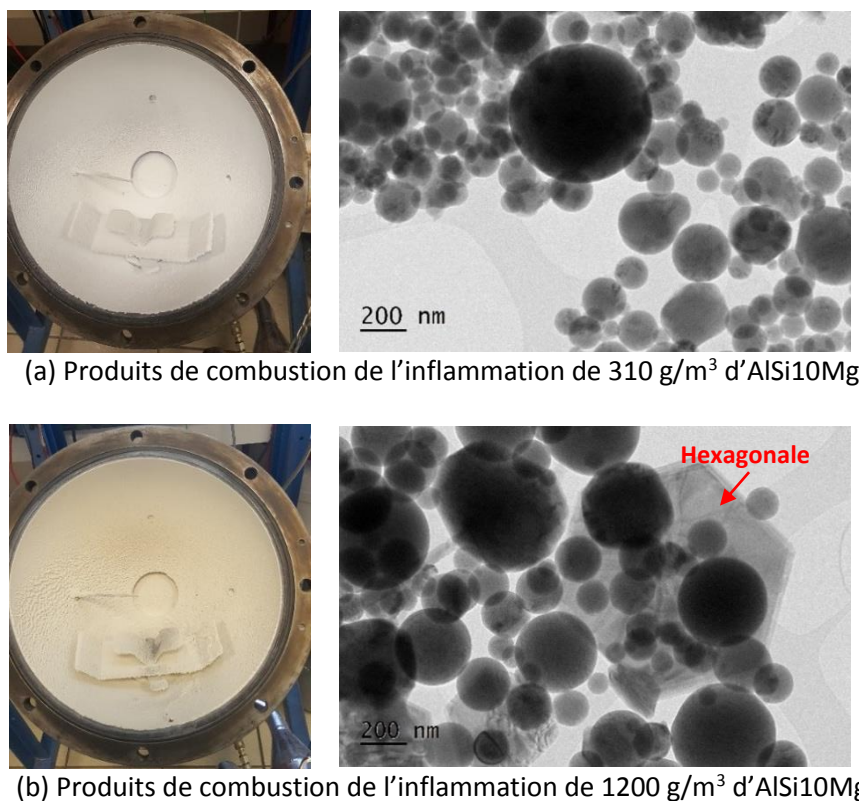


Figure V.121 - Photographies et images MET des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

	Taille	Forme	D (nm)	O (% at)	Al (% at)	Si (% at)	Mg (% at)	O/Al
Produits à 310 g/m ³	Grosse	Sphérique	600	64,5	33	1,5	<1	2
	Moyenne	Sphérique	250	71	25	3	<1	2,9
	Petite	Sphérique	< 100	77	15	7	<1	5
Produits à 1200 g/m ³	Grosse	Hexagonale	1000	11,3	86,7	<1	<1	0,1
	Grosse	Sphérique	450	65	35	<1	<1	1,9
	Moyenne	Sphérique	250	66	33	<1	<1	2
	Petite	Sphérique	100	64	34	<1	<1	1,9

Tableau V.51 - Analyses EDS des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

▪ Analyses MET et EDS des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

Les produits de combustion de l'explosion de 310 g/m³ d'AlSi10Mg (Figure V.121 a) sont constitués d'un nombre important de grains de petites tailles de forme sphérique et de quelques grosses particules (600 nm). La texture fine des produits de combustion (petite taille des particules) peut s'expliquer par une combustion en mode diffusif ou transitionnel où l'oxyde formé résulterait d'un phénomène de nucléation hétérogène en phase gazeuse. Les analyses EDS résumées dans le Tableau V.51 indiquent que les particules sont fortement oxygénées avec un pourcentage atomique d'oxygène compris entre 64 et 77 % en fonction de la taille. Les grosses particules d'environ 600 nm sont constituées d'aluminium à 33 %, d'oxygène à 64 % et des traces de silicium supposées être l'espèce AlO₂. Pour les particules de diamètres proches ou inférieurs aux 250 nm, on retrouve le silicium à environ 5 %, de l'aluminium inférieur aux 30 % et le reste de l'oxygène.

Les particules des produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'AlSi10Mg (Figure V.121 b) sont de différentes tailles ; petites, moyennes et grosses. La population des diamètres couvre une large gamme de diamètres allant de 100 nm jusqu'à environ 1200 nm. Des formes majoritairement sphériques sont observées ainsi que quelques formes hexagonales de phases cristallisées. L'analyse EDS de la grosse particule hexagonale (Figure V.121 b) montre qu'elle est majoritairement constituée d'aluminium à 86 % avec de l'oxygène à 11 % formant ainsi un sous oxyde d'aluminium. Les autres particules sphériques de diamètre compris entre 100 et 450 nm sont constituées de 65 % d'oxygène, 34 % d'aluminium supposée être l'espèce AlO₂.

▪ Analyses DRX des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

Les diffractogrammes DRX des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg sont présentés dans la Figure V.122. Il est observé l'aluminium, le silicium, et les oxydes Al_{2.67}O₄ (en accord avec le Tableau V.51) et Mg_xAl_yO₄ tout comme l'AlSi7Mg0.6 et ses produits de combustion. Dans les produits de combustion de l'explosion à 310 et 1200 g/m³ d'AlSi10Mg, l'espèce Al₂O₃ est observée dans les deux produits de combustion et l'espèce AlN dans les produits de combustion à 1200 g/m³. Comme justifié précédemment, à très fortes concentrations, l'azote de l'air interagit avec le reste du combustible après combustion de celui-ci avec l'oxygène. Selon Sarou-Kanian (2003) la formation de l'AlN montre que l'azote joue un rôle très important dans les réactions hétérogènes.

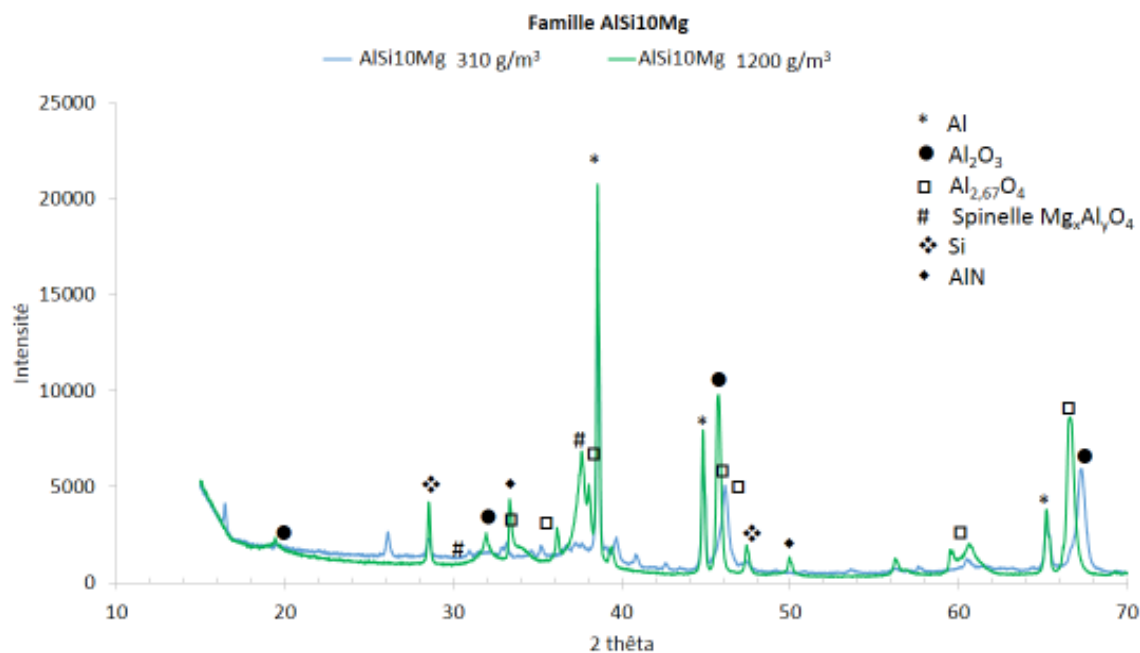


Figure V.122 - Diffractogrammes DRX des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

■ Analyses RMN ^{27}Al des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

Les spectres RMN des produits de combustion de l'explosion de 250, 310 et 1200 g/m³ montrent des sites AlO_4 et AlO_6 à toutes les concentrations. Tout comme l'aluminium et l'alliage AlSi7Mg0.6, il est observé un site AlO_xN_y des produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'AlSi10Mg.

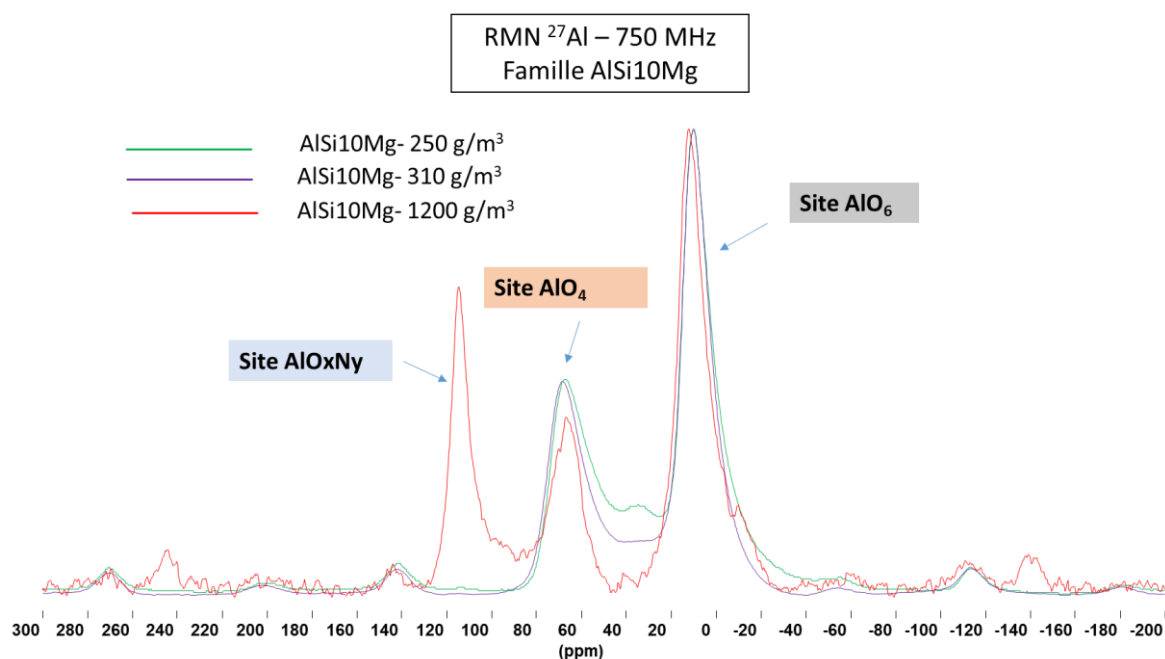


Figure V.123 - Spectres RMN ^{27}Al à 750 MHz des produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg

V - 1 - 3 - 3 - Comparaisons des produits de combustion de l'AlSi7Mg0.6 et de l'AlSi10Mg

Les produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6, et 1200 g/m³ d'AlSi10Mg sont majoritairement constitués d'aluminium et d'oxygène et sont des espèces dérivées de la combustion de l'aluminium pur. On note également d'après les analyses EDS que le taux de silicium dans les particules est plus faible dans l'alliage AlSi10Mg que l'AlSi7Mg0.6. En analysant les spectres RMN de la Figure V.124 (a), on note très peu de différences entre les deux alliages au niveau des sites AlO₄ et AlO₆ des produits de combustion de l'explosion à la concentration de 310 g/m³. Cependant, à la concentration de 1200 g/m³ (Figure V.124 (b)), le pic du site AlO_xN_y est plus important dans les produits de combustion de l'alliage AlSi10Mg indiquant une interaction plus importante avec l'azote.

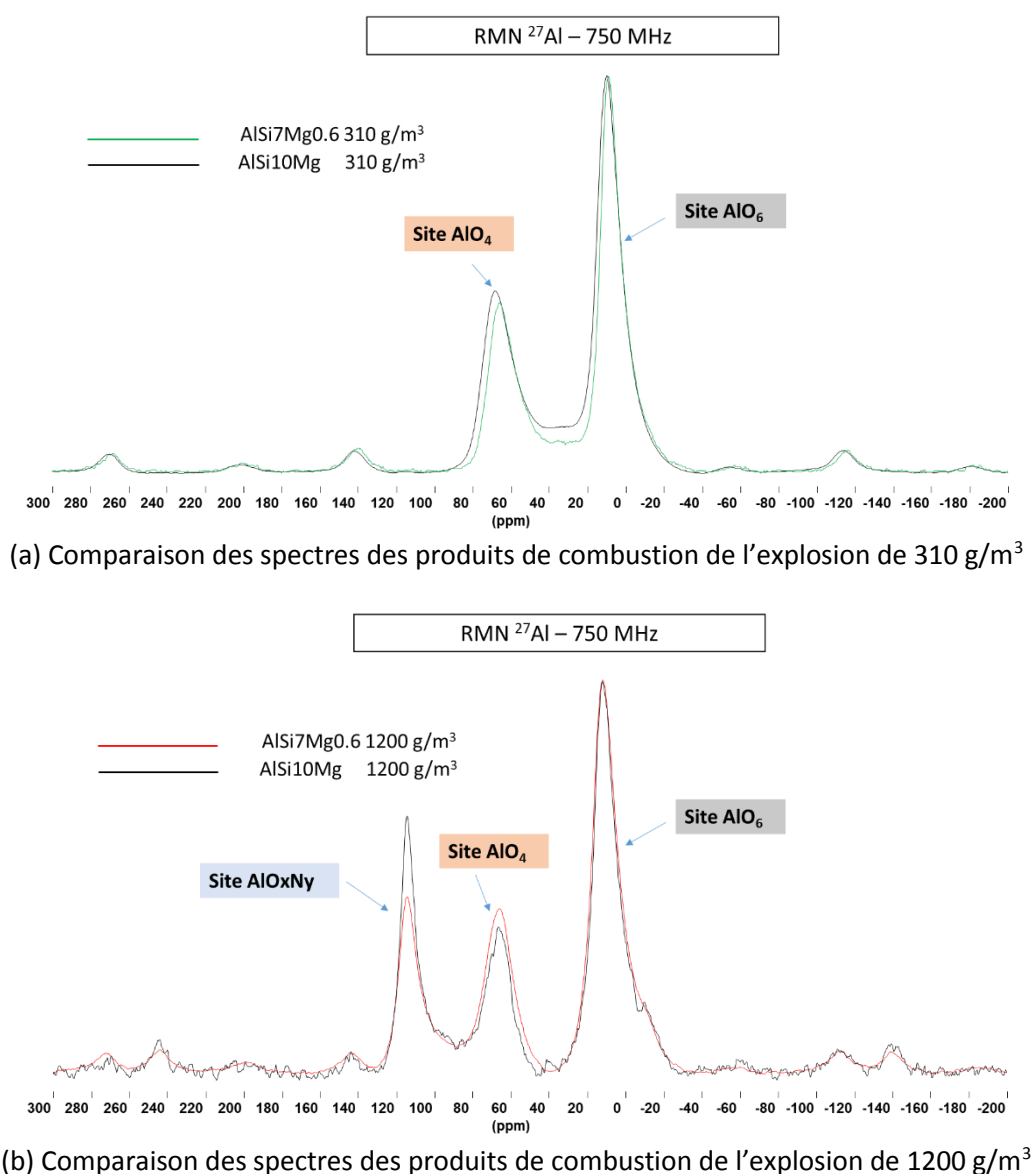


Figure V.124 - Comparaison des spectres RMN ²⁷Al à 750 MHz des produits de combustion des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg

V - 2 - Combustion des alliages aluminium-magnésium

V - 2 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages AlMg5 et Al50Mg50

V - 2 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion des alliages AlMg5 et Al50Mg50

La sensibilité à l'allumage a été étudiée aux concentrations de 250 à 1200 g/m³ de l'alliage AlMg5 et aux concentrations de 500 à 1200 g/m³ de l'alliage Al50Mg50. Représentés dans la Figure V.125, les résultats des essais sont dispersés entre deux séries de tirs à 450 g/m³ d'AlMg5 et 840 g/m³ d'Al50Mg50. Pour l'alliage AlMg5, la dispersion relative est inférieure à 0,5 pour toutes les concentrations indiquant les énergies d'allumage très rapprochées. Quant à l'alliage Al50Mg50, la dispersion relative tend à augmenter en fonction de la concentration. Les énergies d'allumages E_{90} de l'alliage Al50Mg50 sont en moyenne deux ou trois fois plus grandes que les énergies E_{10} (Tableau V.52).

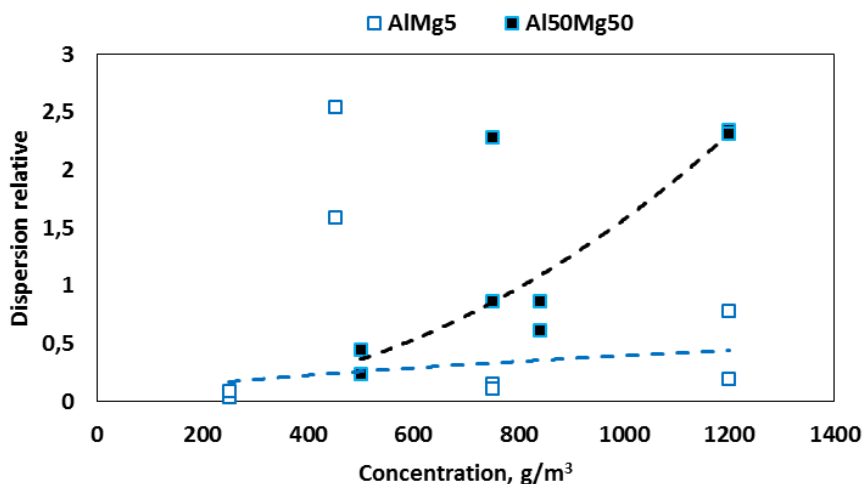


Figure V.125 - Dispersion relative en fonction de la concentration des alliages aluminium- magnésium

La Figure V.126 représentant les énergies minimales en fonction de la concentration montre que l'alliage l'Al50Mg50 est plus sensible que l'AlMg5. A faible concentration, l'AlMg5 a besoin d'une énergie importante pour s'enflammer environ 400 mJ. Au-delà de 450 g/m³, il en faut environ 10 fois moins. L'énergie minimale obtenue est de 23 mJ à 1200 g/m³. L'alliage Al50Mg50 n'est pas sensible à l'inflammation pour des faibles concentrations. Il n'a pas été noté d'inflammation pour des concentrations inférieures à 400 g/m³. A la forte concentration de 1200 g/m³, la plus petite énergie minimale d'inflammation est obtenue à 9 mJ, deux fois plus petite que celle de l'AlMg5. Cette énergie minimale tend à se rapprocher de celles de l'aluminium et du magnésium pur. A la concentration de 750 g/m³, les deux alliages ont la même énergie d'allumage proche de 30 mJ.

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
Alliage AlMg5					
1	250	385	395	401	0,04
2	250	302	320	332	0,09
1	450	34	76	229	2,56
2	450	30	46	104	1,60
1	750	26	28	31	0,17
2	750	31	33	35	0,12
1	1200	24	25	29	0,2
2	1200	23	24	43	0,83
Alliage Al50Mg50					
1	500	206	229	261	0,24
2	500	204	232	309	0,45
1	750	25	39	115	2,30
2	750	30	36	62	0,88
1	840	20	20	32	0,6
2	840	30	36	62	0,88
1	1200	9,4	9,5	31	2,28
2	1200	9,2	9,4	31	2,31

Tableau V.52 - Les énergies d'allumage et les dispersions relatives des alliages Aluminium - magnésium

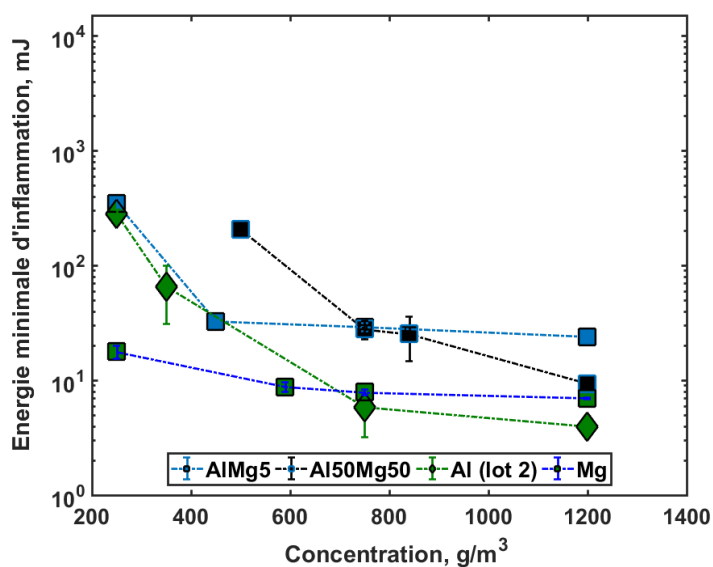


Figure V.126 - Energie minimale d'inflammation des alliages aluminium-magnésium, de l'aluminium et du magnésium

V - 2 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion des alliages AlMg5 et d'Al50Mg50

En termes de sévérité d'explosion entre 200 et 1200 g/m³, l'alliage Al50Mg50 est plus violent en explosion. Tout comme le titane, il est observé une évolution irrégulière dans le sens croissant de ses paramètres de sévérité. Il est supposé que cette irrégularité est due à la forme particulière des particules entraînant leur mauvaise dispersion dans la chambre de combustion. A la concentration de 1200 g/m³, la sévérité est similaire à celle de l'aluminium et du magnésium. La sévérité d'explosion de l'alliage AlMg5 est la plus petite comparée à celle de l'Al50Mg50, de l'aluminium et du magnésium. Les sévérités maximales enregistrées pour la plage de concentration sont résumées dans le Tableau V.53.

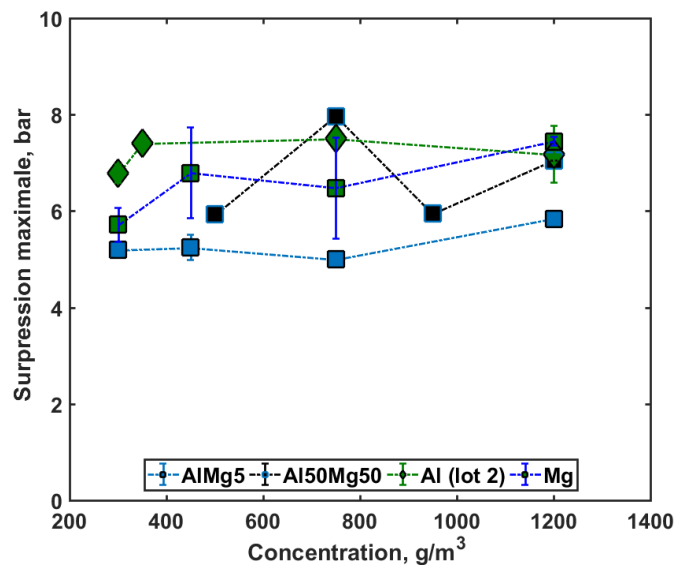


Figure V.127 - Surpression maximale d'explosion des alliages aluminium-magnésium, de l'aluminium et du magnésium

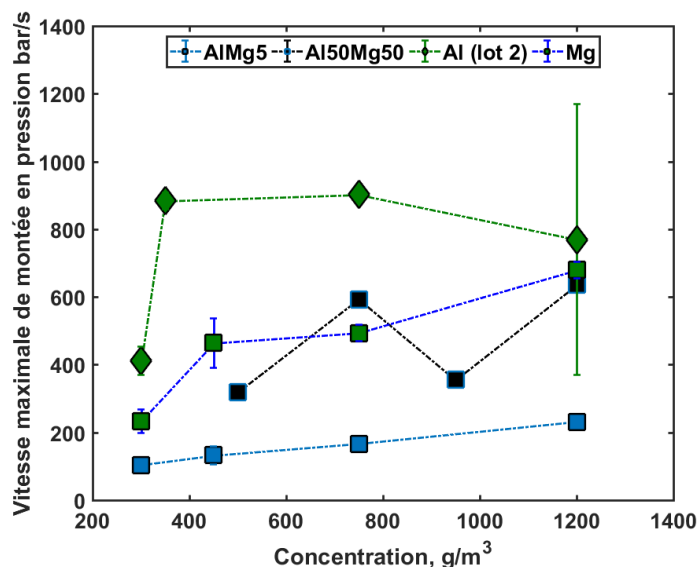


Figure V.128 - Vitesse maximale de montée en pression des alliages aluminium-magnésium, de l'aluminium et du magnésium

Poudre	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	$K_{st_{\max}}$, bar.m/s	$K_{st_{\max}} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
AlMg5	$6 \pm 0,3$	247	67	98	1
Al50Mg50	7	635	172	253	2
Al (lot 2)	$7,7 \pm 1$	1168	317	466	3
Mg	$7,5 \pm 0,5$	704	191	280	2

Tableau V.53 - Paramètres de sévérité maximale des alliages aluminium-magnésium

Représentée dans la Figure V.129, la combustion des particules du nuage de poudre d'Al50Mg50 est en moyenne deux fois plus rapide que celle de l'AlMg5. En comparant les temps de combustion des deux alliages à ceux de l'aluminium et du magnésium pur, le temps de combustion de l'alliage Al50Mg50 se rapproche plus de celui des poudres pures qui le constitue. Les temps de combustion du nuage de poudre de l'alliage AlMg5 se rapproche du comportement de l'alliage AlSi7Mg0.6 ce qui permet de déduire une tendance suivante : pour un alliage d'aluminium avec environ 90 % d'aluminium, les éléments de l'alliage tendent à avoir un effet modérateur sur les temps de combustion.

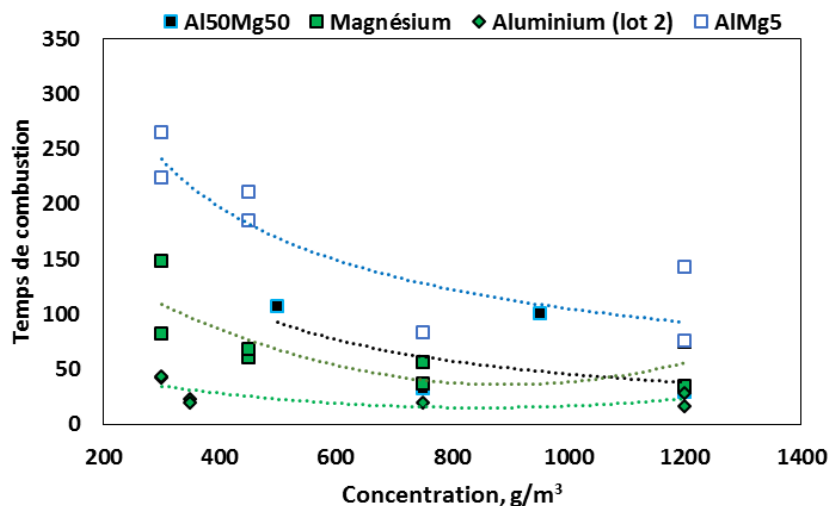


Figure V.129 - Temps de combustion de l'AlMg5, l'Al50Mg50, du magnésium et de l'aluminium

V - 2 - 2 - Températures de combustion des alliages aluminium-magnésium

Les températures de particules et de flamme des alliages aluminium-magnésium n'ont été déterminées que pour l'alliage AlMg5. En effet, les températures de particules de l'alliage Al50Mg50 n'ont pas été déterminées pour cause d'un dysfonctionnement du pyromètre. Quant aux températures de flamme, elles n'ont pas été déterminées car les bandes AIO sont très peu visibles.

V - 2 - 2 - 1 - Température de particule de l'explosion de 300 et 1200 g/m³ d'AlMg5

Les températures de particules ont été déterminées aux concentrations de 300 et 1200 g/m³, représentées dans la Figure V.130. Aux concentrations de 450 et 750 g/m³ les données sont inexploitable pour cause de la saturation du pyromètre. Le début de la combustion des particules d'AlMg5 correspond à l'augmentation de la pression. La température maximale moyenne des particules est obtenue en début de combustion du nuage de poudre. A la concentration de 300 g/m³, elle est de 2800 K (moyennée de 230 à 375 ms) et augmente légèrement à 2900 K (moyennée de 230 à 300 ms) à la concentration de 1200 g/m³. Cette température maximale est entretenue jusqu'à la pression maximale atteinte dans les deux cas de concentration avant de redescendre à la température de 2000 K jusqu'à la fin de la combustion. La combustion des particules s'effectue assez rapidement à environ 50 ms après le claquage de l'arc électrique. Quant à la durée de l'intensité lumineuse, elle tend à réduire lorsque la concentration du nuage de poussière augmente car la combustion se fait rapidement.

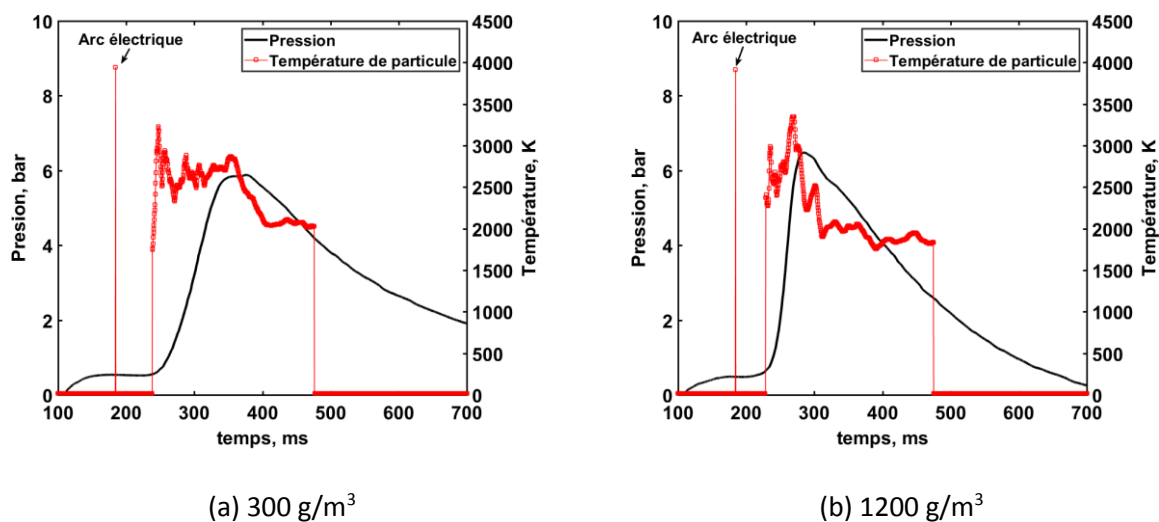


Figure V.130 - Températures de particule de l'AlMg5 à 300 g/m³ et à 1200 g/m³

V - 2 - 2 - 2 - Températures de flamme de l'explosion de la poudre de l'AlMg5

Les températures de flamme de la combustion de l'alliage AlMg5 ont été déterminées pour les deux tirs des concentrations de 300, 450 et 1200 g/m³. La Figure V.131 représente les températures aux différentes concentrations en fonction du temps. Les températures ont été mesurées entre 200 et 360 ms, intervalle de temps où les bandes AIO sont mieux visibles. Pour les trois concentrations, les températures mesurées varient entre 2000 et 4000 K.

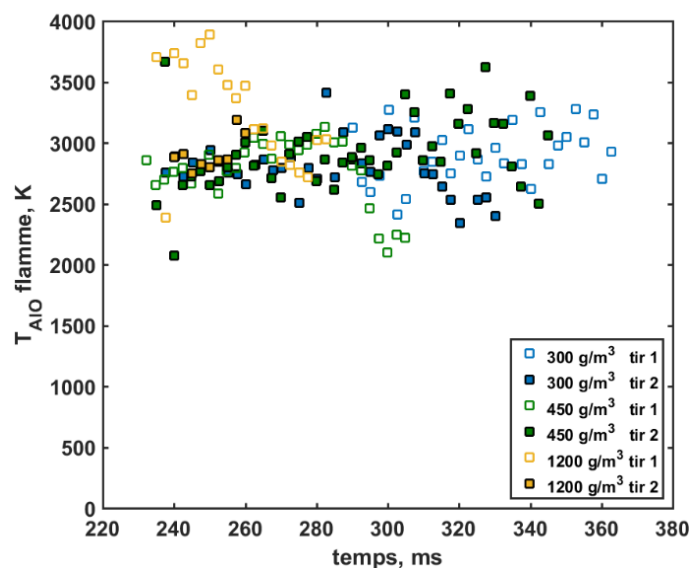


Figure V.131 - Température de flamme de la combustion de poudre de l'alliage AlMg5

Représentées dans la Figure V.132, toutes les températures de flamme ont été mesurées quelques instants avant la pression maximale atteinte. En fonction de la concentration d'explosion d'AlMg5, il n'est pas observé de différence au niveau des températures de flamme mesurées. La seule différence est la plage de mesures réduite pour les fortes concentrations car la combustion est relativement rapide. Les températures moyennes sont résumées dans le Tableau V.54. Ces températures sont similaires aux températures de flamme de l'aluminium pur et proches de celles des alliages AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg.

Concentration		300 g/m ³	350 g/m ³	450 g/m ³	1200 g/m ³
Température de flamme, K	AlMg5	2823 ± 200	-	2943 ± 300	3200 ± 400
	Al (lot 2)	2920 ± 200	3050 ± 200	-	3300 ± 200

Tableau V.54 - Les moyennes de températures de flamme de la combustion de l'AlMg5 et de l'aluminium

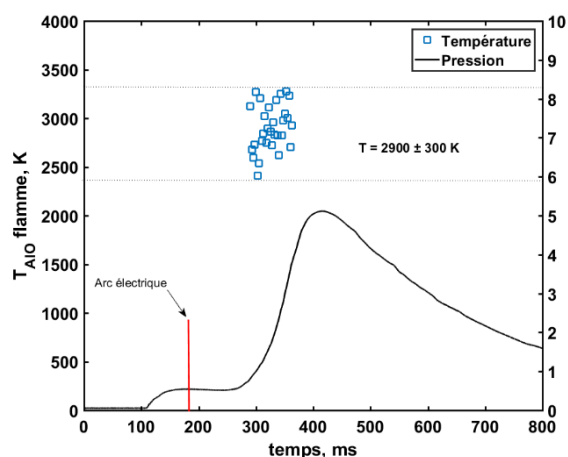
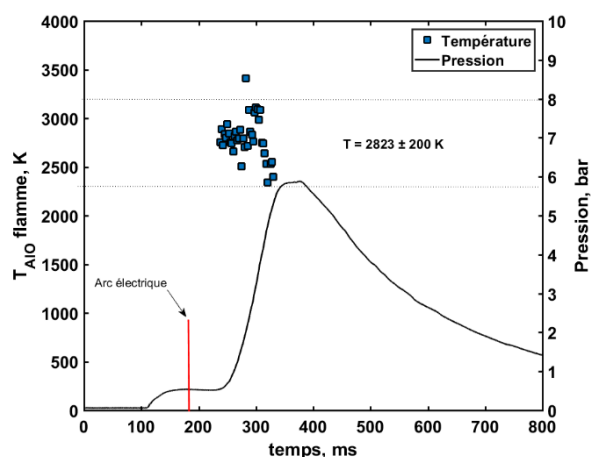
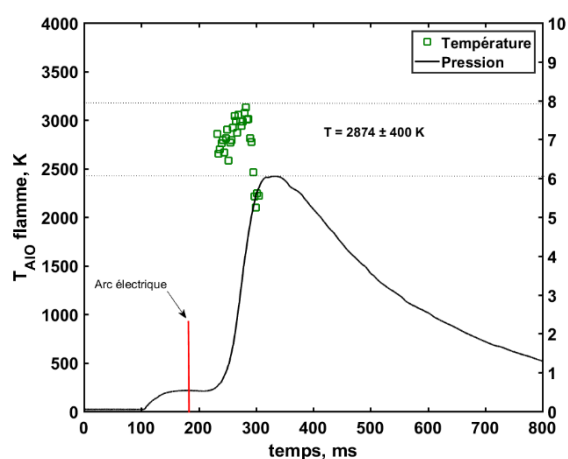
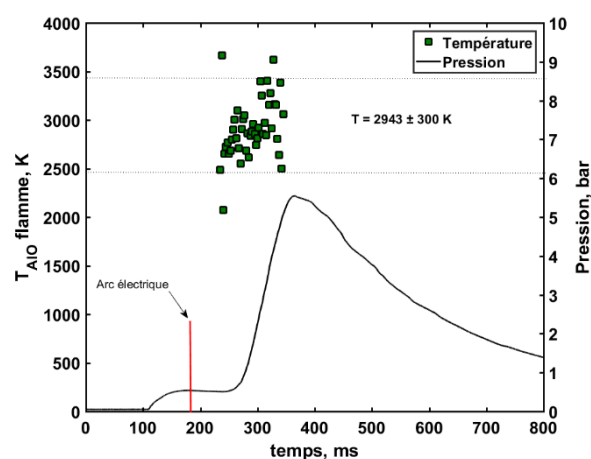
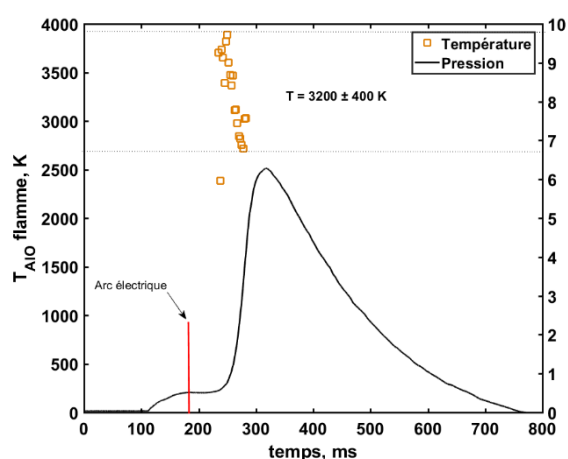
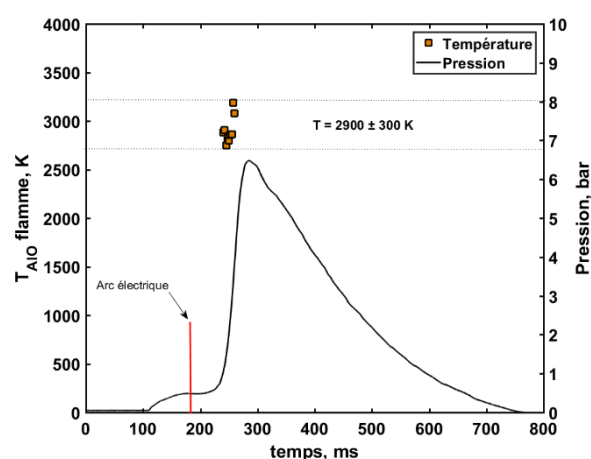

Température de flamme à la concentration de 300 g/m^3 : tir 1

Température de flamme à la concentration de 300 g/m^3 : tir 2

Température de flamme à la concentration de 450 g/m^3 : tir 1

Température de flamme à la concentration de 450 g/m^3 : tir 2

Température de flamme à la concentration de 1200 g/m^3 : tir 1

Température de flamme à la concentration de 1200 g/m^3 : tir 2

Figure V.132 - Température de flamme de l'explosion des particules d'AlMg5 mesurée au cours de l'explosion

V - 2 - 3 - Produits de combustion des alliages aluminium-magnésium

V - 2 - 3 - 1 - Analyses des produits de combustion de l'alliage AlMg5

Les produits de combustion de l'alliage AlMg5 sont de coloration blanche pour toutes les concentrations testées (Figure V.133). Deux textures différentes ont été remarquées ; une texture très fine à basse concentration (300 g/m³) et une texture très « cotonneuse » à forte concentration (1200 g/m³) comme dans les précédents cas.

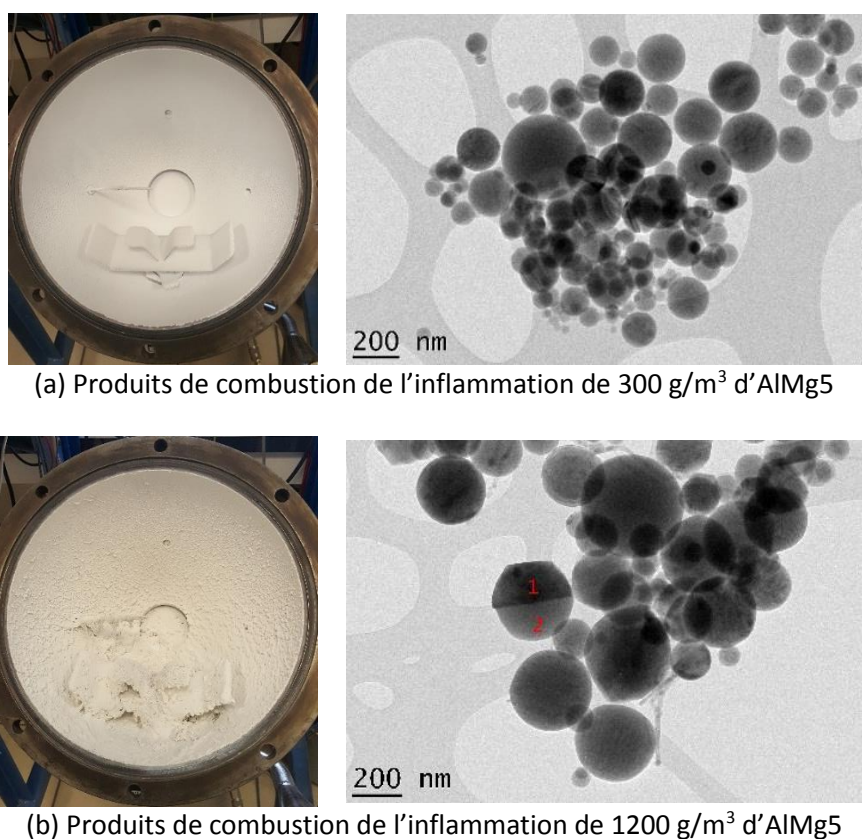


Figure V.133 - Photographies et images MET des produits de combustion de l'alliage AlMg5

	Taille	Forme	D (nm)	O (% at)	Al (% at)	Mg (% at)	O/Al
Produits à 300 g/m ³	Grosse	Sphérique	300	66	31	3	2
	Moyenne	Sphérique	200	70	27	3	2,6
	Petite	Sphérique	< 200	73	26,4	<1	2,7
Produits à 1200 g/m ³	Grosse	Hexagonale	400	54	42	4	1,3
	Grosse	Sphérique	400	52	42	6	1,2
	Moyenne (1)	Sphérique	300	57	37	6	1,5
	Moyenne (2)	Sphérique	300	67	24	8	2,8
	Petite	Sphérique	< 200	70	25	5	2,8

Tableau V.55 - Analyse EDS des produits de combustion de l'alliage AlMg5

■ Analyses MET et EDS des produits de combustion de l'alliage AlMg5

Les produits de combustion de l'explosion de 300 g/m³ d'AlMg5 sont majoritairement de formes sphériques, de petites tailles, majoritairement inférieures à 400 nm indiquant que l'oxyde se forme par nucléation hétérogène en phase gazeuse, ce processus résultant d'une combustion mode diffusif ou transitionnel. Les analyses EDS du Tableau V.55 montrent que les particules sont oxygénées à environ 70 % d'oxygène et contiennent de l'aluminium à environ 30 % et des traces de magnésium. En fonction des pourcentages atomiques, l'espèce supposée est l'AlO₂ si le pourcentage de magnésium est négligé.

A la concentration de 1200 g/m³, les produits de combustion sont aussi de petite taille avec la présence de quelques grosses particules. Des particules de formes hexagonales ont été observées et sont composées d'environ 54 % d'oxygène et 42 % d'aluminium avec des traces de magnésium. Les compositions se rapprochent de l'espèce AlO ou Al₂O₃, également observée dans les produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'AlSi7Mg0.6. Une particule particulière de diamètre moyen de 300 nm a été observée avec deux parties différentes du point de vue de la forme et de la coloration (image MET de la Figure V.133 b). La première partie de cette particule se rapproche d'une forme hexagonale avec une coloration plus foncée. Elle est moins oxygénée que la deuxième partie qui est plus claire et plus arrondie.

■ Analyses DRX des produits de combustion de l'alliage AlMg5

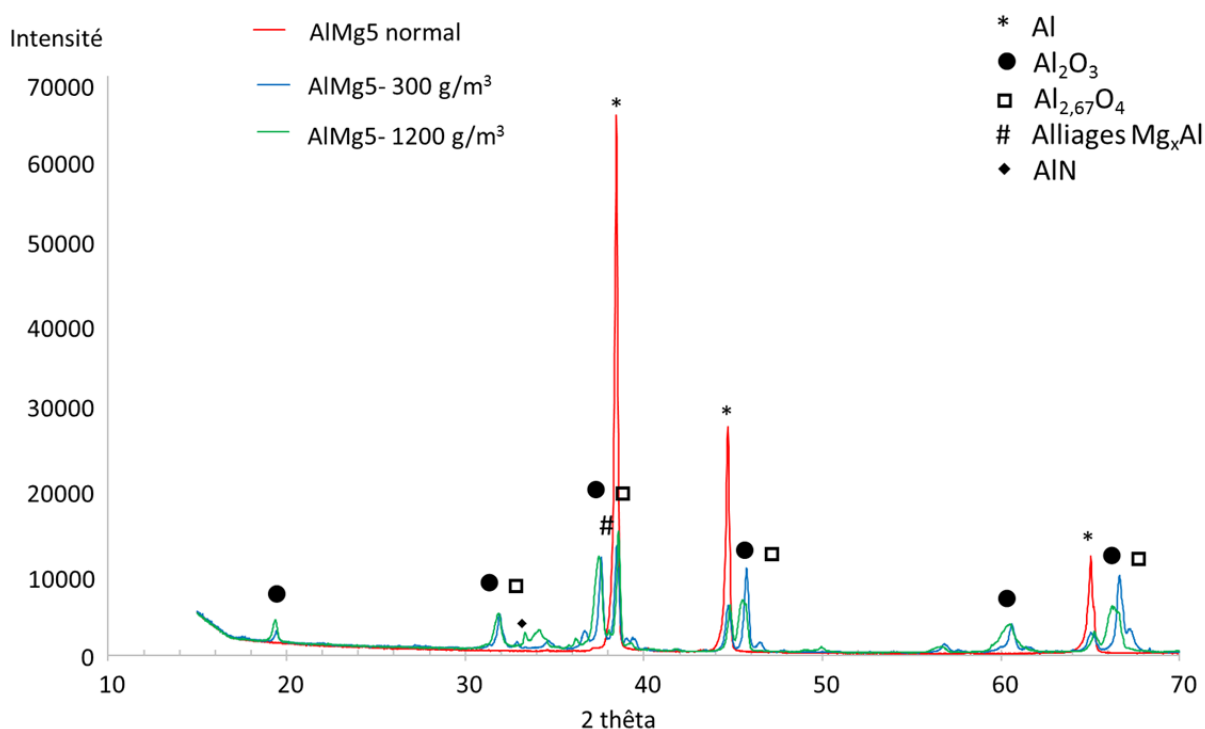


Figure V.134 - Diffractogrammes DRX des produits de combustion de l'alliage AlMg5

L'analyse par diffraction DRX de l'alliage AlMg5 (normal) a montré la présence de l'aluminium, d'un alliage Mg_xAl et de l'oxyde $Al_{2,67}O_4$ (Figure V.134). Concernant les produits de combustion, l'oxyde Al_2O_3 a été observé et l'espèce AlN pour 1200 g/m³. Toutes ces espèces ont été aussi détectées dans les produits de combustion des alliages Al-Si.

■ Analyses RMN des produits de combustion de l'alliage AlMg5

Les spectres RMN de l'alliage AlMg5 et des produits de combustion (Figure V.135) sont similaires à ceux des alliages précédents. On note la présence des trois sites AlO_4 , AlO_6 et AlO_xN_y (uniquement à forte concentration).

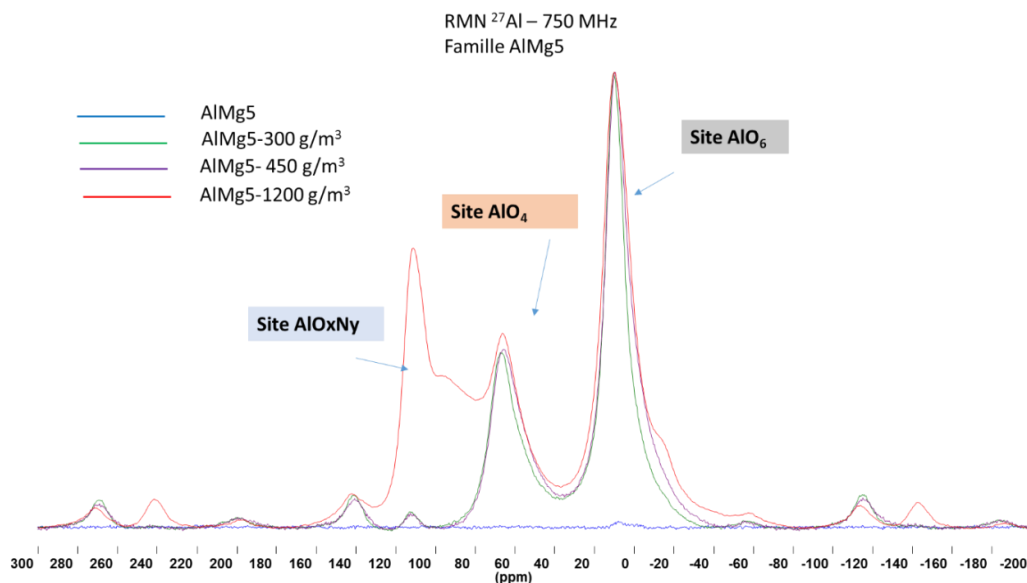
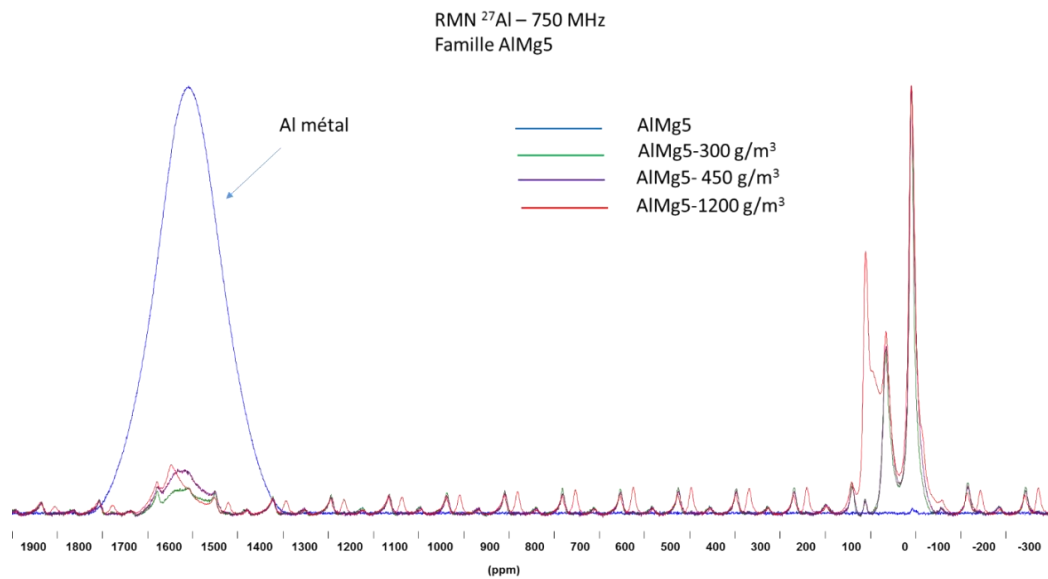


Figure V.135 - Spectres RMN de l'alliage AlMg5 et de ses produits de combustion

V - 2 - 3 - 2 - Analyses des produits de combustion de l’alliage Al50Mg50

Dans le cas de l’alliage Al50Mg50, deux colorations différentes des produits de combustion ont été observées (Figure V.136). Une coloration blanche aux concentrations de 500 et 750 g/m³ et une coloration marron-grise à la concentration de 1200 g/m³ (observée dans les produits de combustion de l’explosion de 1200 g/m³ de magnésium). Les textures sont très grossières (sableuses) pour toutes les concentrations.

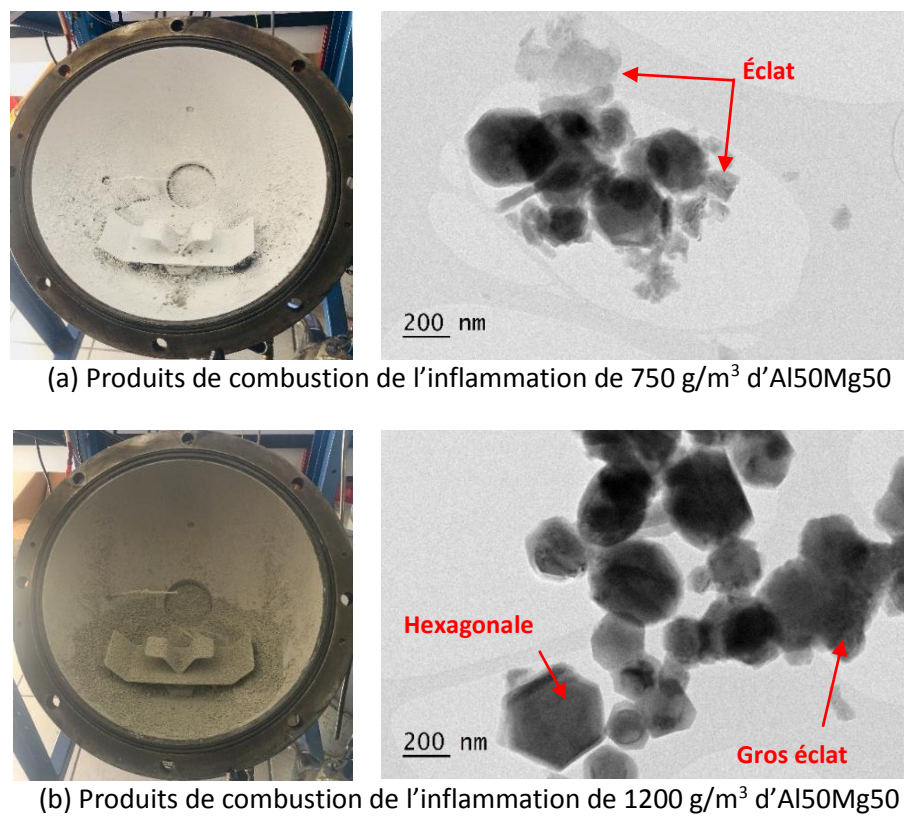


Figure V.136 - Photographies et images MET des produits de combustion de l’alliage Al50Mg50

	Taille	Forme	D (nm)	O (% at)	Al (% at)	Mg (% at)	O/Al
Produits à 750 g/m ³	Eclat	Non	200	63	20,4	16,6	3
	Hexagonale	Non	200	49	36	15	1,3
	Grosse	Sphérique	600	58	21,4	10,6	2,7
	Petite	Sphérique	< 200	66	11	23	6
Produits à 1200 g/m ³	Petit	Eclat	< 200	69	< 1	30	—
	Gros	Eclat	450	67	7	26	9,5
	Moyenne	Rectangle	l =100	58	7	35	8,3
	Grosse	Hexagonale	400	54	19	27	2,8
	Grosse	Sphérique	400	59	19	22	3
	Moyenne	Sphérique	250	59	16	25	3,7

Tableau V.56 - Analyse EDS des produits de combustion de l'alliage Al50Mg50

▪ **Analyses MET et EDS des produits de combustion de l'alliage Al50Mg50**

Les produits de combustion de l'explosion de 750 g/m^3 d'Al50Mg50 sont constitués de particules de forme variable : éclats, grains quasi sphériques et forme hexagonale. Les particules sont constituées entre 50 et 66 % d'oxygène, 11 et 36 % d'aluminium et 10 et 23 % de magnésium. Les pourcentages d'aluminium sont supérieurs à ceux du magnésium lorsque la forme des particules tend à s'éloigner de la forme sphérique.

Les produits de combustion de l'explosion à 1200 g/m^3 d'Al50Mg50 sont constitués de particules également de forme variable : éclat, hexagonale, rectangulaire et quasi sphérique (Figure V.136 b et Figure V.137). Selon les analyses EDS, les particules en forme d'éclat et rectangulaires sont composées de petites quantités d'aluminium inférieures à 10 %. Les éclats, de grande et petite taille sont très oxygénés à 70 % d'oxygène et environ 30 % de magnésium supposée être l'espèce MgO_2 . La particule de forme rectangulaire est moins oxygénée que les éclats, environ 60 % d'oxygène et contient environ 19 % d'aluminium et 27 % de magnésium. Les particules quasi sphériques ont environ les mêmes compositions que la particule rectangulaire. On peut souligner que pour cette concentration, les particules formées sont systématiquement moins riches en aluminium comparées à la concentration de 750 g/m^3 . Les produits de combustion sont principalement constitués des éléments de l'alliage avec l'oxygène de l'air donc des produits dérivés de l'alliage.

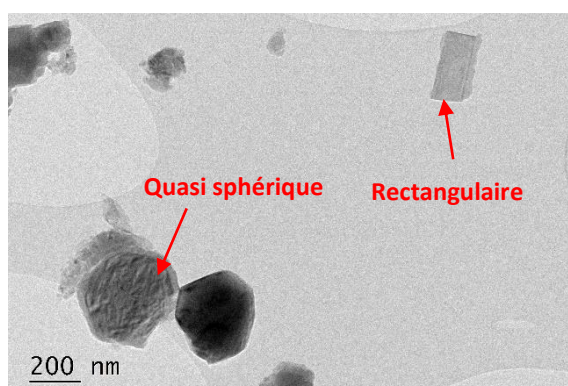


Figure V.137 - Produits de combustion de forme rectangulaire et quasi sphérique de l'inflammation de 1200 g/m^3 d'Al50Mg50

V - 3 - Combustion des alliages de titane

V - 3 - 1 - Sensibilité et sévérité d'explosion des alliages de titane : Ti6Al4V

V - 3 - 1 - 1 - Sensibilité d'explosion des alliages Ti6Al4V

La sensibilité à l'allumage des trois alliages de titane, Ti6Al4V à 13 μm , Ti6Al4V à 26 μm et Ti6Al4V à 55 μm , différenciés par leur granulométrie a été étudiée pour les concentrations comprises entre 200 et 1500 g/m^3 . Entre deux séries de tirs, il a été noté une reproductibilité des résultats des trois lots. La dispersion relative du Ti6Al4V à 13 μm , représentée dans la Figure V.138, est inférieure à 0,5 jusqu'à la concentration de 750 g/m^3 avant de remonter à 1 à la concentration de 1200 g/m^3 . Cette remontée de la dispersion relative est due à une légère augmentation des énergies d'allumage après 750 g/m^3 . Les énergies d'allumage de cette poudre sont inférieures à 25 mJ (Tableau V.57). Le Ti6Al4V à 26 μm a une dispersion relative généralement comprise entre 0,5 et 1 avec des énergies d'allumage assez faibles à partir de 420 g/m^3 . Pour le Ti6Al4V à 55 μm , la dispersion relative à toutes les concentrations est inférieure à 0,5 mais les énergies d'allumage sont très élevées.

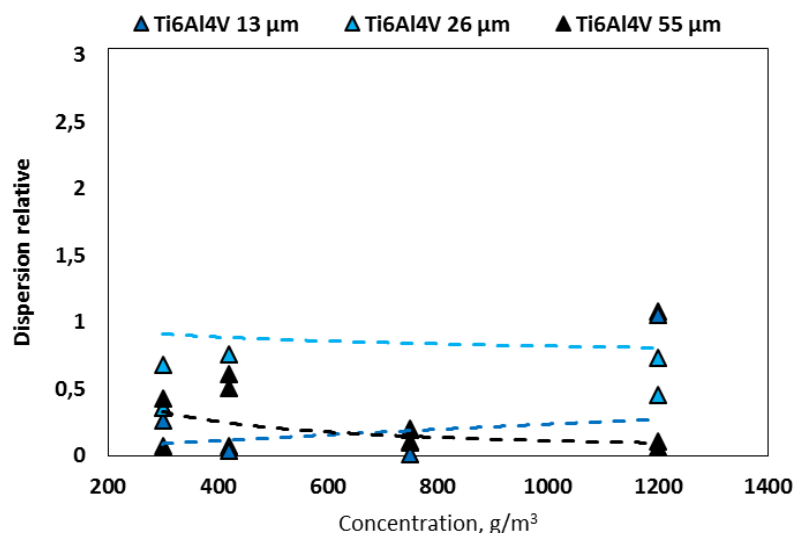


Figure V.138 - Dispersion relative en fonction de la concentration des alliages de titane

En observant les énergies minimales d'inflammation des trois poudres en fonction de la concentration représentées dans la Figure V.139, la plus sensible à l'inflammation est le Ti6Al4V à 13 μm , suivie du 26 μm et du 55 μm . Il est observé une remontée de l'énergie du Ti6Al4V à 13 μm à partir de 1200 g/m^3 également observée au niveau de sa dispersion relative. La concentration critique notée pour un allumage facile de cette poudre est à 750 g/m^3 . Pour les trois lots, les énergies minimales d'inflammation enregistrées sont : 3,5 mJ obtenu à 750 g/m^3 pour le lot à 13 μm , 4 mJ à 1200 g/m^3 pour celui à 26 μm et 357 mJ pour le lot de 55 μm également à 1200 g/m^3 .

Série de tir	C g/m ³	E ₁₀ , mJ	E ₅₀ , mJ	E ₉₀ , mJ	Dispersion relative
Ti6Al4V à 13 µm					
1	300	11	14	16	0,35
2	300	17	20	23	0,3
1	420	4,55	4,79	4,9	0,07
2	420	5,2	5,32	5,4	0,03
1	750	3,5	3,74	3,9	0,09
2	750	3,6	3,7	3,7	0,01
1	1200	4,1	4,2	8,6	1,07
2	1200	4,2	4,2	8,6	1,05
Ti6Al4V à 26 µm					
1	300	118	151,6	173	0,36
2	300	237	317	452	0,67
1	420	15	16	28	0,81
2	420	12	12	61	4,08
1	750	9	17	112	6,05
2	750	8,2	8,2	9,8	0,19
1	1200	8,5	8,6	12	0,40
2	1200	4,6	4,6	8	0,73
Ti6Al4V à 55 µm					
1	300	2753	3215	4134	0,43
2	300	3001	3120	3232	0,07
1	420	2358	2895	4134	0,61
2	420	2047	2613	3361	0,50
1	750	2004	2143	2233	0,10
2	750	1713	1886	2071	0,19
1	1200	357	383	397	0,10
2	1200	398	417	424	0,06

Tableau V.57 - Les énergies d'allumage et les dispersions relatives des alliages de titane Ti6Al4V

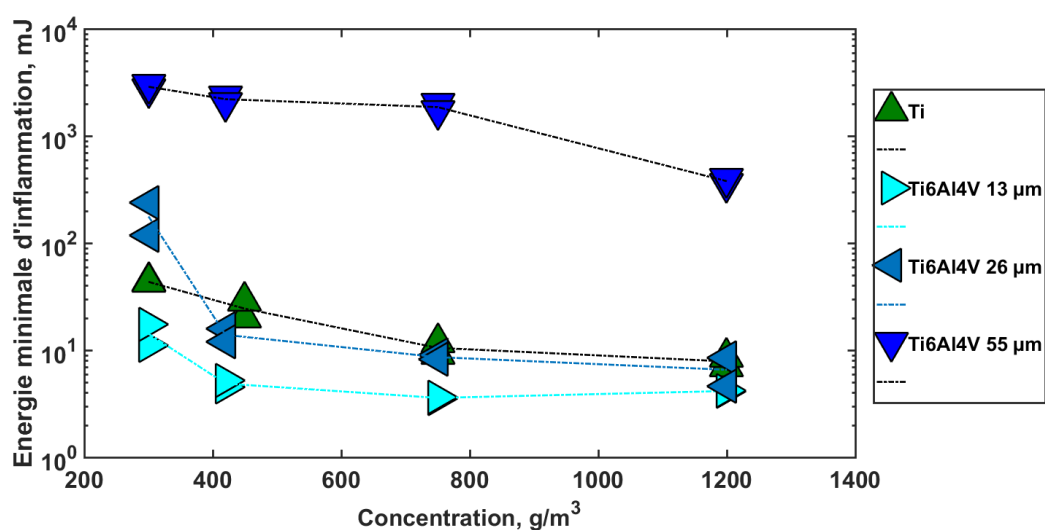


Figure V.139 - Energie minimale d'inflammation des alliages de titane Ti6Al4V et du titane

La Figure V.140 présente les comparaisons des énergies d'allumage des alliages Ti6Al4V avec les énergies d'allumage de l'aluminium et du titane purs de la littérature. Les EMI des alliages Ti6Al4V sont relativement inférieures à celles du titane obtenues par Wu et al. (2009) et supérieures à celles obtenues par Boilard et al. (2013). Nos valeurs des EMI sont aussi basses que celles obtenues pour l'aluminium par Choi et al. (2015), Nifuku et al. (2007) et Bernard et al. (2010). On peut en déduire que la sensibilité du Ti6Al4V est entre la sensibilité du titane et de l'aluminium avec une tendance à approcher de celle du titane.

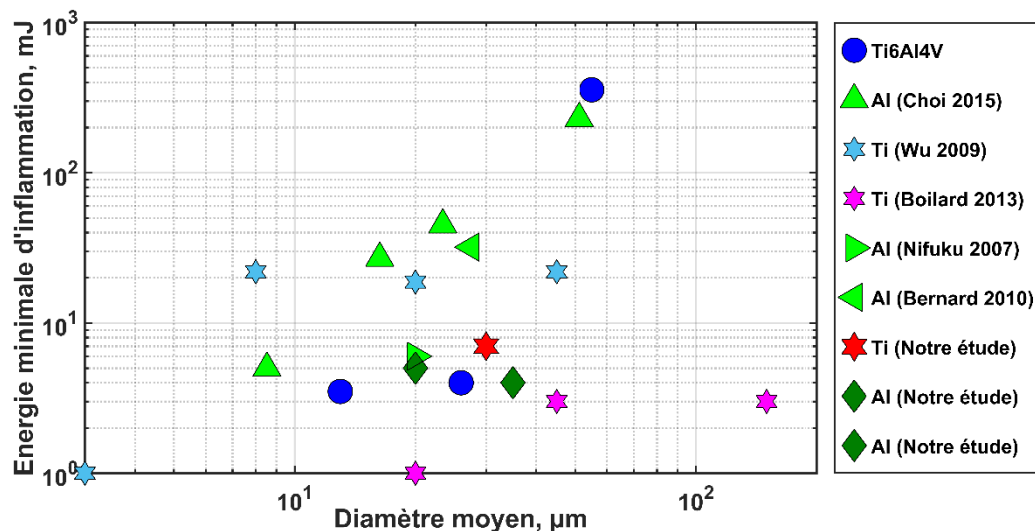


Figure V.140 - Energie minimale d'inflammation du Ti6Al4V en comparaison avec Al et Ti

V - 3 - 1 - 2 - Sévérité d'explosion des alliages Ti6Al4V

La Figure V.141 et la Figure V.142 représentent les résultats des paramètres de sévérité des trois alliages de titane Ti6Al4V. Les surpressions maximales sont de 6,71 bars à 1000 g/m³ pour le lot à 13 µm et de 6,22 bars à 1500 g/m³ pour le lot à 26 µm. Les évolutions des surpressions maximales en fonction de la concentration des deux poudres sont similaires. La différence de sévérité d'explosion entre les deux poudres est visible au niveau de la vitesse maximale de montée en pression où le Ti6Al4V à 13 µm conduit à une sévérité plus violente que le Ti6Al4V à 26 µm. La poudre du Ti6Al4V à 55 µm est difficile à enflammer pour cause de la grande taille des particules. Une seule explosion a été enregistrée à 1500 g/m³ avec une pression de 1,31 bar avec un rapport $(dp/dt)_{max}$ égale à 36 bar/s.

Le titane pur et l'alliage Ti6Al4V à 26 µm ont des granulométries similaires. En comparant les paramètres de sévérité on remarque que les paramètres de sévérité des deux poudres en fonction de la concentration sont du même ordre de grandeur. L'alliage est légèrement plus violent comparé au titane pur. On peut associer cette différence à la composition chimique différente. Tout comme pour la sensibilité à l'inflammation, la sévérité

pour l'alliage de titane se rapproche de l'élément métallique majoritaire dans l'alliage, ici le titane. L'aluminium pur reste le plus sévère à l'explosion comparé à l'alliage.

Les valeurs maximales sont résumées dans le Tableau V.58. L'étude de ces trois lots de poudres différenciées par la granulométrie donne un bon exemple de l'influence de la granulométrie sur les paramètres de sensibilité et de sévérité. De même composition chimique, les trois poudres font partie de classe de dangerosité différente.

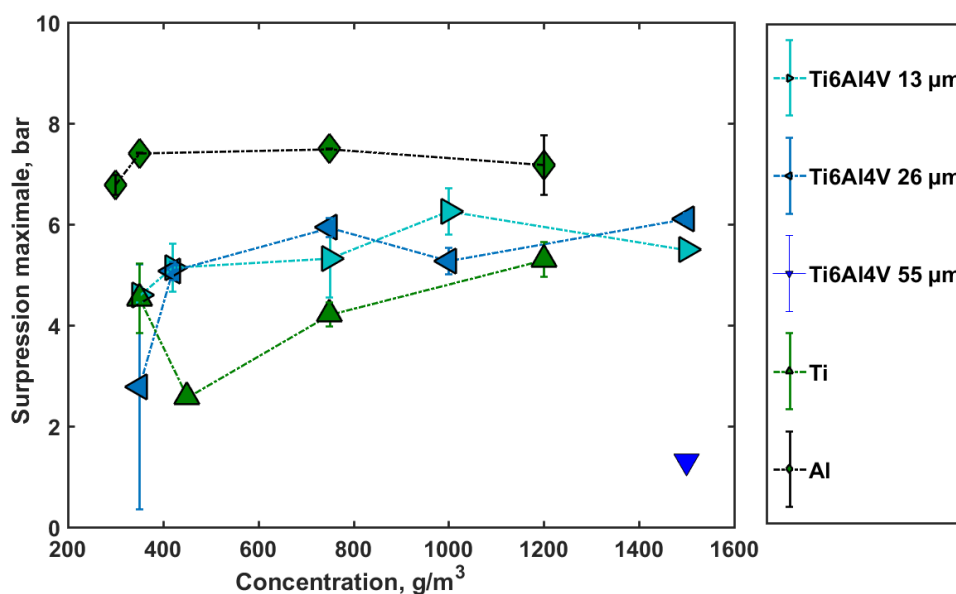


Figure V.141 - Surpression maximale de l'alliage Ti6Al4V et du titane

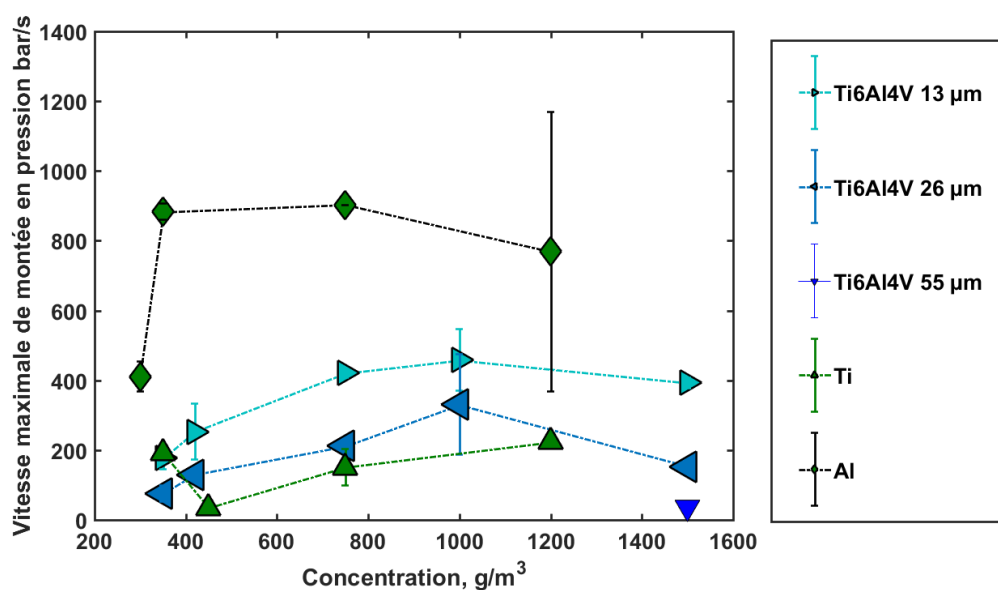


Figure V.142 - Vitesse maximale de montée en pression de l'alliage Ti6Al4V et du titane

Les alliages	$\Delta P_{\max}$, bar	$(dP/dt)_{\max}$, bar/s	K_{st} , bar.m/s	$K_{st} \times 1.47$, bar.m/s	Classe St
Ti6Al4V 13 μm	$6,71 \pm 0,9$	546	148	217	2
Ti6Al4V 26 μm	$6,22 \pm 0,3$	474	128	188	1
Ti6Al4V 55 μm	1,31	36	9,75	14	1
Titane	$6 \pm 0,7$	223	60	89	1
Aluminium (lot 2)	$7,7 \pm 1$	1168	317	466	3

Tableau V.58 - Les paramètres maximaux de sévérité des alliages de titane

Représenté dans la Figure V.143, le temps de combustion du lot de poudre au diamètre moyen de 13 μm est plus court par rapport à celui observé pour le lot à 26 μm . En fonction de la concentration, le temps de combustion de l'alliage Ti6Al4V à 26 μm tend à augmenter. Comparé aux alliages d'aluminium, le temps de combustion de l'alliage Ti6Al4V à 13 μm est similaire à celui de l'alliage Al50Mg50. En effet, ces deux poudres ont des sévérités d'explosion à peu près similaires.

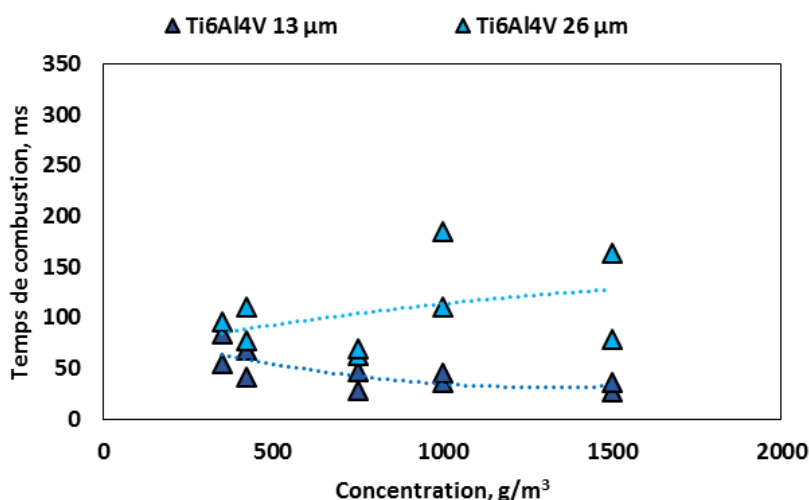


Figure V.143 - Temps de combustion des alliages de titane en fonction de la concentration

V - 3 - 2 - Températures de particule des alliages de titane

Mesurée avec le pyromètre, la Figure V.144 présente les évolutions des températures des particules du Ti6Al4V à 13 et 26 μm dans la sphère de 20 L en fonction du temps pour toutes les concentrations. Ces températures sont comparées aux températures de fusion (1900 K) et d'ébullition (3500 K) estimées à l'aide du diagramme de phases binaire (Hertz, 1998b) du Ti6Al4V. L'alliage Ti6Al4V contient principalement du Ti (90 % en masse). Toutes les températures mesurées atteignent les 1900 K, ce qui peut indiquer une fusion de particules de Ti6Al4V et parfois de la couche de dioxyde de titane TiO_2 (température de fusion de 2100 K). Le Tableau V.59 résume les températures de particules des alliages de titane. Les températures indiquées sont obtenues en moyennant la plage de température maximale.

Concentration, g/m ³	Ti6Al4V à 13 µm	Ti6Al4V à 26 µm
350	1910 ± 200	1900 ± 200
420	2100 ± 200	1900 ± 200
750	2800 ± 200	1800 ± 200
1000	3100 ± 200	1725 ± 200
1500	2720 ± 200	2050 ± 200

Tableau V.59 - Température de particules des alliages de titane Ti6Al4V

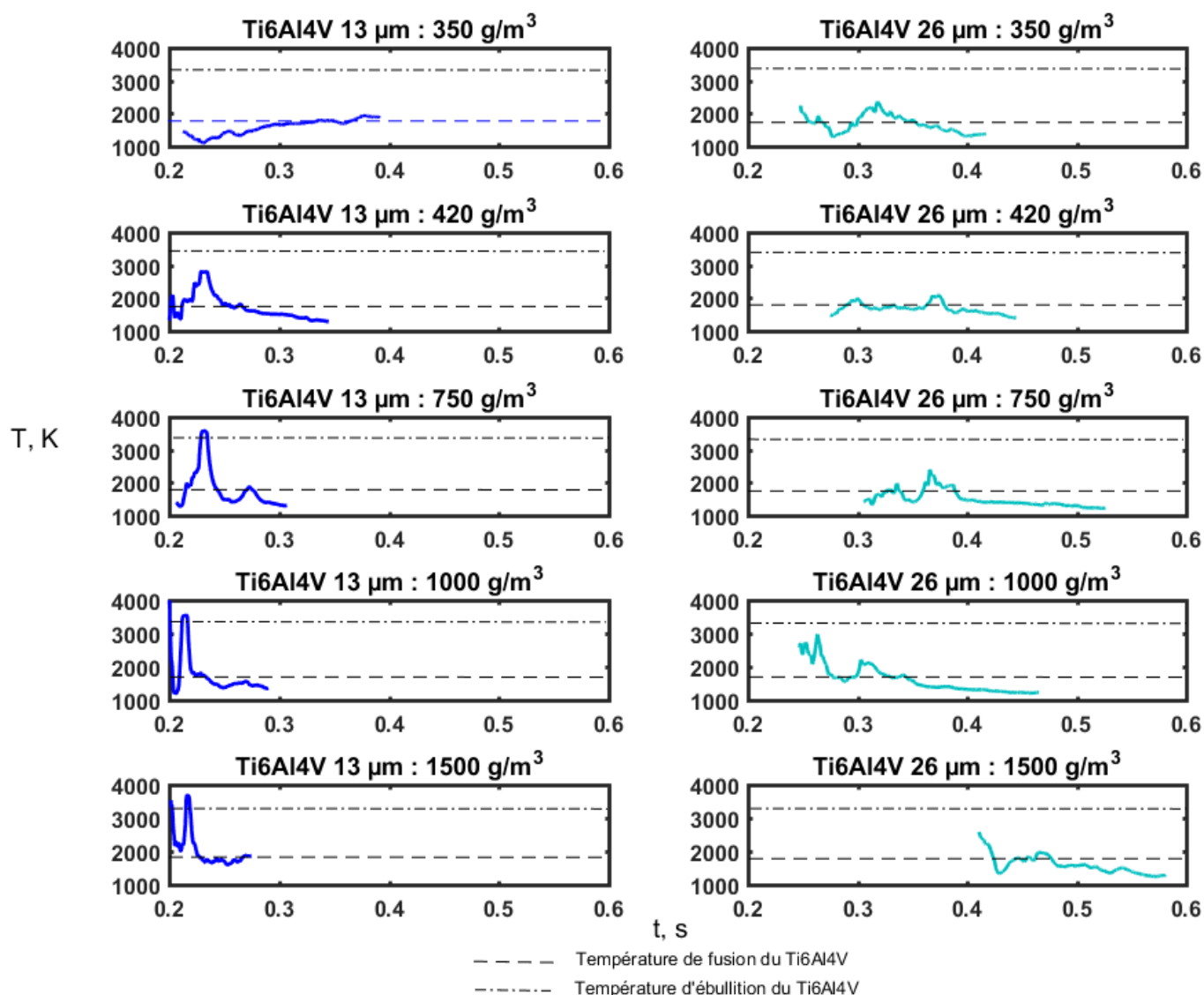


Figure V.144 - Température des particules à différentes concentrations du Ti6Al4V aux deux granulométries 13 et 26 µm

Pour les particules du Ti6Al4V à 13 µm, la température d'ébullition est atteinte aux concentrations de 750, 1000 et 1500 g/m³. A ces concentrations, la combustion est rapide. Les températures de particules sont proches des 3500 K, similaire à la température de flamme adiabatique de 3400 K de la combustion du Ti dans l'air obtenue numériquement par Shafirovich et al. (2008). A partir de la concentration de 750 g/m³, on observe un deuxième

pic d'élévation de la température après le grand pic qui tend à diminuer lorsque la concentration augmente. Nous supposons que le second pic correspond à la combustion tardive de grosses particules. Elle diminue pour les fortes concentrations car les grosses particules ont tendance à brûler un peu plus vite car chauffées par la combustion des petites particules qui les entourent. En effet, il a plus de probabilité que les petites particules en combustion entourent les grosses particules à forte concentration. On peut aussi supposer que ce second pic résulte d'un changement de réaction, c'est à dire de l'alliage avec l'azote de l'air.

La température d'ébullition n'est pas atteinte pour les faibles concentrations du Ti6Al4V à 13 μm (350 et 420 g/m^3) et pour toutes les concentrations de Ti6Al4V à 26 μm . Cela n'exclut pas que les particules aient atteint la température d'ébullition, puis libèrent des vapeurs de métal pour générer une combustion. En effet, la température des particules représente la moyenne des particules de combustion dans la chambre de 20 litres. Les particules n'atteignent pas les températures en même temps. Cela dépend de la concentration (distance entre les particules), de leur taille et de leur forme. La température des particules du Ti6Al4V à 26 μm augmente et diminue comme si plusieurs combustions étaient effectuées à des moments différents. On peut supposer soit l'effet de la grande distribution granulométrique de cette poudre (11 à 44 μm) car toutes les particules ne brûlent pas en même temps, soit un changement de comburant : combustion avec l'oxygène et azote. Molodetsky et al. (1998) ont obtenu des températures maximales proches de 2673 K de particules de Ti (240 à 280 μm) dans l'air en utilisant un pyromètre optique à trois longueurs d'onde.

V - 3 - 3 - Analyses des produits de combustion des alliages de titane

Les produits de combustion du Ti6Al4V ont montré deux colorations très différentes à faible et forte concentration. Une couleur jaune aux concentrations de 350 et 420 g/m^3 et une couleur noire à 750 et 1000 g/m^3 comme le montre la Figure V.145. Aux fortes concentrations, nous avons observé des solides de couleur jaune au-dessous de l'injecteur.



(a) Produits de combustion à 420 g/m^3



(b) Produits de combustion de l'explosion à 1000 g/m^3

Figure V.145 - Photographies des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 μm

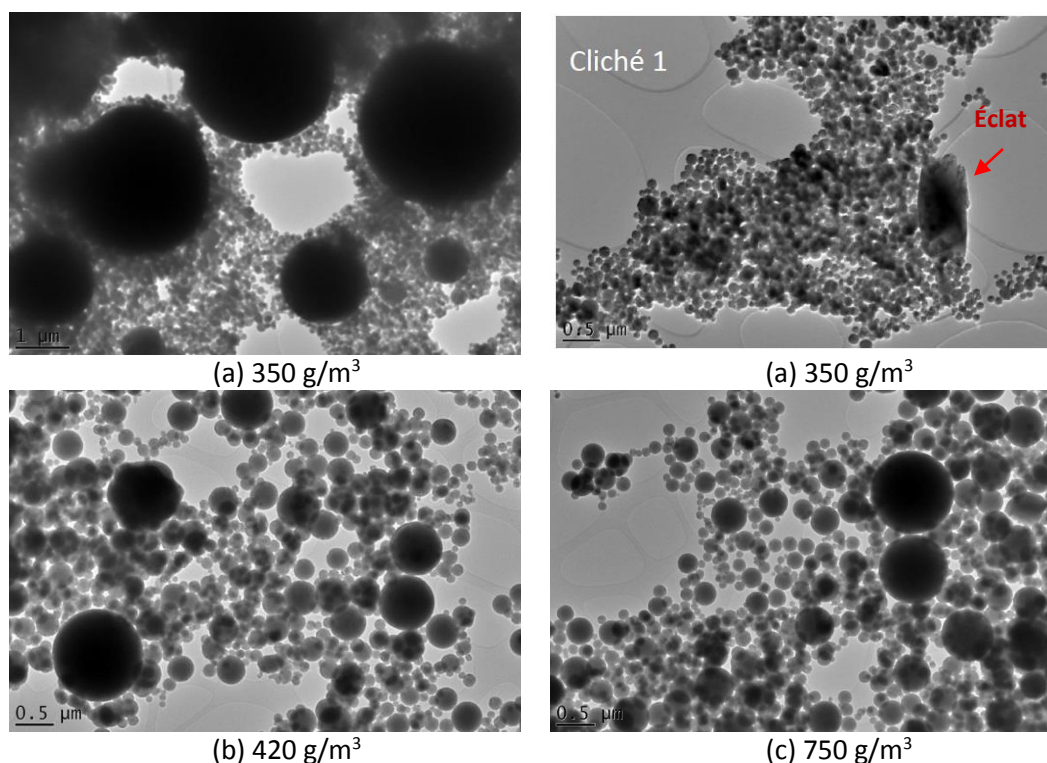


Figure V.146 - Images MET des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 µm

V - 3 - 3 - 1 - Analyses MET et EDS des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 µm

A partir des analyses des produits de combustion de l'explosion de 350 g/m³ de Ti6Al4V, il a été observé de petites particules rondes cristallisées de diamètre proche de 100 nm et de très grosses particules très noires de diamètre compris entre 0,5 et 3 µm aussi cristallisées. Les analyses EDS ont détecté du titane, de l'aluminium et de l'oxygène dans toutes les particules (grosses et petites). Une particule en forme d'éclat a été observée au MET, cliché 1 Figure V.146 (a). Cette particule est moins oxygénée et est majoritairement constituée de titane, sûrement un imbrulé.

Les produits de l'explosion de 420 g/m³ (proche de la stœchiométrie) sont constitués de particules de tailles nanométriques, avec moins de particules de tailles micrométriques. Les particules sont constituées d'oxygène, de titane et d'aluminium. Les pourcentages sont d'environ 80 % de titane et 20 % d'aluminium en faisant abstraction de l'oxygène.

Les produits de l'explosion de 750 g/m³ du Ti6Al4V à 13 µm présentent de petites particules de deux populations en taille environ 150 nm et 50 nm. Les grosses particules observées sont de l'ordre d'un micromètre. Les particules sont aussi constituées d'oxygène, de titane et d'aluminium. Les pourcentages de titane dans les particules varient entre 77 et 96 % atomique.

V - 3 - 3 - 2 - Analyses DRX des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 µm

Les analyses DRX des trois différents produits de combustion sont représentées dans la Figure V.148. Trois phases sont présentes dans les trois échantillons : le TiO_2 rutile, le TiO_2 anatase (Figure V.147) et le TiO (voire des phases substituées à l'aluminium ou au vanadium $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}$ et $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}$ avec un très faible taux de substitution). Les deux premières phases et la troisième ont une taille très différente (largeur des raies, cristallinité) : le micromètre pour les premières, la 100^{aine} de nanomètre pour la troisième.

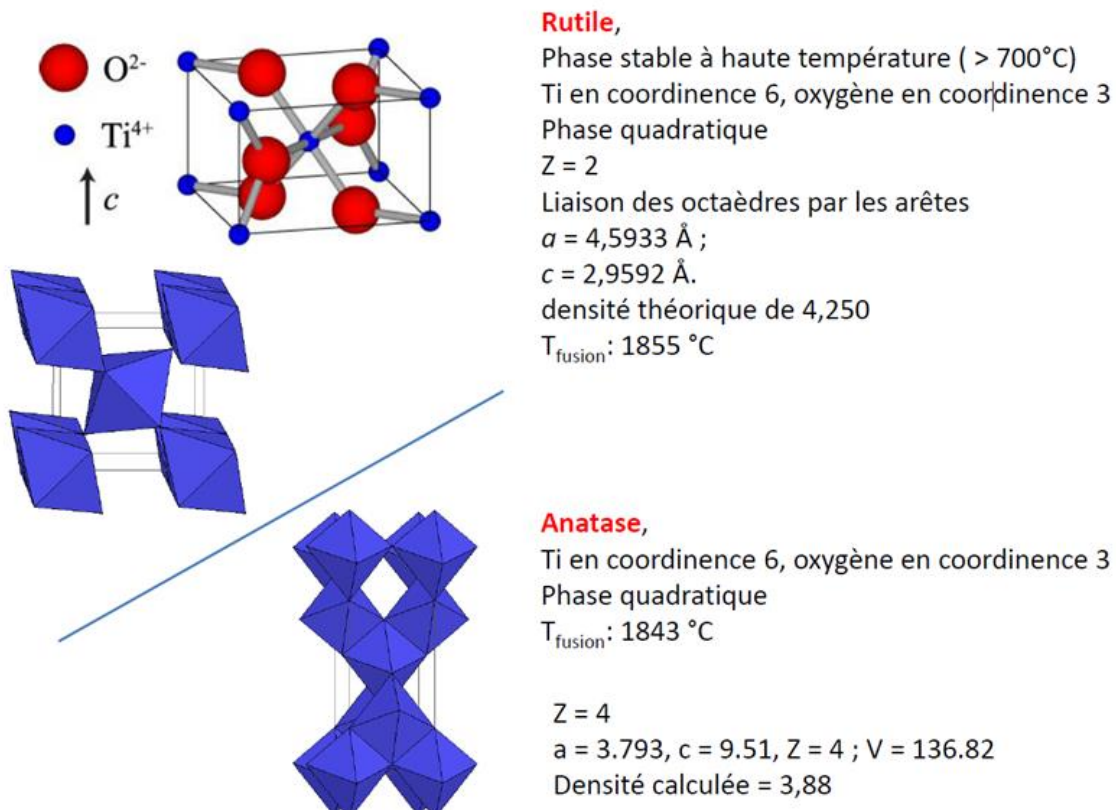


Figure V.147 - Phases rutile et anatase de l'espèce TiO_2

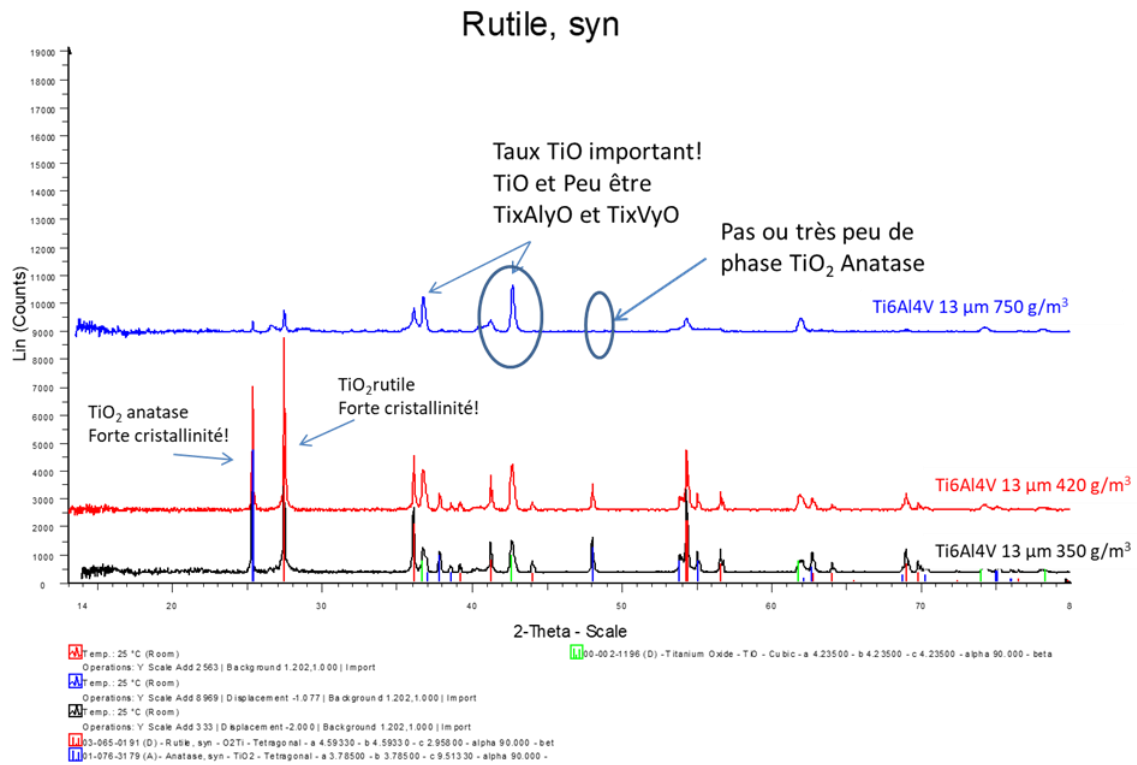


Figure V.148 - Analyses DRX des produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V à 13 µm

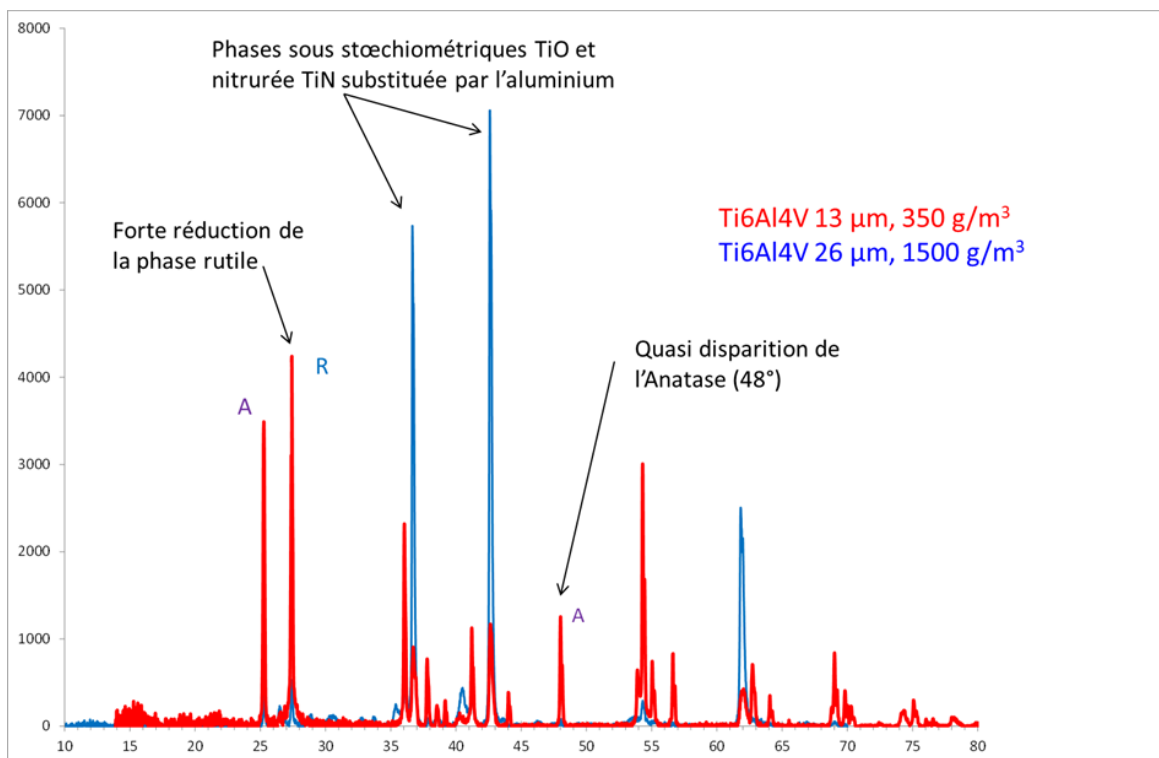


Figure V.149 - Spectres DRX des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 µm et 26 µm

Lorsque la concentration augmente, de 350 à 420 g/m³, il est noté une augmentation du rapport rutile/anatase et une augmentation de l'intensité de la phase TiO. Les phases cristallines TiO₂ ont une forte cristallinité (séparation du doublet K α - K β): donc des cristaux d'au moins 1 μ m sont présents. Lorsque la concentration est augmentée entre 350 et 420 g/m³, la phase TiO devient majoritaire au détriment des phases TiO₂. On observe aussi la perte de cristallinité des phases TiO₂ : les grains sont plus petits.

La Figure V.149 représente les diffractogrammes DRX des produits de combustion de l'explosion à la concentration de 350 g/m³ du Ti6Al4V à 13 μ m et à 1500 g/m³ du Ti6Al4V à 26 μ m. Il est noté la présence du TiO et du TiN dans les produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V à la concentration de 1500 g/m³. La présence du TiN justifie la coloration dorée des solides observés dans les produits de combustion des explosions aux fortes concentrations et le passage d'une combustion dans l'oxygène à une combustion dans l'azote.

V - 3 - 3 - 3 - Analyses RMN des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 μ m et 26 μ m

La Figure V.150 représente les spectres RMN des trois alliages de Ti6Al4V avant combustion. Le métal solide d'aluminium est détecté et des spectres typiques d'un alliage Al_xTi (qui est celui du Ti6Al4V). En analysant les spectres RMN des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 μ m (Figure V.151), on remarque la disparition du signal de l'alliage, la réduction du signal de l'aluminium métallique et l'apparition d'un signal d'oxydes.

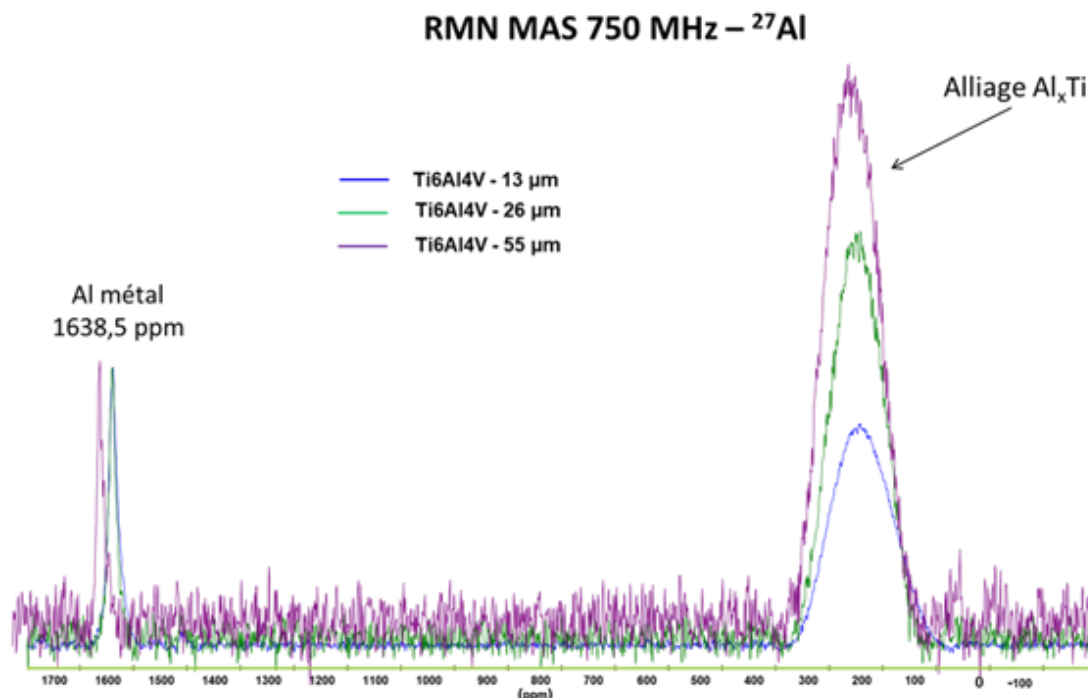


Figure V.150 - Spectres RMN des trois alliages de Ti6Al4V avant inflammation

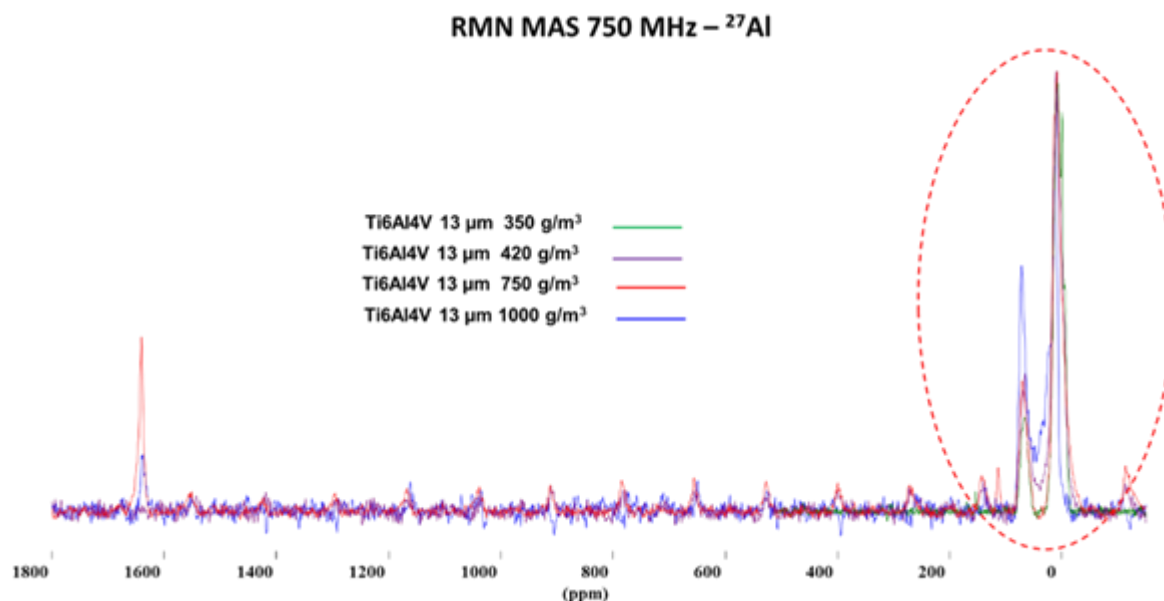


Figure V.151 - Spectres RMN des trois produits de combustion du Ti6Al4V 13 μm

De l'analyse par RMN des produits de combustion du Ti6Al4V représenté dans la Figure V.152, lorsque la concentration d'explosion de la poudre augmente, il est observé : une augmentation du pic du site AlO_4 . En effet, le signal augmente avec la concentration vers 70 ppm et on note une diminution pour le site AlO_6 (l'intensité décroît par rapport au site AlO_4 la largeur et la complexité de la raie décroissent) et une augmentation du site $\text{Al}(\text{O},\text{N})_5$.

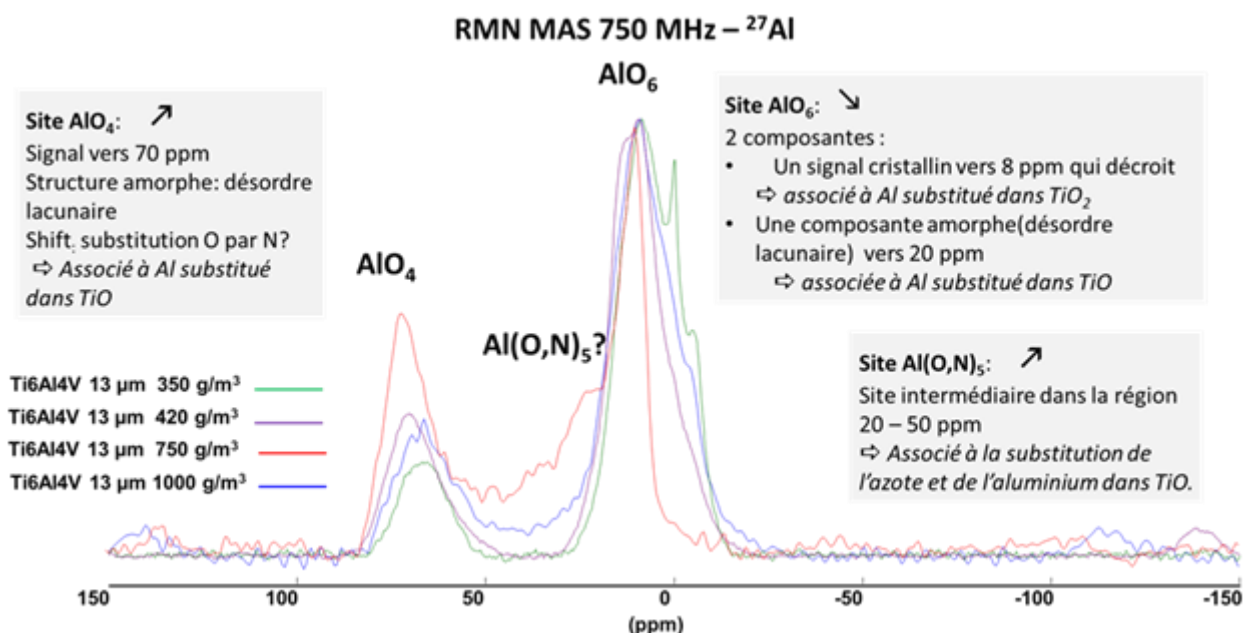


Figure V.152 - Spectres RMN des produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V à 13 μm pour des concentrations croissantes

Après inflammation de la poudre de Ti6Al4V, il est observé la formation de phases oxydées et oxynitrurées que sont : Ti(Al)O_2 et Ti(Al)O(N) . Avec l'augmentation de la concentration (ou encore de la température) on note la diminution de Ti(Al)O_2 au profit du Ti(Al)O(N) . Il est également noté la formation potentielle d'oxydes AlO_x éventuellement amorphes.

En comparant les spectres RMN des produits de combustion du Ti6Al4V à 13 μm et Ti6Al4V à 26 μm aux concentrations de 750 et 1000 g/m^3 (Figure V.153 et Figure V.154), on peut remarquer que les signaux sont assez proches à la concentration de 750 g/m^3 avec une légère évolution de la forme de raie pour l'environnement octaédrique. Mais, les signaux sont nettement plus différents à 1000 g/m^3 avec un signal notable vers 30 ppm (associé aux environnement Al(O,N)_5) et un élargissement du site tétraédrique pour le Ti6Al4V à 13 μm par rapport au Ti6Al4V à 26 μm . La Figure V.171 de l'annexe compare les spectres RMN ^{27}Al des produits de combustion de la poudre Ti6Al4V 26 μm entre 350 et 1000 g/m^3 . On peut noter la présence d'un signal vers 200 ppm pour la concentration la plus faible, indiquant la présence d'un résidu d'alliage Al_xTi . D'après la déconvolution des signaux (logiciel 'dmfit') et le calcul des intensités des raies, l'intensité relative à l'environnement tétraédrique des spectres des produits de combustion du Ti6Al4V 26 μm augmente fortement quand la concentration augmente (Figure V.172 annexe). D'autre part, le déplacement chimique de la raie associée à Al^{IV} se déplace fortement vers les bas champs (Figure V.173 annexe). Il a donc une évolution forte de l'environnement de l'aluminium avec la concentration ce qui laisse supposer une substitution partielle de l'oxygène par l'azote.

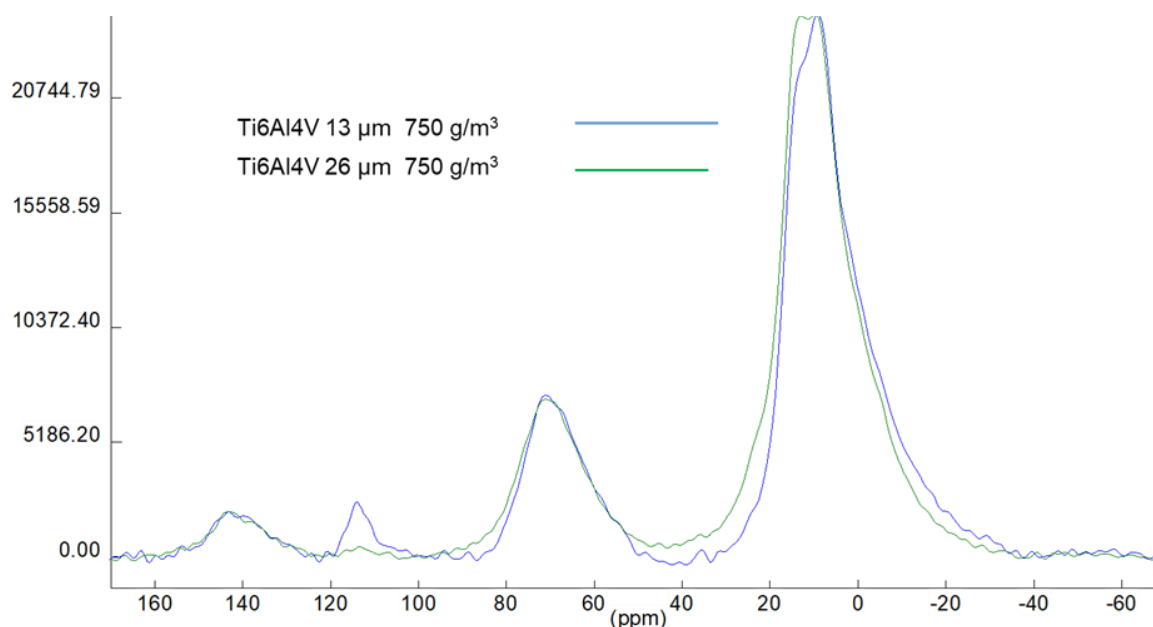


Figure V.153 - Spectres RMN des produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V 13 μm et Ti6Al4V 26 μm à la concentration de 750 g/m^3

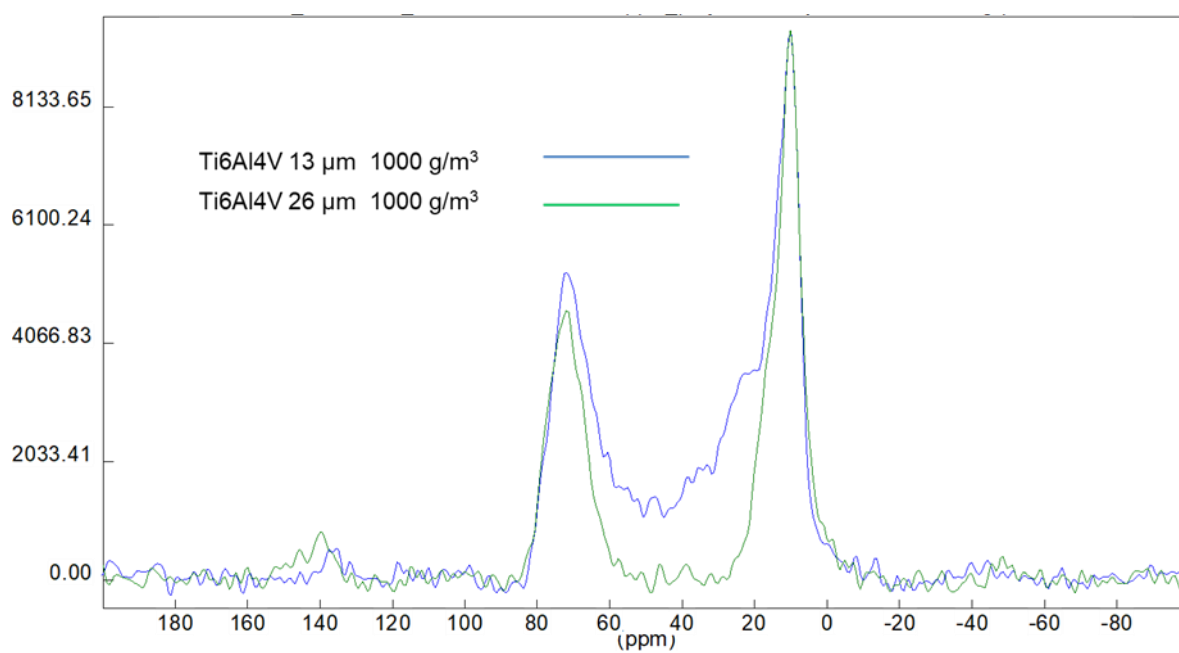


Figure V.154 - Spectres RMN des produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V 13 μm et Ti6Al4V 26 μm à la concentration de 1000 g/m^3

V - 4 - Etudes de mélanges de poudres

Comme défini précédemment, un alliage est composé de plusieurs éléments métalliques par fusion. « Est-ce que les caractéristiques d'explosion d'un alliage sont similaires à un mélange des éléments métalliques (poudres pures) au même pourcentage massique que l'alliage ? ». En effet, il existe très peu ou pas de données thermodynamiques concernant les alliages métalliques. L'idée de cette question est de simuler la combustion des alliages métalliques en utilisant les données des éléments qui le constituent.

Afin de répondre à cette question nous allons effectuer les études avec les alliages AlSi10Mg et AlMg5. Les mélanges de poudre sont préparés avec les poudres d'aluminium (lot 2), magnésium et silicium (étudiées dans le chapitre III) aux mêmes pourcentages massiques que les alliages comme indiqués dans le Tableau V.60 et en négligeant les impuretés des alliages. Le mélange des poudres a été effectué mécaniquement pendant trente minutes en utilisant un mélangeur 3D de poudre de type Turbula. Le Tableau V.61 résume les granulométries des mélanges de poudres et des alliages respectifs. Les mélanges et les alliages ont des granulométries similaires. On note une différence entre les diamètres D_{10} du mélange AlMg5 et de l'alliage.

C'est dans la bombe sphérique de 20 L que sont effectués les essais expérimentaux. Nous avons réalisé l'explosibilité des mélanges de poudre dans les mêmes conditions expérimentales que les alliages.

Noms des mélanges	Aluminium, % massique	Magnésium, % massique	Silicium, % massique	Alliages correspondant
AlSi10Mg mélange	89	1	10	AlSi10Mg
AlMg5 mélange	95	5	0	AlMg5

Tableau V.60 - Les mélanges de poudres aux proportions massiques similaires aux alliages respectifs

	Granulométrie des mélanges		Granulométrie des alliages		
Mélange AlSi10Mg	D_{10}	6	7	D_{10}	AlSi10Mg alliage
	D_{50}	30	25	D_{50}	
	D_{90}	65	50	D_{90}	
Mélange AlMg5	D_{10}	6	15	D_{10}	AlMg5 alliage
	D_{50}	30	30	D_{50}	
	D_{90}	60	60	D_{90}	

Tableau V.61 - Granulométrie des mélanges de poudres correspondant aux alliages AlSi10Mg et AlMg5

- AlSi10Mg mélange/alliage** : illustré par la Figure V.155 et la Figure V.156, les paramètres de sévérité de l'alliage et du mélange sont très différents. Le mélange AlSi10Mg est plus violent en explosion avec un $P_{\max}$ de 7,8 bars et un $(dP/dt)_{\max}$ de 960 bar/s. En comparant à l'aluminium pur, la vitesse maximale de montée en pression du mélange est inférieure. On peut supposer que l'ajout de silicium tend à réduire la vitesse d'explosion de l'aluminium. Les surpressions sont très similaires entre l'aluminium et le mélange.

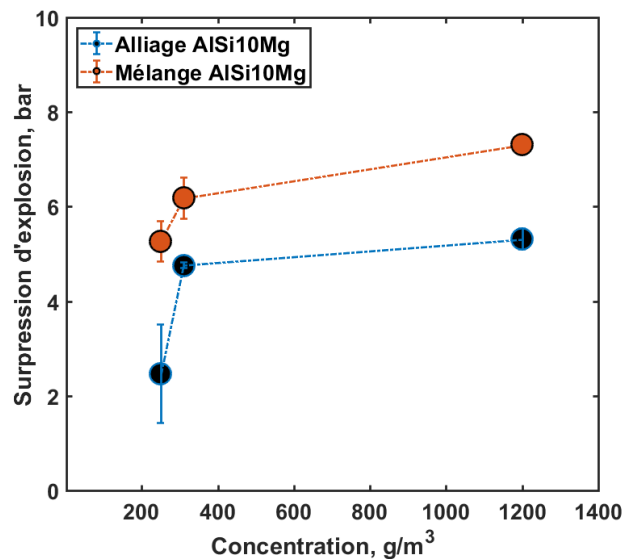


Figure V.155 - Surpression maximale d'explosion de l'alliage et du mélange AlSi10Mg

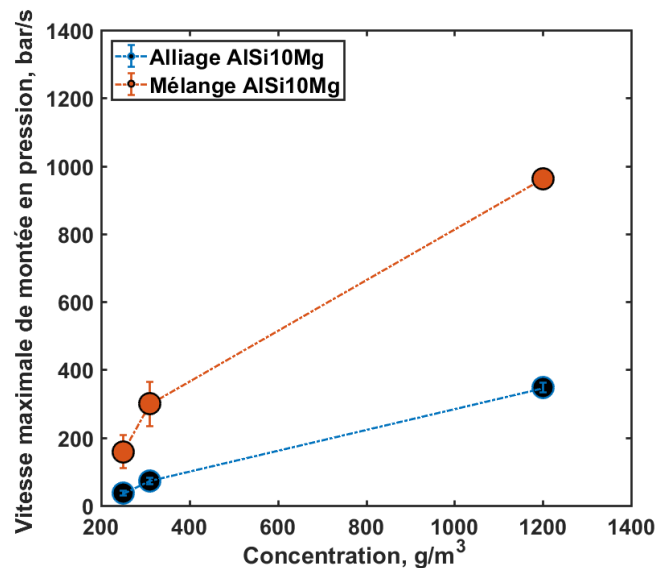


Figure V.156 - Vitesse maximale de montée en pression de l'alliage et du mélange AlSi10Mg

- **AlMg5 mélange/alliage** : les paramètres de sévérité sont aussi différents comme le montre la Figure V.157 et la Figure V.158. La surpression maximale du mélange AlMg5 est de 7,8 bars obtenus à 450 g/m³, pression supérieure à celle de l'alliage et proche des valeurs maximales des poudres (Al et Mg) qui le constituent. La vitesse maximale de montée en pression est de 1280 bar/s, supérieur à ceux des poudres pures qui le constituent et cinq fois supérieur à celui de l'alliage AlMg5.

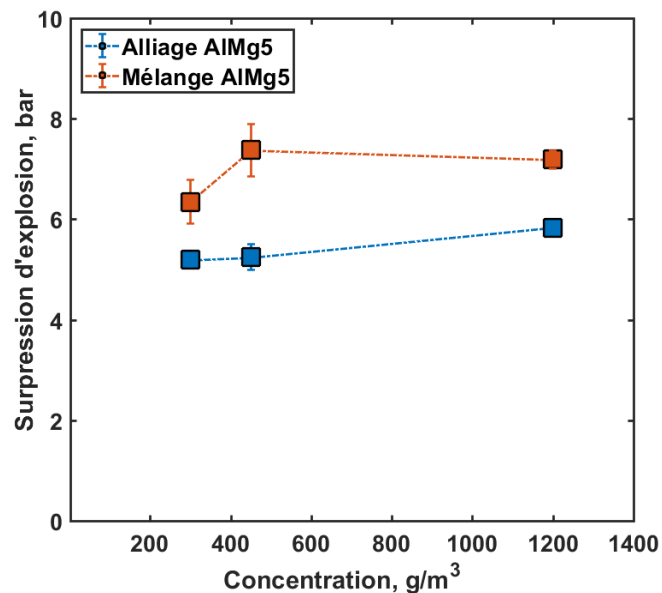


Figure V.157 - Surpression maximale d'explosion de l'alliage et du mélange AlMg5

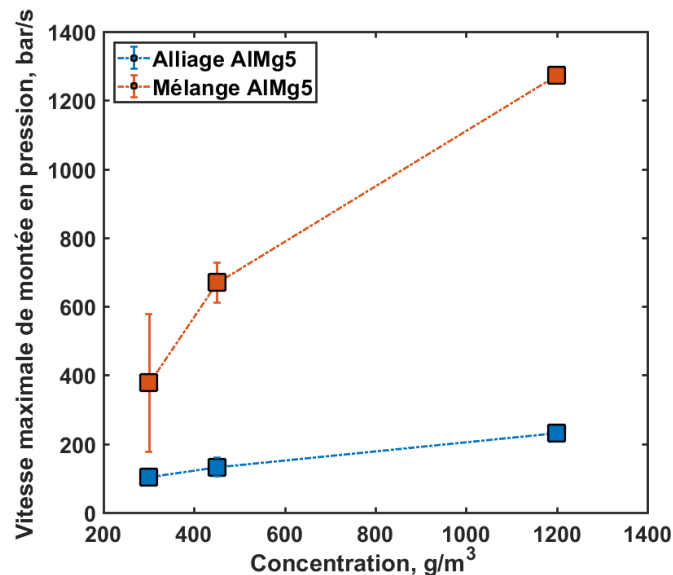


Figure V.158 - Vitesse maximale de montée en pression de l'alliage et du mélange AlMg5

Des résultats obtenus sur l'AlSi10Mg mélange/alliage et AlMg5 mélange/alliage, on peut conclure que le mode de combustion de l'alliage et du mélange sont très différents. Pour modéliser la combustion des alliages, il serait intéressant de développer des données thermodynamiques. Egalement, on peut faire l'hypothèse qu'il existe des liens forts entre les éléments métalliques dans les alliages qui inhibent l'énergie et donc qu'il y a moins d'énergie disponible pour l'explosion.

Le mélange aluminium-silicium est moins violent en explosion par rapport au mélange aluminium-magnésium ; l'ajout du magnésium tend à augmenter la vitesse de combustion de l'aluminium. On peut associer cette différence aux températures de fusion et d'ébullition des éléments métalliques (dégagement des vapeurs métalliques) ; à 923-933 K l'aluminium et le magnésium sont en état de fusion. Quant au silicium, c'est à 1687 K qu'il est en état de fusion. À 2791 K, l'aluminium et le magnésium sont en ébullition, il faut atteindre les 3631 K pour que le silicium y soit. On peut supposer que l'aluminium et le magnésium ont approximativement besoin d'une énergie similaire pour dégager des vapeurs métalliques. Ainsi, lorsque l'arc électrique est enclenché, une fois l'énergie nécessaire atteinte, les deux combustibles entrent en combustion. Dans le cas de la combustion aluminium-silicium, les particules de silicium entrent en combustion à un temps décalé par rapport à celles de l'aluminium réduisant légèrement la vitesse de combustion.

Conclusion du chapitre V

La combustion et l'explosion des alliages d'aluminium et de titane ont été étudiées dans ce chapitre. La détermination des paramètres de sensibilité et de sévérité a montré que les alliages sont moins sensibles et sévères à l'explosion par rapport aux poudres pures (Al, Mg, Si et Ti). Les alliages notés les plus sensibles à l'explosion sont l'Al50Mg50, le Ti6Al4V à 13 μm et le Ti6Al4V à 26 μm avec des EMI inférieures à 10 mJ. En termes de sévérité d'explosion, le Ti6Al4V 13 μm et l'alliage Al50Mg50 sont les plus violents à l'explosion, classés en termes de dangerosité en classe St₂. L'étude des trois alliages de titane Ti6Al4V différenciés par la granulométrie (D_{50} = 13, 26 et 55 μm) ont permis de voir l'influence de la taille des particules sur les paramètres caractéristiques de l'explosibilité. Plus la granulométrie est petite, plus la probabilité d'explosion avec des dommages importants est grande car la sensibilité à l'inflammation et la sévérité sont élevées.

Les températures de particules déterminées pour tous les alliages (excepté l'Al50Mg50) sont toutes supérieures à la température de fusion du matériau indiquant que les particules sont en phase liquide. Dans les produits de combustion du Ti6Al4V à 13 μm (Figure V.145) il est observé des solides issus de la fusion des particules en phase liquide solidifiées au refroidissement. Les températures de flammes (estimées à partir des bandes AIO) ont été déterminées pour les alliages AlSi7Mg0.6, AlSi10Mg et AlMg5. Elles n'ont pas été déterminées pour les alliages Al50Mg50 et Ti6Al4V car les bandes AIO sont très peu visibles. Les valeurs de températures obtenues sont similaires à celles de l'aluminium et varient entre 2800 et 3300 K.

Les résultats d'analyses des produits de combustion des alliages d'aluminium AlSi7Mg0.6, AlSi10Mg et AlMg5 sont des produits issus des espèces dérivées de la combustion de l'aluminium. Par exemple, en DRX il a été observé Al_2O_3 et AlN. Les spectres RMN de ces trois alliages sont très similaires à ceux de l'aluminium avec les détections des sites AlO_4 , AlO_6 et AlO_xN_y dans les produits de combustions aux fortes concentrations. Ces résultats indiquent que les mécanismes de combustions des alliages d'aluminium s'effectuent principalement avec l'aluminium de l'alliage et l'oxydant. Ainsi, cela peut justifier le fait que les températures de flammes des alliages d'aluminium sont similaires à celles de l'aluminium pur. Cependant, dans le cas des alliages de titane Ti6Al4V, les produits de combustion détectés sont ceux des oxydes de titane comme le TiO, TiN et dérivés de l'alliage comme le Ti(Al)O_2 et Ti(Al)O(N) . Ainsi, le mécanisme de combustion de l'alliage Ti6Al4V est complexe et fait intervenir l'oxygène et l'azote comme comburant.

Les études d'explosibilité de mélanges de poudres pures aux mêmes pourcentages massiques que les alliages AlSi10Mg et AlMg5 ont été effectuées. Les résultats obtenus ont permis de conclure que les critères d'explosibilité d'un alliage et d'un mélange de poudre des mêmes éléments de l'alliage aux mêmes pourcentages massiques sont très différents. Les mélanges de poudres sont beaucoup plus réactifs et violents lors de l'explosion dans notre cas.

Chapitre VI. Synthèse des résultats et Conclusion

Le but des travaux de cette recherche est de déterminer les paramètres de sensibilité et d'explosibilité de poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages mais également de faire une première approche sur la compréhension des mécanismes de combustion des alliages. Ce dernier chapitre est un bilan général de nos travaux sur la combustion de toutes les poudres métalliques étudiées dans ce projet. Il synthétise les résultats et fait une ouverture sur quelques perspectives d'études. La synthèse des résultats est organisée en deux grandes parties ; les paramètres d'explosion et les paramètres fondamentaux. La synthèse des paramètres d'explosion porte sur le bilan des résultats des paramètres de sensibilité et de sévérité de toutes les poudres. Quelques conseils sur la sécurité pour l'utilisation des poudres sont proposés. Quant à la synthèse des paramètres fondamentaux, elle fait une approche sur les mécanismes de combustion des poudres pures et des alliages.

VI - 1 - Synthèse des paramètres fondamentaux

Le Tableau VI.62 résume les paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres étudiées. Au total plus de 7000 tirs dans le tube d'Hartmann et 500 tirs dans la sphère de 20 L ont été effectués pour obtenir les résultats.

Les Poudres	D ₁₀ μm	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm	EMI, mJ	ΔP _{max} , bar	(dP/dt) _{max} , bar/s	K _{st} bar.m/s	K _{st} × 1.47 bar.m/s	Classe St
Les poudres pures									
Aluminium	8	35	80	3 – 4	7,7 ± 1	1168	317	466	3
Magnésium	18	43	84	7	7,5 ± 0,5	704	191	280	2
Silicium	5	6	20	13	8,8 ± 0,5	850	230	340	3
Titane	15	30	55	7	6 ± 0,7	223	60	89	1
Les alliages d'aluminium et de titane									
AlSi7Mg0.6	17	38	67	22	6,24 ± 0,5	278	75	111	1
AlSi10Mg	7	25	50	13	5,5 ± 0,5	360	97	144	1
AlMg5	15	30	30	23	6 ± 0,3	247	67	98	1
Al50Mg50 ⁴	13	40	90	9	7	635	172	253	2
Ti6Al4V 13 μm	5	13	20	3,5	6,71 ± 0,9	546	148	217	2
Ti6Al4V 26 μm	10	26	45	4	6,22 ± 0,3	474	128	188	1
Ti6Al4V 55 μm ¹	45	55	75	357	1,31	36	9,75	14	1

Tableau VI.62 - Les paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres étudiées

⁴ Un tir a été effectué raison pour laquelle l'incertitude n'a pas été estimée

VI - 1 - 1 - Les poudres pures

Les quatre poudres pures étudiées ont des diamètres moyens proches, excepté celui du silicium (6 μm). Les formes des particules sont sphériques pour l'aluminium et le silicium, allongées pour le magnésium et de formes irrégulières pour le titane. En tenant compte de ces différences, des comparaisons simples sont effectuées afin de déterminer la plus sensible et la plus sévère à l'explosion. La Figure VI.159 présente les énergies minimales d'inflammation en fonction de la concentration de toutes les poudres pures. Les plus petites énergies d'allumage sont toutes obtenues à 1200 g/m^3 . Le silicium, même avec une petite granulométrie est la moins sensible des poudres pures étudiées. A faible concentration, son énergie d'allumage est de l'ordre de 10000 mJ mais diminue très rapidement au-dessus d'une concentration de 600 g/m^3 pour se rapprocher des trois autres poudres avec une énergie EMI de 13 mJ. En tenant compte des valeurs des EMI, l'aluminium est la poudre la plus sensible avec une EMI d'environ 4 mJ pour un diamètre moyen de 35 μm . On note qu'une présence importante de petites particules ($D_{10} = 8 \mu\text{m}$) dans la distribution granulométrique peut être à l'origine d'une faible énergie d'allumage. En sensibilité d'explosion, le magnésium reste le plus dangereux. En effet, en fonction de la concentration (250 à 1200 g/m^3), l'EMI varie de 19 à 7 mJ tout en notant que c'est la poudre qui a la plus grande granulométrie (diamètre moyen de 43 μm). Quant au titane, sa sensibilité à l'inflammation peut être assimilée à celle du magnésium.

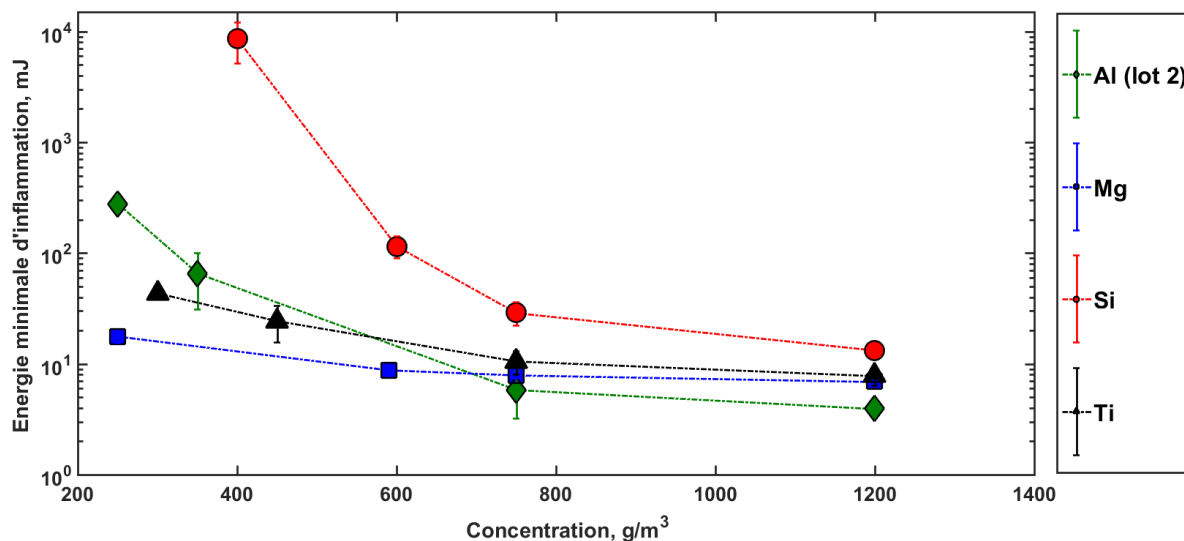


Figure VI.159 - Comparaisons des énergies minimales d'inflammations des poudres pures

Concernant les paramètres de sévérité (Figure VI.160 et Figure VI.161), la sévérité maximale du silicium est observée à petite concentration, aux alentours de sa stœchiométrie, contrairement à ce qui est obtenu pour les trois autres poudres. La surpression maximale du silicium est la plus grande avec 8,8 bars ; celle de l'aluminium et du magnésium sont similaires, entre 7 et 8 bars. Le titane est l'élément qui a la plus petite surpression vers 5,6 bars. Sa

sévérité d'explosion est entre celle de l'aluminium et du magnésium mais se différencie au niveau de la vitesse maximale d'explosion pour l'aluminium qui est environ 1,5 fois plus violente par rapport au magnésium. L'aluminium est la poudre qui a la plus grande vitesse maximale de montée en pression. Le titane est le moins sévère en explosion mais il ne faut pas négliger sa sensibilité à l'explosion. Inversement le silicium est moins sensible à l'allumage mais très violent à l'explosion surtout aux petites concentrations. L'aluminium et le magnésium sont dangereux à l'explosion car ils sont très sensibles à l'inflammation.

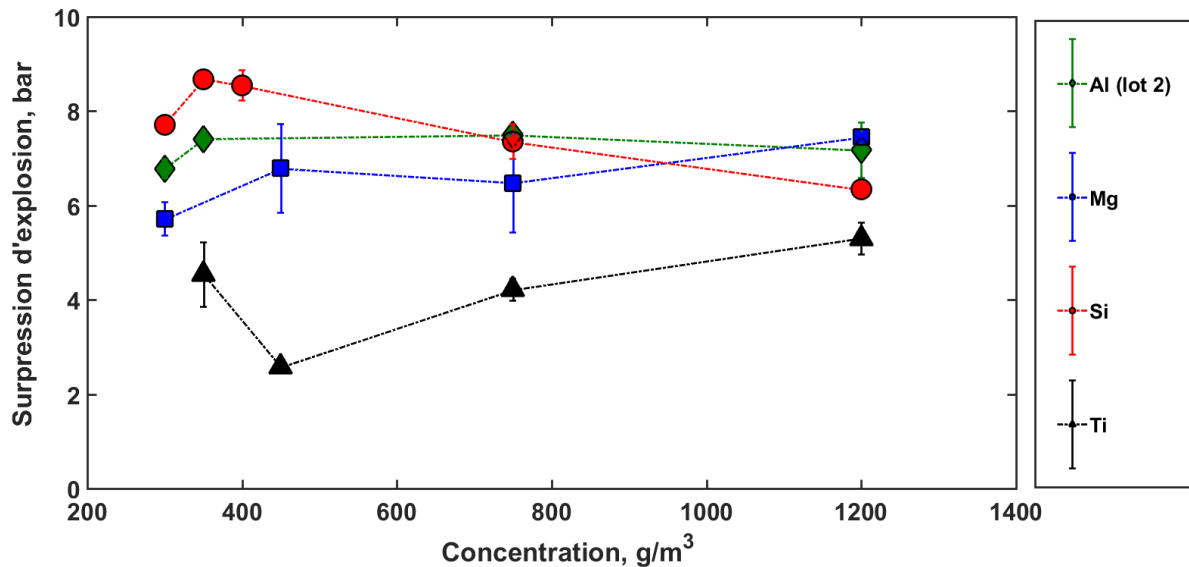


Figure VI.160 - Surpression maximale d'explosion des poudres pures

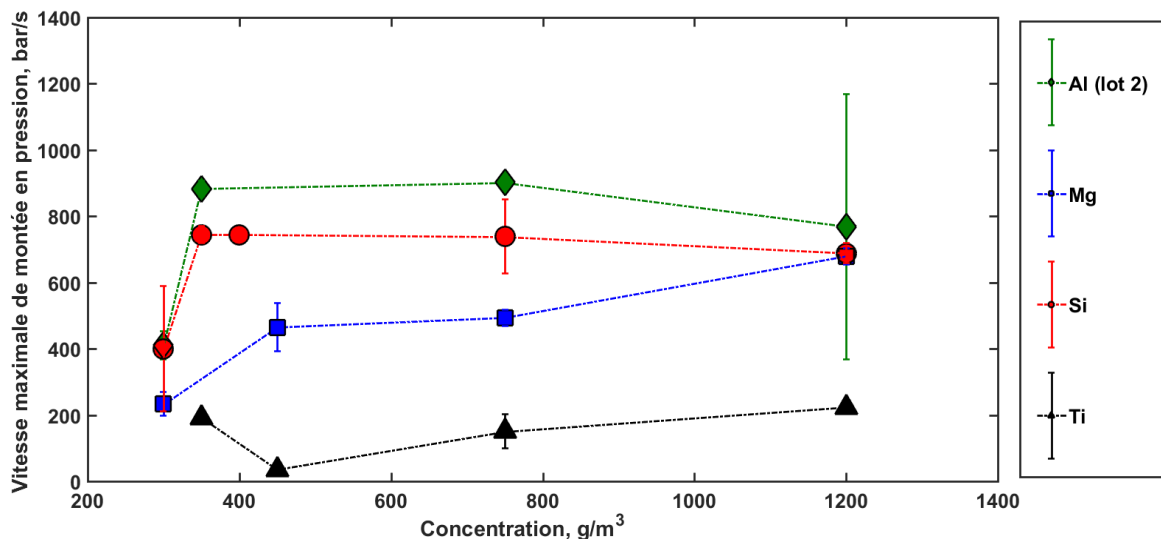


Figure VI.161 - Vitesse maximale de montée en pression des poudres pures

VI - 1 - 2 - Les alliages métalliques

Concernant les alliages, sept poudres différentes ont été caractérisées et sont composées de : deux alliages aluminium-silicium (AlSi7Mg0.6 et AlSi10Mg), deux alliages aluminium-magnésium (AlMg5 et Al50Mg50) et trois alliages de titane (Ti6Al4V dont trois granulométries différentes). Les granulométries des alliages d'aluminium sont plus ou moins proches car les diamètres moyens varient entre 25 et 40 μm . L'alliage de titane dont la granulométrie est la plus proche des alliages d'aluminium est le Ti6Al4V à 26 μm . La forme des particules des alliages sont sphériques, excepté celle de l'alliage Al50Mg50.

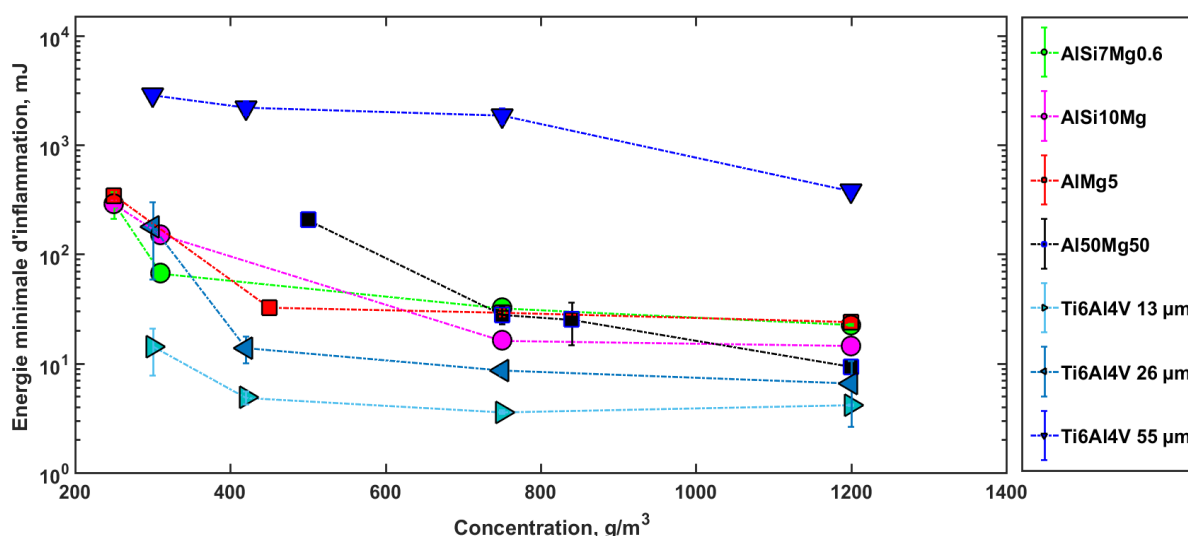


Figure VI.162 - Energie minimale d'inflammation des alliages métalliques

La Figure VI.162 représente les énergies minimales d'inflammation de tous les alliages en fonction de la concentration. Comparés aux poudres pures, les alliages sont moins sensibles par rapport aux poudres pures. L'alliage le plus sensible à l'explosion est le Ti6Al4V à 13 μm du fait de sa plus petite granulométrie. L'alliage de titane Ti6Al4V 26 μm et l'alliage d'aluminium AlSi10Mg ont des granulométries très proches. Mais, on remarque que l'alliage Ti6Al4V à 26 μm est très sensible à l'inflammation par rapport à l'AlSi10Mg. Au niveau des alliages d'aluminium, l'AlSi7Mg0.6 et l'AlMg5 ont une sensibilité très similaire. On peut faire l'hypothèse que les alliages d'aluminium dont le pourcentage massique d'aluminium est supérieur à 90 % ont une sensibilité d'allumage similaire. L'alliage Al50Mg50 est le plus sensible à l'inflammation parmi les alliages d'aluminium. Sa sensibilité à l'inflammation est similaire à celle du magnésium pur. Des trois alliages de titane Ti6Al4V, la sensibilité à l'inflammation augmente lorsque la granulométrie diminue. L'effet de la taille des particules a une influence importante sur la sensibilité à l'explosion.

Les paramètres de sévérité d'explosion des alliages sont représentés dans la Figure VI.163 et Figure VI.164. L'alliage le plus sévère en explosion est l'alliage Al50Mg50 classé St2

en termes de dangerosité. Tout comme les paramètres de sensibilité, les alliages AlSi7Mg0.6 et AlMg5 ont aussi des paramètres de sévérité similaires. AlSi10Mg et Ti6Al4V à 26 μm ont des sévérités d'explosion similaires mais, la sévérité maximale du Ti6Al4V à 26 μm est obtenue aux alentours de 1000 g/m^3 par rapport à celle de l'AlSi10Mg qui est obtenue un peu après à la concentration de 1200 g/m^3 .

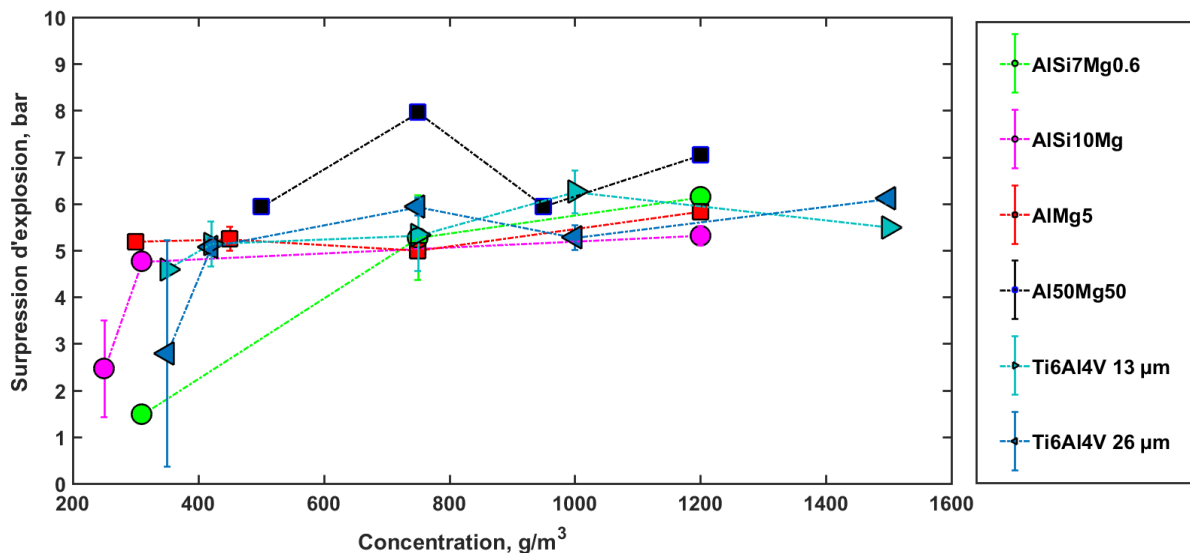


Figure VI.163 - Surpression maximale d'explosion des alliages d'aluminium et de titane

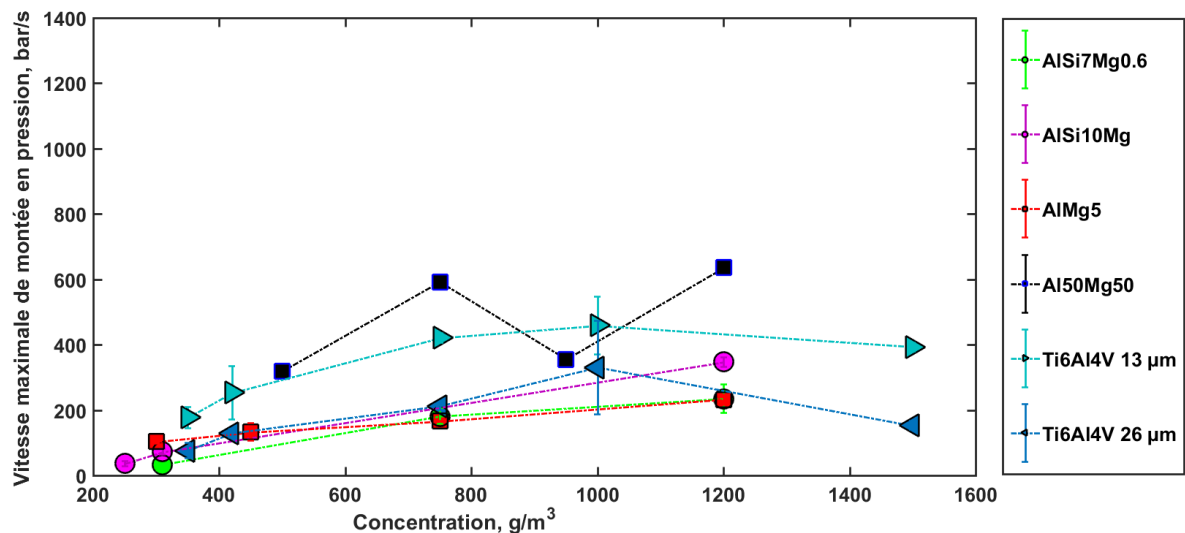


Figure VI.164 - Vitesse maximale de montée en pression des alliages d'aluminium et de titane

L'effet de la taille des particules est aussi vérifié dans le cas des paramètres de sévérité avec les trois alliages de titane. Le Ti6Al4V à 13 μm est plus sévère en explosion que le Ti6Al4V à 26 μm . Les résultats du Ti6Al4V à 55 μm ne sont pas présentés car seule une inflammation très faible à 1500 g/m^3 à haute énergie a été obtenue. Tous les alliages étudiés présentent

donc un risque d'explosion de poussière dans le domaine industriel. Les alliages présentant un risque très important sont le Ti6Al4V avec une granulométrie de 13 μm ou de 26 μm et l'alliage Al50Mg50 à cause de leur énergie d'allumage inférieure à 10 mJ et leur forte sévérité en cas d'explosion.

VI - 1 - 3 - Les mélanges de poudre

Deux études sur les mélanges de poudre ont été effectuées, afin de vérifier l'application de la loi de Le Chatelier dans le cas de mélange de poudre métallique et réalisés aux mêmes pourcentages massiques que les alliages. Les études ont montré qu'un mélange de poudre peut être plus sensible et sévère à l'explosion que les poudres prises séparément.

La première étude sur les mélanges de poudres pures a permis de conclure sur la non-validation de la loi de Le Chatelier dans ce cas. Mais, les résultats ont montré qu'en dessous de la droite linéaire de Le Chatelier aucune n'explosion n'a été enregistrée. D'un point de vue sécurité, cette relation peut être considérée comme une limite à ne pas atteindre afin d'éviter une explosion dans nos cas de mélanges étudiés. Pour la suite des études, il peut être intéressant de vérifier l'application de cette loi dans le cas de mélanges de poudre d'alliages. D'un point de vue sécurité dans le cas de la fabrication additive, il sera intéressant d'étudier le risque d'explosibilité des filtres de la machine ALM (additive layer manufacturing). En effet, des départs de feu au niveau des filtres qui sont au contact de l'air en sortie de la machine ont été couramment notés. Pour éviter cette inflammation, les filtres sont noyés dans de l'eau pendant des mois. Ces filtres contiennent alors des résidus d'aluminium ou d'alliages qui émettent des bulles en dégageant de l'hydrogène au contact de l'eau.

VI - 1 - 4 - Quelques suggestions de mesures de sécurité

-  Utiliser des équipements ATEX bien adaptés au contact avec les poudres. L'homme peut se charger électrostatiquement dans diverses circonstances. En se déchargeant, les énergies peuvent varier entre 1 μJ et 10 mJ entrant dans l'intervalle EMI des poudres suivantes : aluminium, magnésium, titane, les alliages Ti6Al4V à 13 et 26 μm et l'alliage Al50Mg50.
-  Contrôler l'humidité de l'air du lieu de travail ou de stockage des poudres : un taux d'humidité de l'air compris entre 50 et 60 % est considéré comme favorable pour diminuer le chargement électrostatique (Anon., s.d.). On note que le risque est plus élevé en hiver car l'humidité de l'air est faible (parfois moins de 20 %). Plus l'air est sec, plus faible sera sa capacité de conductibilité et plus grand sera le risque d'électricité statique. Cependant une humidité élevée augmente la sévérité d'explosion de l'aluminium comme noté par M. Traore O. Dufaud L. Perrin. (2009). Il est à noter que le contact de certaines poudres

métalliques avec l'eau augmente la température et génère la formation de l'hydrogène. Il est donc déconseillé de noyer les filtres contenant des particules métalliques dans de l'eau.

- ⚠ Aérer la pièce et mettre en place des ouvertures adaptées. Le but est d'éviter que la concentration minimale d'explosion soit atteinte. Avec une grande pièce, le risque d'atteindre la CME est faible dans l'immédiat (mais possible à long terme). Les ouvertures adaptées peuvent diluer immédiatement cette concentration lorsqu'elle est atteinte.
- ⚠ Nettoyer les conduits d'aération, les filtres de la machine, et toutes surfaces afin d'éviter l'accumulation de particules fines de poussières.
- ⚠ Isoler la pièce ou mettre en place des systèmes d'isolation résistants en tenant compte des surpressions maximales (de l'ordre de 10 bars dans un volume de 20 L) afin de limiter les dégâts lors d'une explosion.
- ⚠ Eviter le stockage de poudre en grande quantité dans un lieu où il y a possibilité d'inflammation, source de chaleur, mise en suspension. Placer le stock de poudres bien conservées dans une pièce contrôlée.
- ⚠ Ne pas utiliser l'azote comme gaz inerte mais plutôt un gaz neutre (de type Argon ou helium) car il a été observé des produits de combustion nés de l'interaction entre le combustible et l'azote.

VI - 2 - Synthèse des paramètres fondamentaux

VI - 2 - 1 - Synthèse scientifique

Le Tableau VI.63 et le Tableau VI.64 résument les températures de particules et de flamme des poudres étudiées à différentes concentrations. Des poudres étudiées, les plus petites températures de particules sont attribuées à celles du silicium entre 1500 et 1600 K. Les températures maximales de particules sont proches des 3000 K et sont observées aux fortes concentrations du magnésium et des alliages AlMg5 et Ti6Al4V à 13 μm . En général, pour les poudres étudiées, il est observé une évolution croissante de la température de particules en fonction de la concentration, excepté pour les poudres de silicium et de titane. Les températures de flammes ont été déterminées pour l'aluminium et les alliages d'aluminium où les bandes AlO sont visibles. Les températures mesurées varient entre 2900 et 3300 K.

C, g/m ³	250	300	350	400	420	450	750	1000	1200	1500
Magnésium	-	2340 ± 200	-	-	-	-	-	-	3024 ±200	-
Silicium	1600 ±200	1680 ± 200	1511 ±200	1448 ±200	-	-	-	-	-	-
Titane	-	-	2265 ±200	-	-	2775 ±200	2230 ±200	-	2370 ±200	-
AlSi7Mg0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	1975 ±200	-
AlSi10Mg	3000 ±200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AlMg5	-	2800 ±200	-	-	-	-	-	-	2900 ±200	-
Ti6Al4V 13 µm	-	-	1910 ±200	-	2100 ±200	-	2800 ±200	3100 ±200	-	2720 ±200
Ti6Al4V 26 µm	-	-	1900 ±200	-	1900 ±200	-	1800 ±200	1725 ±200	-	2050 ±200

Tableau VI.63 - Températures des particules (avec le pyromètre) des poudres étudiées

C, g/m ³	250	300	310	350	450	1200
Aluminium	-	2920 ± 200	-	3050 ± 200	-	3300 ± 200
AlSi7Mg0.6	-	-	2900 ± 400	-	-	2832 ± 300
AlSi10Mg	3115 ± 300	-	2910 ± 300	-	-	3050 ± 300
AlMg5	-	2823 ± 200	-	-	2943 ± 300	3200 ± 400

Tableau VI.64 - Températures de flamme (spectroscopie avec T_{AlO}) des poudres étudiées

VI - 2 - 2 - Conclusion scientifiques et Perspectives

Dans ce projet, onze poudres métalliques ont été étudiées sont l'aluminium, le magnésium, le silicium, le titane, les alliages AlSi7Mg0.6, AlSi10Mg, AlMg5, Al50Mg50 et trois alliages de Ti6Al4V. Les poudres ont été caractérisées par microscope électronique à balayage couplé à l'EDS pour analyser la morphologie et la composition, et au moyen de la granulométrie par diffraction laser pour caractériser la granulométrie. Des analyses thermogravimétriques effectuées sur les alliages Ti6Al4V ont noté que les poudres sont oxydées avec un taux d'oxydation d'environ 5 %. Les énergies minimales d'inflammation des poudres ont été déterminées avec le tube d'Hartmann modifié, les surpressions maximales et les coefficients de la vitesse maximale d'explosion ont été déterminés avec la bombe sphérique de 20 L.

Les paramètres ont été déterminés pour des concentrations comprises entre 200 et 1500 g/m³. Les résultats ont montré que les poudres pures (aluminium, magnésium, silicium, titane) sont plus sensibles et plus sévères à l'explosion que leurs alliages dans l'intervalle de concentration étudié. Les paramètres de sévérités maximales des poudres sont généralement observés aux fortes concentrations d'explosion à l'exception de celles du silicium. En effet, la combustion du silicium est observée rapide avec des surpressions de l'ordre de 9 bars à faible concentration, entre 300 et 400 g/m³. L'aluminium et le magnésium ont des pressions d'explosion similaires en fonction de la concentration. La différence se situe au niveau des vitesses maximales de montée en pression où ceux de l'aluminium sont environ deux fois supérieurs à ceux du magnésium. A la concentration de 1200 g/m³ ces deux coefficients sont similaires. On aurait pu supposer que la combustion du magnésium est plus rapide que celle de l'aluminium mais celle-ci est réduite due à sa grande granulométrie. Concernant les alliages Al50Mg50 et Ti6Al4V à 13 µm, ils sont notés comme les plus rapides à l'explosion. Pour la suite des études, il serait intéressant d'étudier les paramètres de sensibilité et de sévérité pour des concentrations supérieures à 1500 g/m³ afin de vérifier leurs comportements.

Pour de potentiels combustibles solides pour la propulsion terrestre, Lomba (2016) a souligné que l'aluminium, le magnésium et le silicium sont les éléments à plus fort potentiel. Malgré la bonne densité énergétique du titane, il a été exclu des combustibles potentiels car il présente des temps de combustion longs qui ont été observés dans nos études. Selon les résultats obtenus, le silicium peut être un bon combustible car les valeurs maximales sont obtenues à petites concentrations, point important pour la quantité de consommation. Pour de futures études, il sera intéressant d'étudier les températures de flamme et de propagation du silicium qui sont des informations manquantes. Aussi, les potentiels combustibles peuvent être des mélanges des poudres étudiées. En effet, les études d'explosibilité sur les mélanges de poudres ont montré que certains mélanges peuvent être plus sévères à l'explosion que les poudres pures séparément. Il peut être intéressant d'étudier l'explosibilité de mélanges de poudres pures ou autres afin de déterminer des mélanges intéressants pour la propulsion.

Dans le but de déterminer les paramètres d'explosibilité de poudres combustibles pour la sécurité, de nombreux tests d'explosion sont effectués. Il peut être intéressant de réunir l'ensemble de ces données en fonction des différents paramètres influant pour effectuer un système d'apprentissage comme les réseaux neuronaux le permettent. Lorsque l'apprentissage est complet, le système peut estimer les paramètres en fonction des données d'entrées (les paramètres influents). Dans ces travaux de thèse, une première approche a été effectuée avec le système des réseaux neuronaux du logiciel Matlab sur l'apprentissage de l'énergie minimale d'inflammation de l'aluminium en fonction de différents paramètres. L'énergie d'allumage de l'aluminium a été déterminée expérimentalement en fonction de la concentration, de la granulométrie, de la pression d'injection, de l'intensité du courant d'arc, de l'écart des électrodes. L'énergie minimale d'inflammation pour une quelconque concentration à une granulométrie fixe est bien estimée par le système contrairement à l'estimation pour une granulométrie quelconque. La conclusion tirée de cette première

approche est que le système d'apprentissage n'est pas complet par manque de données mais peut être concluant lorsqu'un maximum de données est appris par le système.

Les températures des particules mesurées au pyromètre et les températures de flammes mesurées avec le spectromètre sont similaires pour les alliages AlSi10Mg et AlMg5 indiquant le mode « Transitional » de la combustion décrit par Bazyn et al. (2007). Il est également noté que les températures de flamme des alliages d'aluminium sont similaires à la température de flamme de l'aluminium pur. Pour toutes les poudres, les températures de particules sont supérieures aux températures de fusion excepté celui du silicium pur. Cette observation indique que la combustion des particules du nuage de poudre s'effectue avec la présence d'une phase liquide en train de se vaporiser.

Les produits de combustion des poudres pures et des alliages après explosion dans la bombe sphérique de 20 L ont été étudiés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, par microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X. Des images obtenues par la microscopie électronique en transmission, il a été observé des germes figés (généralement des cristaux de forme hexagonale et cubique) due à la diminution rapide de la température dans la chambre de combustion. La présence des cristaux permet de conclure sur la naissance de certaines espèces par nucléation comme noté par Claudel (2009). Les produits de combustion des poudres pures sont des espèces dérivées de l'élément de base associé aux deux éléments présents dans l'air (oxygène et azote). Cependant, dans le cas des alliages métalliques, les produits de combustion sont dérivés de l'alliage (cas du Ti6Al4V) et ou des éléments majeurs de l'alliage avec les éléments constituant l'air. Les spectres RMN des alliages AlSi7Mg0.6, AlSi10Mg et AlMg5 sont similaires à ceux de l'aluminium avec la présence des sites AlO_4 , AlO_6 et $\text{l'AlO}_x\text{N}_y$. Les mécanismes de combustions des alliages d'aluminium s'effectuent majoritairement avec l'aluminium présent dans l'alliage pouvant expliquer les températures de flammes similaires entre les alliages d'aluminium et l'aluminium pur. Dans les produits de combustion de l'explosion aux fortes concentrations des poudres, il a été noté la présence de produits nitrurés (AlN , Si_3N_4 , TiN , AlO_xN_y), des produits formés de l'interaction du matériau avec l'azote de l'air avec des réactions également exothermiques.

Des simulations simplifiées, à l'équilibre thermodynamique, de la combustion des poudres pures ont permis d'étudier les évolutions de la formation des espèces en fonction de la concentration. Des comparaisons ont été effectuées entre les températures de flammes numériques et expérimentales (cas de l'aluminium) et les pressions maximales numériques et expérimentales. Les résultats numériques de températures et pressions sont supérieures à celles expérimentales car la simulation ne prend pas en compte les phases hétérogènes ainsi que les pertes de chaleur aux parois. Pour de futures études, il sera intéressant d'effectuer de plus nombreuses études autour de la simulation de la combustion de solides métalliques en développant, en particulier, des mécanismes cinétiques de combustion en phase gazeuse appropriées au titane, magnésium, silicium ainsi qu'à leurs alliages ou leurs mélanges.

Conférences nationales

Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Fabrication additive : enjeux et maîtrise du risque d'explosion de poussières, ENVIRO RISK, 22 et 23 Juin 2016 Bourges, France

Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Explosion de poussière : enjeux et maîtrise du risque d'explosion de poussières en fabrication additive, CNR IUT ,4 et 5 Mai 2017 Auxerre, France

Pellerin . N, Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Mécanismes d'inflammation de poudres d'alliages Ti6Al4V, Matériaux, 19 – 23 Novembre 2018 Strasbourg, France

Conférences internationales

Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Combustion and explosion of titanium alloy Ti6Al4V, 10th Mediterranean Combustion Symposium, 17 - 21 September 2017 Napoli, Italy

Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Combustion characteristics of Aluminium alloys and mixtures of metal powders, International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, 12 – 17 August 2018, Kansas City

Article publié

Millogo . M, Bernard . S, Gillard . P, Frascati . F, 2018, Combustion properties of titanium alloy powder in ALM processes: Ti6Al4V. J. Loss Prev. Process Ind. 56, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.09.003>

Annexes

I- Produits de combustion de l'aluminium

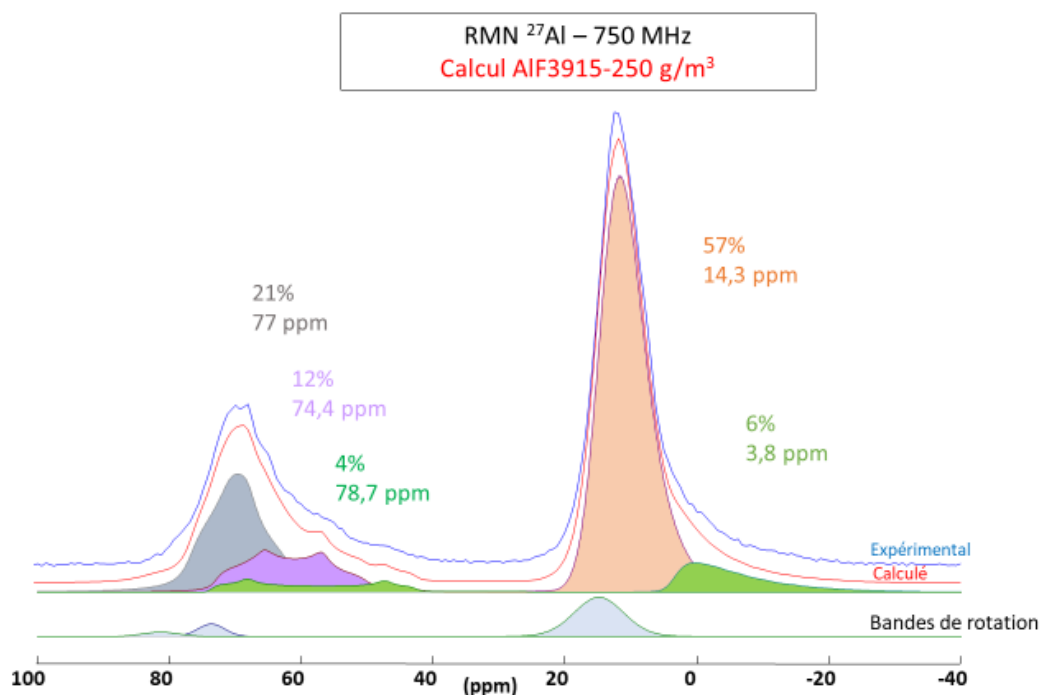


Figure IV.165 - Analyses quantitatives par RMN ^{27}Al – 750 MHz des produits de combustion de l'explosion de 250 g/m³ d'aluminium

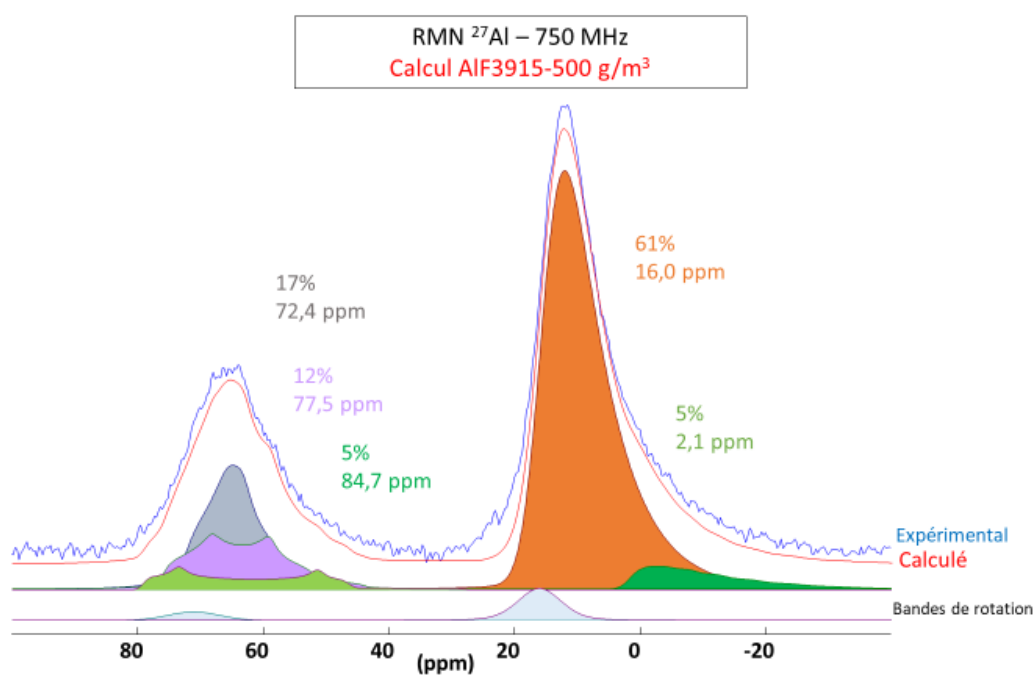


Figure IV.166 - Analyses quantitatives par RMN ^{27}Al – 750 MHz des produits de combustion de l'explosion de 500 g/m³ d'aluminium

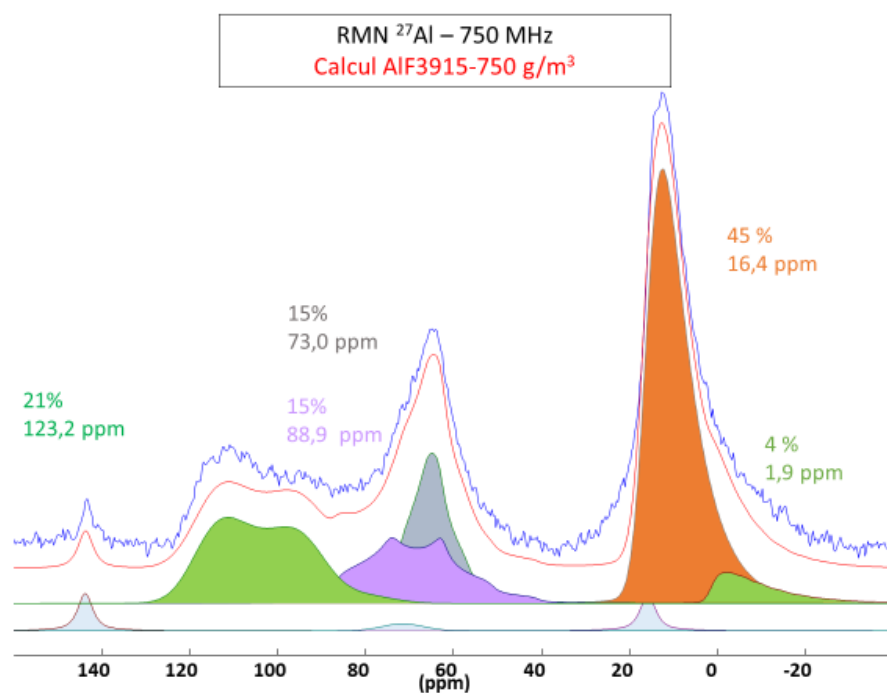


Figure IV.167 - Analyses quantitatives par RMN ^{27}Al – 750 MHz des produits de combustion de l'explosion de 750 g/m³ d'aluminium

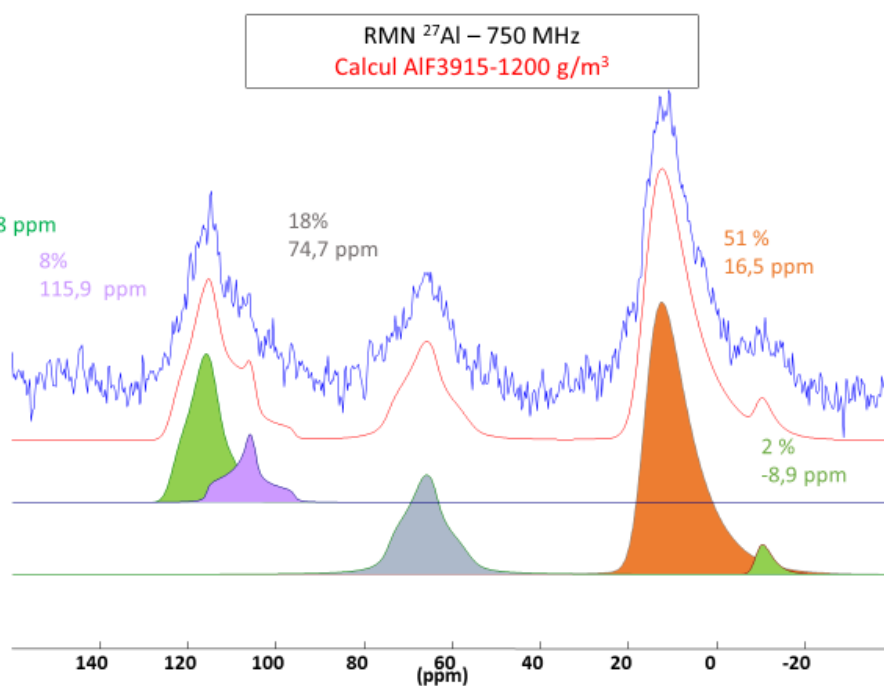


Figure IV.168 - Analyses quantitatives par RMN ^{27}Al – 750 MHz des produits de combustion de l'explosion de 1200 g/m³ d'aluminium

II- Produits de combustion du magnésium

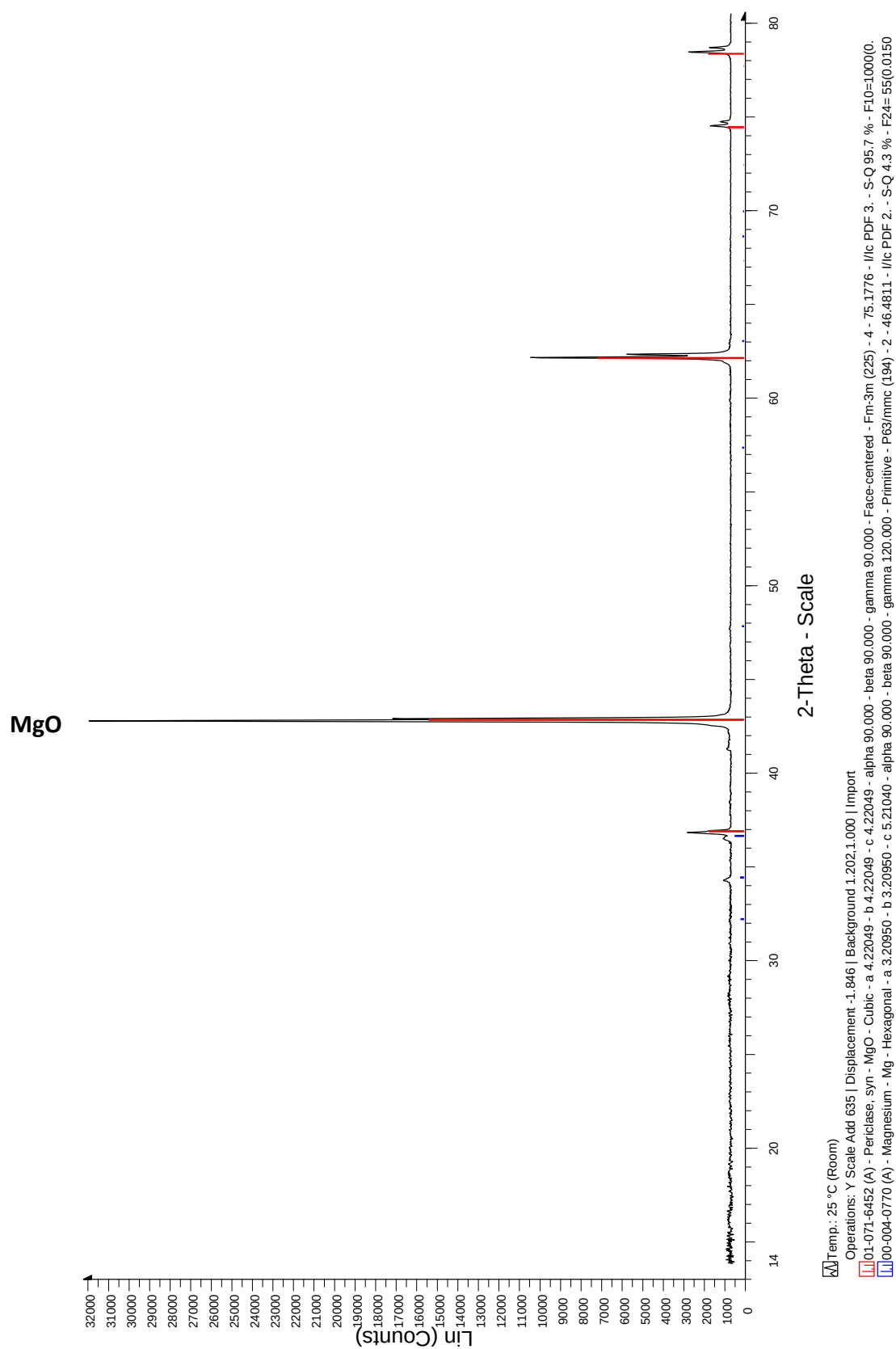


Figure IV.169 - Diffractogrammes DRX des produits de combustion du magnésium à 450 g/m³

III- Produits de combustion du silicium

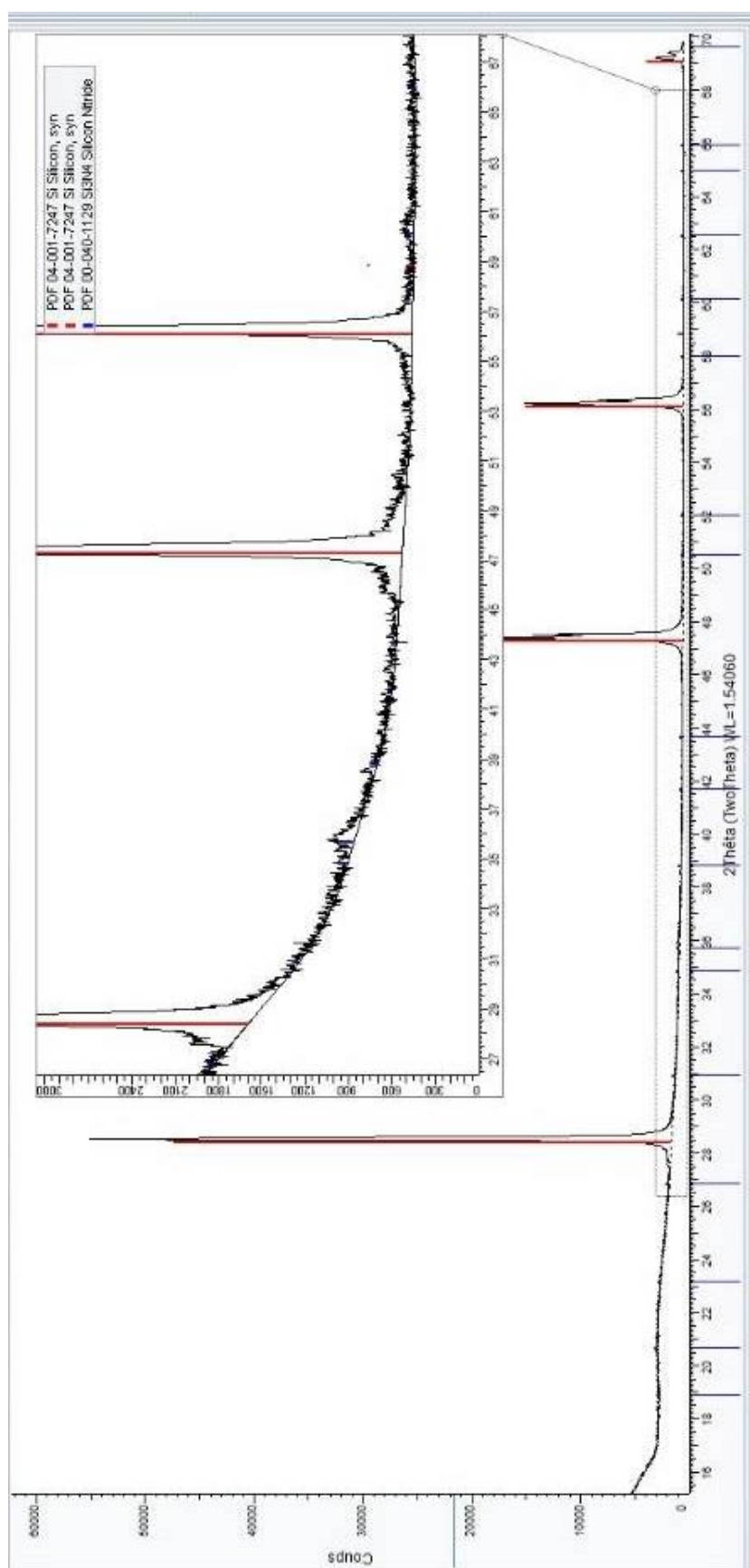


Figure IV.170 - Diffractogrammes DRX des produits de combustion du silicium

IV- Produits de combustion de l'alliage Ti6Al4V

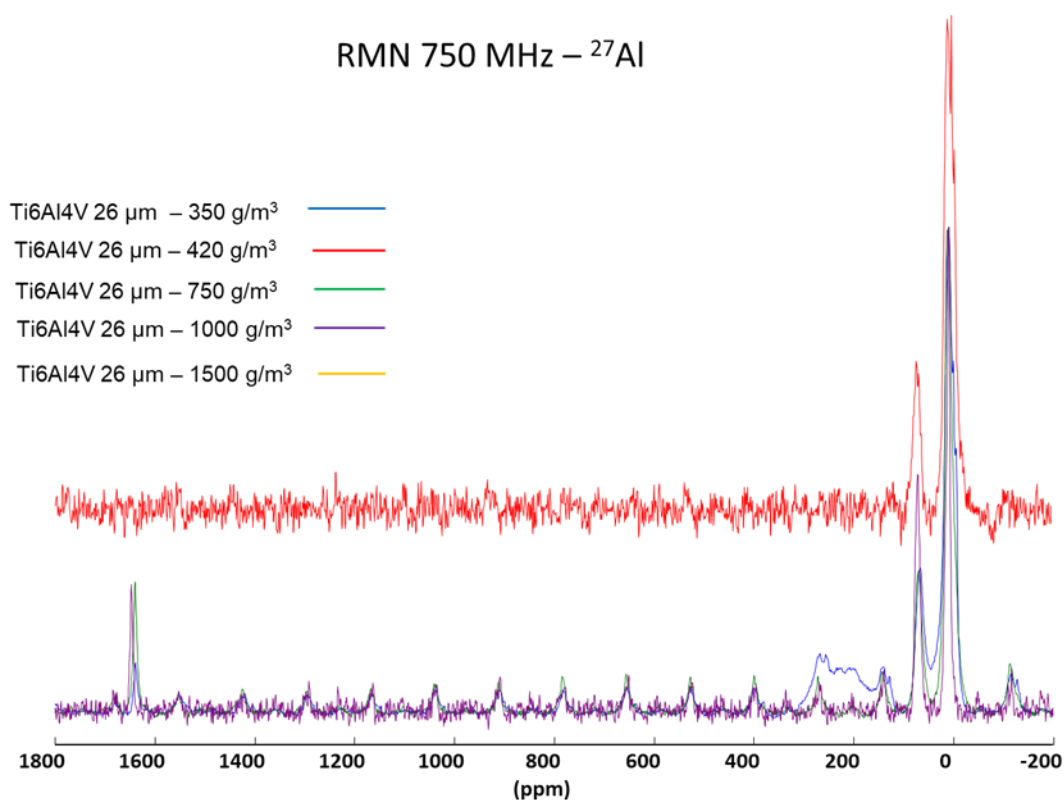


Figure V.171 - Spectres RMN des produits de combustion de l'explosion du Ti6Al4V 26 µm

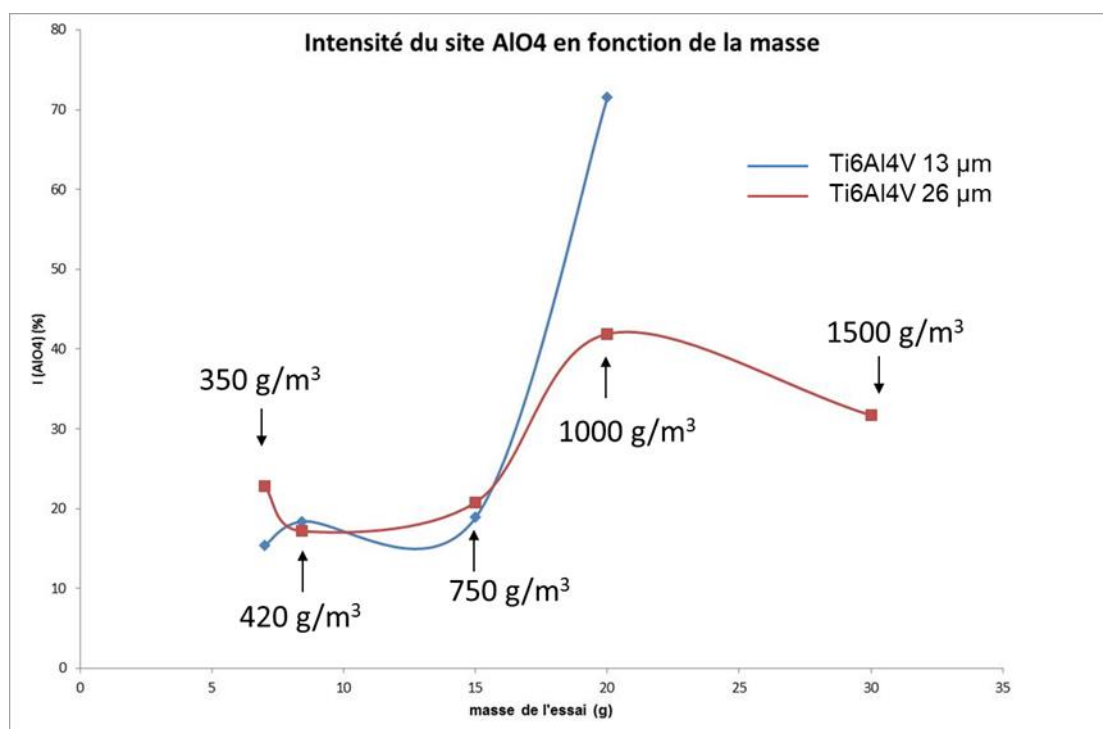


Figure V.172 - Intensité du site AlO4 en fonction de la concentration (masse) du Ti6Al4V 13 µm et du Ti6Al4V 26 µm

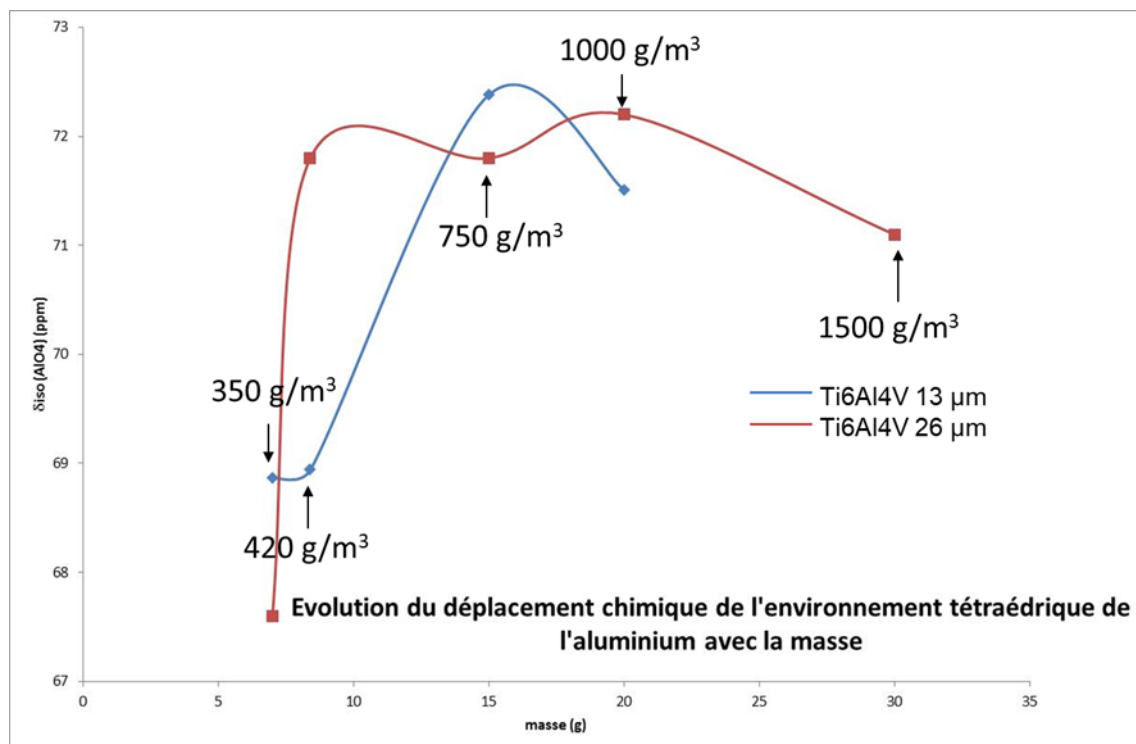


Figure V.173 - Evolution du déplacement chimique de l'environnement tétraédrique de l'aluminium en fonction de la concentration (masse) du Ti6Al4V 13 μm et du Ti6Al4V 26 μm

Bibliographie

- Ag, A.K., 2010. Schlussbericht Kalibrier-Ringversuch CaRo 09.
- Amyotte, P.R., Mintz, K.J., Pegg, M.J., Sun, Y.H., 1993. The ignitability of coal dust-air and methane-coal dust-air mixtures. *Fuel* 72, 671–679. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90580-U](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90580-U)
- Amyotte, P.R., Mintz, K.J., Pegg, M.J., Sun, Y.H., Wilkie, K.I., 1991. Laboratory investigation of the dust explosibility characteristics of three Nova Scotia coals. *J. Loss Prev. Process Ind.* 4, 102–109. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(91\)80014-L](https://doi.org/10.1016/0950-4230(91)80014-L)
- Badiola, C., Gill, R.J., Dreizin, E.L., 2011. Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments. *Combust. Flame* 158, 2064–2070. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.03.007>
- Bakas, M., Chu, H., 2009. Pressureless Reaction Sintering of AlON Using Aluminum Orthophosphate as a Transient Liquid Phase. 33rd Int. Conf. Expo. Adv. Ceram. Compos. <https://doi.org/10.1139/e05-079>
- Bartknecht, W., 1989. Dust Explosions : Course, Prevention, Protection. Berlin, Germany.
- BAUDRY, G., 2007. Etude de l'inflammabilité d'un nuage de particules d'aluminium partiellement oxydées. Thesis of University of Orléans.
- Bazyn, T., Krier, H., Glumac, N., 2007. Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion. *Proc. Combust. Inst.* 31, 2021–2028. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.161>
- Bernard, S., Gillard, P., Frascati, F., 2017. Ignition and explosibility of aluminium alloys used in Additive Layer Manufacturing. *J. Loss Prev. Process Ind.* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2017.04.014>
- Bernard, S., Lebecki, K., Gillard, P., Youinou, L., Baudry, G., 2010. Statistical method for the determination of the ignition energy of dust cloud-experimental validation. *J. Loss Prev. Process Ind.* 23, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2010.01.006>
- Boilard, S.P., Amyotte, P.R., Khan, F.I., Dastidar, A.G., Eckhoff, R.K., 2013. Explosibility of micron- and nano-size titanium powders. *J. Loss Prev. Process Ind.* 26, 1646–1654. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.06.003>
- Bojko, B.T., DesJardin, P.E., Washburn, E.B., 2015. On modeling the diffusion to kinetically controlled burning limits of micron-sized aluminum particles. *Combust. Flame* 161, 3211–3221. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.06.011>
- Boyer, M., 2016. Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS.
- Bucher, P., Yetter, R. a., Dryer, F.L., Parr, T.P., Hanson-Parr, D.M., Viceni, E.P., 1996. Flames structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air. *Symp. Combust.* 26, 1899–1908. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80012-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80012-9)

- Bucher, P., Yetter, R.A., Dryer, F.L., Parr, T.P., Hanson-Parr, D.M., 1998. bucher_2, 27th ed. Combust. Inst.
- Cashdollar, K.L., 2000. Overview of dust explosibility characteristics. J. Loss Prev. Process Ind. 13, 183–199. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(99\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(99)00039-X)
- Cashdollar, K.L., Zlochow, I. a., 2007. Explosion temperatures and pressures of metals and other elemental dust clouds. J. Loss Prev. Process Ind. 20, 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.04.018>
- Catoire, L., Franatilde, J., Legendre, L., Giraud, M., 2003. Kinetic Model for Aluminum-Sensitized Ram Accelerator Combustion. J. Propuls. Power 19, 196–202.
- Choi, K., Sakasai, H., Nishimura, K., 2016. Minimum ignition energies of pure magnesium powders due to electrostatic discharges and nitrogen's effect. J. Loss Prev. Process Ind. 41, 144–146. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.03.008>
- Choi, K., Sakasai, H., Nishimura, K., 2015. Experimental study on ignitability of pure aluminum powders due to electrostatic discharges and Nitrogen's effect. J. Loss Prev. Process Ind. 35, 232–235. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.04.017>
- Chunmiao, Y., Chang, L., Gang, L., Peihong, Z., 2012. Ignition temperature of magnesium powder clouds: A theoretical model. J. Hazard. Mater. 239–240, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.081>
- Claudel, A., 2009. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE NITRURE D ' ALUMINIUM AIN PAR CVD HAUTE TEMPERATURE EN CHIMIE CHLOREE To cite this version : HAL Id : tel-00523292. Institut polytechnique de Grenoble.
- D'Amico, M., 2016. Etude expérimentale et modélisation des explosions hybrides solides / solides : application au cas des mélanges de poussières graphite / métaux. l'Université de Lorraine.
- Danzi, E., Marmo, L., Riccio, D., 2015. Minimum Ignition Temperature of layer and cloud dust mixtures. J. Loss Prev. Process Ind. 36, 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.04.003>
- De Izarra, C., 2009. Calibration d'une lampe à ruban de tungstène. Actes du 7e Colloq. Capteurs 2009 Actes du 7e Colloq. Capteurs 2009.
- Denkevits, a., Hoess, B., 2015. Hybrid H2/Al dust explosions in Siwek sphere. J. Loss Prev. Process Ind. 36, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.03.024>
- DORET, A., 2012. Étude chimique et structurale du Zerodur® utilisé dans une cavité optique - Interaction surface / plasma. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS.
- Eckhoff, R.K., 2005. Explosion Hazards in the Process Industries. Gulf Publishing Company.
- Eckhoff, R.K., 2003. Dust Explosions in the Process Industries, 3rd Editio. ed.
- Elisabeth Aeby-Gautier, n.d. titane_in2P3_3 DEFINITIF, in: Les Alliages de Titane. LSG2M CNRS UMR 7584 - Ecole des Mines de Nancy.
- Ellingham, H.J., 1944. Ellingham.

- En, B.S., 2006. Determination of explosion characteristics of dust clouds — BS EN 14034-1:2004+A1:2011 3.
- G. Ronchail, INERIS, Verneuil-en-Halatte, J.M.P., 1998. Caractéristiques d'explosivité de poussières industrielles. Détermination expérimentale sur six échantillons représentatifs. Hygiène sécurité du Trav. INRS 5–20.
- Gallier, S., Sibe, F., Orlandi, O., 2011. Combustion response of an aluminum droplet burning in air. *Proc. Combust. Inst.* 33, 1949–1956. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.046>
- Gang, L., Chunmiao, Y., Peihong, Z., Baozhi, C., 2008. Experiment-based fire and explosion risk analysis for powdered magnesium production methods. *J. Loss Prev. Process Ind.* 21, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.03.003>
- Gao, W., Zhang, X., Zhang, D., Peng, Q., Zhang, Q., Dobashi, R., 2017. Flame propagation behaviours in nano-metal dust explosions. *Powder Technol.* 321, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.013>
- Garcia-Agreda, a., Di Benedetto, a., Russo, P., Salzano, E., Sanchirico, R., 2011. Dust/gas mixtures explosion regimes. *Powder Technol.* 205, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.069>
- Gill, R.J., Badiola, C., Dreizin, E.L., 2010. Combustion times and emission profiles of micron-sized aluminum particles burning in different environments. *Combust. Flame* 157, 2015–2023. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.02.023>
- Gillard, P., Roux, M., 2002. 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, Explos. Pyrotech.* 27, 72–79. [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200204\)27:2<72::AID-PREP72>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200204)27:2<72::AID-PREP72>3.0.CO;2-3)
- Gillard, P., Roux, M., Charles, de I., 2002. Study of the radiation emitted during the combustion of pyrotechnic charges. Part II: Characterization by Fast Visualization and Spectroscopic Measurements. *Propellants, Explos. Pyrotech.* 27, 72–79. [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200204\)27:2<72::AID-PREP72>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200204)27:2<72::AID-PREP72>3.0.CO;2-3)
- Glorian, J., Gallier, S., Catoire, L., 2016. On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion. *Combust. Flame* 168, 378–392. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.022>
- Goroshin, S., Mamen, J., Higgins, A., Bazyn, T., Glumac, N., Krier, H., 2007. Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions. *Proc. Combust. Inst.* 31, 2011–2019.
- Hertz, J., 1998a. Diagrammes d'équilibre Alliages binaires. *Tech. l'Ingenieur* 4, 1–2.
- Hertz, J., 1998b. Diagrammes d'équilibre Alliages binaires. *Tech. l'Ingenieur* 4, 1–2.
- Huang, Y., Risha, G. a., Yang, V., Yetter, R. a., 2009. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. *Combust. Flame* 156, 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018>
- Information, N.D., Aluminium, S.U.R.L., 2003. Cahier Ibs Classification Des Alliages D'Aluminium 7, 2004.

- John, N., M. Portman, W., 1961. EXPLOSIBILITY OF COAL DUST IN AN ATMOSPHERE CONTAINING A LOW PERCENTAGE OF METHANE. Bur. MINES.
- Julien, P., Vickery, J., Goroshin, S., Frost, D.L., Bergthorson, J.M., 2015. Freely-propagating flames in aluminum dust clouds. *Combust. Flame* 162, 4241–4253. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.046>
- Kelzenberg, S., Weiser, V., Roth, E., Schulz, O., Eisenreich, N., Technologie, F.C., n.d. Flame Investigation of Burning Titanium Powder 1–6.
- KHALILI, I., 2012. Sensibilité , sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz / vapeurs / poussières.
- Kuai, N., Li, J., Chen, Z., Huang, W., Yuan, J., Xu, W., 2011. Experiment-based investigations of magnesium dust explosion characteristics. *J. Loss Prev. Process Ind.* 24, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.01.006>
- L.Humphrey, G., 1951. Heats of formation of Titanium oxides 73, 1587–1590.
- Langlie, H.J., 1962. A reliability test method for “one-shot” items. Ford Mot. Co. Aeronutronic.
- Lee, M.H., Cheng, C.F., Heine, V., Klinowski, J., 1997. Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina. *Chem. Phys. Lett.* 265, 673–676. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01492-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01492-3)
- Li, G., Yang, H.X., Yuan, C.M., Eckhoff, R.K., 2016. A catastrophic aluminium-alloy dust explosion in China. *J. Loss Prev. Process Ind.* 39, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.11.013>
- Li, Q., Lin, B., Li, W., Zhai, C., Zhu, C., 2011. Explosion characteristics of nano-aluminum powder-air mixtures in 20L spherical vessels. *Powder Technol.* 212, 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.04.038>
- Li, Q., Wang, K., Zheng, Y., Mei, X., Lin, B., 2016. Explosion severity of micro-sized aluminum dust and its flame propagation properties in 20 L spherical vessel. *Powder Technol.* 301, 1299–1308. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.012>
- Li, Y., Liu, F., Zhang, Q., Yu, Y., Shu, C.-M., Jiang, J., 2017. Explosion characteristics of micron-size conveyor rubber dust. *J. Loss Prev. Process Ind.* 45, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.12.005>
- Lim, J., Lee, S., Yoon, W., 2014. A comparative study of the ignition and burning characteristics of afterburning aluminum and magnesium particles. *J. Mech. Sci. Technol.* 28, 4291–4300. <https://doi.org/10.1007/s12206-014-0943-3>
- Lomba, R., 2016. Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS.
- Lomba, R., Bernard, S., Gillard, P., Mounaïm-Rousselle, C., Halter, F., Chauveau, C., Tahtouh, T., Guézet, O., 2016. Comparison of Combustion Characteristics of Magnesium and Aluminum Powders. *Combust. Sci. Technol.* 188, 1857–1877. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1211871>
- Lomba, R., Bernard, S., Mounaïm-Rousselle, C., Gillard, P., Halter, F., Chauveau, C., Tahtouh,

- T., Guezet, O., 2015. Comparison of combustion characteristics of magnesium and aluminum powder. *Icders* 1–6.
- M. Traore O. Dufaud L. Perrin, S.C.D.T., 2009. Dust explosions: How should the influence of humidity be taken into account? *Process Saf. Environ. Prot.* 87, 14–20.
- Magnesium Peroxide [WWW Document], 2019. . CAMEO Chem. URL <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/3800>
- Markus Roser, 1998. Investigation of dust explosion phenomena in interconnected process vessels. Loughborough University Institutional Repository.
- Mashuga, C. V., Crowl, D.A., 2000. Derivation of Le Chatelier’s mixing rule for flammable limits. *Process Saf. Prog.* 19, 112–117. <https://doi.org/10.1002/prs.680190212>
- Mcbride, B., Gordon, S., Reno, M., 1993. Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. Nasa Tech. Memo. 4513, 98.
- Mintz, K.J., 1993. Upper explosive limit of dusts: Experimental evidence for its existence under certain circumstances. *Combust. Flame* 94, 125–130. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90025-X)
- Mittal, M., 2014. Explosion characteristics of micron- and nano-size magnesium powders. *J. Loss Prev. Process Ind.* 27, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.11.001>
- Molodetsky, I., 1998. Phases of Titanium Combustion in Air. *Combust. Flame* 112, 522–532. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00146-6)
- Moussaoui, K., 2013. Influence de l’usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
- Myers, T.J., 2008. Reducing aluminum dust explosion hazards: Case study of dust inerting in an aluminum buffing operation. *J. Hazard. Mater.* 159, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.106>
- Nifuku, M., Koyanaka, S., Ohya, H., Barre, C., Hatori, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S., Sochet, I., 2007. Ignitability characteristics of aluminium and magnesium dusts that are generated during the shredding of post-consumer wastes. *J. Loss Prev. Process Ind.* 20, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.04.034>
- O’Connor, B., Wilson B., H., 2011. Dust to Dust. *Hazardex* [online]February 28 1–4.
- Pellerind, S., Cormier, J.M., Richard, F., Musiol, K., Chapelle, J., 1996. A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29.
- Pratt, T.H., 1997. Electrostatic Ignitions of Fires and Explosions, Center for Chemical Process Safety of the American Institue of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1002/9780470935156>
- Proust, C., Accorsi, a., Dupont, L., 2007. Measuring the violence of dust explosions with the “20 l sphere” and with the standard “ISO 1 m3 vessel”. Systematic comparison and analysis of the discrepancies. *J. Loss Prev. Process Ind.* 20, 599–606. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.04.032>

- Puri, P., 2008. Multi scale modeling of ignition and combustion of micro and nano aluminum particles. The Pennsylvania State University.
- Rheinfelden, 2012. Primary Aluminium Casting Alloys.
- Richard W. Prugh, 2007. The Relationship between Flash Point and LFL with Application to Hybrid Mixtures. *Process Saf. Prog.* 27, 156–163. <https://doi.org/10.1002/prs>
- S. Kelzenberg, V. Weiser, E. Roth, O. Schulz, N.E., n.d. Flame Investigation of Burning Titanium Powder. *Fraunhofer-Institut für Chem. Technol.* 1–6.
- Sanchirico, R., Russo, P., Di Sarli, V., Di Benedetto, A., 2015a. On the explosion and flammability behavior of mixtures of combustible dusts. *Process Saf. Environ. Prot.* 94, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.007>
- Sanchirico, R., Russo, P., Di Sarli, V., Di Benedetto, A., 2015b. On the explosion and flammability behavior of mixtures of combustible dusts. *Process Saf. Environ. Prot.* 94, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.007>
- Sankhé, M., Stéphane, B., Stéphane, P., Gillard, P., Wartel, M., 2018. Pyrometric and Spectroscopic Measurements of Temperatures of Metallic Dust Combustion Ignited by Characterized Discharge in a Hartmann Tube. *IEEE Trans. PLASMA Sci.*
- SAROU-KANIAN, V., 2003. Etude expérimentale de la combustion de gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse. UNIVERSITE D'ORLEANS.
- Shafirovich, E., Teoh, S.K., Varma, A., 2008. Combustion of levitated titanium particles in air. *Combust. Flame* 152, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.05.008>
- SHOSHIN, Y., DREIZIN, E., 2006. Particle combustion rates for mechanically alloyed Al–Ti and aluminum powders burning in air. *Combust. Flame* 145, 714–722. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.11.006>
- Smit, K.J., De Yong, L. V., Gray, R., 1996. Observation of infrared emission spectra from silicon combustion products. *Chem. Phys. Lett.* 254, 197–202. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00305-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00305-3)
- Starik, A.M., Kuleshov, P.S., Sharipov, A.S., Titova, N.S., Tsai, C.J., 2014. Numerical analysis of nanoaluminum combustion in steam. *Combust. Flame* 161, 1659–1667. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.007>
- Stearns, C. a., Kobl, F.J., 1969. The dissociation energy of gaseous titanium mononitride.
- Sundaram, D.S., Puri, P., Yang, V., 2016. A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles. *Combust. Flame* 169, 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.04.005>
- Tolliver, D.L., Schnable, G.L., Vossen, J.L., Schnable, G.L., Ban, V.S., Kern, W., Yau, L., Proceed-, T.P., Smeltzer, R., Yeh, J., Heagerty, W., Radiation, S., Vegas, L., Smeltzer, R.K., Lie, L.N., Joly, J.P., Hode, T.M., Paper, P., Beerker, R.P., Calder, I.D., Electrochemical, T., Abstracts, S.E., Orleans, N., Onoda, H., Matsui, H., Voshimaru, M., Suizu, Y., Tsujimaru, T., 1984. Ignitability and Explosibility of Silicon Dust Clouds 133, 5–11.
- Van Der Drift, A., 1967. Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in

Vapour-Deposited Layers. Philips Res. Repts 22, 267–288.

Vargel, C., 2005. Propriétés générales de l' aluminium et de ses alliages. Tech. l'ingénieur M4661, 1–16.

W.G.Mixter, 1909. Heat of formation of titanium dioxide.

Wu, H.C., Chang, R.C., Hsiao, H.C., 2009. Research of minimum ignition energy for nano Titanium powder and nano Iron powder. J. Loss Prev. Process Ind. 22, 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.10.002>

Yetter, R.A., Dryer, F.L., 2001. Metal Particle Combustion and Classification. Microgravity Combust. Hirein Free Fall 420–478.

Yetter, R.A., Risha, G.A., Son, S.F., 2009. Metal particle combustion and nanotechnology. Proc. Combust. Inst. 32 II, 1819–1838. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.08.013>

Yu, J., Zhang, X., Zhang, Q., Wang, L., Ji, K., Peng, L., Gao, W., 2016. Combustion behaviors and flame microstructures of micro- and nano-titanium dust explosions 181, 785–792.

Yuan, C., Amyotte, P.R., Hossain, M.N., Li, C., 2014. Minimum ignition temperature of nano and micro Ti powder clouds in the presence of inert nano TiO₂ powder. J. Hazard. Mater. 275, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.047>

Allumage combustion et explosion des poudres d'aluminium de titane et de leurs alliages

Résumé : Depuis ces dernières années, les procédés de fabrication par addition de matière commencent à faire leur apparition dans les entreprises occupant des secteurs à forte valeur ajoutée comme l'aéronautique, le spatial ou le secteur de l'armement. Ces procédés d'addition de matière mettent en œuvre des poudres métalliques issues des alliages métallurgiques utilisés couramment dans l'industrie mécanique. Le projet EXPAALT a été développé sur la problématique du risque d'explosion autour des poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages et cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Son objectif est de contribuer d'une part à la détermination des paramètres de sécurité de ces poudres, et d'autre part à la compréhension des mécanismes de combustion de celles-ci. Pour ce faire, onze poudres métalliques ont été sélectionnées dont quatre poudres pures et sept alliages. Leurs caractéristiques de combustion ont été étudiées dans une bombe sphérique de 20 litres et dans un tube d'Hartmann. A l'appui de ces dispositifs, des diagnostics optiques, en plus du capteur de pression de la sphère, comme un pyromètre IR à deux couleurs et un spectromètre UV-visible ont été utilisés. Les mécanismes de combustion ont été interprétés en combinant une approche thermodynamique à l'équilibre avec une caractérisation fine des produits de combustion. Les résultats obtenus ont montré que les poudres pures sont plus sensibles et plus sévères à l'explosion que leurs alliages. Dans les analyses des produits de combustion, il est noté la présence de phases cristallisées et de phases amorphes, permettant de mettre en évidence la complexité des mécanismes de formation des produits de combustion. Dans tous les cas de figure, il apparaît que l'oxygène et l'azote sont deux réactifs lors de la combustion comme en témoigne l'analyse des produits. La proportion entre oxyde et nitrure est directement contrôlée par la richesse. Ces résultats fournissent des informations nouvelles sur la combustion des poudres pures étudiées et de leurs alliages, montrant la nécessité de faire évoluer les modèles de combustion.

Mots clés : Explosion de poussières, Combustion, Aluminium, Titane, Alliages

Ignition combustion and explosion of aluminum titanium and their alloys powders

Abstract : In recent years, the layer-by-layer manufacturing process seems to be used increasingly amongst the aeronautics, space or defense industries. These Additive Layer Manufacturing processes use metal powders from metallurgical alloys commonly used in the mechanical industry. The EXPAALT project was developed on the problematic of explosion risk around aluminum, titanium and their alloys powders. This thesis is part of this project and aims to contribute on the one hand to the determination of the safety parameters, and on the other hand to the comprehension of combustion mechanisms of these powders. For such, eleven metal powders were selected including four pure powders and seven alloys. Their combustion characteristics were studied in a 20 liter spherical bomb and in a Hartmann tube. In support of these devices, optical diagnostics, in addition to the pressure sensor of 20 liter spherical bomb, such as a two-color IR pyrometer and a UV-Visible spectrometer were used. The combustion mechanisms were interpreted by combining a thermodynamic equilibrium approach with the combustion products characterization. The results obtained in those different experimental configurations showed that pure powders are more sensitive and more severe to explosion than their alloys. In the combustion products analyzes, it is noted the presence of crystallized and amorphous phases which showed the complexity of the mechanisms formation of combustion products. In all cases, it appears that oxygen and nitrogen are two reactants during combustion, as evidenced by the analysis of the products. The proportion between oxide and nitride is directly controlled by dust concentration. These results provided new information about the combustion of pure powders and their alloys and showed that we need to evolve combustion models.

Keywords : Dust explosion, Combustion, Aluminium, Titanium, alloys