

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

**ÉCOLE DOCTORALE EMSTU**  
**ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**  
**Laboratoire PRISME**

## THÈSE présentée par :

**Chayma EL GADHA**

Soutenue le : **19 septembre 2025**

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

Discipline/S spécialité : **Énergétique, Génie des procédés**

## Étude expérimentale des explosions de poussières métalliques et des mélanges hybrides aluminium/méthane/air

### THÈSE dirigée par :

**M. Mame WILLIAM-LOUIS**  
**M. Stéphane BERNARD**

Professeur, Université d'Orléans  
Maître de conférences, Université d'Orléans - (Co-encadrant)

### RAPPORTEURS :

**M. Jean-François BRILHAC**  
**M. Olivier DUFAUD**

Professeur, Université de Haute Alsace  
Professeur, Université De Lorraine

### JURY :

**M. Jean-François BRILHAC**  
**M. Olivier DUFAUD**  
**M. Fabien HALTER**  
**M. Florian GALLIANO**  
**Mme. Myriam MILLOGO**  
**M. Mame WILLIAM-LOUIS**  
**M. Stéphane BERNARD**  
**Mme. Alexandra MARIE-LOUISE**

Professeur, Université de Haute Alsace  
Professeur, Université De Lorraine  
Professeur, Université d'Orléans, **Président du jury**  
Docteur Ingénieur, MBDA France  
Maîtresse de Conférences, École Polytechnique de Ouagadougou  
Professeur, Université d'Orléans  
Maître de conférences, Université d'Orléans  
Docteure Ingénieure, MBDA France



*À mes parents*



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Mame William-Louis, pour sa gentillesse, son soutien inconditionnel tout au long de ce travail. Mes remerciements les plus sincères vont également à mon encadrant, Stéphane Bernard, pour ses judicieux conseils aussi bien dans le cadre de nos activités de recherche que d'enseignement. Tes remarques avisées ont contribué à alimenter ma réflexion pendant ces années de thèse. Merci également de m'avoir fait confiance, de m'avoir accompagnée tout au long de ce travail afin que tout se passe au mieux.

J'aimerais ensuite remercier sincèrement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir pris le temps d'évaluer avec rigueur mes travaux de thèse. Le professeur Olivier Dufaud et le professeur Jean-François Brilhac d'avoir accepté la tâche de rapporter sur ce manuscrit et émis un avis favorable à la soutenance. Le professeur Fabien Halter qui m'a fait l'honneur de présider ce jury avec bienveillance et pour ses remarques constructives. Le Docteur Florian Galliano, pour sa présence lors de la soutenance et ses commentaires pertinentes. La Docteur Myriam Millogo et la Docteure Alexandra Marie Louise pour leurs questions et leurs observations enrichissantes. J'adresse également mes remerciements particuliers à la Docteure Myriam Millogo pour avoir fait le déplacement depuis Ouagadougou afin de participer à ma soutenance.

À la fin de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'accéder à un poste d'ATER au sein de l'IUT de Bourges. Grâce à l'engagement de nombreuses personnes, j'ai pu découvrir l'autre côté de la barrière et le plaisir d'enseigner. Je remercie donc toutes ces personnes. Je tiens tout particulièrement à remercier Dominique Courilleau, chef du département GMP, pour m'avoir offert l'opportunité d'enseigner au sein du département, ainsi que Stéphanie Feve, cheffe du département MP, pour sa confiance et pour m'avoir permis de participer aux enseignements du département MP.

Les années passées au sein du laboratoire PRISME ont été riches en rencontres et en échanges. Elles m'ont permis de côtoyer des personnes formidables qui, chacune à leur manière, ont contribué à rendre mon parcours de doctorante plus agréable. Je souhaite remercier vivement : Nabil pour son aide précieuse, Léo pour ses conseils, Nathalie pour son soutien administratif, Didier pour sa compréhension et l'aménagement de mon emploi de temps et tous les autres, Eddy, Yasmina, Yves, Hadhemi, Safae, Gérard, Laurence, Sylvain, Manel, Jessica, Pierrick, Line, Davney, Charles, Thomas, Rahul et Nicolas pour leurs échanges enrichissants, leur bonne humeur et les nombreuses pauses café partagées qui ont égayé ces années de thèse. Je remercie sincèrement Samuel et Alix pour leur soutien, les moments de partage, nos sorties, nos repas, nos discussions et nos fous rires resteront parmi mes plus beaux souvenirs sans oublier leurs critiques sur le nombre de Damköhler !

Je remercie également Jean-Claude Hargé pour sa disponibilité, le temps qu'il m'a consacré et les nombreuses heures que nous avons passées ensemble devant le MEB.

Je n'aurais jamais accompli tout ce que j'ai pu réaliser aujourd'hui sans le soutien et l'amour des personnes très importantes dont j'ai eu la chance d'être entourée.

Je souhaiterais commencer par exprimer toute ma gratitude à ma mère, qui a tant sacrifié pour m'offrir un environnement encourageant et qui m'a toujours poussée à donner le meilleur de moi-même.

Une pensée toute particulière va à mon père, à qui je dois tant. Tu es parti trop tôt, avant que je ne devienne Docteur, mais à chaque étape, j'ai avancé avec la volonté d'être digne de la fierté et de l'amour que tu me portais. Ton souvenir, ta force et les valeurs que tu m'as transmises m'accompagnent chaque jour. Ce manuscrit de thèse t'est dédié, à toi et à maman, avec tout mon amour et ma reconnaissance.

Un immense merci à mes sœurs pour leur soutien constant. La distance a souvent été un obstacle difficile à surmonter, mais nous avons toujours su rester proches et présentes les unes pour les autres, malgré tout.

À mon mari Hamouda, tu as été présent à chaque instant. Tu as soutenu mes choix, apaisé mes moments de doute et tu as toujours cru en moi. Merci pour ton soutien inconditionnel, ton aide précieuse et tes encouragements constants. Ta présence a été ma plus grande source de force et de bonheur, et je suis infiniment reconnaissante de t'avoir à mes côtés. Merci pour tout ce que tu as fait. Je t'aime.

Enfin, je n'oublie pas de remercier Cyrine et Marwa que j'ai eu le plaisir de rencontrer à Bourges. Merci pour votre soutien, vos encouragements et tous les bons moments que nous avons partagés.

# Table des matières

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Remerciements .....                                                                                            | i   |
| Table des matières .....                                                                                       | iii |
| Liste des figures .....                                                                                        | v   |
| Liste des tableaux .....                                                                                       | ix  |
| Introduction .....                                                                                             | 1   |
| Chapitre I : État de l'art .....                                                                               | 6   |
| I.1    Phénoménologie des explosions de poussières .....                                                       | 7   |
| I.1.1    Définition d'une poussière .....                                                                      | 7   |
| I.1.2    Définition et principe d'une explosion de poussière .....                                             | 7   |
| I.1.3    Les grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières .....                                    | 10  |
| I.2    Explosion de poussières métalliques .....                                                               | 18  |
| I.2.1    Combustion et explosion d'un nuage de poussières d'aluminium .....                                    | 18  |
| I.2.2    Combustion et explosion d'un nuage de poussière de zirconium .....                                    | 29  |
| I.3    Combustion et explosion du méthane .....                                                                | 32  |
| I.3.1    Explosibilité du méthane .....                                                                        | 32  |
| I.3.2    Vitesse fondamentale de flamme .....                                                                  | 34  |
| I.4    Phénoménologie des explosions des mélanges hybrides .....                                               | 35  |
| I.4.1    Généralités .....                                                                                     | 35  |
| I.4.2    Évaluation de la sensibilité des mélanges hybrides .....                                              | 36  |
| I.4.3    Sévérité des mélanges hybrides .....                                                                  | 43  |
| I.5    Conclusion partielle .....                                                                              | 49  |
| Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et méthodologie .....                                                  | 50  |
| II.1    Choix des systèmes réactifs .....                                                                      | 51  |
| II.1.1    Les poudres étudiées .....                                                                           | 51  |
| II.1.2    Le gaz étudié .....                                                                                  | 52  |
| II.2    Les techniques physico-chimiques de caractérisation des poudres .....                                  | 53  |
| II.2.1    Mesure de la taille des particules : granulométrie laser .....                                       | 53  |
| II.2.2    Morphologie et composition des poudres : microscope électronique à balayage (MEB) couplé à EDS ..... | 55  |
| II.3    Caractérisation des poudres .....                                                                      | 56  |
| II.3.1    Caractérisation d'aluminium .....                                                                    | 56  |
| II.3.2    Caractérisation de zirconium .....                                                                   | 58  |

|                                                                  |                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.4                                                             | Dispositifs expérimentaux .....                                                                  | 61  |
| II.4.1                                                           | Tube de Hartmann .....                                                                           | 61  |
| II.4.2                                                           | La sphère de 20L .....                                                                           | 67  |
| II.4.3                                                           | Spectromètre : spectroscopie d'émission optique .....                                            | 74  |
| II.5                                                             | Conclusion partielle .....                                                                       | 80  |
| Chapitre III : Combustion et explosion des poudres .....         |                                                                                                  | 81  |
| III.1                                                            | Études de la combustion et d'explosion d'aluminium .....                                         | 82  |
| III.1.1                                                          | Sensibilité à l'inflammation de l'aluminium : EMI .....                                          | 82  |
| III.1.2                                                          | Sévérité d'explosion de l'aluminium : pression d'explosion et vitesse de montée en pression..... | 83  |
| III.2                                                            | Étude de la combustion et d'explosion du zirconium .....                                         | 93  |
| III.2.1                                                          | Sensibilité d'explosion du zirconium : EMI .....                                                 | 93  |
| III.2.2                                                          | Sévérité d'explosion du zirconium : pression d'explosion et vitesse de montée en pression .....  | 94  |
| III.2.3                                                          | Sévérité d'explosion de méthane.....                                                             | 97  |
| III.3                                                            | Analyses des produits de combustion .....                                                        | 101 |
| III.3.1                                                          | Analyses des produits de combustion de l'allumeur pyrotechnique .....                            | 101 |
| III.3.2                                                          | Analyses des produits de combustion de l'aluminium.....                                          | 102 |
| III.3.3                                                          | Analyses des produits de combustion du mélange ZrAl .....                                        | 105 |
| III.4                                                            | Conclusion partielle.....                                                                        | 110 |
| Chapitre IV : Combustion et explosion des mélanges hybrides..... |                                                                                                  | 111 |
| IV.1                                                             | Caractéristiques d'explosion des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                  | 112 |
| IV.1.1                                                           | Pression maximale d'explosion $P_{max}$ .....                                                    | 112 |
| IV.1.2                                                           | Vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ .....                                     | 113 |
| IV.1.3                                                           | Délai d'allumage .....                                                                           | 116 |
| IV.2                                                             | Température de flamme des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                         | 123 |
| IV.3                                                             | Température des particules des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                    | 125 |
| IV.4                                                             | Produits de combustion des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                        | 127 |
| IV.5                                                             | Étude numérique .....                                                                            | 133 |
| IV.5.1                                                           | Simulation de la combustion de l'aluminium seul .....                                            | 134 |
| IV.5.2                                                           | Simulation de la combustion de méthane seul .....                                                | 137 |
| IV.5.3                                                           | Simulation de la combustion des mélanges hybrides.....                                           | 139 |
| IV.6                                                             | Conclusion partielle.....                                                                        | 143 |
| Conclusions et perspectives .....                                |                                                                                                  | 145 |
| Production scientifique.....                                     |                                                                                                  | 148 |

# Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I. 1 - Hexagone de l'explosion de poussières .....                                                                                                                                                                                   | 7  |
| Figure I. 2 - Influence du diamètre des particules sur la vitesse de sédimentation .....                                                                                                                                                    | 9  |
| Figure I. 3 - Valeur de l'énergie libérée par des sources d'inflammation et valeurs de l'énergie minimale d'inflammation des substances inflammables [16] .....                                                                             | 10 |
| Figure I. 4 - Tube de Hartman modifié de type Mike 3 [19].....                                                                                                                                                                              | 11 |
| Figure I. 5 - Effet de la taille des particules d'aluminium sur l'EMI [19] .....                                                                                                                                                            | 11 |
| Figure I. 6 - Plaque chauffante normalisée et couche de poudre avec anneau en acier utilisées pour déterminer la TMI en couche [23] .....                                                                                                   | 13 |
| Figure I. 7 - Photographie du four BAM.....                                                                                                                                                                                                 | 13 |
| Figure I. 8 - Schéma et photographie du four Godbert-Greenwald [24].....                                                                                                                                                                    | 14 |
| Figure I. 9 - L'influence de la taille des particules, de la concentration de poussière et de la pression de dispersion sur la TMI [25].....                                                                                                | 15 |
| Figure I. 10 - L'évolution de la pression en fonction du temps pendant une explosion de poussières .....                                                                                                                                    | 16 |
| Figure I. 11 - Le récipient de 1m <sup>3</sup> (ISO 6184/1) et la sphère de 20 L(EN14034)[31] .....                                                                                                                                         | 17 |
| Figure I. 12 - Température d'allumage de l'aluminium en fonction du diamètre de la particule [37] .....                                                                                                                                     | 19 |
| Figure I. 13 - Représentation schématique des structures de flammes observées lors de la combustion de l'aluminium [40].....                                                                                                                | 20 |
| Figure I. 14 - Schéma représentant la combustion en phase vapeur des particules d'aluminium .....                                                                                                                                           | 22 |
| Figure I. 15 - (a) Pression maximale et (b) vitesse maximale de montée en pression en fonction de la surface spécifique des particules d'aluminium [61] .....                                                                               | 27 |
| Figure I. 16 - Le processus de noyau rétrécissant hétérogène des particules de zirconium [77] .....                                                                                                                                         | 31 |
| Figure I. 17 - Illustration de l'inflammation du zirconium durant la détermination de la TMI [81] .....                                                                                                                                     | 32 |
| Figure I. 18 - Vitesses fondamentales de flamme de méthane/air en fonction la richesse à P <sub>initiale</sub> =1 bar et T <sub>initiale</sub> =298 K [96] .....                                                                            | 34 |
| Figure I. 19 - EMI des mélanges hybrides amidon/méthane, amidon/propane et la comparaison avec le modèle empirique.....                                                                                                                     | 37 |
| Figure I. 20 - Diagramme de régime d'explosion pour les mélanges hybrides acide nicotinique/méthane [114] ; MEC et LFL correspondent respectivement à la concentration minimale d'explosion et à la limite inférieure d'inflammabilité..... | 39 |
| Figure I. 21 - Diagramme de régime d'explosion pour les mélanges hybrides acide nicotinique/acétone pour un délai d'inflammation t <sub>v</sub> =60 ms .....                                                                                | 40 |

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I. 22 - L'effet de l'ajout de CH <sub>4</sub> sur l'explosion de 20g/m <sup>3</sup> de poussière de charbon bitumineux [122] .....                | 43 |
| Figure I. 23 - La pression et sa vitesse de montée pour le mélange hybride de 100g/m <sup>3</sup> de poussière d'aluminium et 10% d'H <sub>2</sub> ..... | 44 |
| Figure I. 24 - Température de flamme pour les différentes concentrations d'aluminium [124] .....                                                         | 45 |
| Figure I. 25 - Le mode de combustion des particules et les interactions entre la flamme d'aluminium-méthane [126].....                                   | 46 |
| Figure I. 26 - Mécanisme de réaction de l'explosion de poussière d'aluminium dans l'hydrogène/air [127].....                                             | 47 |
|                                                                                                                                                          |    |
| Figure II. 1 - Photo du granulomètre laser Spraytec (Malvern Instrument) [10] .....                                                                      | 53 |
| Figure II. 2 - Photo du microscope électronique à balayage .....                                                                                         | 55 |
| Figure II. 3 - Distribution granulométrique de la poudre d'aluminium .....                                                                               | 56 |
| Figure II. 4 - Images MEB de la poudre d'aluminium obtenus à travers les électrons secondaires pour différents grossissements .....                      | 57 |
| Figure II.5 - Résultats de l'analyse chimique d'aluminium par EDS .....                                                                                  | 57 |
| Figure II. 6 - Distribution granulométrique de l'alliage de zirconium Zr90Al10 .....                                                                     | 58 |
| Figure II. 7 - Images MEB du Zr90Al10 obtenus à travers les électrons secondaires pour différents grossissements.....                                    | 59 |
| Figure II. 8 - Résultats de l'analyse chimique de l'aluminium par EDS .....                                                                              | 60 |
| Figure II. 9 - Dispositif expérimental du tube de Hartmann développé au laboratoire.....                                                                 | 61 |
| Figure II. 10 - Exemple de test de Langlie .....                                                                                                         | 64 |
| Figure II. 11 - Courbe de la probabilité d'inflammation.....                                                                                             | 65 |
| Figure II. 12 - La sphère de 20 L développée au laboratoire .....                                                                                        | 68 |
| Figure II. 13 - Évolution de la pression dans la sphère de 20 L lors de l'explosion de l'aluminium/air.....                                              | 69 |
| Figure II. 14 - Structure d'un allumeur pyrotechnique [136].....                                                                                         | 71 |
| Figure II. 15 - Visualisation de la boule de feu et des particules incandescentes générées par un allumeur pyrotechnique de 5 kJ .....                   | 72 |
| Figure II. 16 - La sphère de 20 L modifiée .....                                                                                                         | 73 |
| Figure II. 17 - Schéma du principe de la spectroscopie d'émission optique.....                                                                           | 74 |
| Figure II. 18 - Visualisation d'une série de spectre en fonction de la longueur d'onde pour chaque pas de temps.....                                     | 76 |
| Figure II. 19 - Spectre brut de l'émission de l'aluminium, spectre extrait de la série présentée figure II.18.....                                       | 77 |
|                                                                                                                                                          |    |
| Figure III. 1 - Énergie d'inflammation de poussières d'aluminium.....                                                                                    | 82 |
| Figure III. 2 - Surpression maximale d'explosion de l'acide nicotinique .....                                                                            | 84 |
| Figure III. 3 - Vitesse maximale de montée en pression de l'acide nicotinique .....                                                                      | 85 |
| Figure III. 4 - Profils de pression en fonction du type d'allumage .....                                                                                 | 86 |
| Figure III. 5 - Surpression maximale d'explosion de poussières d'aluminium .....                                                                         | 87 |
| Figure III. 6 - Vitesse maximale de montée en pression de poussières d'aluminium.....                                                                    | 88 |

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III. 7 - Evolution du rapport $dP_{dtelec} / dP_{dtmax, pyro}$ en fonction de la concentration de poussière d'aluminium .....                                              | 91  |
| Figure III. 8 - Évolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration .....                                                                               | 92  |
| Figure III. 9 - Énergie d'inflammation du Zr90Al10 .....                                                                                                                          | 93  |
| Figure III. 10 - Surpression maximale d'explosion du mélange ZrAl .....                                                                                                           | 96  |
| Figure III. 11 - Vitesse maximale de montée en pression du mélange ZrAl.....                                                                                                      | 97  |
| Figure III. 12 - Surpression maximale d'explosion de méthane .....                                                                                                                | 98  |
| Figure III. 13 - Vitesse maximale de montée en pression de méthane.....                                                                                                           | 99  |
| Figure III. 14 - Délai d'allumage en fonction la concentration de méthane .....                                                                                                   | 100 |
| Figure III. 15 - Produits de combustion de l'explosion de l'allumeur pyrotechnique .....                                                                                          | 101 |
| Figure III. 16 - Produits de combustion de l'explosion de l'aluminium avec l'allumeur pyrotechnique .....                                                                         | 102 |
| Figure III. 17 - Produits de combustion de l'explosion de l'aluminium avec l'allumage électrique .....                                                                            | 103 |
| Figure III. 18 - Pourcentages massiques des éléments chimiques dans les produits de combustion de poussières d'aluminium en fonction du type d'allumage .....                     | 105 |
| Figure III. 19 - Produits de combustion de l'explosion de 1000 g/m <sup>3</sup> de ZrAl.....                                                                                      | 105 |
| Figure III. 20 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS .....                                                                                             | 106 |
| Figure III. 21 - Images MEB et cartographies des Produits de combustion de l'explosion de 500 g/m <sup>3</sup> de ZrAl .....                                                      | 107 |
| Figure III. 22 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS .....                                                                                             | 108 |
| Figure III. 23 - Diffractogramme DRX des produits de combustion 500 g/m <sup>3</sup> de ZrAl .....                                                                                | 109 |
|                                                                                                                                                                                   |     |
| Figure IV. 1 - Pressions maximales des mélanges hybrides en fonction de la concentration en poussières d'aluminium à différentes pourcentage de méthane.....                      | 113 |
| Figure IV. 2 - Vitesses maximales de montée en pression des mélanges hybrides en fonction de la concentration en poussières d'aluminium à différents pourcentages de méthane..... | 114 |
| Figure IV. 3 - Évolution de la pression en fonction de temps pour l'aluminium seul et des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                                          | 116 |
| Figure IV. 4 - Les délais d'allumage en fonction de la concentration d'aluminium pour l'aluminium seul et pour les mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                 | 117 |
| Figure IV. 5 - Les délais d'allumage en fonction de la concentration de méthane pour le méthane seul et pour le mélanges hybride Al/CH <sub>4</sub> /air.....                     | 118 |
| Figure IV. 6 - Les vitesses de montée en pression lors des explosions en fonction des concentrations de méthane et de l'aluminium.....                                            | 121 |
| Figure IV. 7 - Régimes d'explosions des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                                                                                            | 122 |
| Figure IV. 8 - Température de flamme de l'aluminium et des mélanges hybrides.....                                                                                                 | 123 |
| Figure IV. 9 - Évolution de la températures de particules en fonction du temps.....                                                                                               | 125 |
| Figure IV. 10 - Température des particules de l'aluminium et des mélanges hybrides .....                                                                                          | 126 |
| Figure IV. 11 - Images MEB des produits de combustion de l'explosion des mélanges hybrides Al/CH <sub>4</sub> /air.....                                                           | 128 |
| Figure IV. 12 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS .....                                                                                              | 130 |
| Figure IV. 13 - Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride ....                                                                                            | 132 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure IV. 14 - Évolution des pressions expérimentales et numériques de l'aluminium.....                     | 135 |
| Figure IV. 15 - Évolution des températures expérimentales et numériques de l'aluminium.                      | 135 |
| Figure IV. 16 - Évolution des espèces de combustion de l'aluminium.....                                      | 136 |
| Figure IV. 17 - Évolution des pressions expérimentales et numériques de méthane.....                         | 137 |
| Figure IV. 18 - Évolution de la température de méthane .....                                                 | 138 |
| Figure IV. 19 - Évolution des espèces de combustion du méthane.....                                          | 139 |
| Figure IV. 20 - Schéma de fusion des mécanismes de combustion de l'aluminium et du méthane via CHEMKIN ..... | 140 |
| Figure IV. 21 - Évolution des pressions expérimentales et numériques des mélanges hybrides .....             | 141 |
| Figure IV. 22 - Évolution des températures expérimentales et numériques des mélanges hybrides .....          | 142 |

# Liste des tableaux

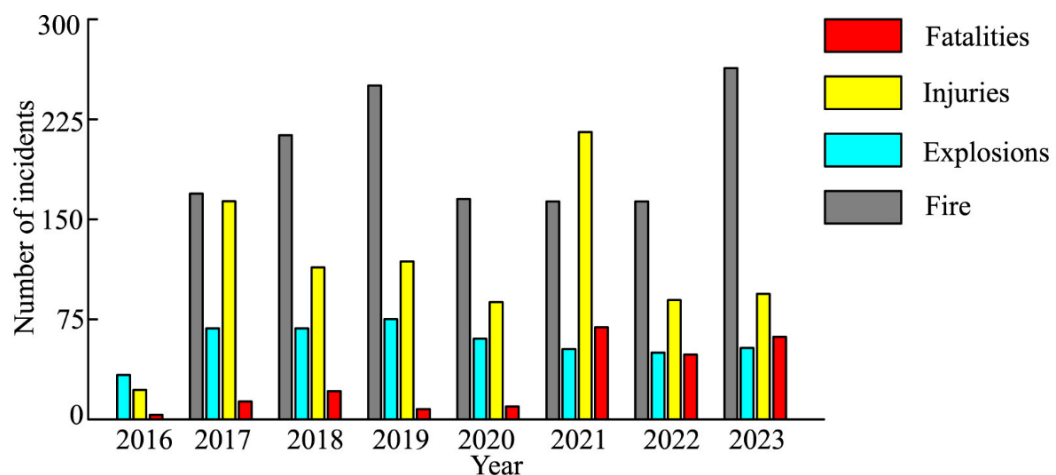
|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau I. 1 - $K_{st}$ et classe d'explosivité des poudres combustibles .....                                                                    | 17  |
| Tableau II. 1 - Propriétés thermodynamiques des métaux et oxydes métalliques[39], [129] ..                                                        | 51  |
| Tableau II. 2 - Propriétés thermodynamiques du méthane [39], [129], [130].....                                                                    | 52  |
| Tableau II. 3 - Granulométrie moyenne des particules d'aluminium.....                                                                             | 56  |
| Tableau II. 4 - Résultats de l'analyse chimique d'aluminium.....                                                                                  | 58  |
| Tableau II. 5 - Granulométrie moyenne des particules de Zr10Al90.....                                                                             | 58  |
| Tableau II. 6 - Résultats de l'analyse chimique de Zr90Al10 par EDS .....                                                                         | 60  |
| Tableau II. 7 - Exemple de résultat de test de Langlie .....                                                                                      | 66  |
| Tableau II. 8 - Caractéristiques du capteur de pression .....                                                                                     | 68  |
| Tableau II. 9 - Paramètres d'inflammation dans la sphère de 20 L avec l'allumage électrique .....                                                 | 70  |
| Tableau II. 10 - Paramètres d'inflammation dans la sphère de 20 L avec l'allumeur pyrotechnique .....                                             | 71  |
| Tableau III. 1 - Paramètres de sévérités maximales de l'acide nicotinique .....                                                                   | 86  |
| Tableau III. 2 - Paramètres de sévérités maximales de poussières d'aluminium.....                                                                 | 88  |
| Tableau III. 3 - Paramètres de sévérités des poudres d'aluminium en fonction du diamètre ...                                                      | 90  |
| Tableau III. 4 - Paramètres de sévérités maximales de poussières de ZrAl.....                                                                     | 97  |
| Tableau III. 5 - Analyses EDS des produits de combustion de l'allumeur pyrotechnique ....                                                         | 101 |
| Tableau III. 6 - Analyses EDS des produits de combustion de l'aluminium avec l'allumeur pyrotechnique .....                                       | 103 |
| Tableau III. 7 - Analyses EDS des produits de combustion de l'aluminium avec l'allumage électrique .....                                          | 104 |
| Tableau IV. 1 - Les paramètres de sévérités pour les mélanges hybrides aluminium/ $CH_4$ /air et des constituants purs.....                       | 115 |
| Tableau IV. 2 - Évolution du délai d'allumage $t_i$ en fonction du pourcentage volumique du méthane dans le mélange hybride Al/ $CH_4$ /air. .... | 117 |
| Tableau IV. 3 - Délai d'allumage $t_i$ du méthane seul et du mélange hybride Al/ $CH_4$ /air.....                                                 | 119 |
| Tableau IV. 4 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion de l'aluminium .....                                    | 134 |
| Tableau IV. 5 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion du méthane .....                                        | 137 |
| Tableau IV. 6 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion des mélanges hybrides .....                             | 140 |



# Introduction

Les poudres sont largement utilisées dans l'industrie mécanique. Elles sont présentes aux différentes étapes de la chaîne de la production et du stockage. Parmi ces poudres, on trouve des poudres métalliques d'aluminium et de zirconium. En effet, l'aluminium est très utilisé dans la métallurgie, l'aéronautique, la fabrication additive et comme additif énergétique pour améliorer les performances des systèmes propulsifs. Le zirconium est utilisé dans l'industrie nucléaire, l'aérospatiale et la fabrication additive en raison de son point de fusion élevé, son excellente résistance à la corrosion dans l'eau ainsi que ses propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, ces poudres peuvent présenter un risque d'explosion lorsqu'elles sont dispersées dans l'air et exposées à une source d'allumage. Ce risque s'est traduit par de nombreux incidents industriels survenus à travers le monde.

La figure 1 [1] présente une synthèse des incidents liés aux poussières combustibles survenus dans le monde entre 2016 et 2023, en milieu industriel. Ces incidents sont classés en quatre catégories : incendies, explosions, blessures et décès.



**Figure 1 - Données sur les incidents liés aux poussières dans le monde entre 2016 à 2023**

Parmi ces différents types d'incidents, les explosions impliquant des poussières métalliques font l'objet d'une attention particulière en raison de leur gravité et de leur fréquence. Elles représentent environ 30 % des accidents d'explosion de poussières répertoriées dans le monde. Ces explosions sont non seulement destructives mais elles génèrent une quantité de chaleur élevée ce qui peut entraîner de graves pertes humaines ainsi de dégâts matériels conséquents. Depuis le début du 21<sup>e</sup> siècle, plusieurs explosion catastrophiques de poussières métalliques se sont produites. En 2010, une explosion de poussières de zirconium et de titane s'est produite au sein de l'entreprise AL Solutions, aux États-Unis. L'accident a été déclenché par un chauffage par friction ou par des étincelles dans un mélangeur défectueux. Il a provoqué la mort de trois personnes et a fait un blessé grave [2]. Un autre accident beaucoup plus grave

s'est produit dans une usine de pièces automobiles en Chine [3], en 2014. Il a été causé par une explosion de poussière d'aluminium et a provoqué la mort de 146 travailleurs et 114 blessés.

À la suite de nombreux accidents provoqués par les poussières métalliques, une prise de conscience croissante s'est produite tant dans les milieux industriels que scientifiques. De nombreux chercheurs ont depuis mené des recherches approfondies sur les phénomènes d'explosion de ces poussières.

Au niveau européen, depuis le 16 décembre 1999, la directive européenne 1999/92/CE a établi les prescriptions minimales afin d'améliorer la sécurité et la santé des travailleurs exposés aux atmosphères explosives ATEX. Cette directive définit une atmosphère explosive comme « un mélange avec l'air dans des conditions atmosphériques, de substances inflammables, sous forme de gaz, vapeurs, brouillard ou poussière, dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé ». Depuis le 20 avril 2016, tous les appareils et systèmes de protection mis sur le marché européen doivent être conformes à la directive 2014/34/UE. En France, cette directive a été transposée en droit français par le décret n° 2015-799 du 1<sup>er</sup> juillet 2015. Ces directives ont incité les industriels et les chercheurs à étudier les différentes propriétés des poudres liées à leur inflammation et à leur explosion. Ces normes ont ainsi contribué à améliorer la sécurité des procédés industriels. Cependant, ces directives ne prennent pas en compte la présence simultanée du gaz/poussières combustibles, c'est ce qu'on appelle mélange hybride. Les mélanges hybrides sont définis par la norme NF EN 13237 :2024 [4] comme étant des mélanges d'air avec des substances inflammables présentes dans différents états de la matière. L'exemple le plus représentatif d'un tel système est sans doute celui des mélanges de poussières de charbon, de méthane et d'air. Les accidents causés par leurs explosions ne sont ni rares ni mineurs. L'accident des mélanges hybrides le plus marquant est celui de méthane qui a déclenché une explosion secondaire de poussières de charbon en France en 1906, causant 1100 décès [5]. En 2014, la catastrophe survenue dans la mine de Soma en Turquie, a causé 301 décès, représentant à ce jour la catastrophe minière la plus meurtrière du 21<sup>e</sup> siècle [6]. Plus récemment, le 21 septembre 2024, une fuite de méthane a provoqué une explosion dans deux blocs d'une mine en Iran, entraînant la mort de plus de cinquante personnes [7].

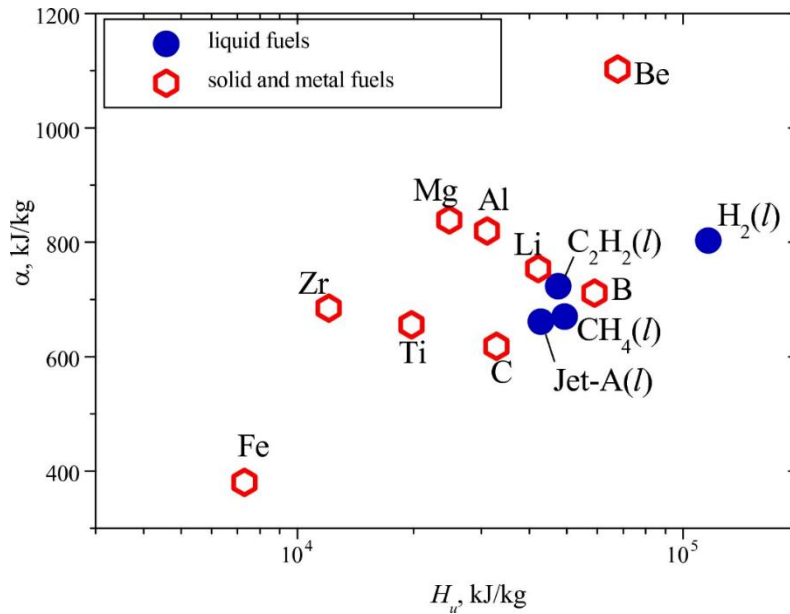
Bien que les caractéristiques d'explosion des mélanges hybrides aient fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, l'absence de réglementation spécifique entraîne une mauvaise évaluation des risques associés. Contrairement aux explosions de gaz ou de poussières purs, dont les mécanismes sont bien établis et les conséquences sont largement connues et évaluées aujourd'hui, la compréhension des mélanges hybrides reste moins avancée. Comme l'ont montré les travaux de Bartknecht [8], un mélange à deux composants de poussières combustibles et de gaz inflammables peut être enflammé en dessous de la limite inférieure d'explosivité d'un seul des composants du mélange. Ainsi, le risque d'explosion

associés à ces mélanges menace les industries et posent des nouveaux défis nécessitant des recherches supplémentaires approfondies.

Dans le domaine de la sécurité industrielle, l'analyse des phénomènes d'explosion liés aux mélanges hybrides ainsi que des moyens de prévention mis en œuvre se sont concentrés sur deux axes. Le premier concerne l'évaluation de l'effet de l'ajout de gaz sur les différents paramètres d'inflammabilité tels que la limite inférieure d'explosivité (LIE), la limite supérieure d'explosivité (LSE), la concentration minimale explosive (CME) et l'énergie minimale d'inflammation (EMI) pour la prévention de la formation d'une atmosphère explosive. Le second axe porte sur la caractérisation de la sévérité de l'explosion en déterminant la surpression maximale générée ainsi que la vitesse de montée en pression au sein d'un volume confiné, tel que celui utilisé dans l'appareil d'essai standard de la sphère de 20 L. Ces deux paramètres permettent de dimensionner des mesures de protection afin de supporter la surpression générée par l'explosion. Dans les protocoles du standard, l'allumage est réalisé à l'aide d'allumeurs pyrotechniques. Toutefois, dans un environnement industriel les sources d'inflammation les plus fréquemment rencontrées sont les surfaces chaudes, les étincelles issues de circuits électriques et des équipements mécaniques. De ce fait, les allumeurs électriques apparaissent des sources d'allumage plus représentatives conditions industrielles réelles que des allumeurs pyrotechniques.

Bien que les poussières d'aluminium soient principalement étudiées dans le cadre de la prévention des explosions accidentelles en milieu industriel, leur fort potentiel énergétique présente un intérêt croissant pour des applications contrôlées notamment à des fins de propulsion. En effet, les particules d'aluminium servant d'additif énergétique pour améliorer les performances des systèmes propulsifs anaérobies en augmentant la densité énergétique et l'impulsion spécifique des carburants.

La figure 2 [9] illustre les valeurs de l'énergie spécifique  $H_u$  et de la capacité de travail  $\alpha = R T_e$ , où  $R$  est la constante des gaz des produits de combustion et  $T_e$  la température finale de combustion, des différents carburants métalliques et liquides. Il ressort de cette figure que l'aluminium présente des caractéristiques énergétiques intéressantes par rapport à d'autres métaux. L'utilisation de l'aluminium comme additif dans les carburants apparaît ainsi prometteuse, en comparaison avec d'autres métaux.



**Figure 2 - Caractéristiques des carburants liquides traditionnels ainsi que de certains carburants solides et métalliques dans le diagramme  $H_u$ - $\alpha$**

De nombreuses études portant sur les explosions des mélanges diphasiques poussières-air ont été menées au laboratoire PRISME [10] [11]. Cependant, c'est la première fois qu'une étude portant sur les mélanges hybrides est réalisée au sein du laboratoire. Le but de ces travaux donc est de contribuer à l'amélioration des connaissances sur les spécificités des explosions impliquant des mélanges hybrides aluminium/méthane/air au travers d'une étude expérimentale. Les explosions de poussières métalliques ont servi de point de départ.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire PRISME, dans l'axe Combustion Explosions sur le site de l'IUT de Bourges, et s'inscrit dans le cadre de la chaire industrielle ACXEME (Allumage, Combustion, eXplosion, Environnement et Matériaux Énergétiques). Cette chaire vise à optimiser les systèmes énergétiques explosifs et propulsifs tout en intégrant les enjeux environnementaux. Le consortium industriel de cette chaire réunit ASB (Aerospatial Batteries), MBDA France et KNDS.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres :

- Le premier chapitre constitue un état de l'art consacré à la phénoménologie des explosions de poussières, de gaz et de mélanges hybrides, en s'appuyant sur l'analyse des principaux paramètres qui le caractérisent. Il aborde notamment, la combustion de poussières métalliques, en particulier celle d'aluminium et de zirconium ainsi que du méthane en mettant en évidence leurs mécanismes d'allumage et les conditions menant à l'explosion. Une seconde partie se focalise sur les explosions de mélanges hybrides poussière/gaz en présentant les principales études expérimentales menées sur cette thématique.

- Le deuxième chapitre présente une description détaillée des dispositifs expérimentaux, des chaînes et méthodes de mesures associées ainsi que la caractérisation physico-chimique des poudres étudiées.
- Le troisième chapitre présente les résultats de sensibilité et de sévérité d'explosion des poussières d'aluminium, de l'alliage de zirconium-aluminium ainsi que du méthane. Une comparaison est établie entre les résultats obtenus à l'aide de deux types d'allumage : un allumage électrique et un allumeur pyrotechnique. Cette analyse est suivie d'une tentative d'élaboration d'une corrélation permettant de passer d'un type d'allumage à l'autre.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des mélanges hybrides poussières d'aluminium/méthane/air. Il présente les principaux résultats relatifs à l'influence de l'ajout de fraction de méthane sur la sévérité des explosions d'aluminium. Une approche thermodynamique permettant de modéliser les phénomènes observés est également proposée en utilisant le logiciel Ansys® Chemkin.

Enfin, le manuscrit s'achèvera par une synthèse des différents résultats obtenus et une présentation des perspectives envisagées sera proposée.



# Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art sur la phénoménologie des explosions de poussières, de gaz et des mélanges hybrides ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

La première partie est consacrée aux explosions de poussières, avec une présentation des définitions de base, des grandeurs caractéristiques telles que la sensibilité et la sévérité d'explosion.

La deuxième partie se concentre sur les poussières métalliques, en particulier celles d'aluminium et de zirconium. La combustion de ces métaux, leurs mécanismes d'allumage, et les conditions menant à l'explosion sont abordés pour illustrer les propriétés de ces matériaux énergétiques.

La troisième partie porte sur la combustion et l'explosion du méthane. Cette section examine les paramètres d'inflammabilité, la sévérité et les conditions de propagation de la flamme.

Enfin, la dernière partie traite les explosions des mélanges hybrides, c'est-à-dire des mélanges de poussières et de gaz. Ces explosions se distinguent par des interactions complexes entre la phase solide et la phase gazeuse, ainsi que par des échanges thermiques spécifiques. Les propriétés d'inflammabilité et de sévérité ainsi que les mécanismes de combustion de ces mélanges sont analysés.

## I.1 Phénoménologie des explosions de poussières

### I.1.1 Définition d'une poussière

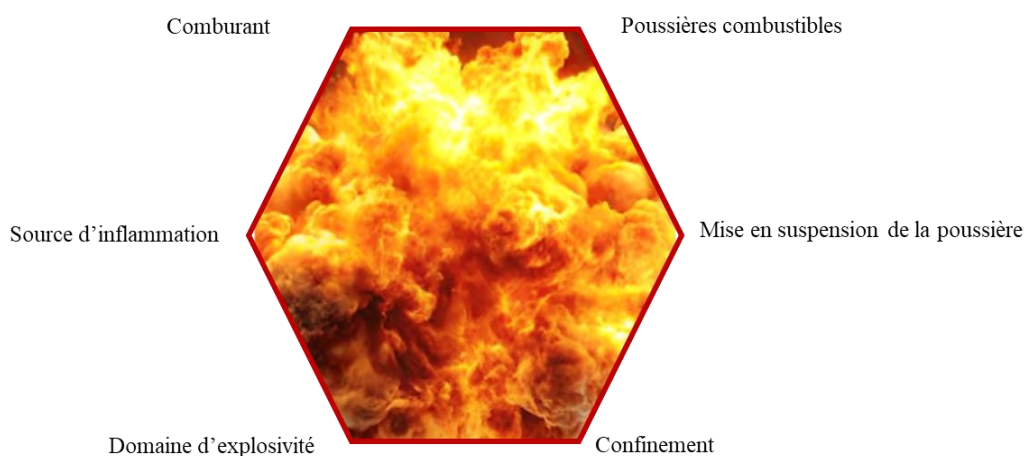
Le terme poussière désigne un matériau solide finement divisé, constitué de particules de très petite taille pouvant varier en composition et en dimension. Selon les différentes normes et les critères de taille notamment varient.

Selon la norme britannique BS 2955 [12] les poudres sont des matériaux avec des tailles de particules inférieures à 1000  $\mu\text{m}$ , tandis que les poussières sont définies comme des matériaux ayant des tailles de particules inférieures à 76  $\mu\text{m}$ . La norme NFPA 68 [13] étend cette définition en considérant les poussières comme des solides divisés ayant des tailles de particules inférieures ou égales à 420  $\mu\text{m}$ . La définition du code français du travail est plus restrictive que celle de la NFPA, dans son article R4222-3, il précise que les poussières sont toute particule solide dont le diamètre aérodynamique (dénomination employée dans le texte de loi) est au plus égal à 100  $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, toute poussière suffisamment fine peut provoquer une explosion si elle est combustible, ce qui signifie qu'elle peut réagir de manière exothermique avec un comburant, généralement l'oxygène de l'air.

### I.1.2 Définition et principe d'une explosion de poussière

Une explosion de poussière est une combustion très rapide de fines particules métalliques ou organiques en suspension dans un comburant, généralement l'oxygène de l'air. Pour que la combustion se produise, trois éléments essentiels sont nécessaires : le combustible, le comburant et une source d'inflammation. Toutefois, pour qu'une explosion de poussière survienne trois conditions supplémentaires doivent être réunies. Le schéma de l'hexagone des explosions en Figure I. 1 illustre de manière synthétique les conditions requises pour qu'une explosion de poussière se produise.



**Figure I. 1 - Hexagone de l'explosion de poussières**

- Poussières combustibles : elles peuvent comprendre la plupart des matières organiques naturels (sucre, farine de céréales, lin, etc.), des matières organiques synthétiques (plastiques, des pigments organiques, etc.), des poussières métalliques (aluminium, magnésium, zirconium, zinc, etc.).
- Présence d'un comburant : l'oxygène de l'air est le comburant le plus courant dans le contexte des risques industriels.
- Source d'inflammation : un nuage de poussière combustible ne commencera à brûler que s'il est exposé à une source de chaleur suffisamment intense [14]. La source d'inflammation peut être d'origine mécanique (frottement, choc), d'origine électrique (courant électrique) ou thermique (contact d'un point chaud).
- Mise en suspension : les procédés industriels peuvent maintenir naturellement les particules en suspension, en utilisant des techniques telles que les systèmes de ventilation comme les aspirateurs industriels, les souffleries et les conduits d'aération. Ces techniques peuvent créer une pression suffisante pour soulever et maintenir les particules en suspension. De plus, les opérations de remplissage ou de vidage de réservoirs peuvent provoquer des turbulences qui mettent les particules en suspension. Enfin une explosion primaire peut produire une onde de souffle puissante, soulevant les particules de poussières et formant un nuage de poussière susceptible de provoquer une explosion secondaire.

Compte tenu de ces processus de mise en suspension, les particules de poussières sont principalement entraînées dans l'écoulement d'air par la force de traînée exercée sur chacune d'elles. La force de traînée est une résistance exercée par l'air sur les particules qui s'oppose au mouvement et qui est colinéaire au vecteur vitesse de la particule. Les particules de petite taille suivent ainsi l'écoulement du fluide, et seule la gravité s'oppose à leur maintien en suspension. Lorsque ces particules s'immobilisent et commencent à retomber après un certain temps, on dit qu'elles sédimentent.

Ce temps de suspension dépend de la taille des particules, plus la taille des particules est petite, plus la force de traînée relative est importante par rapport à leur poids. Cela signifie que leur vitesse de sédimentation diminue et que les particules restent en suspension plus longtemps [15]. La vitesse de sédimentation, dans un écoulement laminaire, a été calculée selon la loi de Stokes :

$$v = \frac{2 g r^2 (\rho_p - \rho_f)}{9 \mu} \quad \text{I. 1}$$

Avec :

$r$  : rayon de la particule considérée comme sphérique (m)

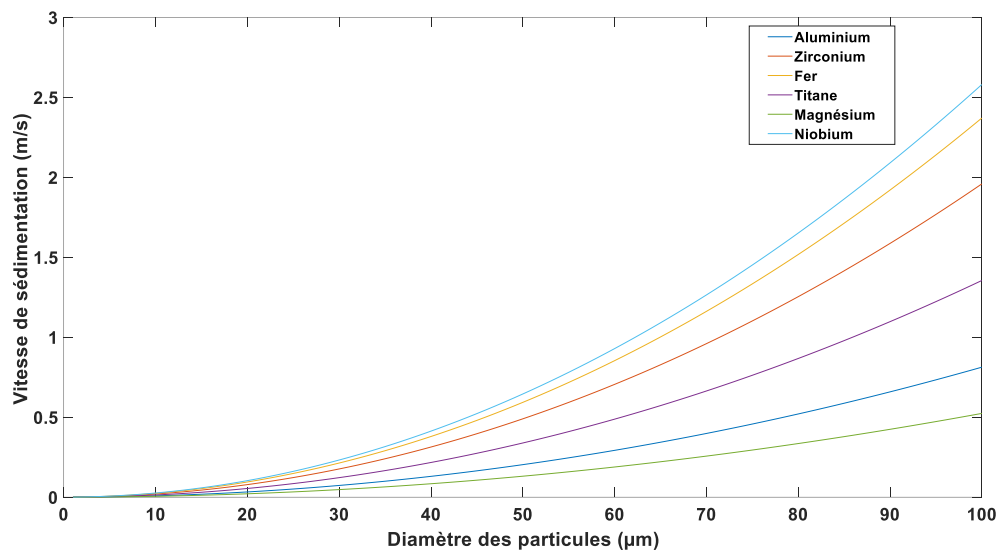
$\rho_p$  : masse volumique de la particule solide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_f$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$g$  : l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide ( $\text{Pa.s}$ )

Même si l'écoulement n'est généralement pas laminaire dans de nombreux cas, la taille et la nature des particules influencent fortement la vitesse de sédimentation. La Figure I. 2 montre que les particules métalliques de grande taille sédimentent rapidement, tandis que les particules de petite taille restent en suspension plus longtemps.



**Figure I. 2 - Influence du diamètre des particules sur la vitesse de sédimentation**

- Confinement : le confinement joue un rôle important dans la sévérité et l'ampleur d'une explosion de poussière. En l'absence de confinement, une déflagration peut toujours avoir lieu mais elle sera généralement moins violente. Cependant, lorsque le nuage de poussière est confiné, la pression s'accumule rapidement ce qui peut provoquer une explosion plus puissante et destructive. Ce confinement peut être partiel comme dans le cas d'un silo de stockage par exemple ou total comme des enceintes fermées.
- Domaine d'explosivité : le domaine d'explosivité désigne la concentration en particules dans l'air (ou un autre comburant) dans laquelle une explosion de poussière peut se produire. Cette plage est définie par deux limites, la limite inférieure d'explosivité LIE et la limite supérieure d'explosivité LSE. En dessous de la LIE, il n'y a pas assez de particules combustibles pour maintenir la combustion, tandis qu'au dessus de la LSE, il y a trop de particules, ce qui limite l'accès de l'oxygène nécessaire à la combustion. L'explosion ne peut donc se produire que lorsque la concentration des particules se situe entre ces deux limites.

### I.1.3 Les grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières

Les caractéristiques de sécurité sont essentielles pour la détermination des risques d'explosion lors de la manipulation de poussières combustibles et pour la conception de mesures de sécurité.

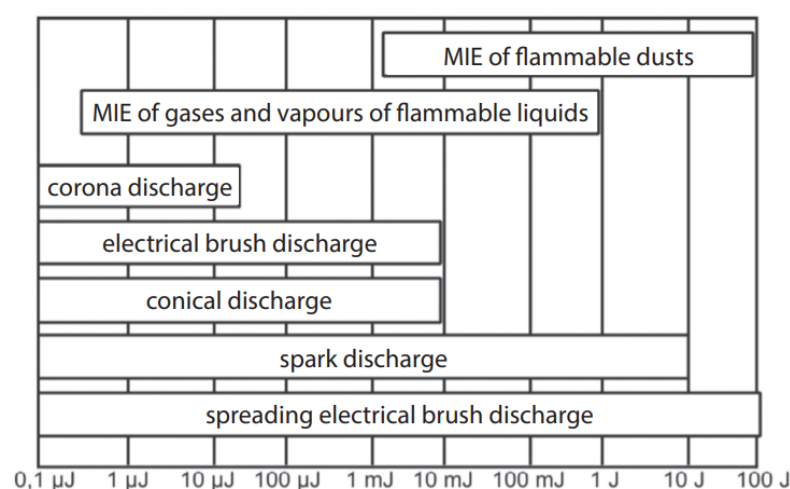
De nombreux paramètres ont été définis permettant de caractériser les explosions de poussières. On distingue deux familles de paramètres, une liée à la sensibilité à l'inflammation et une seconde famille liée à la sévérité d'explosion.

#### I.1.3.1 La sensibilité d'explosion de poussière

L'étude de la sensibilité à l'inflammation est essentielle dans le cadre industriel pour mettre en place des mesures de sécurité préventive. Les caractéristiques de la sensibilité à l'allumage incluent principalement l'énergie minimale d'inflammation (EMI), la concentration minimale d'explosion (CME) et les températures minimales d'inflammation (TMI).

##### I.1.3.1.1 Énergie minimale d'inflammation (EMI)

L'énergie minimale d'inflammation (EMI) est considérée comme l'un des paramètres les plus critiques pour évaluer les risques d'inflammation. L'EMI représente l'énergie minimale qu'une étincelle électrique doit fournir pour déclencher l'inflammation d'une atmosphère explosive. Cette étincelle agit comme un déclencheur transmettant l'énergie nécessaire à l'allumage. La facilité avec laquelle une étincelle électrique peut être produite et sa capacité à reproduire diverses conditions de fonctionnement expliquent leur utilisation répandue dans l'industrie pour étudier les phénomènes d'allumage. La Figure I. 3 illustre les différentes énergies associées à diverses sources d'inflammation (décharges électrostatiques), comparées aux valeurs de l'énergie minimale d'inflammation pour les poussières, les gaz et les vapeurs inflammables [16].



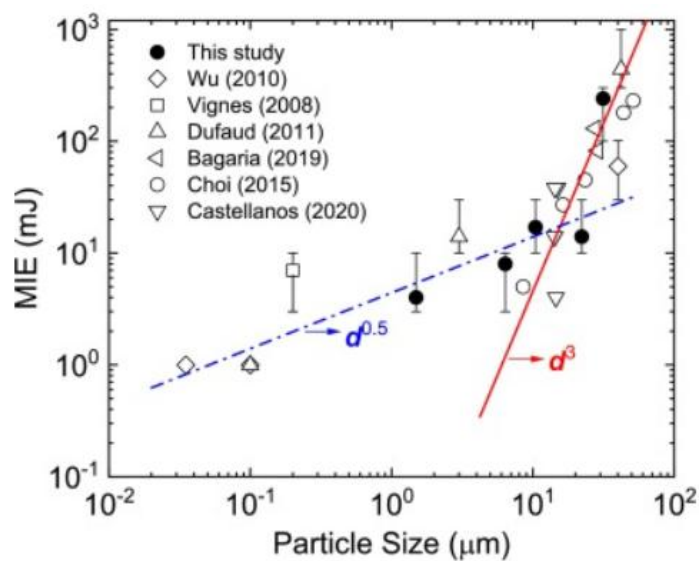
**Figure I. 3 - Valeur de l'énergie libérée par des sources d'inflammation et valeurs de l'énergie minimale d'inflammation des substances inflammables [16]**

L'énergie minimale d'inflammation est déterminée en utilisant le tube de Hartmann modifié ou le Mike 3 (Figure I. 4) comme proposé dans les normes ASTM E2019-0 :2019 [17] et ISO/IEC 80079-20-2 :2016 [18]. Le principe de mesure de l'EMI dans cette étude est détaillé dans le chapitre suivant.



**Figure I. 4 - Tube de Hartman modifié de type Mike 3 [19]**

L'EMI dépend de plusieurs paramètres dont la distribution granulométrique des particules. Cette dernière est essentielle pour évaluer la sensibilité à l'inflammation d'une poudre. En particulier, le diamètre moyen  $d_{50}$  des particules joue un rôle déterminant dans l'EMI, comme illustré dans la Figure I. 5. Cette figure montre l'effet de la taille des particules d'aluminium sur les valeurs de l'EMI : la valeur de l'EMI diminue à mesure que le diamètre des particules diminue.



**Figure I. 5 - Effet de la taille des particules d'aluminium sur l'EMI [19]**

#### I.1.3.1.2 Concentration minimale d'explosion (CME)

La concentration minimale d'explosion CME d'une poudre est la concentration minimale de poussière en dessous de laquelle aucune flamme ne peut se propager dans le nuage de poussière. La CME est déterminée suivant la norme EN 14034-3:2006 +A1:2011 [20] dans la sphère de 20L ou dans l'enceinte normalisée de 1 m<sup>3</sup>. La valeur minimale à laquelle une explosion a été observée correspond à la CME. Dans la sphère de 20L, une explosion correspond à une augmentation d'au moins 0,3 bar par rapport à la pression initiale avant l'inflammation.

La CME n'est pas intrinsèque à la poussière seule, elle varie en fonction de la granulométrie des particules. Comme l'a mentionnée Eckhoff [14], plus la taille des particules est petite plus la CME est basse. La CME dépend également des conditions d'inflammation telles que la température et la pression initiales, le niveau de turbulence, l'énergie d'inflammation ainsi que le volume d'essai utilisé. En effet, dans l'étude menée par Altwal et Véhot [21], il a été observé que les résultats obtenus avec le tube de Hartmann modifié montrent une augmentation de la CME avec la taille des particules de soufre. En revanche, les expériences réalisées dans la sphère de 20L n'ont pas montré de tendance similaire en raison de la fragmentation des particules pendant la dispersion ce qui souligne que les conditions d'essai peuvent affecter les résultats obtenus.

Cependant, si on augmente la concentration bien au-delà de la CME, un effet d'extinction peut apparaître par manque de comburant. Ainsi, une concentration maximale est atteinte pour laquelle la propagation de la flamme devient impossible. Cette concentration appelée concentration supérieure d'explosion CSE, n'est généralement pas déterminée bien qu'elle existe théoriquement. Cependant, en pratique la sédimentation des poussières peut permettre à un nuage initialement au dessus de cette CSE d'atteindre une zone d'explosivité. Ce phénomène se produit notamment lorsque le niveau de turbulence n'est pas suffisant pour maintenir les poussières en suspension permettant ainsi au nuage de retrouver une concentration dans la zone d'explosivité.

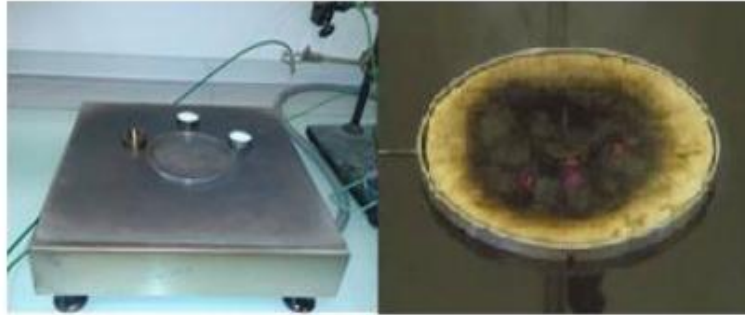
#### I.1.3.1.3 Température minimale d'inflammation (TMI) en nuage et en couche

Les poudres combustibles peuvent s'auto-enflammer lorsque leur température atteint un seuil suffisant pour déclencher une réaction de combustion. La température à partir de laquelle ce phénomène se produit est la température minimale d'inflammation (TMI). Cette grandeur a deux définitions différentes selon que la poudre est dispersée dans une phase gazeuse ou sous forme de couche de poussière.

- Température minimale d'inflammation (TMI) d'une couche de poussière : c'est la plus faible température à laquelle la couche de poudre s'enflamme. La TMI en couche se détermine à l'aide d'une plaque chauffante normalisée ( Figure I. 6) en suivant la norme

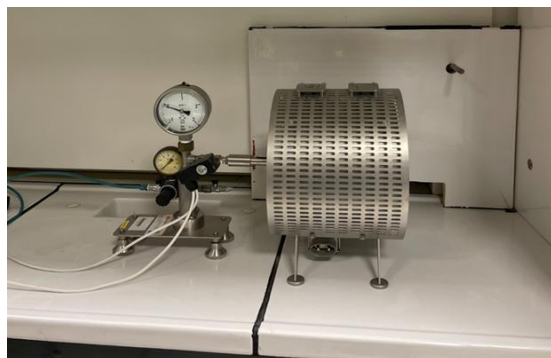
CEI/IEC 1241-2-1 :1994. L'inflammation d'une couche de poussière est considérée comme ayant eu lieu si l'une des conditions suivantes est satisfaite [22] :

- Apparition de flamme voire de rougeoiement dans le matériau
- Une température mesurée d'au moins 450°C
- Une augmentation de la température de 250°C ou plus par rapport à la température de la surface [22].



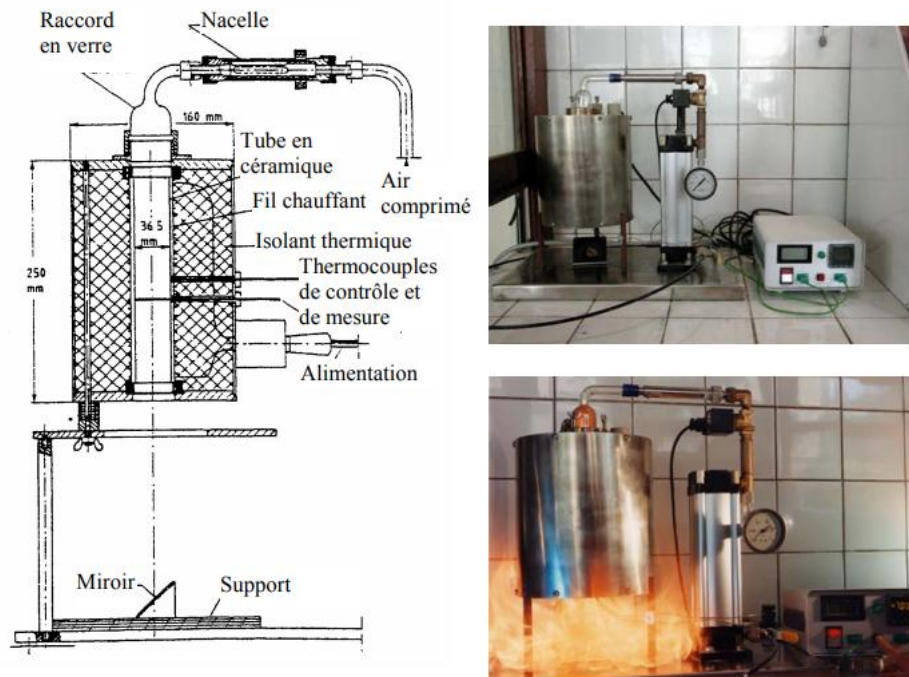
**Figure I. 6 - Plaque chauffante normalisée et couche de poudre avec anneau en acier utilisées pour déterminer la TMI en couche [23]**

- Température minimale d'inflammation(TMI) en nuage : c'est la plus faible température de la paroi interne d'un four dans lequel un nuage de poussière s'enflamme. Deux dispositifs sont utilisés pour mesurer la TMI d'un nuage de poussière.
  - Le four horizontal dit BAM développé en Allemagne en 1966 par BundesAnstalt für MaterialForschung und Prüfung, est constitué d'un tube horizontal en acier résistant aux hautes températures et chauffé électriquement. Le four BAM est chauffé jusqu'à une température maximale approximative de 600°C. La température du four est ensuite réduite par paliers de 50°C. Ce processus est répété jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne soit observée. Le four est réchauffé jusqu'à la température supérieure la plus proche. Le test est ensuite répété en diminuant la température par paliers de 10°C jusqu'aucune inflammation ne soit observée.



**Figure I. 7 - Photographie du four BAM**

- Le four Godbert-Greenwald est constitué d'un tube vertical en silice chauffé électriquement dont la partie haute est reliée à la nacelle contenant l'échantillon de poussière. La température du four est augmentée par paliers successifs de 50°C jusqu'à ce qu'une inflammation soit obtenue, puis réduite par paliers de 20°C jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne soit observé sur 10 essais consécutifs. L'inflammation du nuage de poussière est considérée lorsque la flamme dépasse la base du tube. Les observations sont facilitées grâce à un miroir incliné installé juste en dessous de l'embouchure inférieure du four.

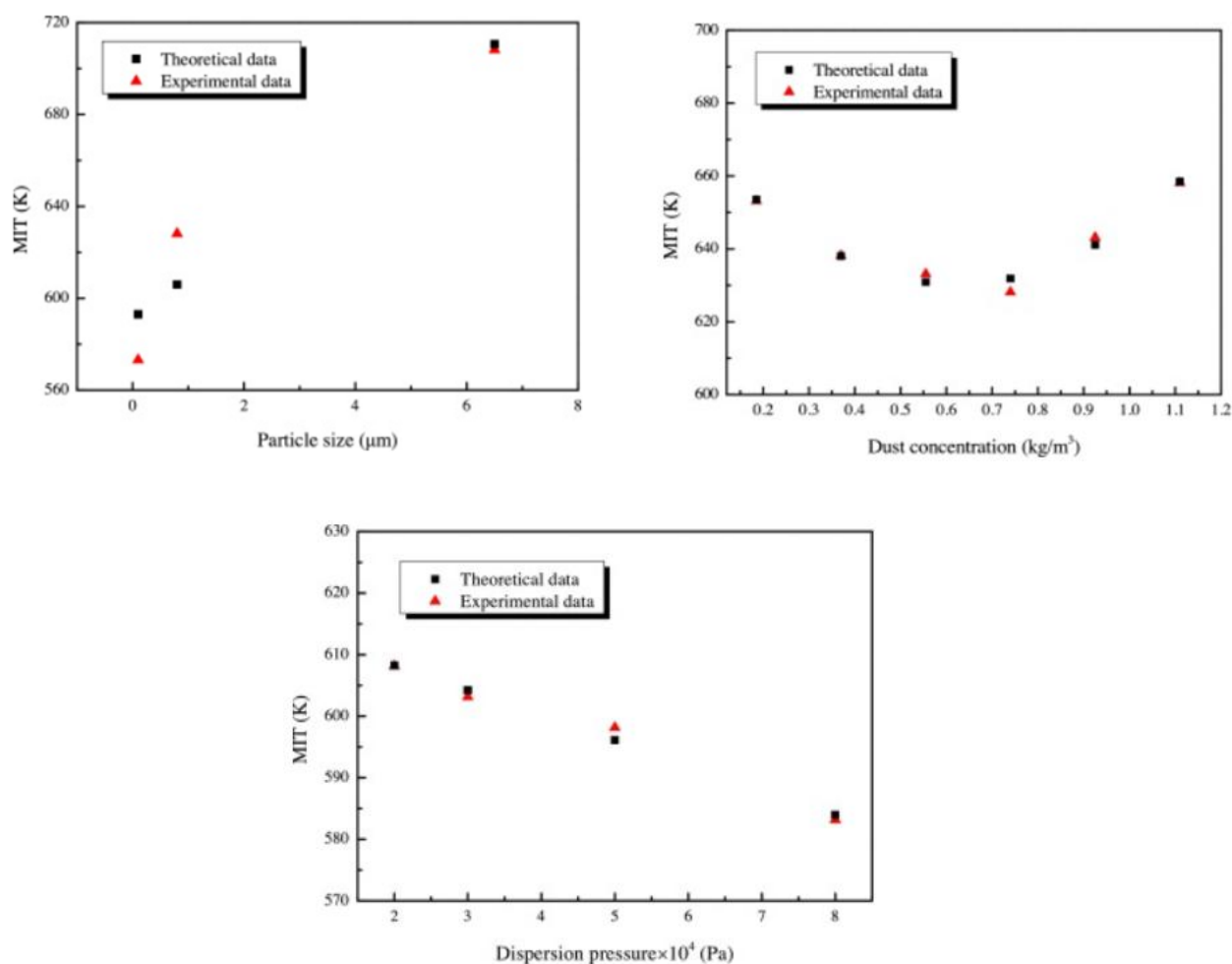


**Figure I. 8 - Schéma et photographie du four Godbert-Greenwald [24]**

La taille des particules, la concentration de poussières et la pression de dispersion ont une influence significative sur la TMI. La Figure I. 9 [25] illustre l'effet de ces paramètres sur la TMI d'une poudre de poussière d'aluminium. Dans l'étude de Deng et al. [25], les résultats ont montré que plus les particules sont petites, plus la sensibilité à l'inflammation du nuage de poussière augmente. En effet, lorsque la taille des particules diminue, la surface totale augmente ce qui accroît la réactivité chimique avec l'oxydant libérant ainsi plus de chaleur et accélérant l'échange thermique entre les particules d'aluminium et le four environnant.

Pour la concentration de poussière c'est-à-dire la quantité de poussière injectée dans le four Godbert-Greenwald, une valeur minimale de TMI est observée à une concentration spécifique correspondant probablement au point d'équilibre entre la quantité de particules fines et l'effet de dissipation de chaleur. Au-delà de cette concentration, la TMI augmente car l'oxygène devient insuffisant pour une combustion complète, nécessitant une absorption d'énergie supplémentaire pour l'inflammation.

Concernant la pression de dispersion, la TMI diminue avec la pression de dispersion ce qui pourrait être lié à l'augmentation de la probabilité de collision entre les particules et l'oxygène, entraînant une augmentation de la vitesse de réaction et facilitant les phénomènes de désagglomération au sein du nuage de poussière.



**Figure I. 9 - L'influence de la taille des particules, de la concentration de poussière et de la pression de dispersion sur la TMI [25]**

### I.1.3.2 La sévérité d'explosion de poussière

Bien que des mesures de sécurité préventives soient généralement mises en œuvre pour réduire la probabilité d'une explosion de poussière, il est important de prévoir également des stratégies pour limiter les conséquences potentielles de tels événements. La compréhension et l'évaluation de la sévérité d'une explosion de poussière, en complément des paramètres de sensibilité à l'inflammation, sont essentielles pour concevoir des systèmes de protection efficaces et prévenir les dommages aux infrastructures, à l'environnement et aux personnes. La sévérité d'explosion est quantifiée principalement par deux paramètres : la pression maximale d'explosion  $P_{\max}$  et la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  (Figure I. 10)

- Surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  : représente la valeur maximale de pression atteinte au cours d'une série d'essais d'explosion.
- Vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  : représente la valeur maximale de l'augmentation de la pression par unité de temps obtenue au cours d'une série d'essais d'explosion.

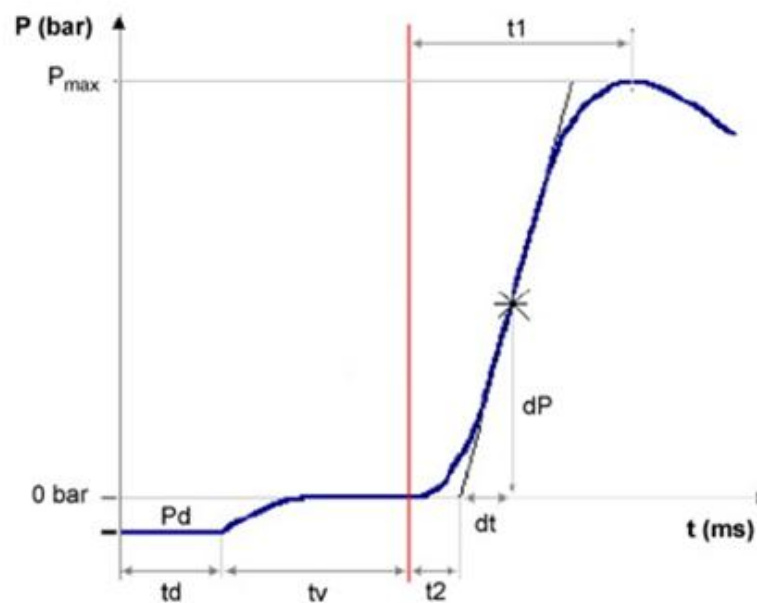


Figure I. 10 - L'évolution de la pression en fonction du temps pendant une explosion de poussières

Le premier dispositif pour étudier la sévérité des explosions de poussières a été développé par Hartmann et son équipe en 1943 [26]. Ils ont conçu une chambre cylindrique de 1,2 L. Jusqu'aux années 1970, le dimensionnement de l'événement était basé sur les données obtenues avec cette bombe de Hartmann. Ce dimensionnement s'est souvent avéré inadéquat en raison de son volume, qui était trop petit pour produire des explosions représentatives des conditions industrielles réelles. Face à ces limitations, en 1971, Bartknecht a proposé un récipient plus grand de 1 m<sup>3</sup>. Bien que l'utilisation du récipient de 1 m<sup>3</sup> ait semblé donner des résultats cohérents et ait été accepté dans le monde entier (ISO 6184/1 [27]), des efforts ont été

faits pour miniaturiser ce récipient afin de faciliter les essais et de permettre leur réalisation en laboratoire. Siwek [28], en 1977, a commencé à développer des récipients de plus petit volume capable de produire le même degré de dispersion de poussière et de turbulence que le récipient de 1 m<sup>3</sup>. Il a commencé par une bombe de 5 L puis une de 10 L. Ses recherches a finalement abouti à la sphère de 20 L qui apparait désormais dans les normes EN 14034-1,2011 [29] et EN14034-2,2011 [30] comme une alternative au récipient de 1 m<sup>3</sup> (Figure I. 11).



**Figure I. 11 - Le récipient de 1m<sup>3</sup> (ISO 6184/1) et la sphère de 20 L(EN14034)[31]**

Cependant, les paramètres de sévérité ne peuvent pas être directement appliqués à des différents volumes représentatifs des sites industriels réels en vue de sélectionner les mesures de protections les plus appropriées. Ils nécessitent d'être transposés par une loi d'échelle appelée loi cubique. Elle est exprimée par l'équation I. 2 pour normaliser la vitesse de montée en pression  $(dP/dt)_{max}$  en fonction du volume de l'enceinte d'essai.

$$K_{st} = \left( \frac{dP}{dt} \right)_{max} V^{\frac{1}{3}} \quad \text{I. 2}$$

Ce coefficient obtenu, appelé un indice d'explosion est couramment utilisé pour classer les poussières d'intérêt en différentes classes d'explosivité en fonction des effets que les explosions peuvent générer.

| $K_{st}$ (bar.m.s <sup>-1</sup> ) | Classe d'explosivité | Intensité de l'explosion   |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|
| $0 < K_{st} \leq 200$             | St 1                 | Explosion faible à modérée |
| $200 \leq K_{st} < 300$           | St 2                 | Explosion forte            |
| $K_{st} \geq 300$                 | St 3                 | Explosion très forte       |

**Tableau I. 1 -  $K_{st}$  et classe d'explosivité des poudres combustibles**

## I.2 Explosion de poussières métalliques

### I.2.1 Combustion et explosion d'un nuage de poussières d'aluminium

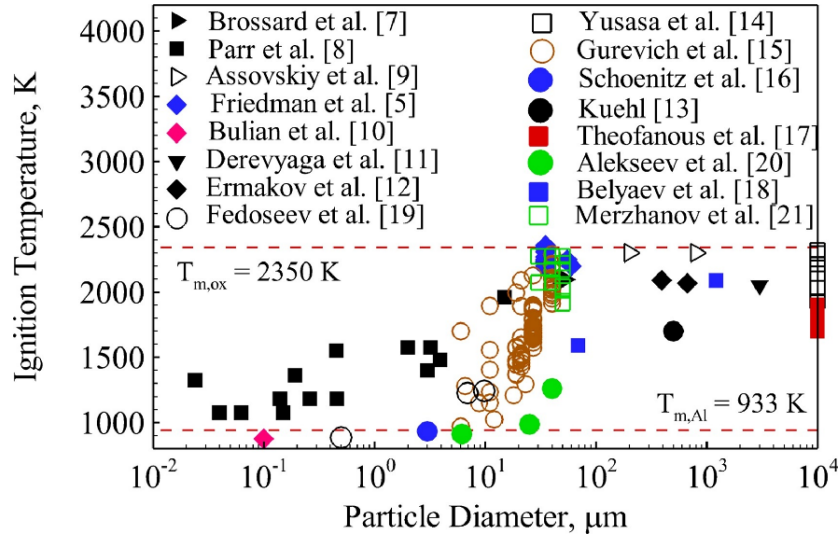
#### I.2.1.1 Combustion de l'aluminium

L'aluminium est un matériau énergétique capable de brûler avec divers oxydants et présentant une enthalpie de réaction élevée. Il est largement utilisé dans les applications militaires, les propulseurs solides et les explosifs. Pour cette raison, la combustion des particules d'aluminium présente un grand intérêt pratique et a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 60 ([21-25], [4]).

##### I.2.1.1.1 Processus d'allumage

Les particules d'aluminium sont enveloppées d'une couche d'alumine passivante qui empêche toute réaction chimique entre le métal et les oxydants présents dans l'environnement. Pour initier la combustion, il est nécessaire de rompre cette couche protectrice d'alumine solide ce qui nécessite une augmentation de la température. En premier lieu, l'aluminium solide atteint son point de fusion à  $T_{\text{fusion, Al}} = 933 \text{ K}$ . Le passage de l'état solide à l'état liquide entraîne alors une augmentation du volume de l'aluminium, ce qui provoque des contraintes mécaniques internes sur la couche d'alumine solide. Selon les résultats de l'étude de Friedman et Maček [32], les températures d'allumage des particules d'aluminium de taille micrométrique sont proche du point de fusion de l'alumine, soit à partir de  $2300 \text{ K}$ . À cette température, la couche d'oxyde se rompt, se liquéfie et se rétracte en formant un lobe qui se déplace à la surface de l'aluminium et peut alors réagir avec les gaz réactifs. Cette étape marque l'allumage et le début de la combustion.

Sundaram et al. [37] ont récapitulé plusieurs travaux précédents dans un graphique illustrant la température d'allumage en fonction de la taille des particules d'aluminium (Figure I. 12). Pour les particules de diamètre supérieur à  $100 \mu\text{m}$ , la majorité des études expérimentales ont montré que l'allumage se produit à des températures proches de la fusion de l'oxyde d'aluminium à  $T_{\text{fusion, Al}_2\text{O}_3} = 2350 \text{ K}$ . En effet, pour les grosses particules, les premières réactions d'oxydation ne sont souvent pas suffisantes pour augmenter significativement la température de la particule car la libération d'énergie est insuffisante pour les enflammer en raison de leur capacité thermique volumique élevée. Cependant pour les particules nanométriques, la température d'allumage tend vers la température de fusion de l'aluminium  $T_{\text{fusion, Al}} = 933 \text{ K}$  où la transition du métal de l'état solide à l'état liquide est suffisante pour créer des fissures dans la couche d'alumine. Cette rupture, due à l'expansion thermique, initie alors une combustion auto-entretenue.



**Figure I. 12 - Température d'allumage de l'aluminium en fonction du diamètre de la particule [37]**

#### I.2.1.1.2 Mode de combustion

La combustion d'une particule métallique conduit généralement à la formation d'un seul oxyde métallique. Le mode de combustion dépend alors notamment des propriétés physiques et thermodynamiques du métal et de son oxyde généré. Si l'énergie fournie par la combustion est suffisante pour amener le métal à sa température de vaporisation, le métal se vaporise alors et la combustion a lieu en phase vapeur au sein d'une flamme de diffusion détachée. Dans le cas contraire, la réaction est restreinte à des réactions hétérogènes de surface entre le métal en phase condensée et les oxydants gazeux. En raison de la nature hautement réfractaire des oxydes métalliques, ces derniers présentent des températures de vaporisation-dissociation élevées. Pour les métaux dont l'oxyde possède une enthalpie de vaporisation supérieure à l'énergie libérée au cours de la réaction, la température de flamme est ainsi limitée par la température de vaporisation-dissociation ou de volatilisation de l'oxyde [38]. En conséquence, cet oxyde ne se vaporise pas pendant la combustion. Glassman et al. [39] ont mis en avant cette relation :

$$\Delta H_{vap} > Q_R - (H_{T_{vap}}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) = \Delta H_{disp} \quad \text{I. 3}$$

où  $\Delta H_{vap}$  est l'enthalpie de vaporisation-dissociation de l'oxyde,  $Q_R$  est l'enthalpie de réaction du métal à la température de référence de 298 K et  $H_{T_{vap}}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$  est l'enthalpie nécessaire pour ramener l'oxyde de la température de référence à sa température de vaporisation à une pression donnée.

Si le critère de Glassman est respecté, la température de flamme  $T_f$  est limitée par la température de vaporisation-dissociation de l'oxyde. Ainsi, la combustion en phase gazeuse d'un métal ne peut finalement s'établir que si la température de vaporisation-dissociation de l'oxyde  $T_{vap}^{oxyde}$  est supérieure à la température de vaporisation du métal  $T_{vap}^{métal}$ .

$$T_{vap}^{oxyde} > T_f > T_{vap}^{métal} \quad \text{I. 4}$$

Lors de la combustion d'une particule d'aluminium, le principal oxyde métallique formé est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une enthalpie standard de formation de  $\Delta H_{f,298K}^\circ = -1676 \text{ kJ/mol}$  alors que  $\Delta H_{vap} + (H_{T_{vap}}^\circ - H_{298K}^\circ) = 2550 \text{ kJ/mol}$  [39]. Selon ces données et en accord avec le critère de Glassman, la particule d'aluminium brûle principalement en phase vapeur dans l'air et la température de flamme reste inférieure à  $T_{vap}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4000 \text{ K}$ .

Cependant, ce critère ne permet pas à lui seul de décrire l'ensemble des phénomènes impliqués lors de la combustion de la particule d'aluminium. En effet, la taille de la particule est un paramètre important pour caractériser le régime de combustion. A cet égard, Bazyn et al. [40] signalent que le mode de combustion de l'aluminium peut passer d'un régime de diffusion à un régime de réaction de surface connu sous le nom « noyau rétrécissant », en fonction de la taille des particules. La Figure I. 13 illustre les différents modes de combustion observés dans le processus de combustion de l'aluminium.

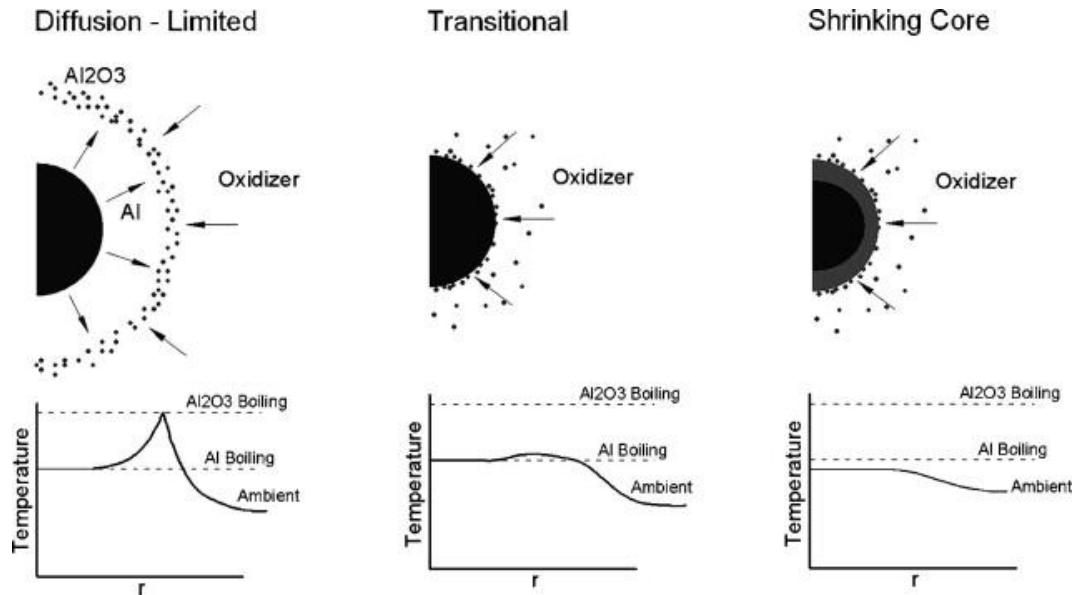


Figure I. 13 - Représentation schématique des structures de flammes observées lors de la combustion de l'aluminium [40]

- **Régime diffusif** : ce régime se caractérise par une flamme détachée sphérique entourant la particule. La température de la flamme est supérieure à la température de vaporisation de l'aluminium mais limitée par la température de vaporisation-dissociation de l'alumine. La combustion est contrôlée donc par la diffusion de l'oxydant tandis que la cinétique chimique est considérée comme infiniment rapide. Ce mode de combustion a été observé pour les grosses particules d'aluminium dans de nombreuses études [41] [42].
- **Régime de transition** : ce régime de transition se produit lorsque le taux de diffusion de l'oxydant augmente par rapport au taux de réaction, à mesure que la taille des particules diminue, le flux d'atomes de métal évaporé et diffusant diminue. L'oxydant diffuse plus près de la surface des particules où les réactions se produisent alors de manière hétérogène sur la surface et en phase gazeuse proche de celle-ci. Dans ce mode, la température de la flamme est proche de la température d'ébullition de l'aluminium.
- **Noyau rétrécissant** : ce régime se caractérise par une cinétique chimique limitante, qui restreint le processus à des mécanismes de réaction hétérogène se déroulant principalement à la surface de la particule. L'énergie libérée lors de la réaction est insuffisante pour générer une vapeur métallique et la température de la flamme est similaire à celle de la particule, restant en dessous de la température d'ébullition de l'aluminium. Ce mode de combustion est observé pour les particules d'aluminium de très petite taille où les effets de tension superficielle entraînent une adhérence forte du revêtement d'alumine à la particule.

Parmi ces trois mécanismes de combustion identifiés, ce sont principalement les mécanismes cinétique et de diffusion qui sont en compétition. Le nombre de Damköler  $Da$  permet de déterminer lequel de ces mécanismes est dominant, il est défini comme suit :

$$Da = \frac{\tau_{diffusion}}{\tau_{cinétique}} = \frac{d_0 i m_{O,\infty} k_s}{4D \ln(1 + i m_{O,\infty})} \quad \text{I. 5}$$

Avec :

$d_0$  : diamètre initial de la particule

$D$  : diffusivité du gaz ambiant

$i$  : le coefficient de stœchiométrie massique

$m_{O,\infty}$  : fraction massique d'oxygène dans le gaz ambiant

$k_s$  : taux de réaction hétérogène par unité de surface (loi d'Arrhénius)

Si  $\tau_{diffusion} > \tau_{cinétique}$ , la diffusion des espèces est le facteur limitant du processus de combustion. Dans ce cas, la combustion a lieu en phase vapeur dans une flamme avec une enveloppe concentrique à la particule, correspondant ainsi au régime diffusif décrit par Bazyn et al. [40]. Dans le cas contraire, la combustion est contrôlée par la cinétique et se déroule

principalement à la surface des particules, ce qui correspond au régime du noyau rétrécissant. La valeur unitaire du nombre de Damköhler marque ainsi la transition entre un régime contrôlé par la diffusion et un régime contrôlé par la cinétique.

En tenant compte de la taille des particules d'aluminium étudiées dans ces travaux de thèse, la combustion se déroule en phase vapeur en régime de diffusion. Comme mentionné précédemment, une couche protectrice d'alumine enveloppe naturellement l'aluminium. L'allumage de la particule n'est pas instantané, car il est précédé d'une phase de chauffage. Lorsque la température de la particule atteint son point de fusion,  $T_{\text{fusion, Al}}=933 \text{ K}$ , l'aluminium se liquéfie. En raison de la dilatation thermique de la particule de l'aluminium, la couche protectrice de l'alumine se fissure sous la pression exercée par l'aluminium liquide. Levitas et al. [43] soulignent que, sous des taux de chauffe élevés, les contraintes au sein de la particule deviennent suffisamment importantes pour que celle-ci libère l'aluminium liquide par désintégration de la couche d'alumine. À ce stade, l'aluminium gazeux entre en contact avec l'oxygène de l'air, soit dès que la goutte d'aluminium commence à s'évaporer, soit lorsque la couche protectrice d'alumine se rompt. Une fois cette rupture effectuée, la combustion commence entraînant la formation d'une flamme de diffusion autour de la particule. La température de flamme étant limitée par la température de vaporisation-dissociation de l'alumine, l'oxyde d'aluminium reste à l'état liquide pendant la réaction, puis forme un résidu solide après l'extinction de la flamme. La Figure I. 14 [44] illustre le processus de combustion d'une particule d'aluminium en régime de diffusion.

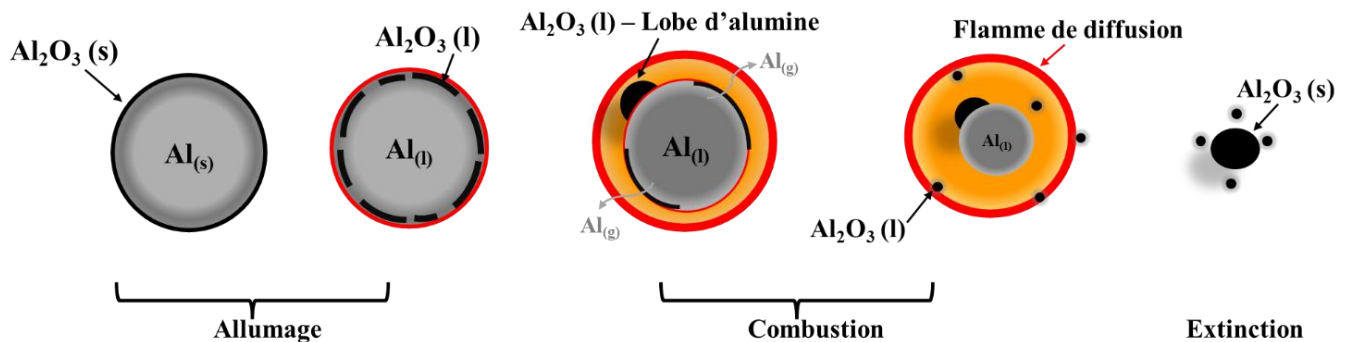


Figure I. 14 - Schéma représentant la combustion en phase vapeur des particules d'aluminium

### I.2.1.1.3 Température de flamme

La température de flamme est la température maximale atteinte dans la zone de combustion d'un mélange combustible-comburant. Cette température a été déterminée dans de nombreuses études.

Glumac et al. [45] ont étudié la combustion de particules d'aluminium de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un tube à choc à haute pression dans des mélanges de  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  et  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ . Les températures ont été déterminées grâce à la spectroscopie d'absorption et d'émission de  $\text{AlO}$  ainsi qu'à la pyrométrie à trois couleurs. Les spectres d' $\text{AlO}$  s'ajustent aux distributions de Boltzmann révélant des températures comprises entre 3000 et 3200 K pour les états excités et fondamentaux. La pyrométrie a, quant à elle, indiqué des températures de 3000 à 3100 K. Ces valeurs, bien que inférieures à la température adiabatique de la flamme et à celle de vaporisation de l'alumine, se rapprochent de la température d'ébullition de l'aluminium. Ces résultats sont cohérents avec une structure de flamme où la combustion se produit à la surface de la particule, une structure déjà observée par Legrand et al. [46] pour la combustion des particules d'aluminium dans le  $\text{CO}_2$ .

Goroshin et al. [47] ont déterminé la température de flamme d'aluminium dans l'air et dans des mélanges d'oxygène, d'argon et d'hélium stabilisées dans un brûleur de type Bunsen. Ils ont utilisé un spectromètre à basse résolution pour obtenir les spectres larges dans la plage 350-1000 nm et un instrument à haute résolution pour observer les bandes moléculaires d' $\text{AlO}$  et de l'aluminium atomique non ionisé. Les températures maximales obtenues étaient d'environ 3250 K pour des flammes aluminium-air et 3350 K quand l'oxygène était dilué dans l'argon ou l'hélium.

Les travaux de thèse de Bocanegra [15] ont porté sur la combustion d'un nuage de particules micrométrique et nanométrique d'aluminium. Les résultats ont montré que les températures de la phase gazeuse et de la phase condensée pour le nuage de particules nanométriques sont inférieures à celles du nuage de particules micrométriques. Les températures déterminées pour les particules micrométriques sont les mêmes en phase gazeuse et condensée environ  $T=3300 \pm 50$  K. Pour les particules nanométriques, la température de la phase gazeuse a été évaluée à  $T=2900 \pm 100$  K. Ces résultats indiquent que les réactions chimiques en phase gazeuse sont moins exothermiques dans le cas des particules nanométriques que dans le cas des particules micrométriques. Ceci est en accord avec les observations de Bazyn et al. [40] qui ont démontré que la combustion des particules nanométriques est dominée par les réactions de surface.

Badiola et al. [48] ont analysé les profils d'émission d' $\text{AlO}$  et ont déterminé les températures de flamme lors de la combustion de particules micrométriques d'aluminium dans une atmosphère  $\text{O}_2/\text{N}_2$  avec différentes concentrations d'oxygène (21%, 15% et 10%). Les

auteurs ont mis en évidence deux phases principales pour la combustion de l'aluminium. La première phase se caractérise par une forte émission d'AlO et une température élevée, d'environ 3000 K, associée à un régime de combustion en phase gazeuse. La deuxième phase est marquée par une diminution progressive des émissions d'AlO et de la température de la flamme. Pendant cette phase, la flamme en phase vapeur se rapproche de la surface de la particule, favorisant ainsi l'apparition des réactions hétérogènes de surface. Pour une concentration de 15 % d'O<sub>2</sub>, les températures de flamme augmentent avec la taille des particules, dans une plage de 2 à 20 µm. Cependant, à 10% d'O<sub>2</sub>, les températures de flamme sont nettement plus basses, environ 2000 K pour toutes les particules, ce qui indique un processus contrôlé par les réactions de surface. À mesure que la concentration d'O<sub>2</sub> diminue, l'émission d'AlO décroît et la température de la flamme diminue également.

Lomba et al. [49] ont déterminé la température de flamme pour des particules d'aluminium d'un diamètre moyen de 7 µm dans un brûleur, en utilisant un spectromètre pour analyser les émissions spectrales. La température des émissions d'AlO (g), correspondant à la température de la phase gazeuse dans la flamme, a été calculée. Les résultats obtenus indiquent une température de flamme de  $T = 3146 \pm 180$  K.

Millogo [11] a déterminé la température de flamme de particules d'aluminium dans la sphère de 20 L à des concentrations de 300, 350 et 1200 g/m<sup>3</sup>. Les températures ont été déterminées aux instants où les bandes AlO étaient visibles aux spectromètres. Les températures de flamme obtenues pour ces concentrations étaient respectivement de 2920 K, 3050 K et 3300 K.

Plus récemment, Laboureur [50] a caractérisé expérimentalement une flamme de prémélange aluminium/air dans le même brûleur de type Bunsen utilisé par Lomba et al. [49]. Il a apporté quelques modifications pour améliorer le dispositif expérimental. Il a déterminé la température de la phase condensée dans la zone de réaction ainsi que la température en surface de la goutte d'aluminium en analysant le spectre d'émission de la flamme. Les températures de la phase condensée varient entre 3630 K et 3345 K pour une richesse allant de 0,7 à 1,1, tandis que la température en surface de la goutte d'aluminium reste globalement constante autour de 2250 K.

#### I.2.1.1.4 Mécanisme réactionnel de la combustion de l'aluminium

L'un des premiers mécanismes cinétiques de l'aluminium à avoir été proposé est celui de Bucher et al. [51] en 1996. Ils ont étudié la combustion d'une particule d'aluminium isolée dans l'air. Les auteurs ont proposé un schéma réactionnel décrivant la formation et les réactions de divers oxydes d'aluminium. Ce mécanisme inclut une étape fondamentale d'évaporation de l'aluminium, suivie de réactions impliquant différents oxydes et aboutissant à la formation

d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ . Cependant, bien que le schéma soit complet, son application a été limitée par l'absence de données thermodynamiques et cinétiques.

Catoire et al. [52] ont proposé un mécanisme cinétique contenant Al/C/O/H pour évaluer l'effet de la pression de vapeur de l'aluminium liquide sur la réactivité de  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$ . Leur étude montre que même à de très faibles concentrations d'aluminium, la pression de vapeur de l'aluminium liquide dans une plage de température de 1000 à 1300 K et de pressions comprises entre 30 à 200 bars, peut réduire les délais d'allumage du mélange de  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  jusqu'à un facteur trois.

Huang et al. [53] ont étudié l'effet de la granulométrie sur la combustion de poussières d'aluminium dans l'air en s'appuyant sur le mécanisme réactionnel Al/ $\text{O}_2$  simplifié issu des travaux de Catoire et al. [52]. Le mécanisme comporte 10 réactions et 8 espèces. Les auteurs ont utilisé le logiciel SENKIN, qui permet d'intégrer numériquement les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un mélange homogène dans un système fermé. L'objectif de leur étude était d'identifier les principales voies réactionnelles ainsi que les mécanismes de libération de chaleur. Par la suite, ils ont analysé la combustion de mélanges stoechiométriques d'aluminium à l'état gazeux et liquide dans l'air dans un environnement adiabatique à pression constante.

Bojko et al. [54] ont développé un modèle de combustion de particules d'aluminium entièrement compressible, unidimensionnel et sphériquement symétrique visant à mieux comprendre la transition entre une combustion contrôlée par diffusion et une combustion contrôlée par la cinétique. Le modèle repose sur le mécanisme d'oxydation de l'aluminium établi par de Washburn et al. [55] [56]. Ce mécanisme comporte 46 réactions et 22 espèces pour l'oxydation de l'aluminium dans l' $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La validation de leur modèle a été réalisée en s'appuyant sur des données expérimentales et des simulations de Bucher et al. [57].

Les travaux de thèse de Glorian [58] ont permis de souligner l'importance de la chimie de surface pour la combustion des particules d'aluminium. La modélisation multi-échelle a été utilisée afin d'élaborer un mécanisme hétérogène qui permet d'interpréter la réactivité chimique à la surface de l'aluminium. Ce mécanisme de surface développé est mis en œuvre en association avec le mécanisme en phase gazeuse de Catoire et al. [52]. Le mécanisme hétérogène comprend 57 réactions élémentaires réversibles et 58 espèces dont 20 espèces de surface. L'évaluation cinétique du mécanisme a été réalisée à l'aide du logiciel SKSAMPLE, utilitaire de CHEMKIN. Les résultats obtenus concernant les temps de combustion et les tailles de résidu d'alumine sont globalement en accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature.

Cependant, ces modèles ont été développés à partir de réactions élémentaires choisies de manière arbitraire, en se basant principalement sur des estimations thermodynamiques ou cinétiques. Ils ne prenaient en compte qu'un nombre restreint de réactions. Pour simuler avec

précision les processus chimiques complexes liés à l'oxydation de l'aluminium, il est essentiel d'intégrer un plus grand nombre de réactions élémentaires, notamment celles impliquant la combinaison de molécules intermédiaires ou de radicaux. Malheureusement, les données expérimentales disponibles sur les réactions élémentaires entre les atomes d'aluminium et l'O<sub>2</sub> ou AlO et d'autres molécules, sont encore limitées dans littérature. De plus, les données thermodynamiques et les vitesses de différentes réactions sont requises pour avoir un mécanisme cinétique complet. Cela s'avère particulièrement problématique dans le cas de l'aluminium où une grande partie des données reste encore largement inconnue. C'est dans ce cadre qu'en 2021, Sabaa et al. [59] ont développé un mécanisme complet et détaillé pour l'oxydation de l'aluminium dans l'O<sub>2</sub> en phase gazeuse. Des calculs de chimie quantique ont été entrepris afin d'obtenir les structures des intermédiaires présents sur les chemins réactionnels. 76 réactions élémentaires ont été étudiées pour les intermédiaires Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et une analyse de la cinétique chimique a permis de déterminer la principale voie d'oxydation menant à Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> qui est le produit final de ce modèle.

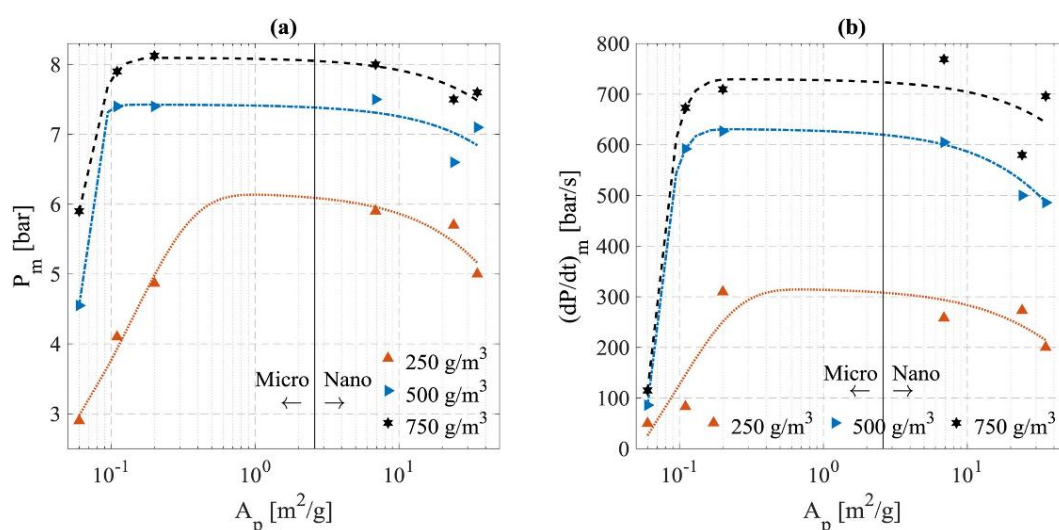
#### I.2.1.2 Explosibilité des poudres d'aluminium

De nombreuses études expérimentales ont examiné les caractéristiques d'explosion de la poussière d'aluminium en se concentrant sur la mesure de la sévérité d'explosion et la sensibilité à l'inflammation .

Li et al. [60] ont étudié l'effet de la concentration, de la taille et plus particulièrement de la surface spécifique des particules d'aluminium sur les paramètres de sévérité  $P_{\max}$  et  $(dP/dt)_{\max}$  dans la sphère de 20 L. Les auteurs ont également déterminé la vitesse de propagation de la flamme et analysé les produits de combustion. Les surpressions maximales et les vitesses de montée en pression maximales sont obtenues à une concentration de 500 g/m<sup>3</sup>, bien que la concentration stœchiométrique d'aluminium soit de 315g/m<sup>3</sup>, ce qui indique que l'explosion de la poussière d'aluminium est incomplète. En fixant une concentration d'aluminium, les paramètres de sévérité diminuent à mesure que le diamètre moyen des particules augmente et augmentent également avec l'augmentation de la surface spécifique des particules. En effet, la diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique, ce qui intensifie le transfert de chaleur vers le noyau des particules d'aluminium, accélérant ainsi leur processus d'oxydation. De plus, ils ont noté que la vitesse de propagation de la flamme augmente avec la diminution de la taille des particules. Comme décrit par Bazyn et al. [40], le mécanisme de combustion passe alors d'un mode contrôlé par la diffusion à un mode contrôlé par la cinétique. En analysant les produits de combustion, il a été révélé des morphologie différentes en fonction de la sévérité d'explosion : plus la pression d'explosion est élevée, plus les particules d'oxydes formées sont petites et présentent une structure nanométrique. Les auteurs ont montré, à l'aide de la diffraction des rayons X, que pour les faibles pressions, les produits de combustion sont principalement constitués de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des pics de diffraction correspondant aux réflexions

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (220) et (440). En revanche, à des pressions d'explosion élevées, la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est détectée.

Une seconde étude menée par Serrano et al. [61], a également examiné la surface spécifique  $A_p$  afin de déterminer les paramètres de sévérité de l'aluminium en fonction de celle-ci. Les résultats ont montré que la pression maximale  $P_{\max}$  ainsi la vitesse de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  augmentent tant que la taille des particules reste dans le domaine des micromètres ( $A_p < 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par la suite, ces paramètres atteignent un plateau avant de diminuer lorsque la taille des particules passe en dessous du domaine des micromètres ( $A_p > 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), comme l'illustre la Figure I. 15. Une tendance à la baisse de la sévérité à partir de  $A_p = 3 \text{ m}^2/\text{g}$ , une valeur cohérente avec celle rapportée par Brouillard et al. [62] pour les poussières d'aluminium. Ces résultats confirment la transition d'un régime de combustion contrôlé par la diffusion à un régime contrôlé par la cinétique à mesure que la taille des particules diminue et que les nanoparticules s'agglomèrent. Les auteurs ont étudié également l'effet de la turbulence en modifiant la géométrie de l'injecteur (« Rebound », « Symétrique » et « N6 ») ainsi que les délais d'allumage sur les paramètres de sévérité. Ils ont conclu que l'injecteur « Rebound » reste toujours l'option la plus fiable en termes de sécurité pour les conditions de test standard.



**Figure I. 15 - (a) Pression maximale et (b) vitesse maximale de montée en pression en fonction de la surface spécifique des particules d'aluminium [61]**

Outre la granulométrie des particules et le degré de turbulence, l'humidité est un paramètre déterminant dans l'évaluation de l'explosivité des poussières d'aluminium. En effet, l'aluminium est bien documenté pour sa réactivité prononcée avec l'eau et cette interaction peut modifier les conditions d'inflammation ainsi que la sévérité d'explosion. Traoré et al. [63] ont étudié l'influence de l'humidité sur les paramètres de sévérité des explosions de poussières d'aluminium. Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'effet de l'humidité relative d'équilibre sur ces explosions. Dans un premier temps, les poussières sèches ont été dispersées dans une atmosphère à humidité contrôlée au sein de la sphère de 20 L et dans un second temps,

les poussières d'aluminium ont été stockées dans un environnement à humidité relative constante pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre. Les résultats ont montré qu'un taux d'humidité de 60 à 70% n'avait aucune influence sur l'allumage de la poudre. Toutefois, les explosions de poussières d'aluminium sèches en atmosphère humide montrent que la vapeur d'eau est considérée comme inhibiteur d'explosion. En effet, les molécules d'eau n'ont pas suffisamment de temps pour s'adsorber à la surface des particules d'aluminium durant l'explosion alors que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 2 heures. Cependant, lorsque l'aluminium est stocké à une humidité contrôlée, la vitesse maximale de montée en pression augmente avec la teneur en eau, ce qui suggère que l'eau participe aux réactions d'explosion en générant de l'hydrogène, ce qui conduit à l'augmentation de la sévérité d'explosion. Ces observations ont été confirmées par une étude ultérieure de Dufaud et al. [64], qui a également montré que l'adsorption de l'eau sur les particules de l'aluminium intensifie les réactions et augmente la sévérité d'explosion.

De nombreuses recherches ont mis en évidence l'impact significatif de la taille des particules sur la sévérité des explosions de poussières d'aluminium, comme cela a été décrit précédemment et confirmé par d'autres études [53] [65] [66]. Toutefois, l'effet de la morphologie des particules a été en grande partie négligé. Une étude récente menée par Bagaria et al. [67] a mis en lumière l'influence de la morphologie des particules d'aluminium sur l'énergie minimale d'inflammation EMI. Pour cette étude, des poussières d'aluminium de forme sphérique et de forme irrégulière avec une composition similaire et une distribution granulométrique comparable ont été sélectionnées. L'EMI a été déterminée à l'aide de l'appareil MIKE 3. Les résultats ont montré que l'EMI des poussières d'aluminium de forme irrégulière est inférieure à celle de poussières d'aluminium de forme sphérique. Ceci s'explique par une surface spécifique plus importante des particules de forme irrégulière qui affecte la dynamique du nuage de poussière et entraîne une résistance plus faible à la conduction thermique facilitant ainsi l'inflammation de la poussière et la propagation de la flamme.

Bernard et al. [68] ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation EMI de la poudre d'aluminium d'un diamètre moyen des particules  $d_{50}=27,5 \mu\text{m}$ , en utilisant une version modifiée du tube de Hartmann. En appliquant la loi statistique log-normale, les auteurs sont parvenus à déterminer avec précision une EMI de 32 mJ. Cependant, dans les travaux de thèse de Millogo [11], l'EMI obtenue pour deux lots d'aluminium, respectivement de diamètre moyen de  $d_{50}=20 \mu\text{m}$  et  $d_{50}=35 \mu\text{m}$ , se situait entre 3 et 4 mJ pour une concentration de  $1200\text{g/m}^3$ . Cette différence notable entre les résultats peut être attribuée au fait que l'énergie d'allumage dépend non seulement du diamètre moyen des particules, mais aussi de la distribution granulométrique complète de la poudre. En effet, la répartition des tailles de particules joue un rôle important dans les phénomènes d'inflammation : les particules les plus fines tendent à être plus réactives. Ces résultats mettent en évidence l'importance de prendre en compte l'ensemble

de la distribution granulométrique des particules, plutôt que de se limiter au diamètre moyen pour une évaluation précise du risque d'inflammation.

## I.2.2 Combustion et explosion d'un nuage de poussière de zirconium

Le zirconium et ses alliages sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire, l'aérospatiale et l'industrie militaire en raison de leur point de fusion élevé, de leur excellente résistance à la corrosion et de leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température, notamment aux conditions de fonctionnement de réacteurs nucléaires [69] [70] [71] [72]. Cependant, peu d'études traitent le zirconium au sujet des explosions de poussières bien que celui-ci soit reconnu comme inflammable.

### I.2.2.1 Combustion du zirconium

Ewald et al. [73] ont étudié la combustion des poudres de zirconium dans l'air et l'oxygène. Ils se sont intéressés à déterminer la vitesse et la température de combustion en fonction du niveau de diluant ( $ZrO_2$ ), de la pression du gaz et de la densité relative des comprimés. Les résultats ont montré que le comportement de la combustion dans l'oxygène était significativement différent de celui dans l'air, la réaction était plus violente et l'allumage se déclenchant en plusieurs point de la pastille. La température et la vitesse de combustion augmentaient avec la pression du gaz. Les profils de températures des échantillons non dilués révélaient une montée initiale rapide, tandis que ceux des échantillons avec différents niveaux de dilution montraient une montée lente jusqu'au maximum.

Yin et al. [74] ont mis en évidence le mécanisme de propagation de la flamme à travers des nuages de particules de zirconium de granulométrie inférieure à 42  $\mu m$  dans une chambre de combustion verticale. Une caméra à haute vitesse a été utilisée pour enregistrer le processus de propagation. Les auteurs ont expliqué le processus de combustion de la manière suivante : les particules de zirconium étaient chauffées à mesure qu'elles s'approchaient de la zone de combustion. À mesure que la température des particules de zirconium augmentait, une réaction d'oxydation se produisait à la surface des particules, formant une couche d'oxyde. Comme le point d'ébullition du zirconium est plus élevé que la température de vaporisation de l'oxyde de zirconium, aucune vapeur métallique de zirconium n'est produite lors de la combustion. Ainsi, la combustion d'une particule de zirconium ne se produit qu'à sa surface. Les résultats expérimentaux montrent que la température maximale de la zone de combustion ainsi que la vitesse de propagation augmentent avec la concentration de particules de zirconium, puis diminuent une fois que la concentration atteint 0,6  $Kg/m^3$ .

Badiola et Dreizin [75] ont étudié la combustion des particules de zirconium et de titane de granulométrie inférieure à 20  $\mu m$ , en utilisant un faisceau laser  $CO_2$  pour l'allumage. Les résultats expérimentaux des mesures de température, obtenus à l'aide d'un spectromètre, ont

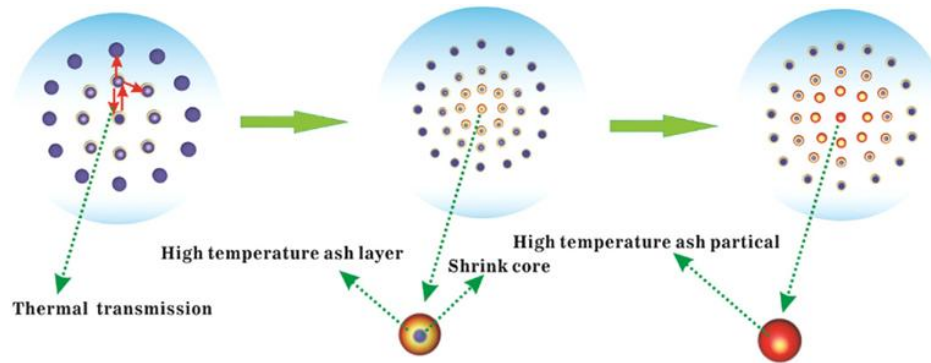
révélé une température de combustion de 3683 K pour le zirconium, tandis que celle du titane a été mesurée à 3343 K. Ils ont montré que cette température ne dépendait pas de la taille des particules et qu'elles sont proches des température adiabatiques de chaque métal. De plus, le temps de combustion déterminé pour le zirconium s'est avéré plus court que celui du titane.

#### I.2.2.2 Explosibilité des poudres de zirconium

Song et al. [76] ont étudié les paramètres de sévérité de la poudre de zirconium de diamètre moyen  $d_{50} = 33,49 \mu\text{m}$  dans la sphère de 20 L en utilisant des allumeurs pyrotechniques. Ils ont déterminé que la concentration minimale d'explosion est de  $10 \text{ g/m}^3$  pour une énergie d'allumage de 10 kJ. Ils ont également analysé l'influence de l'énergie initiale d'allumage, les délais d'allumage, le temps de dispersion et la concentration de poussières de zirconium. Les résultats montrent que la pression maximale d'explosion atteinte est de 4,35 bars obtenus à une concentration de  $240 \text{ g/m}^3$  de poussières de zirconium. De plus, l'indice de déflagration  $k_{st}$  est de  $54 \text{ bar.m/s}$ , ce qui classe le zirconium dans la catégorie St 1 en termes de dangerosité.

Plus récemment, Xiong et al. [77] ont étudié l'influence de la concentration, de la taille des particules et la température initiale sur les paramètres de sévérité de 5 lots de poussières de zirconium de différents diamètres. Les résultats montrent que la pression maximale d'explosion  $P_{\text{max}}$  et la vitesse de montée en pression  $(dP/dt)_{\text{max}}$  augmentent avec la diminution de la taille des particules. Cela s'explique par le fait que les particules fines restent en suspension plus longtemps que les particules plus grosses. De plus, les particules fines ont des surface spécifiques plus importantes ce qui augmente la réactivité avec l'oxygène libérant ainsi plus de chaleur et accélérant les transferts de chaleur entre les particules de zirconium. Concernant l'influence de la température initiale, des particules de zirconium de  $d_{50} = 14,6 \mu\text{m}$  et une concentration de  $225 \text{ g/m}^3$  ont été testées à des températures ambiantes de 293 K, 313 K, 333 K, 353 K, 373 K et 393 K. La pression maximale d'explosion  $P_{\text{max}}$  augmente légèrement en fonction de ces températures tandis que la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\text{max}}$  augmente de manière significative. Cela signifie que la température initiale a peu d'effet sur la pression mais a une influence notable sur la vitesse de montée en pression. En effet, l'augmentation de la température ambiante accroît le nombre de molécules d'oxygène activées et adsorbées sur les particules de zirconium ce qui accélère la vitesse de réaction et par conséquent  $(dP/dt)_{\text{max}}$ . Cependant, comme la quantité de réactif et l'énergie totale libérée restent constantes, la pression  $P_{\text{max}}$  n'augmente que légèrement. Les auteurs ont également analysé les produits de combustion par MEB couplé EDS et par DRX. Ils ont constaté que la taille des particules a diminué après l'explosion ce qui confirme que les particules de zirconium réagissent selon le mode de combustion hétérogène de surface (noyau rétrécissant) comme illustré dans la Figure I. 16. Cependant, l'analyse des auteurs sur le mécanisme de combustion de particules de zirconium en mode « noyau rétrécissant » semble incomplète. Bien qu'ils

concluent que la combustion s'est terminée selon ce mode, cela ne signifie pas nécessairement que ce mécanisme a prédominé dès le début. En effet, la réduction du diamètre des particules observée expérimentalement suggère qu'un processus diffusif ou une fragmentation des particules a pu précéder la combustion en mode « noyau rétrécissant ». Il aurait été pertinent d'explorer plus en profondeur ces hypothèses pour expliquer pourquoi et comment les particules diminuent en taille.

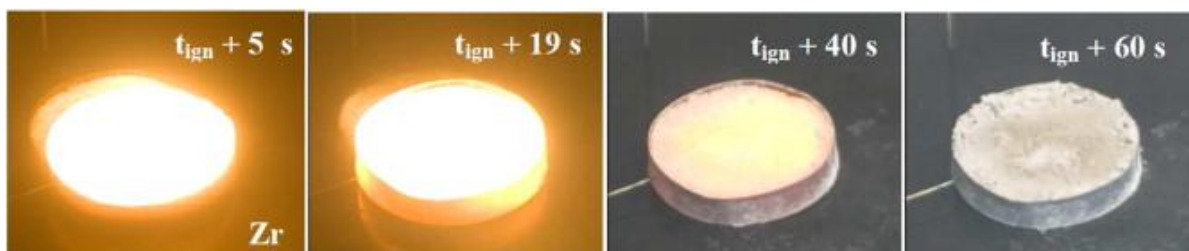


**Figure I. 16 - Le processus de noyau rétrécissant hétérogène des particules de zirconium [77]**

En ce qui concerne la sensibilité à l'inflammation des particules de zirconium, peu d'études expérimentales ont été menées.

Cao et al. [78] ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation (EMI) de la poudre de zirconium dont le diamètre moyen était de 33,5  $\mu\text{m}$  en utilisant le tube de Hartmann. Les conditions initiales de l'expérience étaient une pression de dispersion de 7 bars et un délai d'allumage de  $t_v = 60$  ms. Les résultats ont montré que l'EMI se situe entre 1 mJ et 3 mJ. Cette valeur est cohérente avec celles rapportées dans la littérature, notamment celle de Melloté [79], qui cite une EMI de 5 mJ pour la poudre de zirconium. Cependant, dans l'étude de Hosseinzadeh et al. [80], une EMI inférieure à 1 mJ a été rapportée pour le zirconium.

Dufaud et al. [81] ont étudié l'oxydation de poudres de zirconium de deux granulométries différentes. Leurs essais ont porté sur des particules de granulométrie de 2 à 3  $\mu\text{m}$ , ainsi que sur des particules de 44  $\mu\text{m}$ . Ils ont mesuré les températures minimales d'inflammation (TMI) en couche et ont observé un allumage à environ 181  $^{\circ}\text{C}$  pour la poudre de zirconium de 2 à 3  $\mu\text{m}$  et à environ 290  $^{\circ}\text{C}$  pour celle à 44  $\mu\text{m}$ . Des analyses par ATG ont également été réalisées. Ces analyses ont montré des températures d'oxydation mesurées sont de 346  $^{\circ}\text{C}$  pour la poudre de zirconium de 2 à 3  $\mu\text{m}$  et 488  $^{\circ}\text{C}$  pour celle de 44  $\mu\text{m}$ . La TMI obtenue est de 200  $^{\circ}\text{C}$ , en bon accord avec la valeur de 220  $^{\circ}\text{C}$  proposée par Melloté [79] et celle de 230  $^{\circ}\text{C}$ , obtenue dans le four de Godbert-Greenwald, dans l'étude de Cao et al. [78]. Une illustration de l'inflammation du zirconium durant la détermination de la TMI est présentée dans la Figure I. 17. L'allumage de zirconium se produit rapidement et se manifeste par un flash lumineux intense qui dure quelques dizaines de secondes et accompagnée d'une augmentation significative de la température.



**Figure I. 17 - Illustration de l'inflammation du zirconium durant la détermination de la TMI [81]**

## I.3 Combustion et explosion du méthane

### I.3.1 Explosibilité du méthane

Le méthane présente certaines caractéristiques d'oxydation différentes de celles des autres hydrocarbures, des études expérimentales ont montré que l'inflammation des mélanges méthane-air est plus difficile que celle d'autres hydrocarbures [82]. La caractérisation du domaine d'explosivité d'un combustible est une étape systématique et préalable à l'étude de l'explosivité des mélanges hydrocarbure/air. Ce domaine d'explosivité est défini par deux bornes : la limite inférieure d'explosivité (LIE) et la limite supérieure d'explosivité (LSE), comme défini précédemment.

Historiquement, la détermination des limites inférieures d'explosivité (LIE) des gaz se faisait par l'observation visuelle de la propagation de la flamme dans de larges tubes verticaux. Le Bureau des mines a normalisé les dimensions de ces tubes. Pour les essais effectués à pression atmosphérique, un tube de diamètre de 5 cm et d'une longueur comprise entre 120 à 180 cm a été adopté [83].

En 1952, Coward et Jones [84] ont réalisé des expériences afin de déterminer les limites d'inflammabilité de plus de 100 gaz, en utilisant un tube de 5 cm de diamètre et 150 cm de longueur, avec une extrémité inférieure ouverte et une extrémité supérieure fermée. Les résultats ont montré que la plage d'inflammabilité s'élargit à mesure que le diamètre du tube augmente, de manière rapide au départ puis de façon progressive. Ils ont également constaté que l'élargissement de la plage devient négligeable lorsque le diamètre dépasse 5 cm. Pour le méthane, les auteurs ont rapporté une valeur de LIE de 5,3% et une LSE de 15 %. Quant à Kuchata [85], il a rapporté des valeurs de 5% pour la LIE et 15% pour la LSE du méthane, obtenues dans un tube d'explosion.

Des chambres d'explosion fermées ont également été utilisées par plusieurs auteurs pour déterminer les limites d'inflammabilité des gaz en s'appuyant sur un critère basé sur la pression. Cashdollar et al. [86] ont mené une étude sur les limites d'inflammabilité de divers gaz, notamment le méthane, le propane, l'hydrogène et le deutérium dans des chambres de 20 L et 120 L en utilisant des allumeurs électriques et des allumeurs pyrotechniques. En se concentrant

particulièrement sur le méthane, ils ont observé une discontinuité dans la courbe de pression en fonction de la concentration autour de 5% de méthane. Cette discontinuité pourrait être attribuée aux difficultés rencontrées pour enflammer le méthane qui nécessite une énergie importante pour la rupture de la liaison C-H de ce gaz. La valeur de la limite inférieure d'inflammabilité (LIE) du méthane a été mesurée à  $5 \pm 0,1$  % dans les chambres de 20 L et 120 L, tandis que la limite supérieure d'inflammabilité (LSE) a été de  $15,9 \pm 0,1$  % dans la chambre de 20 L et de  $15,7 \pm 0,1$  % dans la chambre de 120 L. Mashuga et Crowl [87], quant à eux, ont rapporté des valeurs de 4,85% pour la LIE et 16,14% pour la LES du méthane, mesurées dans une sphère de 20 L.

Ces limites d'inflammabilité dépendent également de la température et de la pression initiales. Vanderstraeten et al. [88] ont observé qu'en augmentant la pression initiale de 1 bar à 10 bar à une température de 20 °C, la LSE augmente tandis que la LIE reste constante. Aux températures plus élevées, la LSE du méthane augmente de 15,7% à 20°C à 16,8% à 100°C et atteint 18,1% à 200°C tandis que la LIE diminue légèrement ce qui élargit le domaine d'inflammabilité.

Kundu et al. [89] rapportent dans leur revue de la littérature que la température d'auto-inflammation du méthane dans l'air commence à 537 °C.

Yuasa et al. [90] ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation EMI d'un mélange méthane-air dans une chambre de combustion cylindrique, en fixant la distance entre les électrodes à 0,5 mm. Les résultats expérimentaux ont montré que l'EMI pour un mélange stœchiométrique méthane-air, à pression atmosphérique, était d'environ 0,5 mJ. Par ailleurs, Cui et al. [91] ont rapporté une valeur de l'EMI de 0,49 mJ, très proche de celle déterminé par Yuasa et al. [90] pour un mélange stœchiométrique méthane-air dans des conditions similaires.

Plus récemment, Ghosh et al. [92] ont étudié l'influence de la température initiale sur l'énergie minimale d'inflammation d'un mélange méthane-air. À une température ambiante de 295 K, l'énergie minimale d'inflammation EMI pour un mélange stœchiométrique méthane-air était d'environ  $0,48 \pm 0,12$  mJ. Lorsque la température a diminué jusqu'à 205 K, l'EMI a augmenté d'environ 77%.

Cashdollar et al. [86] ont déterminé les paramètres de sévérité du méthane dans des chambres d'explosion de 20 L et 120 L en utilisant des allumeurs électriques. Les surpressions maximales obtenues étaient de  $P_{\max} = 7,3 \pm 0,1$  bar dans la chambre de 20 L et  $P_{\max} = 7,5 \pm 0,1$  bar dans la chambre de 120 L. L'indice de déflagration  $K_G = 66 \pm 2$  bar.m/s dans la chambre de 20 L et  $K_G = 92 \pm 3$  bar.m/s dans la chambre de 120 L. Cette différence peut être expliquée par l'augmentation de la turbulence induite par la flamme dans la chambre de 120 L.

Dahoe et De Goey [93] ont déterminé les paramètres de sévérité du mélange méthane-air dans la sphère de 20 L en faisant varier la richesse du mélange de 0,67 à 1,36. La surpression

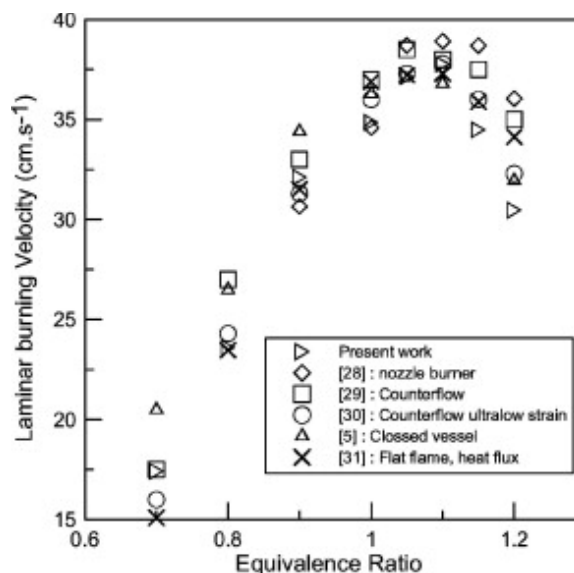
maximale  $P_{\max} = 8,7$  bar et l'indice de déflagration  $K_G = 80$  bar.m/s ont été obtenus à la stœchiométrie.

Dans ses travaux de thèse, Bozier [94] a étudié les paramètres de sévérité d'un mélange stœchiométrique méthane-air dans une chambre cylindrique de 20 L. Une surpression maximale  $P_{\max} = 6,2$  bar et un indice de déflagration  $K_G = 29$  bar.m/s ont été obtenus. Ces valeurs sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature. Cette différence est principalement due à la géométrie de la chambre. En effet, la plupart des études de la littérature utilisent des chambres d'explosion sphériques avec un allumage central ce qui limite les pertes thermiques engendrées par l'interaction de la flamme avec les parois. Dans une chambre d'explosion cylindrique, la flamme atteint les parois avant la fin de la combustion, ce qui augmente les pertes thermiques et diminue ainsi la pression d'explosion et la vitesse de montée en pression.

### I.3.2 Vitesse fondamentale de flamme

En 1972, Andrews et Bradley [95] ont réalisé une revue exhaustive des données disponibles dans la littérature sur la vitesse fondamentale de flamme des mélanges méthane/air, en s'appuyant sur divers dispositifs expérimentaux jusqu'au début des années 70. La vitesse de flamme a ainsi été estimée entre 39 et 47 cm/s.

Halter et al. [96] ont déterminé la vitesse fondamentale de mélange méthane/air dans une bombe sphérique pour des pressions initiales de 1 à 5 bars et à une température initiale ambiante. La richesse du mélange a été variée de 0,7 à 1,2. Les auteurs ont mesuré une vitesse de flamme de 34,9 cm/s à la stœchiométrie du mélange. Leurs résultats ont été comparés à ceux de différentes études de la littérature (Figure I. 18), montrant un bon accord.



**Figure I. 18 - Vitesses fondamentales de flamme de méthane/air en fonction la richesse à  $P_{\text{initiale}} = 1$  bar et  $T_{\text{initiale}} = 298$  K [96]**

Boushaki et al. [97] ont investigué l'impact de l'ajout d'hydrogène sur la vitesse de flamme d'un mélange méthane/air dans un brûleur à buse en fonction la richesse du mélange. Ils ont rapporté une vitesse de flamme de 37,2 cm/s pour le mélange méthane/air, mesurée à une température de 300 K et une pression de 1 bar.

## I.4 Phénoménologie des explosions des mélanges hybrides

### I.4.1 Généralités

Les mélanges hybrides impliquent la présence simultanée d'au moins deux matériaux combustibles dans des états d'agrégation différents. En général, cela implique la coexistence de poussières combustibles avec des gaz, vapeurs ou sprays inflammables. Ces mélanges se rencontrent souvent dans les processus industriels qui manipulent et traitent plusieurs substances combustibles, telles que dans les industries minières, métallurgiques, aérospatiale, agroalimentaires, pharmaceutiques et nucléaires.

La sévérité d'explosion et la sensibilité à l'inflammation des mélanges hybrides diffèrent considérablement de celles des substances uniques. En effet, les mélanges hybrides présentent un risque d'explosion plus élevé que les explosions de poussière seule ou de gaz seul car ils peuvent être déclenchés même lorsque les concentrations de gaz et de poussière sont inférieures à leurs limites d'explosibilité (LIE) [98] .

Il n'existe actuellement aucune norme internationalement reconnue pour déterminer les caractéristiques de sécurité des mélanges hybrides. Ce manque de connaissance et de réglementations claires entraîne une mauvaise évaluation des risques associés à ces mélanges. Toutefois, les premières conclusions issues des études paramétriques menées dans le cadre d'un projet de recherche en Allemagne ont permis de développer une procédure de base qui peut être adoptée par les laboratoires qui utilisent le dispositif expérimental : la sphère de 20 L pour les explosions de poussières [99]. Les essais ont porté sur le méthane en tant que combustible et l'amidon de maïs en tant qu'échantillon de poussière, et visaient à évaluer l'aspect pratique de la procédure, la dispersion des résultats et l'écart entre les appareils d'essais de divers laboratoires internationaux. Ce premier essai international sur les caractéristiques de sécurité des mélanges hybrides représente une étape importante vers la normalisation des procédures d'essai de sécurité pour ces mélanges hybrides.

Les premiers travaux portant sur les explosions des mélanges hybrides ont commencé en 1885 par Engler [100], qui a étudié l'effet de l'ajout de méthane sur l'explosion de poussière de charbon. Il a constaté que l'ajout de 2,5% de méthane dans l'air rend un nuage de poussière de charbon explosif alors que le gaz seul explose à partir d'un pourcentage volumique dans l'atmosphère de 5,5 %. Ces observations ont marqué le début d'une longue série de recherches

pour déterminer les origines de ces comportements et comprendre les phénomènes impliqués ainsi les mécanismes de combustion de ces mélanges.

Ces études se sont principalement concentrées sur trois aspects : la sensibilité à l'inflammation, la sévérité d'explosion et les différents régimes de combustion de ces mélanges hybrides. Ces trois aspects seront examinés dans les paragraphes suivant, en s'appuyant sur les études présentées dans la littérature.

## I.4.2 Évaluation de la sensibilité des mélanges hybrides

### I.4.2.1 L'énergie minimale d'inflammation EMI

Comme défini dans la section I.1.3.1.1, l'EMI représente la plus petite quantité d'énergie nécessaire pour enflammer un mélange de poussières combustibles et de gaz inflammable. Des recherches ont montré que la présence d'un volume de gaz inférieur à la limite inférieure d'explosivité (LIE) peut réduire significativement l'EMI d'un nuage de poussière augmentant ainsi le risque d'explosion [101] [102] [103]. De plus, la taille des particules et la concentration de gaz influencent également l'EMI des mélanges hybrides [103].

Certains chercheurs ont proposé d'estimer l'EMI des mélanges hybrides en utilisant des relations entre les énergies minimales d'inflammation des poussières et de gaz les composant. Cependant, il existe des divergences dans la littérature concernant la possibilité d'appliquer les modèles classiques pour prédire l'EMI des mélanges hybrides. En effet, certaines études suggèrent que ces modèles ne sont pas toujours conservateurs du point de vue de la sécurité et de l'évaluation des risques [101].

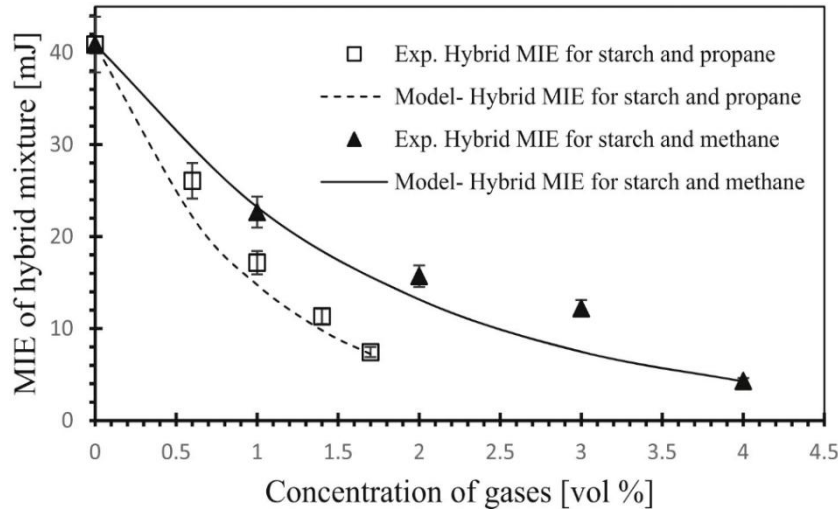
Khalili et al. [101] ont étudié la sensibilité à l'inflammation des mélanges hybrides de stéarate de magnésium/éthanol, tourteaux de tournesol/hexane, amidon/hexane et amidon/méthane. La mesure de l'EMI de ces mélanges hybrides a été réalisée dans le Mike 3 modifié. Les résultats montrent que des concentrations de gaz ou de vapeur aussi faible que 1%<sub>v/v</sub> réduisent significativement l'EMI comme, lorsque seulement 1%<sub>v/v</sub> d'hexane entraîne une diminution significative de l'EMI du mélange hybride amidon/hexane. En effet, pour l'amidon l'EMI est initialement de 67 mJ, en ajoutant 1%<sub>v/v</sub> d'hexane, l'EMI du mélange diminue drastiquement à 4 mJ. Les auteurs ont comparé les valeurs expérimentales de l'EMI avec les valeurs obtenues par la relation semi-logarithmique proposée par de Bartknecht [104] et Britton [105]. Les auteurs ont conclu que bien que le modèle proposé fournisse une bonne estimation de l'EMI<sub>hybride</sub>, il ne s'ajuste pas correctement aux résultats expérimentaux. En effet, cette relation surestime l'EMI<sub>hybride</sub>, ce qui conduit à une sous-estimation du risque associé.

Addai et al. [102] ont déterminé l'énergie minimale d'inflammation EMI de mélanges hybrides de huit poussières combustibles différentes (amidon, farine de blé, polypropylène, tourbe, protéine, charbon de bois et lignite) et de deux gaz (méthane et propane) dans le tube de Hartmann modifié conformément à la norme EN 13821. Les tests consistaient à ajouter

différentes concentrations de gaz en dessous de leurs limites inférieures d'explosivité (LIE). Les auteurs ont développé un modèle empirique pour estimer l' $EMI_{hybride}$ , en s'inspirant initialement de la méthode semi-logarithmique proposée par Britton [105]. Un principe similaire a été adopté dans cette corrélation (équation I. 6)

$$EMI_{hybride} = \frac{EMI_{poudre}}{\left(\frac{EMI_{poudre}}{EMI_{gaz}}\right)^{\frac{C}{C_0}}} \quad \text{I. 6}$$

Avec C est la concentration volumique en gaz combustible et  $C_0$  la concentration volumique en gaz pour laquelle la plus faible EMI est obtenue.



**Figure I. 19 - EMI des mélanges hybrides amidon/méthane, amidon/propane et la comparaison avec le modèle empirique**

Les résultats montrent que l' $EMI_{hybride}$  diminue à mesure que la concentration de gaz ajouté augmente, augmentant ainsi la sensibilité à l'inflammation de la poussière. En effet, pour le charbon de bois l' $EMI$  est initialement à 500 mJ. Cependant en ajoutant 4%<sub>v/v</sub> de méthane ce qui inférieur à sa LIE, l' $EMI_{hybride}$  diminue drastiquement à 18 mJ. En utilisant le modèle, il a été montré que le modèle s'ajuste bien aux résultats expérimentaux pour les mélanges hybrides amidon/méthane et amidon/propane. Cependant, pour le cas du mélange hybride de protéine/méthane, le modèle ne s'ajuste pas correctement aux résultats expérimentaux. Globalement, le modèle proposé fournit une bonne estimation de l' $EMI_{hybride}$  mais ne donne pas une prédiction exacte de l' $EMI_{hybride}$  des mélanges hybrides.

#### I.4.2.2 Les limites d'inflammabilité

La connaissance de l'EMI est essentielle pour l'évaluation du risque d'explosion des mélanges hybrides. Cependant, cette donnée, bien que nécessaire, n'est pas suffisante pour quantifier la probabilité d'occurrence de l'explosion. Il est important, donc de considérer d'autres paramètres tels que la limite inférieure d'explosivité (LIE) et la limite supérieure d'explosivité (LSE) du mélange hybride.

La limite inférieure d'explosivité ( $LIE_{\text{mélange}}$ ) d'un mélange hybride représente la concentration la plus faible de mélanges de combustible dans l'air, en dessous de laquelle la propagation de la flamme n'est pas possible même en présence d'une source d'inflammation. La limite supérieure d'explosivité ( $LSE_{\text{mélange}}$ ) correspond à la concentration maximale du mélange dans l'air au-delà de laquelle une explosion ne peut plus se produire.

Le dispositif expérimental le plus couramment utilisé pour déterminer les limites d'inflammabilité des mélanges hybrides est la sphère de 20 L suivant le même protocole que pour la détermination de la CME en ajoutant du gaz dans le système. Cela se fait généralement par la méthode de la pression partielle.

Plusieurs auteurs ont montré que les mélanges hybrides de poussière/gaz peuvent provoquer une explosion même lorsque les concentrations respectives sont en dessous de la CME et de la LIE [106] [107] [108] [109]. Ceci s'explique par l'interaction entre la poussière et le gaz, qui modifie et élargit le domaine d'inflammabilité au-delà des limites définies par la CME et la LIE.

Les études les plus approfondies sur la détermination des limites d'inflammabilité concernent principalement les mélanges hybrides charbon/méthane. Pour ces mélanges, la concentration de poussière nécessaire pour atteindre les conditions d'inflammabilité peut être prédite par la loi de Le Chatelier (équation I. 7) [110].

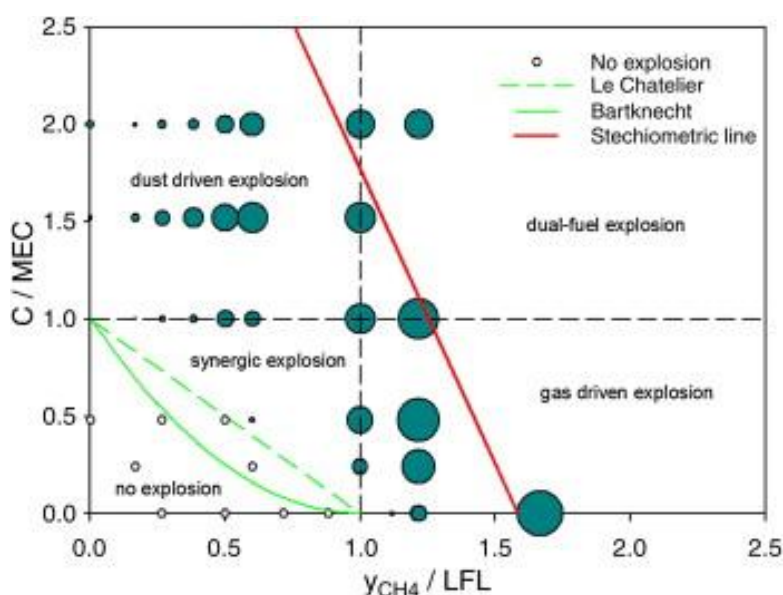
$$LIE_{\text{mélange}} = \frac{100}{\frac{C_{\text{gaz}}}{LIE_{\text{gaz}}} + \frac{C_{\text{poussière}}}{CME_{\text{poussière}}}} \quad \text{I. 7}$$

Cependant, l'applicabilité de cette loi reste soumise à question [111]. En effet, bien que la loi de Le Chatelier soit utilisée pour estimer les limites d'inflammabilité des mélanges hybrides, les hypothèses sur lesquelles elle repose, telles que le nombre constant de moles de gaz, la cinétique de combustion des espèces pures indépendantes et inchangées par la présence d'autres espèces combustibles ou la température adiabatique de flamme uniforme pour les différents combustibles, sont parfois irréalistes. Les hypothèses impliquées dans la détermination de  $LIE_{\text{mélange}}$  (équation I. 7) sont détaillées dans l'étude de Mashuga et Crowl [112].

Cashdollar [113] a observé une déviation par rapport à la loi de Le Chatelier lorsqu'il l'a appliqué au mélange charbon (peu volatile de Pocahontas) et de méthane. L'auteur a expliqué cette divergence par rapport à la loi de Le Chatelier par la différence significative d'énergie d'inflammation entre le gaz et la poussière. De manière similaire, Bartknecht a noté un écart avec les poussières de PVC/méthane. La limite inférieure d'inflammabilité  $LIE_{mélange}$  du mélange hybride diminue avec l'augmentation de la concentration en gaz par une équation du second ordre appelée courbe de Bartknecht, représentée par l'équation suivante :

$$LIE_{mélange} = CME_{poussière} \cdot \left( \frac{C_{gaz}}{LIE_{gaz}} - 1 \right)^2 \quad \text{I. 8}$$

Garcia-Agreda et al.[114] ont étudié le comportement explosif d'un mélange acide nicotinique (niacine) /méthane dans la sphère de 20 L en utilisant une étincelle électrique comme source d'allumage. Les concentrations de la niacine varient de 30 à 250 g/m<sup>3</sup> tandis que celles de méthane allaient de 1 à 10%<sub>v/v</sub>. Les auteurs ont déterminé les paramètres de sévérité pour l'acide nicotinique seul, le méthane seul puis pour le mélange acide nicotinique/méthane. Ils ont conclu que les mélanges hybrides explosent plus violemment que chacun des composants à la même concentration mais restent moins sévères que le méthane à sa concentration stœchiométrique. Les auteurs ont également été les premiers à représenter les données d'explosion sous la forme d'un « diagramme de régime d'explosion » définissant les rôles de la poussière et du gaz combustibles. L'indice de déflagration  $K_{st}$  est représenté par des cercles pleins dont le diamètre augmente proportionnellement à la valeur de  $K_{st}$ .



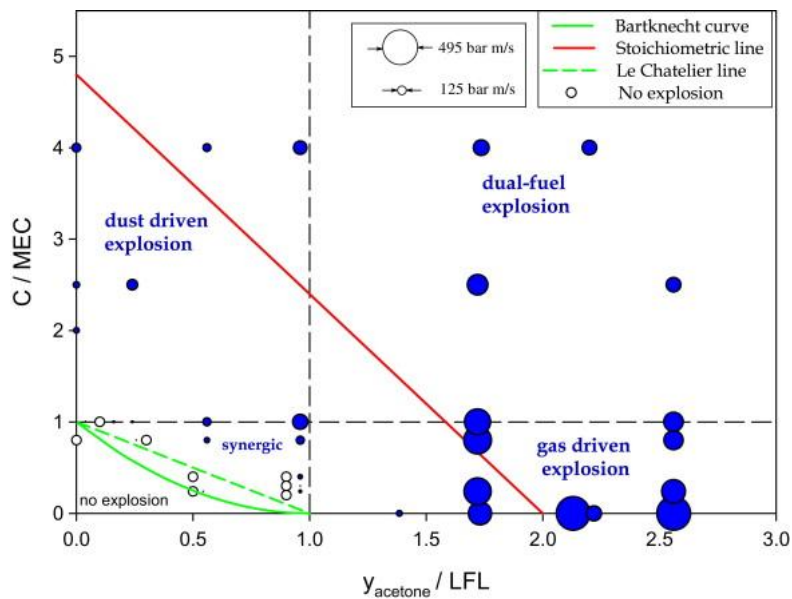
**Figure I. 20 - Diagramme de régime d'explosion pour les mélanges hybrides acide nicotinique/méthane [114] ; MEC et LFL correspondent respectivement à la concentration minimale d'explosion et à la limite inférieure d'inflammabilité**

Les auteurs ont divisé le diagramme d'évaluation en cinq régions sur la base de deux modèles prédictifs de Le Chatelier et Bartknecht :

- Une zone sans explosion, délimitée par la droite de Le Chatelier
- Une zone d'explosion synergique
- Une zone d'explosion dominée par la poussière
- Une zone d'explosion dominée par le gaz
- Une zone d'explosion à double combustible, où les deux combustibles contribuent à l'explosion.

La droite de Le Chatelier délimite la région explosive de la région non explosive comme illustré Figure I. 20 ce que permet de valider la loi de Le Chatelier pour ce mélange acide nicotinique/méthane, en raison des pressions et température adiabatiques similaires de deux combustibles.

Pour développer ce diagramme d'évaluation des régimes d'explosion, Sanchirico et al. [115] ont introduit la ligne stœchiométrique dans le diagramme. Cette étude s'appuie sur les conclusions des travaux de Garcia-Agreda [114] pour approfondir la compréhension du comportement explosif des mélanges hybrides acide nicotinique/acétone dans la sphère de 20 L en se concentrant sur l'influence de la turbulence sur les paramètres de sévérité.



**Figure I. 21 - Diagramme de régime d'explosion pour les mélanges hybrides acide nicotinique/acétone pour un délai d'inflammation  $t_v=60$  ms**

Les auteurs ont conclu que le niveau de turbulence joue un rôle déterminant dans la sévérité des explosions de mélanges hybrides. En effet, pour un mélange hybride de  $100 \text{ g/m}^3$  d'acide nicotinique et 4% d'acétone, l'indice de déflagration  $k_{st}$  était d'environ 500, 400 et 300 bar.m/s pour des délais d'inflammation  $t_v$  de 30, 60 et 120 ms respectivement. Il a été observé que l'effet accélérateur de l'ajout de l'acétone à la poussière de l'acide nicotinique est

d'autant plus marqué que le niveau de turbulence est élevé. De plus, les auteurs ont comparé les mélanges hybrides qui n'ont pas entraîné d'explosion à la loi de Le Chatelier et à la courbe de Bartknecht. Cette comparaison a montré que les limites d'inflammabilité de l'acide nicotinique et de l'acétone sont plus restrictives que celles prédites par ces deux modèles.

Afin de prédire et mieux comprendre ces phénomènes, Jiang et al.[116] [117] ont développé une nouvelle formule en introduisant les indices de déflagration  $k_{st}$  et  $k_G$ , basée sur les modèles de Le Chatelier et Bartknecht. Les auteurs ont obtenu une prédiction satisfaisante des zones d'explosion/non explosion pour plusieurs mélanges hybrides.

$$LIE_{mélange} = CME \cdot \left(1 - \frac{y}{LIE_{gaz}}\right)^{(1.12 \pm 0.03) \frac{K_{st}}{K_G}} \quad \text{I. 9}$$

Dans une étude plus récente, un modèle plus complet a été proposé par Ji et al. [118] :

$$LIE_{mélange} = CME \cdot \left(1 - \frac{y}{LIE_{gaz}}\right)^\lambda \quad \text{I. 10}$$

$$\text{Avec } \lambda = 5,12 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{(P_{max}^G + P_{max}^{st})^2 \cdot \log(K_G + K_{st})}{0.34}} + 1,14$$

$P_{max}^G$  : la pression maximale du gaz

$P_{max}^{st}$  : la pression maximale d'explosion de la poussière

#### I.4.2.3 La température minimale d'inflammation TMI

Addai et al.[119] ont étudié la TMI des mélanges hybrides de poussières/gaz et poussières/gaz/solvants dans le four Godbert-Greenwald modifié afin d'introduire le gaz et les vapeurs inflammables. Ils ont montré que l'ajout de quelques fractions de méthane à l'amidon à une concentration de 82 g/m<sup>3</sup>, inférieure à sa CME, a diminué la température d'inflammation de l'amidon dans le four de 600°C à 585°C. Cette TMI a ensuite chuté à 470°C en ajoutant 0,8%<sub>v/v</sub> d'hexane, bien que cette concentration d'hexane ne soit pas suffisante pour créer une atmosphère explosible. Ces auteurs avaient déjà proposé des modèles pour déterminer la TMI dans une étude précédente [120].

Modèle A :

$$T_{i,hybride} = T_{i,gaz} \cdot \left(\frac{T_{i,poussière}}{T_{i,gaz}}\right)^{C_{poussière}/C_{gaz}} \quad \text{I. 11}$$

Modèle B :

$$T_{i,hybride} = \frac{1}{y_{poussière}/T_{i,poussière} + y_{gaz}/T_{i,gaz}} \quad \text{I. 12}$$

Avec :  $y_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{poussière} + m_{gaz}}$  et  $y_{poussière} = \frac{m_{poussière}}{m_{poussière} + m_{gaz}}$

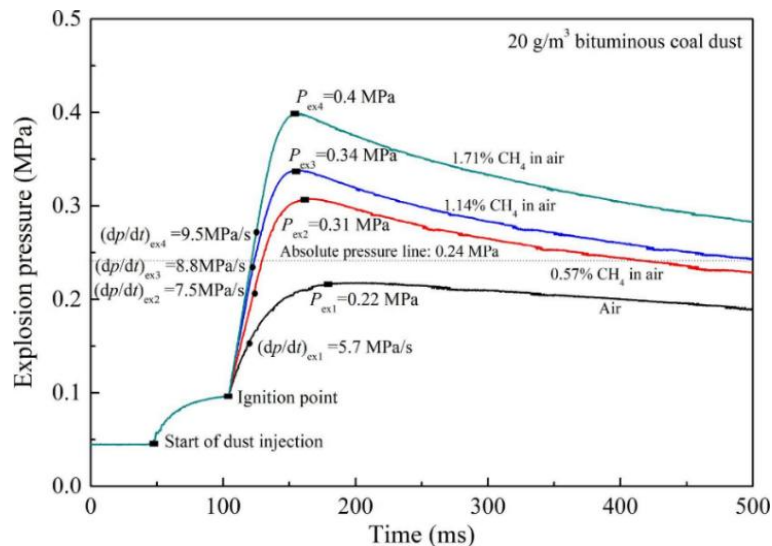
$T_{i,gaz}$ ,  $T_{i,poussière}$ ,  $C_{poussière}$  et  $C_{gaz}$  représente respectivement les TMI du gaz, TMI de la poussière et la concentration initiale de poussière (g/m<sup>3</sup>) et la concentration d'oxygène (g/m<sup>3</sup>)

Gabel et al. [121] ont évalué les températures minimales d'inflammation de la poussière d'amidon de maïs, de lycopodium et du n-Heptane liquide, ainsi que des mélanges hybrides d'amidon de maïs/n-Heptane en utilisant le four de Godbert-Greenwald modifié. Une caméra a été placée sous le four pour enregistrer visuellement le processus d'inflammation et le comportement de la flamme. Ils ont montré que l'ajout de vapeur de n-Heptane réduit considérablement la TMI du mélange hybride maïs/n-Heptane, la rendant inférieure à celle de la poussière seule ce qui augmente le risque d'inflammation du mélange hybride.

### I.4.3 Sévérité des mélanges hybrides

La littérature est riche en études portant sur les explosions de mélanges de méthane et de poussières de charbon et qui sont bien documentées. Cependant, les recherches sur les explosions des mélanges hybrides de poussières d'aluminium/ méthane/air restent relativement limitées. Dans cette partie, nous nous présenterons d'abord une étude sur les mélanges hybrides charbon/méthane afin de comprendre l'effet de l'ajout de ce gaz sur la sévérité de l'explosion, puis nous examinerons les études expérimentales menées sur les mélanges hybrides poussières d'aluminium/méthane.

Zhao et al. [122] ont étudié l'effet de l'ajout de gaz inflammable méthane, hydrogène et monoxyde de carbone sur le risque d'explosion de poussière de charbon anthracite et bitumineux dans la sphère de 20 L.



**Figure I. 22 - L'effet de l'ajout de CH<sub>4</sub> sur l'explosion de 20g/m<sup>3</sup> de poussière de charbon bitumineux [122]**

Les résultats ont montré que l'ajout de méthane, même à faible concentration augmente significativement la surpression et la vitesse maximale de montée en pression, tout en réduisant la CME de poussière de charbon et en particulier du charbon bitumineux. Il s'est avéré que l'ajout de méthane présente un risque d'explosion et une sévérité d'explosion plus élevée que ceux de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, en raison de son enthalpie de combustion plus élevée.

Denkevits et Hoess [123] ont étudié l'explosibilité de mélange hybride aluminium/H<sub>2</sub>/air en utilisant une étincelle électrique comme source d'allumage dans la sphère de 20 L. La poussière d'aluminium testée est de diamètre moyen  $D_{50} = 1 \mu\text{m}$ . Les tests pour les mélanges hybrides ont impliqué cinq séries avec des concentrations d'aluminium 100, 200, 400, 800 et 1200 g/m<sup>3</sup>. Chaque série a commencé avec une concentration d'hydrogène de 8%<sub>v/v</sub> et augmente de 2% jusqu'à 20%<sub>v/v</sub>. Les résultats ont montré qu'à faible concentration en

combustible ( $100\text{g/m}^3$  d'aluminium et  $8\%_{\text{v/v}}$  d' $\text{H}_2$  et  $10\%_{\text{v/v}}$  d' $\text{H}_2$ ) l'explosion se déroule en deux étapes. L'explosion commence par la combustion presque totale de l'hydrogène suivi de la combustion de la poussière d'aluminium qui réagit avec l'oxygène restant. Dans la Figure I. 23, on observe une première explosion de l'hydrogène suivie d'une explosion séparée de la poussière d'aluminium clairement. À mesure que les concentrations en combustible augmentent, l'explosion devient un phénomène en une seule étape où les deux combustibles explosent simultanément, bien qu'une petite quantité d'hydrogène soit nécessaire pour déclencher la combustion de la poussière d'aluminium. Les auteurs ont conclu que les mélanges hybrides  $\text{Al}/\text{H}_2/\text{air}$  présentent des surpressions d'explosion et de vitesse de montée en pression plus élevés que les paramètres de sévérité observés pour chacun de combustible pris séparément.

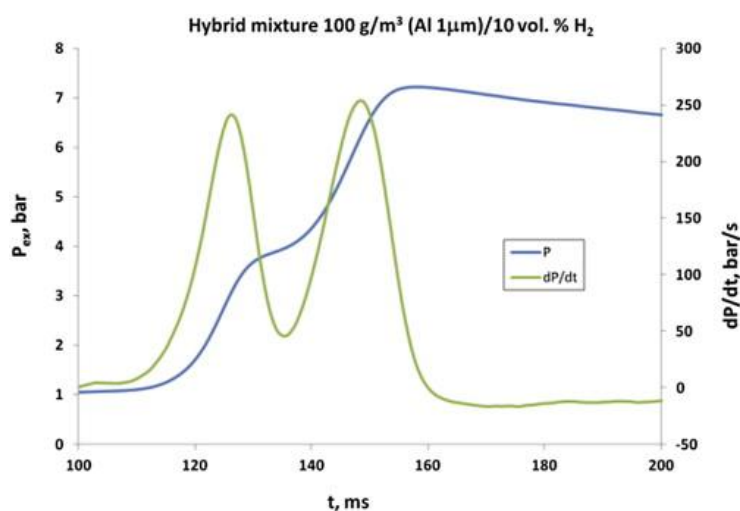
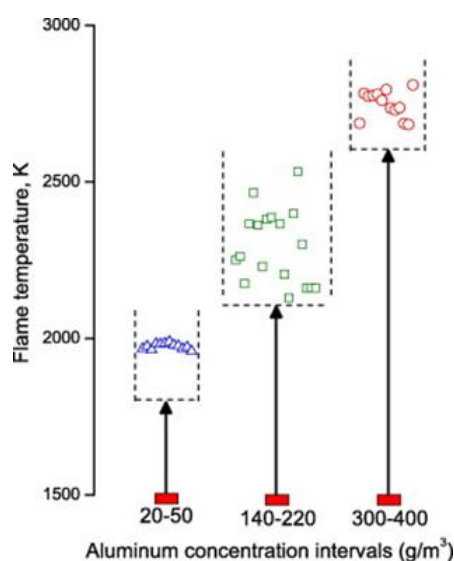


Figure I. 23 - La pression et sa vitesse de montée pour le mélange hybride de  $100\text{g/m}^3$  de poussière d'aluminium et  $10\%$  d' $\text{H}_2$

Soo et al. [124] ont mené des expériences de combustion des mélanges hybrides aluminium/méthane/air dans un brûleur. Les auteurs ont calculé des vitesses de combustion de la flamme hybride à l'aide de la surface totale du cône de flamme interne et du débit volumétrique. Les résultats ont montré que l'ajout des particules d'aluminium au mélange méthane/air entraîne une légère diminution de la vitesse de combustion par rapport à celle de la flamme de méthane seule. Afin de mieux comprendre ces observations, les auteurs ont comparé ces vitesses avec celles obtenues en ajoutant des particules inertes de carbure de silicium SiC au mélange méthane/air. Ils ont constaté une diminution considérable de la vitesse de combustion, bien plus marquée que celle observée avec l'ajout des particules d'aluminium. Ceci peut être expliqué par la chaleur libérée par la réaction de l'aluminium, qui contribue à la propagation de la flamme. En effet, les particules d'aluminium réagissent avec les produits de combustion de l'hydrocarbure, formant ainsi un front de flamme couplé à la flamme de méthane, ce qui stabilise la vitesse de flamme. Pour approfondir l'analyse, les auteurs ont également déterminé la température de la flamme des mélanges hybrides à différentes concentrations d'aluminium en utilisant un spectromètre. Les résultats ont montré que les températures de flammes restaient très stables à faible concentration d'aluminium, autour de 1950 K. Cependant, pour les concentrations entre 140-220 g/m<sup>3</sup>, les températures variaient entre 2200-2500 K. Enfin, pour des concentrations supérieures à 250g/m<sup>3</sup>, les températures se maintenaient dans une plage de 2750-2900 K.

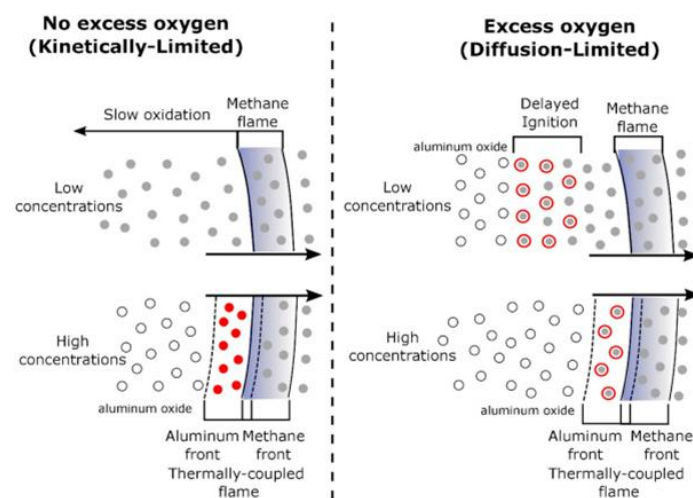


**Figure I. 24 - Température de flamme pour les différentes concentrations d'aluminium [124]**

En plus de la vitesse de combustion, la distance d'extinction de la flamme est un paramètre fondamental qui reflète non seulement le mode de propagation de la flamme, mais également sa structure et son épaisseur caractéristique. Ce paramètre est important dans la conception et la validation de la sécurité de divers équipement et procédés industriels. C'est dans ce cadre que Palecka et al. [125] ont mené leur étude, en se concentrant sur la distance d'extinction des flammes dans des mélanges hybrides aluminium/méthane/air. Les expériences

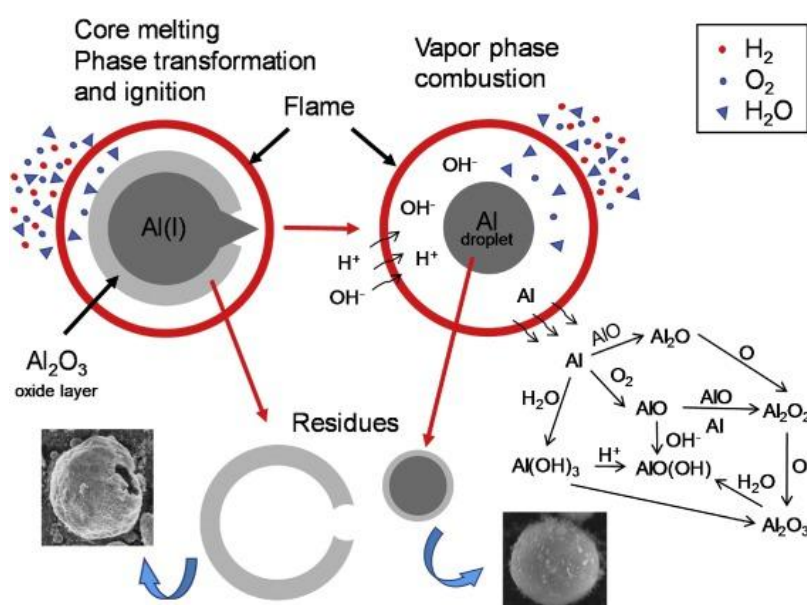
ont été réalisées dans un tube de verre Pyrex d'un diamètre intérieur de 48 mm. Les auteurs ont varié la concentration d'aluminium en maintenant la concentration de méthane/air constante. Ils ont observé qu'à des concentrations inférieures à  $400 \text{ g/m}^3$  d'aluminium, la flamme d'aluminium se découple de la flamme de méthane et s'éteint tandis que la flamme de méthane continue à se propager. Pour des concentrations supérieures à  $400 \text{ g/m}^3$  d'aluminium, une flamme couplée aluminium-méthane a été observée, se propageant ou s'éteignant en un seul front. Les auteurs ont utilisé ensuite un modèle analytique pour interpréter la structure et le comportement d'extinction de la flamme aluminium-méthane. Le modèle prédit avec précision l'existence d'une concentration seuil au-delà de laquelle apparaît la structure de flamme couplée au méthane ainsi le mode de propagation de flamme.

En s'appuyant sur ces résultats, Vickery et al. [126] ont continué leurs recherches en s'intéressant à la propagation des flammes des mélanges hybrides aluminium/méthane/oxydant dans des ballons en latex transparent de 30 cm de diamètre. Des caméras à haute vitesse ont été utilisées pour enregistrer la dispersion de poussières ainsi le processus de propagation des flammes sphériques. Les résultats ont montré que dans les expériences sans excès d'oxygène et à faible concentration d'aluminium, l'aluminium agit comme un diluant augmentant principalement la capacité thermique du mélange. Cela conduit à des températures de flammes plus basses et des vitesses de combustion plus faibles. À partir d'une concentration critique, les particules métalliques réagissent avec les produits de combustion du méthane formant un front de flamme qui se couple thermiquement à la flamme de méthane, ce qui stabilise la vitesse de combustion. Tandis que pour les mélanges avec un excès d'oxygène l'ajout d'aluminium entraîne une augmentation continue de la vitesse de la flamme grâce à la formation de micro-flamme d'aluminium ( Figure I. 25). Les auteurs ont indiqué que la différence de comportement à faible concentration dans les mélanges avec et sans excès d'oxygène s'explique par la capacité de particules d'aluminium à réagir avec l'oxygène libre ce qui leur permet de s'enflammer et brûler dans un mode de combustion limité par la diffusion.



**Figure I. 25 - Le mode de combustion des particules et les interactions entre la flamme d'aluminium-méthane [126]**

Yu et al. [127] ont étudié les mélanges hybrides aluminium/hydrogène/air dans un tube de combustion ouvert. Le phénomène de propagation de flamme a été filmé à l'aide d'une caméra à haute vitesse. Les expériences ont été réalisées avec des concentrations d'aluminium de 1000, 1500 et 2000 g/m<sup>3</sup> mélangées à différents volume d'hydrogène 0%, 5% et 10%. Comparé à la poussière d'aluminium pure, les vitesses de propagation de flammes dans les mélanges aluminium/hydrogène ont diminué de 0,11 à 0,15 m/s pour les trois concentrations de poussière d'aluminium dans les mélanges contenant 5% d'hydrogène. Les produits de combustion ont été examinés par MEB et spectroscopie photoélectronique à rayons X. Les résultats ont montré que l'ajout de l'hydrogène a modifié la morphologie des produits d'explosion en diminuant l'alumine floconneuse à la surface de ces produits. La composition de ces produits est passé de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à Al(OH)<sub>3</sub> et AlO(OH). Cela s'explique par la présence des produits intermédiaires en compétition pour l'oxygène et ont absorbé de la chaleur, ce qui a entraîné un refroidissement rapide des résidus d'explosion des mélanges hybrides et donc les surfaces étaient moins oxydées. Le mécanisme de combustion des particules d'aluminium avec l'hydrogène est illustré dans la Figure I. 26.



**Figure I. 26 - Mécanisme de réaction de l'explosion de poussière d'aluminium dans l'hydrogène/air [127]**

Très récemment, Jeanjean et al.[128] ont utilisé un brûleur de type Bunsen pour stabiliser la flamme hybride aluminium/méthane/air. Le dispositif expérimental comprend un système optique avec deux caméras équipées de filtre passe-bande pour mesurer la température en utilisant la pyrométrie à deux couleurs. Les observations directes de la luminosité de la flamme ont montré que l'ajout de méthane modifie sa structure thermique. Pour toutes les concentrations de méthane ( $\varphi_{\text{méthane-air}}$  allant de 0,4 à 0,9 avec une concentration d'aluminium maintenue constante à 560 g/m<sup>3</sup>), la flamme peut être divisé en trois zones de

réaction. Premièrement, ils ont observé une zone de flamme de prémélange où le méthane et une partie des particules d'aluminium brûlent ensemble. Ensuite, une zone de flamme de diffusion où l'aluminium non consommé réagit avec l'air ambiant. Enfin, une zone de réaction où l'aluminium non consommé réagit avec les gaz brûlés issus de la réaction du méthane avec l'air ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Lorsque le méthane consomme la totalité de l'oxygène injectée dans la flamme de prémélange, l'aluminium réagit principalement au sein de la flamme de diffusion externe.



## I.5 Conclusion partielle

Ce premier chapitre a permis de mettre en lumière la complexité des phénomènes liés aux explosions de poussières métalliques, de gaz ainsi que leurs mélanges hybrides. La phénoménologie de ces explosions a été, d'abord, explorée en s'appuyant sur leurs définitions fondamentales et en détaillant les grandeurs caractéristiques telles que la sensibilité et la sévérité d'explosion.

Un état de l'art approfondi a, ensuite, été mené sur les explosions de poussières d'aluminium et de zirconium. Les mécanismes d'allumage et de combustion de chaque métal ont été analysés, en tenant compte de multiples facteurs influençant ces processus : la taille des particules, leur morphologie, la concentration, le niveau de turbulence, le type d'allumage et le taux d'humidité. Chaque aspect a été analysé sur la base des données disponibles dans la littérature permettant d'établir une compréhension détaillée de leur rôle dans le mécanisme de combustion et dans la propagation de l'explosion.

La combustion et l'explosion du méthane ont également été abordées, constituant un pont vers l'étude des mélanges hybrides. Dans ces mélanges, la combinaison de poussière et de gaz modifie de manière significative les paramètres d'inflammabilité et de sévérité tels que l'énergie minimale d'inflammation EMI, les limites d'inflammabilité, la température minimale d'inflammabilité TMI, la pression maximale d'explosion  $P_{\max}$  et la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$ . Une analyse approfondie des processus fondamentaux régissant les mécanismes de propagation des flammes dans les mélanges hybrides a été effectuée afin de mieux comprendre ces phénomènes complexes.



## Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et méthodologie

Pour évaluer le risque d'explosion des nuages de poussières combustibles, il est essentiel de déterminer à la fois les paramètres de sensibilité à l'allumage et les paramètres de sévérité d'explosion dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées dans les milieux industriels. Pour la sensibilité à l'allumage, l'énergie minimale d'inflammation EMI est le paramètre le plus souvent mesuré. Pour la sévérité, l'évolution de la pression durant l'explosion permet de déterminer la surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  ainsi que la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$ . Les dispositifs expérimentaux utilisés à cet effet comprennent le tube de Hartmann et la sphère de 20 L.

Le premier point abordé dans ce chapitre concerne le choix des poudres, de gaz combustible étudiés, et les différentes méthodes de caractérisation. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée à la description des dispositifs expérimentaux, notamment le tube de Hartmann, la sphère de 20 L et les chaînes et méthodes de mesures associées, ainsi que la présentation des outils de traitement et d'analyse des résultats expérimentaux. Enfin, le protocole expérimental élaboré pour l'étude des mélanges hybrides sera détaillé dans ce chapitre.

## II.1 Choix des systèmes réactifs

### II.1.1 Les poudres étudiées

Les poudres étudiées dans cette étude sont des poudres d'aluminium pur et d'alliage de zirconium-aluminium. Le secteur aéronautique utilise largement ces métaux et leur alliages pour leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Le contenu énergétique élevé lors de la combustion dans l'air, la température adiabatique de flamme et la réactivité chimique de l'oxyde dans la réaction les destinent naturellement à des applications de type propulsion, comme additifs dans les propergols par exemple. Les bonnes caractéristiques mécaniques de leurs alliages en font de bons candidats pour la réalisation de pièces complexes par des procédés de fabrication additive. La combinaison de leurs propriétés intrinsèques et de leurs nombreuses applications pratiques en milieu industriel a conduit à leur sélection pour cette étude.

Les principales propriétés thermodynamiques de ces poudres sont présentées dans le Tableau II. 1.

| Propriétés                                                                        | Aluminium                      | Zirconium        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Masse molaire (g/mol)                                                             | 26,98                          | 91,22            |
| Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )                                              | 2700                           | 6520             |
| Température de fusion (°C)                                                        | 660,32                         | 1854             |
| Température d'ébullition (°C)                                                     | 2519                           | 4409             |
| Température adiabatique (°C)                                                      | 3731,85                        | 4004,85          |
| Oxyde                                                                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
| Enthalpie standard de formation $\Delta H_{f,298K}^{\circ}$ (kJ/mol) <sup>1</sup> | -1676                          | -1097            |
| $T_{vap}$ , °C                                                                    | 4726,85                        | 4006,85          |
| $\Delta H_{vap} + H_{T_{vap}}^{\circ} - H_{298K}^{\circ}$ (kJ/mol) <sup>2</sup>   | 2550                           | 1320             |

**Tableau II. 1 - Propriétés thermodynamiques des métaux et oxydes métalliques[39], [129]**

<sup>1</sup>  $\Delta H_{f,298K}^{\circ}$  : l'enthalpie standard de formation de l'oxyde

<sup>2</sup>  $\Delta H_{vap} + H_{T_{vap}}^{\circ} - H_{298K}^{\circ}$  (kJ/mol) : l'enthalpie nécessaire pour ramener l'oxyde de 298 K à  $T_{vap}$  et le volatiliser

## II.1.2 Le gaz étudié

Le méthane a été utilisé en tant que combustible gazeux dans cette étude. Ce choix est justifié par plusieurs raisons. Le méthane est largement utilisé dans diverses applications industrielles, notamment dans les moteurs à combustion interne grâce à sa haute densité énergétique et son abondance, ce qui en fait un choix pertinent pour l'étude des mélanges hybrides aluminium/méthane. De plus, ses propriétés et son comportement de combustion sont bien connus. La faible réactivité du méthane par rapport à d'autres gaz combustibles et sa plage d'inflammabilité bien définie et limitée le rendent plus sûr à manipuler, minimisant les risques d'interactions indésirables et de combustion incontrôlées. Par ailleurs, la richesse des données sur les paramètres de sévérité du méthane dans la littérature scientifique permet une validation fiable de nos résultats expérimentaux.

Les principales propriétés thermodynamiques du méthane sont présentées dans le Tableau II. 2

| Propriétés                                |                |
|-------------------------------------------|----------------|
| Pureté (%)                                | $\geq 99,95\%$ |
| Masse molaire (g/mol)                     | 16,04          |
| Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )      | 0,657          |
| Température d'ébullition (°C)             | -182,5         |
| Température d'auto-inflammation (°C)      | 595            |
| Température adiabatique (°C)              | 1962,85        |
| LIE dans l'air (%vol)                     | 5              |
| LSE dans l'air (%vol)                     | 15             |
| Capacité calorifique spécifique (J/mol.k) | 35,639         |
| Enthalpie de formation (kJ/mol)           | -74,8          |

**Tableau II. 2 - Propriétés thermodynamiques du méthane [39], [129], [130]**

## II.2 Les techniques physico-chimiques de caractérisation des poudres

Les poudres étudiées ont été caractérisées pour mieux comprendre les phénomènes liées aux explosions. Pour évaluer précisément les risques associés aux explosions de poussières et aux mélanges hybrides, il est essentiel de prendre en compte la morphologie et la taille des particules. Dans cette étude, une caractérisation initiale de poussières a été réalisée, suivie d'une analyse des produits de combustion dans le Chapitre III et le Chapitre IV, permettant ainsi de déterminer le régime et le mode de combustion des particules.

### II.2.1 Mesure de la taille des particules : granulométrie laser

La taille des particules étant un paramètre important pour les propriétés d'explosion des poussières, il est essentiel de la mesurer avec précision. Pour cela, un granulomètre laser modèle Spraytec de chez Malvern Instruments a été utilisé afin de déterminer précisément la taille des particules en suspension. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et diffusion de la lumière. Le granulomètre se compose d'un module émetteur qui génère un faisceau laser monochromatique d'un diamètre de 10 mm et d'un module récepteur, équipé de photodiodes. Ce dernier est chargé de capturer le spectre de diffraction qui sera ultérieurement analysé. Il convient de souligner que la mesure a été réalisée par voie sèche, c'est-à-dire la poudre a été mise en suspension par un jet d'air sous pression, afin de se rapprocher au mieux de nos conditions expérimentales. Ce choix garantit une représentation fidèle des caractéristiques granulométriques de la poudre dans le contexte de notre étude. Avant les essais, les particules sont systématiquement placées en étuve au moins 48 heures à une température de 80°C afin d'éliminer toute humidité présente dans la poudre initiale.



**Figure II. 1 - Photo du granulomètre laser Spraytec (Malvern Instrument) [10]**

L'analyse du spectre de diffraction de la poudre permet de mesurer la distribution des tailles de particules sous couvert d'une hypothèse forte : les particules sont sphériques. À partir de cette distribution en taille il est possible de déterminer :

- Les diamètres  $D_{v10}$ ,  $D_{v50}$ ,  $D_{v90}$ , diamètres pour lesquels respectivement 10%, 50% et 90% du volume de la population se situe en dessous de ce diamètre.
- Diamètre de Sauter, noté  $D_{32}$ , lié au rapport volume sur surface. Ce diamètre représente le diamètre d'une particule ayant le même rapport volume sur surface que la suspension étudiée. Ce rapport est souvent utilisé car il est important dans la phénoménologie des explosions de poussières : un rapport surface/volume élevé augmente la réactivité de la poudre. Ce diamètre se calcule selon la formule suivante :

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

avec  $i$  l'indice se référant à la classe de diamètre  $[d_i, d_i + \delta d]$  et  $N_i$  le nombre de signaux collectés dans la classe de diamètre  $d_i$ .

## II.2.2 Morphologie et composition des poudres : microscope électronique à balayage (MEB) couplé à EDS

Les poudres ont été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé est un Zeiss SIGMA300 équipé d'une source électronique de type FEG-Schottky (canon à émission de champ), installé au département Mesures Physiques à l'IUT de Bourges.



**Figure II. 2 - Photo du microscope électronique à balayage**

Cette technique permet de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en projetant un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie, qui sont dirigés vers un détecteur d'électrons secondaires. Ce signal ainsi produit est amplifié et traité pour restituer des images de la zone irradiée. On peut obtenir des informations détaillées sur la morphologie et l'état de surface des particules. La poudre étudiée a été déposée sur un ruban adhésif conducteur chargé en carbone permettant de mettre l'échantillon à la masse et d'évacuer l'excédant d'électrons à sa surface (ce qui explique le fond noir de l'image). Contrairement aux composés isolants, les particules étudiées sont suffisamment conductrices pour ne pas nécessiter de métallisation de l'échantillon.

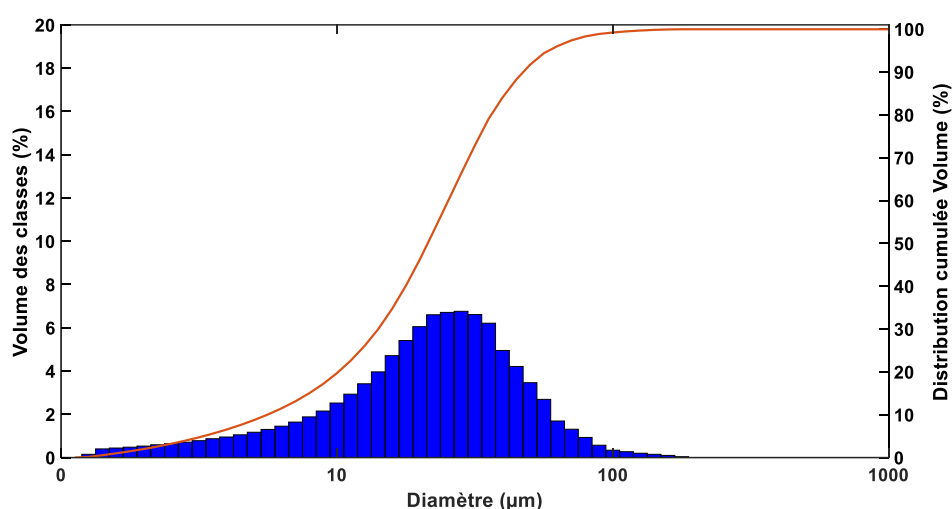
L'analyse au MEB a été complétée par une analyse de spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), une technique analytique est utilisée pour l'analyse élémentaire et la caractérisation chimique d'un échantillon. L'EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon, générant des rayons X, caractéristiques des éléments présents. Elle permet ainsi de déterminer la composition élémentaire et de créer des cartographies illustrant la distribution spatiale des éléments dans la zone visualisée.

## II.3 Caractérisation des poudres

### II.3.1 Caractérisation d'aluminium

La poudre d'aluminium étudiée est fournie par la société M&C Métaux et Chimie, dont les analyses effectuées par ce fournisseur ont révélé une pureté supérieure à 99,7 %. Pour évaluer sa distribution granulométrique et sa composition chimique, les deux techniques d'analyse décrites précédemment ont été utilisées.

La distribution détaillée de la granulométrie de la poudre d'aluminium est représentée dans la Figure II. 3. Cette représentation met en évidence une distribution monomodale large des tailles des particules.



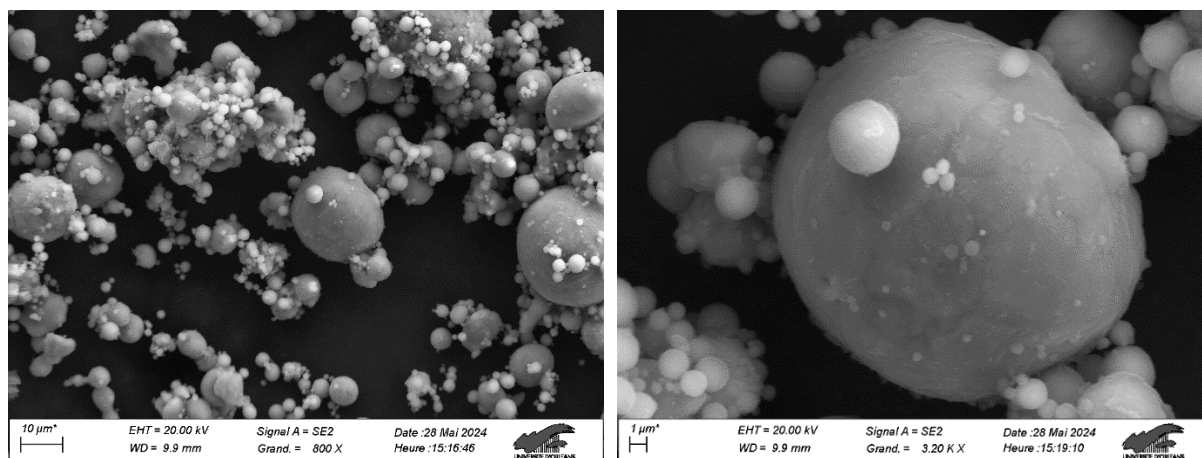
**Figure II. 3 - Distribution granulométrique de la poudre d'aluminium**

|           |                    |
|-----------|--------------------|
| $D_{v10}$ | 5,6 $\mu\text{m}$  |
| $D_{v50}$ | 21,4 $\mu\text{m}$ |
| $D_{v90}$ | 47,5 $\mu\text{m}$ |
| $D_{32}$  | 11,9 $\mu\text{m}$ |

**Tableau II. 3 - Granulométrie moyenne des particules d'aluminium**

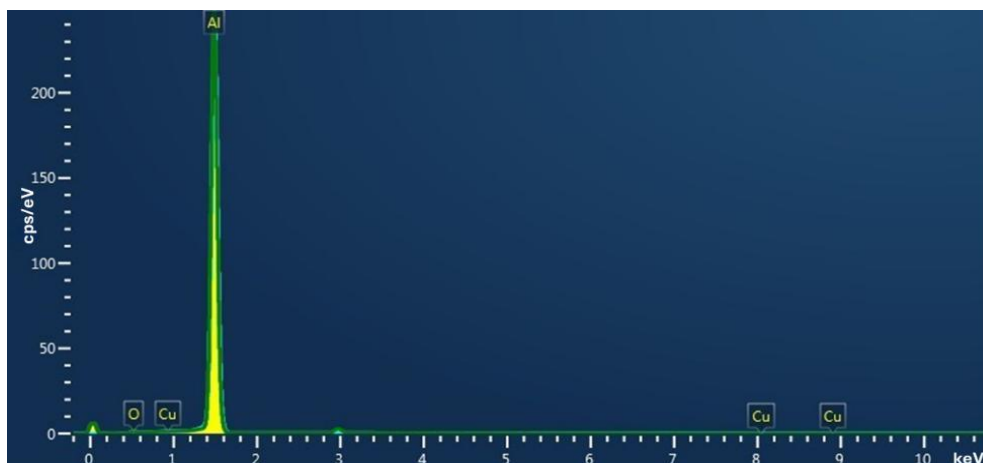
La Figure II. 4 présente les images MEB de la poudre d'aluminium obtenues à travers les électrons secondaires pour des grossissements de 800X et 3200X. Cette poudre d'aluminium est alors majoritairement constituée de particules quasi sphériques. Quelques particules agglomérées sont visibles. L'image obtenue avec le grossissement 3200X permet ainsi d'observer plus précisément l'aspect de surface de la particule. On peut constater sur cette image un aspect de surface plutôt lisse. Le diamètre moyen mesuré des plus grosses particules de la poudre d'aluminium présentées en Figure II. 4 est de 21,9  $\mu\text{m}$ , tandis que le  $D_{v50}$  mesuré

par le granulomètre est de 21,36  $\mu\text{m}$ . Les résultats des deux méthodes d'analyse montrent une proximité significative, ce qui indique qu'ils sont cohérents entre eux.



**Figure II. 4 - Images MEB de la poudre d'aluminium obtenus à travers les électrons secondaires pour différents grossissements**

Pour évaluer la pureté de la poudre étudiée, l'analyse par spectrométrie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée. Cette technique offre la possibilité d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Un résultat de cette analyse est représenté en Figure II.5, chaque pic étant caractéristique d'un élément chimique. La poudre étudiée se compose à 97,05% massique d'aluminium. Les résultats complets de cette analyse chimique sont résumés dans le Tableau II. 4 mettant en évidence une légère oxydation de la poudre.



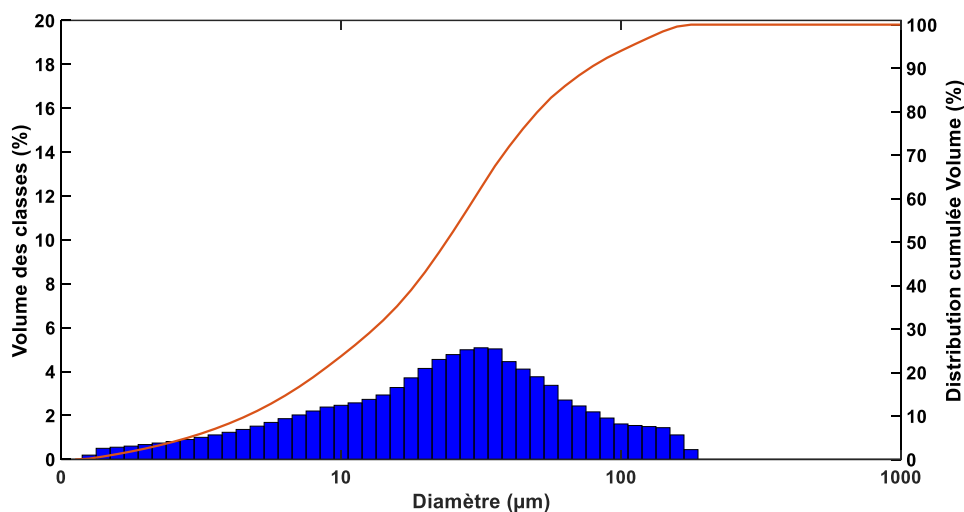
**Figure II.5 - Résultats de l'analyse chimique d'aluminium par EDS**

| Élément | % Masse |
|---------|---------|
| Al      | 97,05   |
| O       | 2,67    |
| Cu      | 0,28    |

**Tableau II. 4 - Résultats de l'analyse chimique d'aluminium**

### II.3.2 Caractérisation de zirconium

L'alliage de zirconium Zr90Al10 étudié dans ces travaux de thèse est fournie par SIGMA-ALDRICH. La distribution détaillée de la granulométrie de cet alliage est représentée en Figure II. 6.

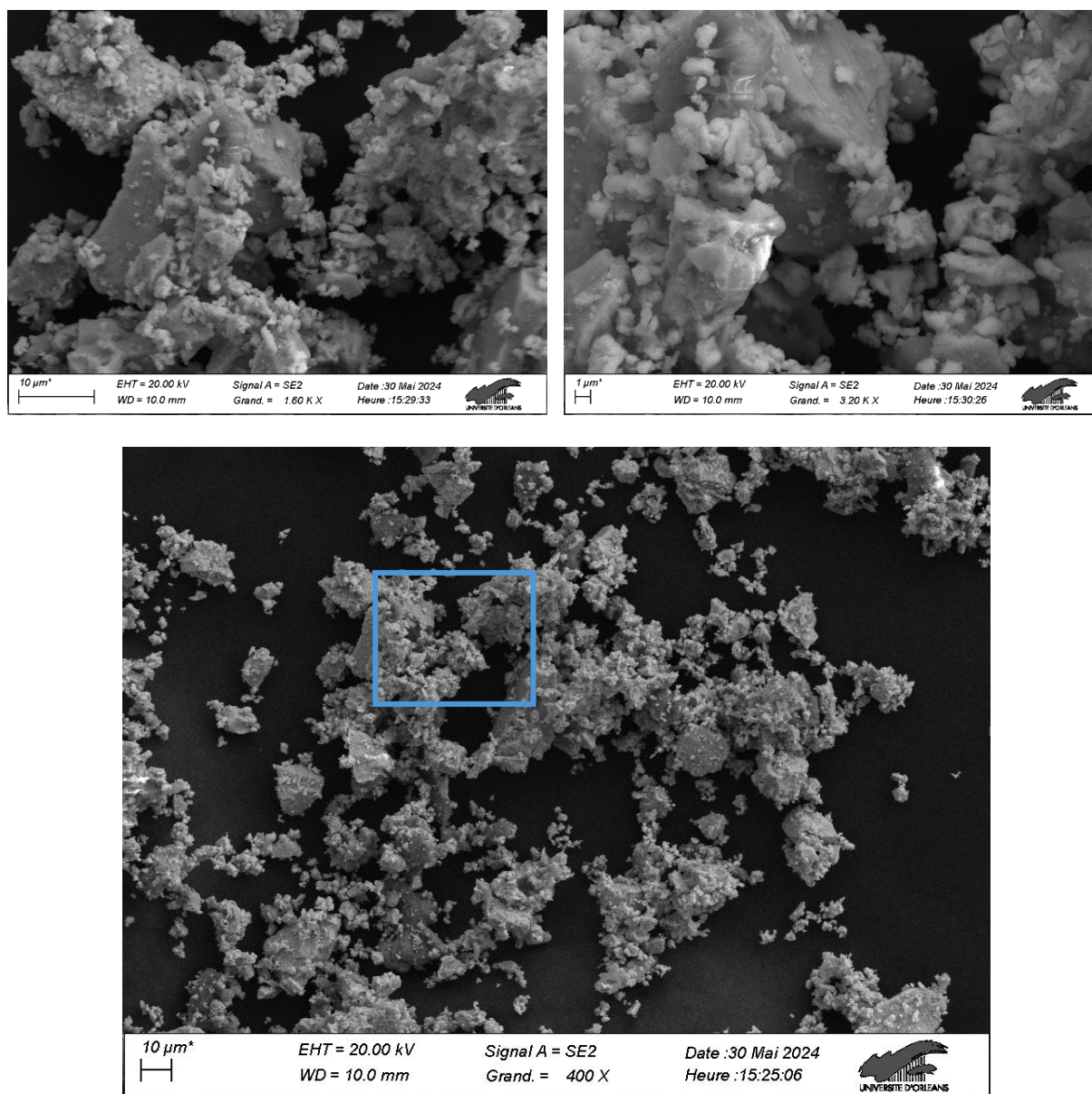


**Figure II. 6 - Distribution granulométrique de l'alliage de zirconium Zr90Al10**

|           |                    |
|-----------|--------------------|
| $D_{v10}$ | 6,2 $\mu\text{m}$  |
| $D_{v50}$ | 26,0 $\mu\text{m}$ |
| $D_{v90}$ | 73,2 $\mu\text{m}$ |
| $D_{32}$  | 13,6 $\mu\text{m}$ |

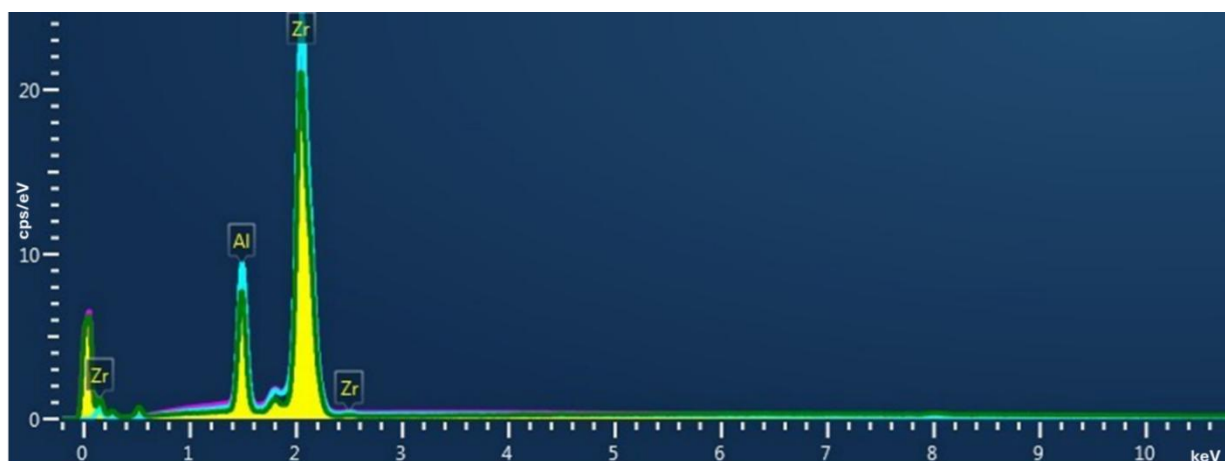
**Tableau II. 5 - Granulométrie moyenne des particules de Zr10Al90**

En complément de la granulométrie laser, l'alliage Zr90Al10 est analysé au MEB afin de voir la forme ainsi l'état de surface. Contrairement aux particules de l'aluminium, celles du Zr90Al10 ne sont pas de forme sphérique et semblent résulter d'un procédé de broyage. On peut constater que les particules ont des formes allongées et assez irrégulière avec des agglomérats de petites particules. La surface des particules semble rugueuse avec des aspérités marquées. Ces observations sont cohérentes avec la distribution granulométrique large avec une concentration plus élevée autour de  $26\text{ }\mu\text{m}$  (Figure II. 7)



**Figure II. 7 - Images MEB du Zr90Al10 obtenus à travers les électrons secondaires pour différents grossissements**

Les résultats de l'analyse chimique de cette poudre sont représentés en Figure II. 8 et résumés dans le Tableau II. 6. Le lot du fabricant spécifie une composition de 90% de Zr et 10% d'Al, tandis que nos résultats révèlent une composition de 92,67% de Zr et 7,33% d'Al. Cette différence pourrait être due à des variations dans le processus de fabrication ou des techniques analytiques différentes utilisées pour mesurer la composition.



**Figure II. 8 - Résultats de l'analyse chimique de l'aluminium par EDS**

| Élément | % Masse |
|---------|---------|
| Zr      | 92,67   |
| Al      | 7,33    |

**Tableau II. 6 - Résultats de l'analyse chimique de Zr90Al10 par EDS**

## II.4 Dispositifs expérimentaux

### II.4.1 Tube de Hartmann

#### II.4.1.1 Description de l'appareil

Le laboratoire PRISME a développé une version modifiée de l'appareil du tube de Hartmann dans le cadre des travaux de thèse de G. Baudry en 2007 [10]. Cet appareil permet de déterminer l'énergie minimale d'inflammation (EMI) d'une poudre à une concentration donnée.

Le tube de Hartmann se présente sous la forme d'un cylindre d'un volume de 1,25 litres, avec une hauteur de 330 mm et un diamètre intérieur de 70 mm. L'échantillon est mis en suspension par un jet d'air comprimé par l'intermédiaire d'une électrovanne, puis le nuage formé est allumé par une étincelle électrique générée par la décharge de condensateurs à travers des électrodes en tungstène. Ces électrodes sont placées à une distance de 110 mm du bas du tube. La propagation de la flamme est observée dans le tube en fonction de la concentration en poussières.

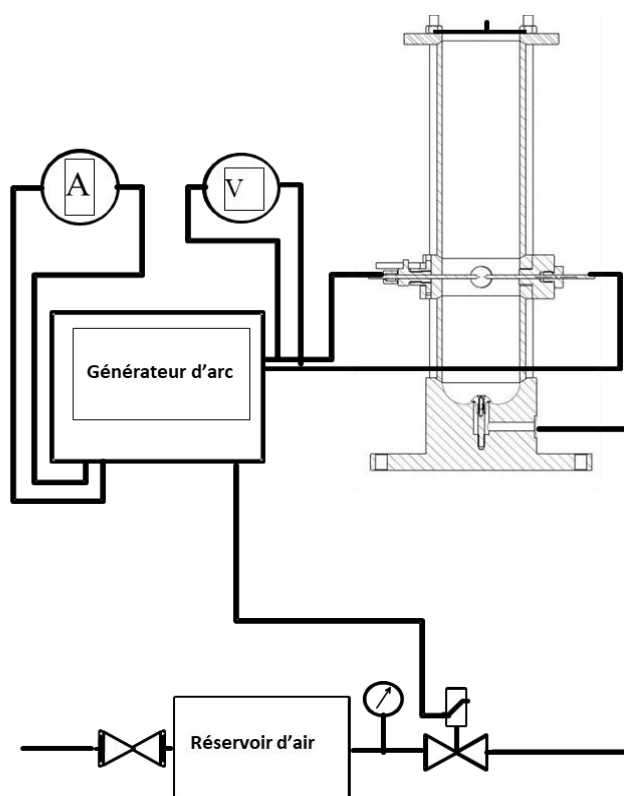


Figure II. 9 - Dispositif expérimental du tube de Hartmann développé au laboratoire

Un tir est conduit de la manière suivante. Une quantité de poussière est déposée autour du déflecteur. Lorsque l'électrovanne est activée, de l'air comprimé est injecté, sous une pression de 0,5 bar, pour disperser la poudre le long du tube. Le tube est partiellement confiné par un papier filtre, perforé par 13 orifices de 1 mm de diamètre, placé à son extrémité supérieure. Après que les poussières se sont entièrement dispersées, le nuage a été enflammé après un délai de 100 ms par un arc électrique déclenché entre les deux électrodes. Cet arc électrique est généré à une puissance constante permettant ainsi de moduler l'énergie de l'arc en ajustant sa durée [131]. L'énergie  $E$  s'écrit :

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

avec  $\Delta t$  est la durée de l'arc électrique et  $P(t) = \text{constante}$

$$E = P \Delta t \quad \text{II. 3}$$

#### II.4.1.2 Principe de mesure de l'EMI

Pour évaluer cette énergie, le standard ISO/IEC 80079-20-2 :2016 [18] recommande l'utilisation de tube de Hartmann. Les méthodes statistiques les plus utilisées afin de déterminer l'EMI pour les compositions pyrotechniques sont la méthode de Bruceton [132] [133] et la méthode de Langlie [68]. Ces méthodes visent à réduire considérablement le nombre d'essais nécessaires pour atteindre une valeur seuil, ce qui permet de diminuer les coûts et de gagner du temps.

Dans cette thèse, la méthode de Langlie a été adoptée. Cette méthode statistique basée sur le principe de la dichotomie et la construction d'une loi du type log-normale décrivant la probabilité d'allumage en fonction de l'énergie électrique. Le principal avantage de la méthode de Langlie réside dans sa rapidité de convergence. Ainsi, en seulement 25 tirs, il est possible d'évaluer l'énergie permettant l'allumage du mélange poussière/air avec une probabilité de 90%, 50% et 10% . Ces énergies sont notées  $E_{90}$ ,  $E_{50}$  et  $E_{10}$ .

Avant de décrire la méthode de Langlie, il apparaît comme nécessaire de définir quelques termes.

A : l'énergie de l'arc ne se produisant jamais l'amorçage

B : l'énergie de l'arc conduisant à une probabilité d'amorçage de 100%

La première valeur testée correspond à la moyenne des valeurs de A et B :

$$X_1 = \frac{A + B}{2} \quad \text{II. 4}$$

La seconde valeur testée sera :

$$X_2 = \frac{X_1 + AY_1 + B(1 - Y_1)}{2} \quad \text{II. 5}$$

avec  $Y_1=1$  si la première valeur testée a conduit à l'amorçage et  $Y_1=0$  sinon.

D'une manière générale, si l'essai est un succès, l'essai suivant est réalisé avec une énergie plus faible, et dans le cas contraire, avec une énergie plus élevée. Pour déterminer précisément la valeur de la sollicitation à tester au  $i + 1^{\text{ème}}$  essai, l'opérateur dispose de deux possibilités :

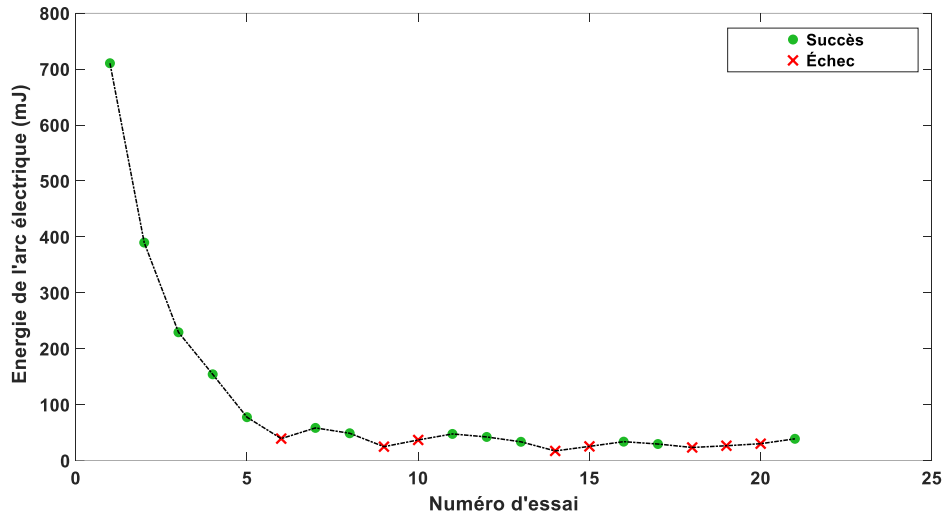
- S'il existe un rang  $h$ , qui est le numéro du tir pour lequel il y a autant de tirs positifs que négatifs en comptant à partir du tir en cours. Le rang  $h$  donne donc le numéro du tir dont le temps de pulse devient la nouvelle borne inférieure ou supérieure suivant que l'essai en cours a été positif ou négatif et donc :

$$X_{i+1} = \frac{X_i + X_h}{2} \quad \text{II. 6.}$$

- Il n'existe pas de rang  $h$  comme décrit ci-dessus,  $X_{i+1}$  s'écrit :

$$X_{i+1} = \frac{X_i + A \cdot Y_i + B \cdot (1 - Y_i)}{2} \quad \text{II. 7}$$

La série d'essais peut s'interrompre dès qu'il existe  $X_{\text{négatif}} > X_{\text{positif}}$ . Cependant, les tests sont généralement poursuivis jusqu'à ce qu'une convergence des tests soit observée. Un exemple de test de Langlie est présenté en Figure II. 10.



**Figure II. 10 - Exemple de test de Langlie**

Une fois le test de Langlie terminé, il est possible de déterminer  $\mu_0$  la valeur moyenne de la variable statistique,  $\sigma_0$  l'écart type de la série d'essai et  $\sigma_0^2$  la variance. Ces valeurs servent d'estimateurs initiaux qui sont ensuite optimisés en fonction d'une loi de probabilité log normale.

$$\mu_0 = \frac{X_m + X_M}{2} \quad \text{II. 8}$$

$$\sigma_0 = N_t \frac{\ln(X_m) - \ln(X_M)}{8(n+2)} \quad \text{II. 9}$$

Avec :

$X_m$  : la plus petite valeur d'énergie conduisant à un allumage

$X_M$  : la plus grande valeur d'énergie ne conduisant pas à un allumage

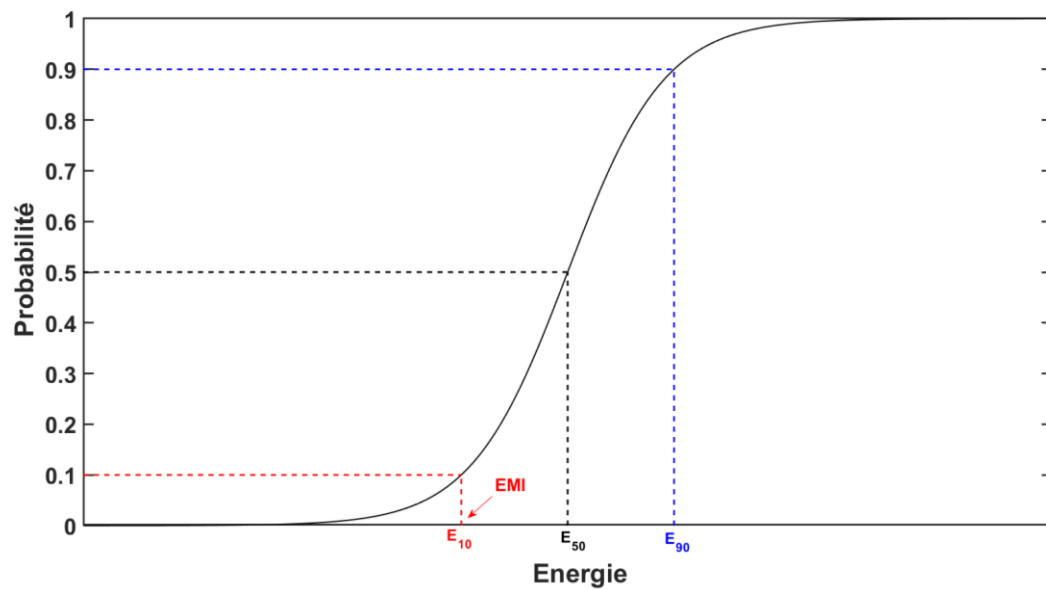
$N_t$  : le nombre de tirs effectués pour le test

$n$  : le nombre de valeurs dans l'intervalle  $]X_m, X_M[$

La probabilité d'allumage  $P(E)$  s'écrit alors selon une loi log normale sous la forme :

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^E \frac{1}{y} \exp\left(-\frac{(\ln(y) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) dy \quad \text{II. 10}$$

La valeur de l'énergie minimale d'inflammation est donc obtenue par l'évaluation de la distribution de probabilités d'allumage à  $E_{10}$ . Les calculs des EMI sont effectués par un fichier Excel programmé en Visual Basic for Application (VBA). Les résultats des tirs sont binaires : 1 indique une inflammation et 0 indique l'absence d'inflammation (Tableau II. 7).



**Figure II. 11 - Courbe de la probabilité d'inflammation**

| Énergie de l'arc électrique, mJ | Résultat de l'essai |
|---------------------------------|---------------------|
| 710,460                         | 1                   |
| 389,813                         | 1                   |
| 229,488                         | 1                   |
| 154,319                         | 1                   |
| 77,654                          | 1                   |
| 39,315                          | 0                   |
| 58,485                          | 1                   |
| 48,900                          | 1                   |
| 24,936                          | 0                   |
| 36,918                          | 0                   |
| 47,702                          | 1                   |
| 42,310                          | 1                   |
| 33,623                          | 1                   |
| 17,297                          | 0                   |
| 25,460                          | 0                   |
| 33,885                          | 1                   |
| 29,673                          | 1                   |
| 23,485                          | 0                   |
| 26,579                          | 0                   |
| 30,232                          | 0                   |
| 38,967                          | 1                   |

1 : Inflammation  
0 : Absence d'inflammation

**Tableau II. 7 - Exemple de résultat de test de Langlie**

## II.4.2 La sphère de 20L

### II.4.2.1 Configuration pour les mélanges poussière/air

L'évaluation de la sévérité de l'explosion se concentre sur les conséquences lorsqu'une explosion a lieu. Dans un contexte industriel, connaître la sévérité d'une explosion de poussière, de gaz ou des mélanges hybrides permet de mettre en place et sélectionner les modes de protection les plus appropriés parmi ceux disponibles. Deux données essentielles sont la surpression maximale  $P_{\max}$  générée par une telle explosion et la vitesse maximale de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{\max}$ , qui aide l'exploitant à dimensionner ses installations.

Le dispositif utilisé pour étudier les paramètres de sévérité est la sphère de 20 L. La particularité de la version développée au laboratoire PRISME réside dans l'utilisation d'une source d'allumage électrique. L'allumage est assuré par deux électrodes alignées et centrées de manière à avoir le claquage de l'arc électrique au centre de la sphère. En revanche, la sphère de 20 L künher, conforme du standard, utilise deux allumeurs pyrotechniques de 5kJ chacun. Ce type d'allumage n'étant pas ponctuel, il génère une surpression avant la combustion perturbant ainsi la cinétique de combustion et rendant les délais d'allumage inexploitable. En raison de ces limitations, l'allumage électrique a été privilégié dans cette étude. De plus cette source d'allumage est plus représentative des conditions industrielles.

Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, une étude comparative entre les deux sources d'allumage a été réalisée [134] dont les détails seront présentés dans le chapitre III. Les dispositifs d'allumage sont présentés dans la section suivante.

Pour la sphère de 20 L, une chaîne d'acquisition permet d'enregistrer le signal de pression généré par la combustion et l'explosion du mélange poussière/air. Celle-ci est composée d'un capteur de pression piézo-électrique (Kistler 701A), dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau II. 8, couplé à un amplificateur de charge (Kistler type 5011) traduisant la tension reçue en unité de pression (4 bar/V). Un oscilloscope numérique (Keysight) permet de visualiser et d'enregistrer le signal. Le système d'injection utilisé est le système künher de vanne électropneumatique et de l'injecteur dièdre. Un hublot de verre en BK7 positionné à l'avant, permet à la fibre optique qui est reliée au spectromètre de collecter le rayonnement de la flamme. La fréquence d'acquisition du spectromètre est de 500 Hz. Le schéma détaillant le dispositif est disponible en Figure II. 12

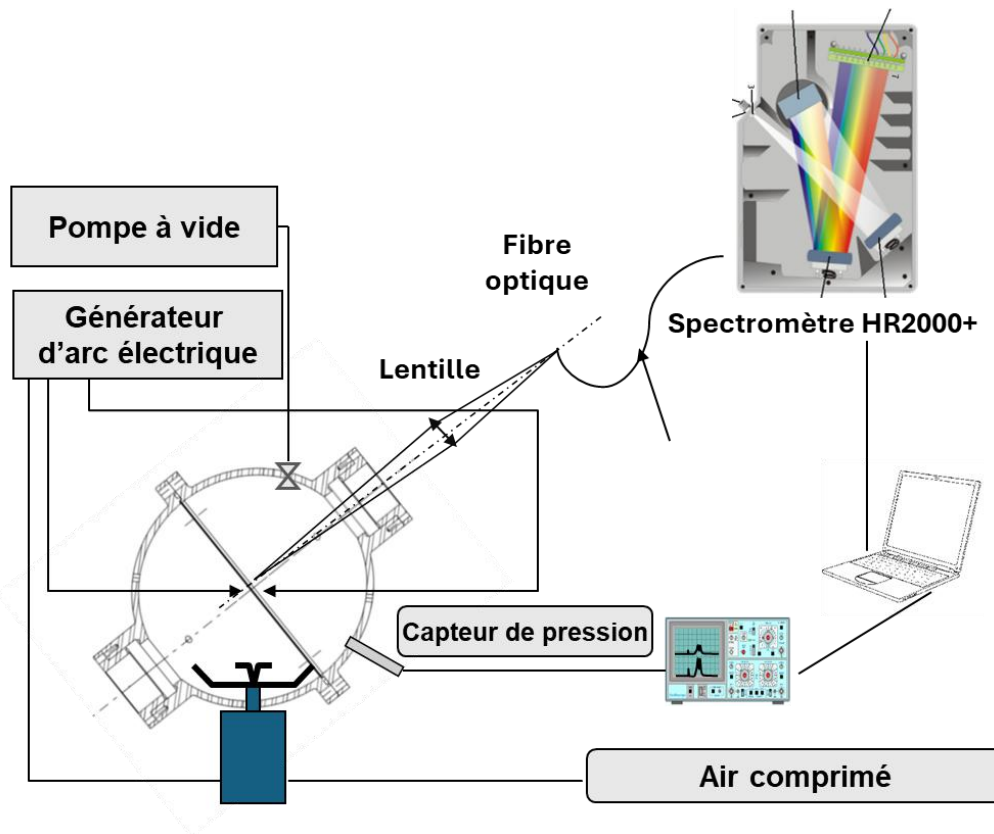


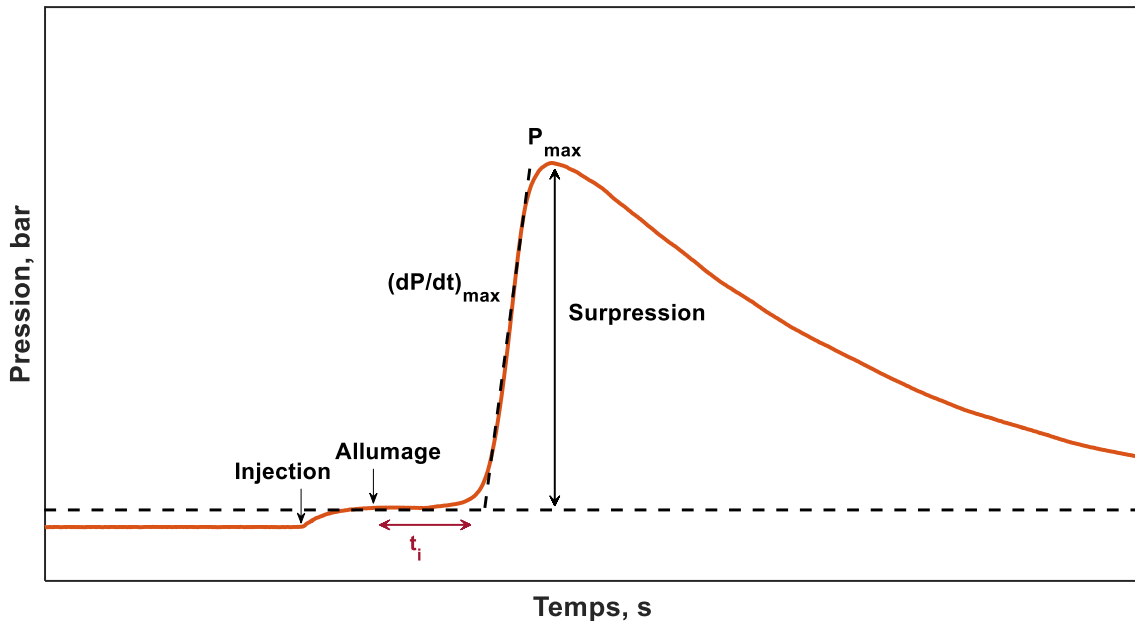
Figure II. 12 - La sphère de 20 L développée au laboratoire

|                  |                      |
|------------------|----------------------|
| Plage Dynamique  | 0-250 bars           |
| Fréquence propre | $\approx 70$ kHz     |
| Sensibilité      | $\approx -80$ pC/bar |
| Élément sensible | Quartz               |
| Diaphragme       | Acier Inoxydable     |

Tableau II. 8 - Caractéristiques du capteur de pression

Un essai avec l'allumage électrique est conduit de la manière suivante. Une quantité de poudre est d'abord pesée puis chargée dans le réservoir. Un vide partiel est créé à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite la sphère est remise à la pression de 0,6 bar absolu pour que, après l'injection de la poussière la pression initiale absolue de l'essai soit de 1 bar. L'énergie d'inflammation est contrôlée directement via la durée d'arc (similaire à celle du tube de Hartmann). Lorsque l'essai est déclenché, la poussière est injectée avec une pression de 12 bars d'air synthétique (80 %  $N_2$  + 20 %  $O_2$ ) dans le réservoir à poussières. L'inflammation est déclenchée après un délai d'inflammation  $t_v=60$  ms. Ce délai est défini comme le temps entre

le début de la dispersion de la poussière et l'activation de la source d'allumage. Ce dernier, déterminé par Siwek [135] représente le compromis permettant d'obtenir des résultats cohérents entre la sphère de 20 L et celle de 1 m<sup>3</sup>. Finalement, le signal de pression en fonction du temps est enregistré en Figure II. 13 et la sphère est ensuite déconfinée.



**Figure II. 13 - Évolution de la pression dans la sphère de 20 L lors de l'explosion de l'aluminium/air**

À partir du signal de pression enregistré durant l'explosion trois grandeurs principaux sont extraits : la surpression maximale d'explosion  $P_{max}$ , la vitesse de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{max}$  et le délai d'inflammation  $t_i$ .

La pression maximale, notée  $P_{max}$ , est définie comme la valeur la plus élevée atteinte par le signal de pression après l'explosion. La vitesse maximale de montée en pression correspond, quant à elle, à la valeur maximale de la dérivée temporelle du signal de pression. Le délai d'allumage peut être interprété comme le premier instant pour lequel la pression commence à augmenter. Dans cette étude, le délai d'inflammation  $t_i$  est défini comme le temps entre le début de l'allumage et le moment où l'augmentation de surpression atteint 1 % de sa valeur maximale.

Ces trois paramètres sont calculés de manière systématique et comparés en fonction des différents paramètres expérimentaux. Les valeurs qui seront présentées dans le chapitre III et IV correspondent aux valeurs moyennes calculées à partir d'au minimum trois tirs et les barres d'erreurs correspondent aux écart-types.

#### II.4.2.1.1 Allumage par arc électrique

Pour l'ensemble de nos expériences menées dans la sphère de 20 L avec l'allumage électrique, la tension, l'intensité et la durée de l'arc ont été fixés de manière à obtenir une énergie de 66 J. Les électrodes utilisées sont en tungstène d'un diamètre de 1,4 mm, isolées de la paroi de la sphère de 20 L à l'aide de bouchons en téflon. Les extrémités de ces électrodes sont de forme conique à un angle  $40^\circ$ . Cette configuration a été choisie pour minimiser l'érosion des électrodes. Les électrodes sont alignées et centrées pour que le claquage se produise au centre de la sphère. Les paramètres d'inflammation utilisés dans la bombe sphérique de 20 L sont résumés dans le Tableau II. 9.

| Paramètres                            |                        |
|---------------------------------------|------------------------|
| L'intensité de l'arc électrique, A    | 4                      |
| La puissance de l'arc électrique, W   | 330                    |
| L'énergie de l'arc électrique, J      | 66                     |
| La pression initiale $p_i$ , bar      | 1,013                  |
| La pression de dispersion $p_z$ , bar | 12                     |
| Délai d'inflammation $t_v$ , ms       | 60                     |
| Distance entre les électrodes, mm     | 4                      |
| Forme des électrodes                  | Conique ( $40^\circ$ ) |

**Tableau II. 9 - Paramètres d'inflammation dans la sphère de 20 L avec l'allumage électrique**

#### II.4.2.1.2 Allumage par allumeur pyrotechnique

Un allumeur pyrotechnique (Sobbe GmbH) d'une énergie de 5 kJ a été utilisé. L'allumeur se compose d'un petit récipient en plastique ou en aluminium contenant une charge d'amorçage composée de 40 % de zirconium, 30 % de nitrate de baryum et 30% de peroxyde de baryum en masse (Figure II. 14). Une tête de fusible électrique est reliée à deux fils pour un allumage précis contrôlé électriquement depuis l'extérieur de l'appareil. L'allumeur a été positionné au centre géométrique de la bombe sphérique de 20 L et connecté aux électrodes conformément aux spécifications de la norme.

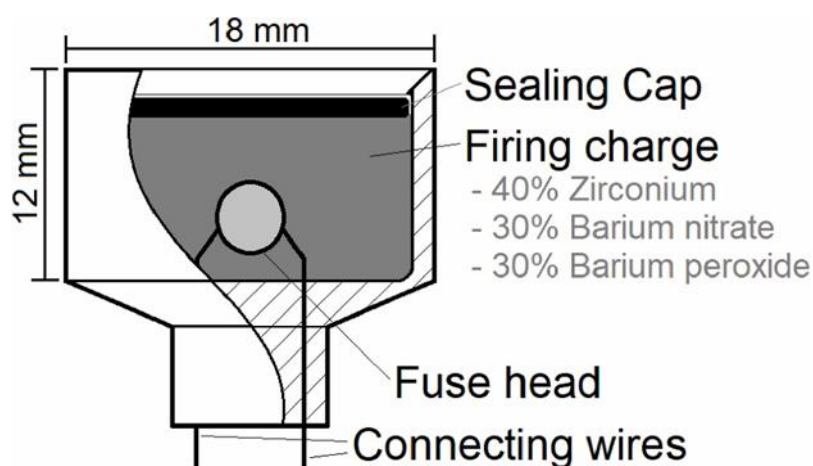
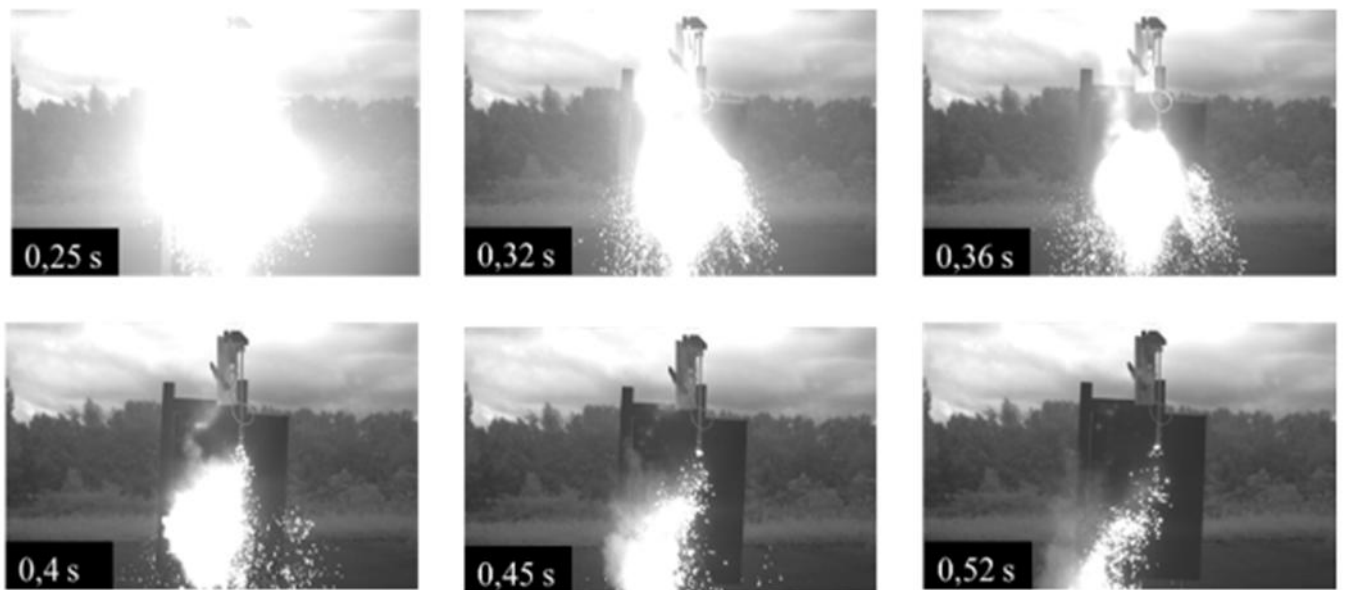


Figure II. 14 - Structure d'un allumeur pyrotechnique [136]

| Paramètres                               |       |
|------------------------------------------|-------|
| L'énergie de l'allumeur pyrotechnique, J | 5000  |
| La pression initiale $p_i$ , bar         | 1,013 |
| La pression de dispersion $p_z$ , bar    | 20    |
| Délai d'inflammation $t_v$ , ms          | 60    |

Tableau II. 10 - Paramètres d'inflammation dans la sphère de 20 L avec l' allumeur pyrotechnique

Des observations réalisées à l'aide d'une caméra à haute vitesse sur l'allumeur pyrotechnique de 5 kJ (Figure II. 15) révèlent que cet allumeur génère des particules incandescentes projetées sur plusieurs centimètres à partir de la source. La dispersion de ces particules contribue à un dépôt d'énergie dans un volume de mélange important, conduisant ainsi à un allumage multipoint. Ce point contredit l'un des objectifs principaux de la sphère de 20 L, qui était d'assurer un allumage ponctuel central [11].



**Figure II. 15 - Visualisation de la boule de feu et des particules incandescentes générées par un allumeur pyrotechnique de 5 kJ**

#### II.4.2.2 Configuration pour les mélanges hybrides aluminium/méthane/air

Les essais sur les mélanges hybrides ont été réalisés dans la même sphère de 20 L en utilisant l'allumage électrique. Celle-là a été mise en configuration hybride afin d'introduire le méthane. Une conduite de gaz a été montée sur la sphère de 20 L. Le suivi de la pression du gaz a été contrôlé par un manomètre électronique garantissant l'introduction de la quantité exacte de gaz souhaitée.

Pour l'essai de mélange hybride, le même protocole que celui expliqué pour l'essai poussière/ air a été suivi. La seule différence réside dans le fait qu'après avoir créé le vide dans la sphère de 20 L, la quantité de méthane à introduire est déterminée par la méthode des pressions partielles :

$$P_i = X_i P_{totale}$$

II. 11

avec  $X_i$  : la fraction molaire du méthane dans le mélange.

Ensuite, la pression dans la sphère est ajustée à 0,6 bar absolu pour que la pression initiale absolue de l'essai soit de 1 bar une fois l'injection de la poudre réalisée.

Par exemple, pour les concentrations de méthane de 5 % v/v et 10 % v/v, les pressions partielles de méthane étaient respectivement de 0,05 bar et 0,10 bar, nécessitant des pressions d'évacuation de 0,55 bar et 0,5 bar respectivement.

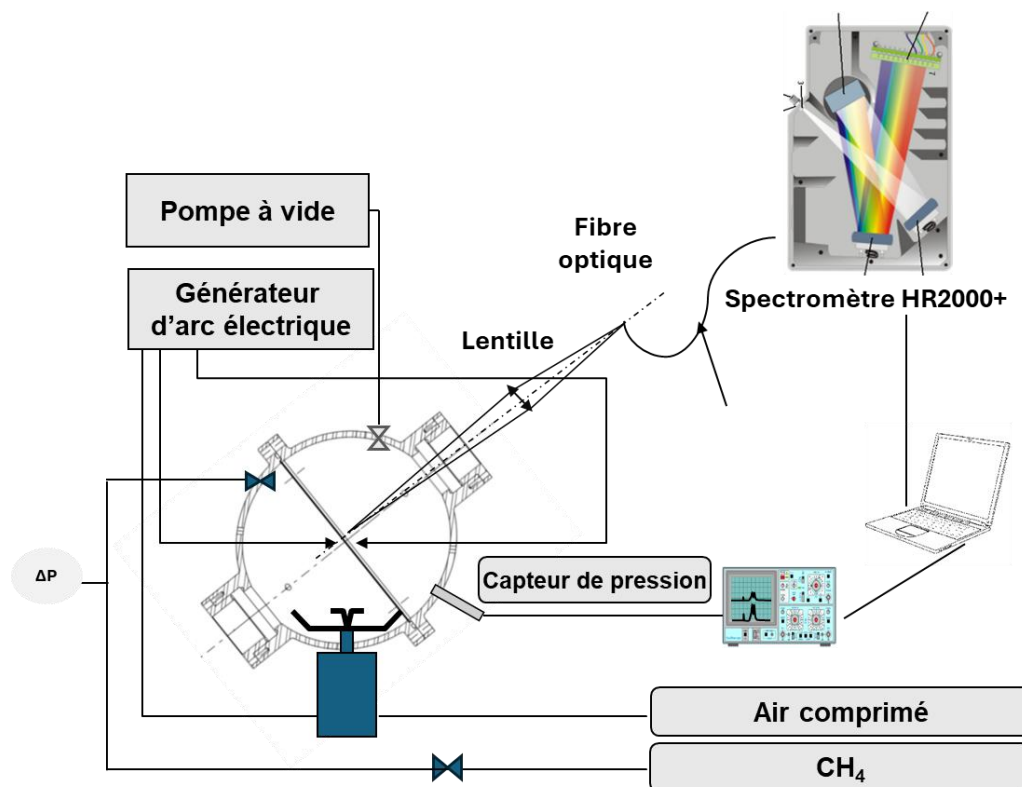


Figure II. 16 - La sphère de 20 L modifiée

Bien que les paramètres de sévérité et de sensibilité soient déterminants pour l'analyse des risques, ils ne sont pas suffisants pour comprendre la phénoménologie des explosions de poussière et des mélanges hybrides. La détermination d'autres grandeurs telle que la température au cours de l'explosion est donc importante pour obtenir une compréhension plus complète. Ainsi un spectromètre UV-visible a été implémenté sur la sphère afin de pouvoir accéder à la température des particules mais aussi, parce que la flamme d'aluminium est détachée de la particule brûlant en mode diffusif, à la température de flamme, comme expliqué au chapitre précédent.

### II.4.3 Spectromètre : spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une technique utilisée afin d'identifier et quantifier certaines espèces présentes durant la combustion. Le principe de la spectroscopie d'émission optique repose sur les principes suivants :

- Excitation des espèces : lorsqu'une espèce chimique avec un niveau d'énergie initial  $E_n$  passe d'un état non excité à un état excité (par interaction avec un rayonnement extérieur ici celui produit par la combustion), elle passe sur un niveau d'énergie supérieur  $E_{n+2}$ . Cet état excité est généralement instable.
- Retour à l'état fondamental : l'espèce excitée tend à revenir à son état fondamental  $E_n$  en émettant de l'énergie sous forme de photons. Cette émission de photons correspond à des longueurs d'onde spécifiques qui sont caractéristiques de la transition énergétique de l'espèce chimique.
- Détection et analyse des photons émis : les photons émis lors de la transition de l'état excité à l'état fondamental sont détectés et analysés par un spectromètre.

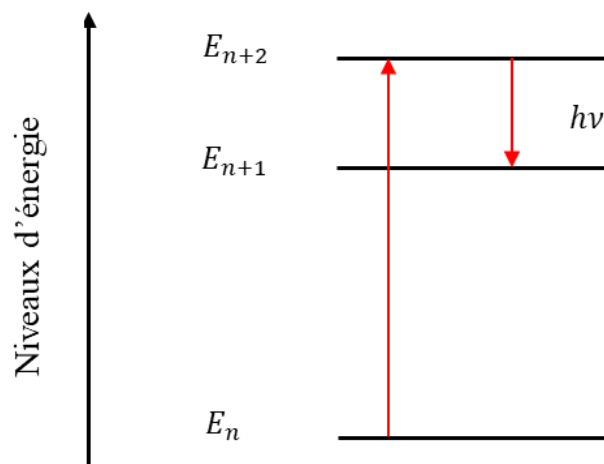


Figure II. 17 - Schéma du principe de la spectroscopie d'émission optique

Il est possible donc d'identifier les espèces présentes en fonction des longueurs d'onde. La relation entre l'énergie des niveaux et la longueur d'onde  $\lambda$  du photon émis est donnée par :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{n+2} - E_{n+1}}$$

avec  $h$  : constante de Planck ( $6.62 \cdot 10^{-34}$  J) et  $C$  : célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

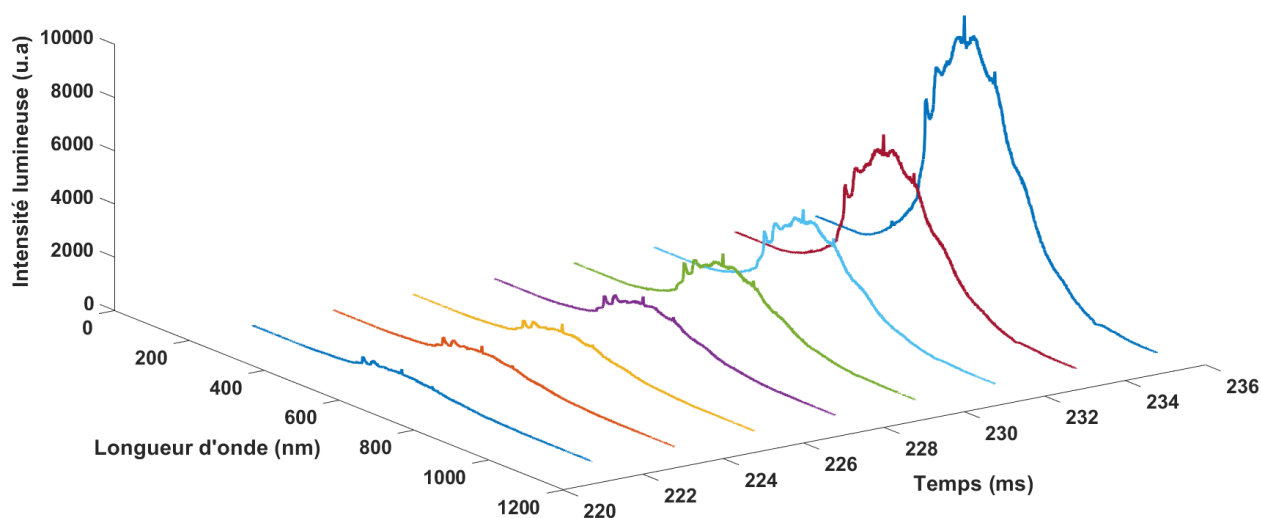
Lorsque l'espèce n'est plus monoatomique mais une molécule, en plus de la possibilité de raie d'émission, la molécule admet un spectre d'émission rotationnel et vibrationnel lié aux différentes possibilités de déformation de l'édifice moléculaire. C'est ce spectre d'une espèce présente dans la flamme que nous allons observer pour mesurer la température de flamme.

### II.4.3.1 Mesure de la température de flamme

L'étude de la température de la phase condensée dans la zone réactionnelle fournit des renseignements sur la température de la flamme et le mécanisme de combustion des poudres.

Un spectromètre de type HR 2000+, fabriqué par Ocean Optics a été installé à cet effet sur le dispositif expérimental. Ce spectromètre enregistre le rayonnement émis lors de la combustion ce qui permet de mesurer les températures en phase gazeuse et en phase condensée. La gamme spectrale couverte par ce spectromètre est comprise entre 190 et 1100 nm avec une résolution spectrale d'entrée de 0,9 nm. La fréquence d'acquisition est de 500 Hz. Le rayonnement est collecté par une fibre optique reliée au spectromètre. En raison de la forte intensité lumineuse, un filtre neutre de densité 0,1 est placé devant la fibre optique afin de limiter la saturation du signal durant l'acquisition.

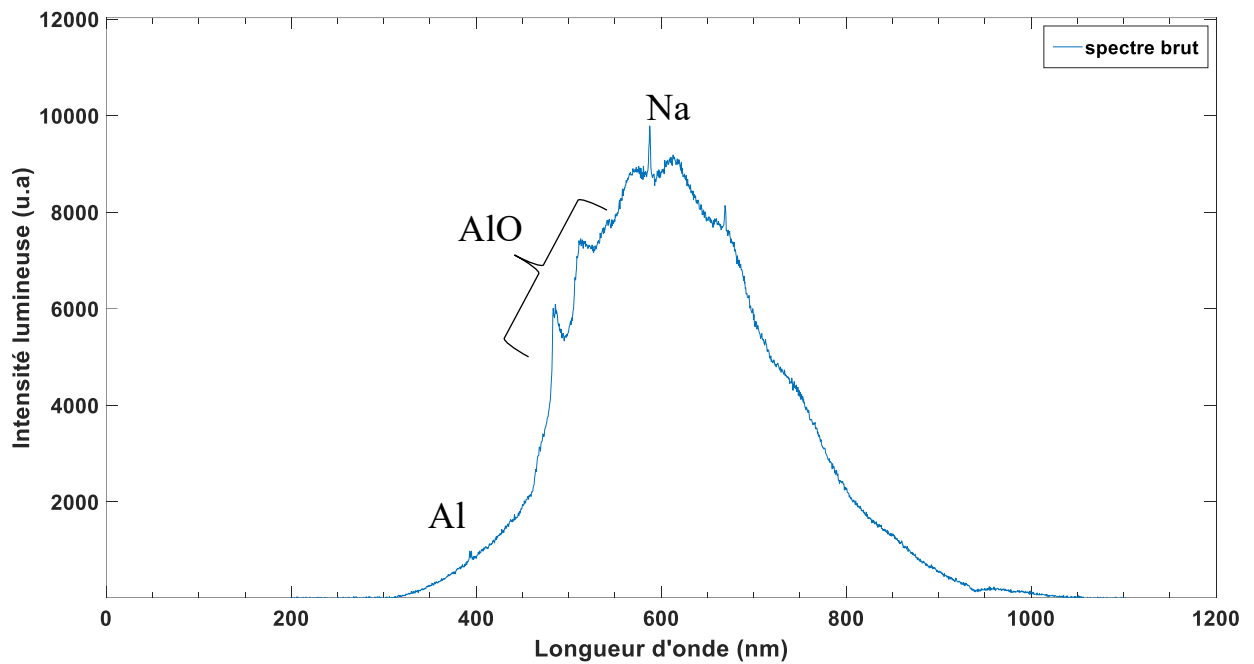
Le profil de l'intensité lumineuse est enregistré en fonction de la longueur d'onde pour chaque pas de temps comme illustré dans la Figure II. 18. Seuls les spectres pertinents pour le post-traitement sont présentés, tandis que les spectres saturés, ou ne correspondant pas à la combustion ont été supprimés.



**Figure II. 18 - Visualisation d'une série de spectre en fonction de la longueur d'onde pour chaque pas de temps**

Dans le cas de la combustion de particules d'aluminium, les espèces intermédiaires de la cinétique de combustion se retrouve temporairement dans la zone du front de flamme. C'est le cas par exemple de la molécule  $\text{AlO(g)}$ , qui émet fortement dans le visible par la transition  $A - X$ , couvrant la plage de longueurs d'onde de 460 à 530 nm [45]. Comme la molécule

AlO (g) est une espèce intermédiaire du processus de combustion et qu'elle est présente au cœur de la flamme il est donc possible d'assimiler sa température à celle de la flamme.



**Figure II. 19 - Spectre brut de l'émission de l'aluminium, spectre extrait de la série présentée figure II.18**

Le spectre d'émission enregistré est le résultat de l'intensité lumineuse provenant du continuum et des espèces moléculaires présentes dans la flamme. La raie de sodium Na est très visible sur le spectre brut. Cette raie provient des impuretés résultant de la synthèse initiale des particules d'aluminium.

Afin de déterminer la température moléculaire de l'espèce AlO, il est nécessaire de soustraire le spectre du continuum. À partir du rapport de deux luminances spectrales, on détermine alors la température par la méthode de Pellerin et al. [137].

$$I_{nm} = I_{nm}^* \exp \left( \frac{-E_n(T^* - T)}{T^* T} \right) \frac{Q(T^*)}{Q(T)} \quad \text{II. 12}$$

Avec :

$Q(T)$  : Fonction de partition

$E_n$  : Energie de l'état final

$T$  : Température

$I_{nm}$  : intensité

$I_{nm}^*$  : Intensité pour une température  $T^*$  simulée

La bande d'émission primaire  $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  des spectres d'AlO typiquement à 486 nm est considérée dans cette étude. À l'aide du logiciel LTESpec [138], la luminance spectrale est simulée dans l'intervalle 460 nm à 540 nm aux températures de 2700, 2900 et 3000 K. Les spectres simulés sont alors utilisés dans cette étude afin de déduire la température de flamme.

#### II.4.3.2 Mesure de la température des particules

La température des particules d'aluminium a été déterminée à partir du continuum du spectre d'émission et en utilisant la loi Wien. Le choix des longueurs d'onde est essentiel pour acquérir des données significatives. Les longueurs d'onde utilisées doivent être distinctes de raies d'émission des espèces gazeuses et des espèces transitoires telles que les bandes du monoxyde d'aluminium AlO dans le cas de la combustion de l'aluminium ou les raies atomiques des espèces présentes. Pour le spectre d'aluminium comme illustré dans la Figure II. 18, au-delà de 700 nm, le spectre continu est suffisamment clair pour permettre cela. Les longueurs d'onde de 850 et 950 nm ne sont pas perturbées par les raies d'émission ce qui confirme la faisabilité de la mesure de la température des particules avec ces deux bandes spectrales. Lors de la thèse de Millogo [11], un pyromètre optique fonctionnant à ces deux longueurs 850 et 950 nm a été utilisé pour mesurer les températures des particules du nuage de poudre en capturant l'émission radiative à une fréquence de 2,5 kHz.

La loi de Planck est utilisée et la luminance spectrale émise par le corps noir à une longueur d'onde  $\lambda$  et à une température  $T$  est donnée par :

$$L^\circ(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left( \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{II. 13}$$

Avec :

$h$  : Constante de Planck

$k$  : Constante de Boltzmann

$C$  : Vitesse de la lumière

Puisque nous travaillons dans l'intervalle de longueur d'onde de 850 à 950 nm, nous pouvons substituer la loi de Planck par la loi de Wien qui est exprimée de la manière suivante :

$$L^\circ(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left( \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \right) \quad \text{II. 14}$$

En faisant l'hypothèse d'un corps gris afin de simplifier l'expression de la luminance spectrale qui est exprimée alors en fonction de l'émissivité  $\varepsilon(T)$  :

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(T) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \quad \text{II. 15}$$

La tension de réponse fournie par le spectromètre à une longueur d'onde s'écrit comme suit :

$$V_{\lambda} = b_{\lambda} L(\lambda, T) \quad \text{II. 16}$$

avec  $b_{\lambda}$  qui représente le champ de vision du spectromètre et un facteur de calibration.

Finalement, en évaluant le rapport de la luminance spectrale  $\Gamma = \frac{L_{\lambda 850}}{L_{\lambda 950}}$ , l'expression de la température des particules est dérivée comme suit :

$$T = \left[ \frac{k}{h c} \frac{\lambda_{850} \lambda_{950}}{\lambda_{850} - \lambda_{950}} \left( \ln (\Gamma) - \ln \left( \frac{b_{\lambda_{850}}}{b_{\lambda_{950}}} \right) - 5 \ln \left( \frac{\lambda_{850}}{\lambda_{950}} \right) \right) \right]^{-1} \quad \text{II. 17}$$

## II.5 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, le choix des poudres et du gaz combustible a été justifié en détail. Les poudres de l'étude ont été caractérisées. Les techniques de caractérisation utilisées pour ces poudres ont été présentées. La granulométrie laser a été utilisée pour déterminer la distribution granulométrique, la morphologie et la composition des particules ont été analysées par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) pour vérifier leurs compositions.

Les dispositifs expérimentaux utilisés comprennent le tube de Hartmann modifié et la sphère de 20 L. Ces dispositifs sont essentiels pour déterminer les paramètres d'explosibilité des poudres et des mélanges hybrides. Les modifications nécessaires à l'étude des mélanges hybrides dans la sphère ont aussi été explicitées ainsi que les protocoles d'essais. Les méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation EMI, la surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  et la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  ont été détaillées.

Bien que ces paramètres soient déterminants pour l'analyse des risques, ils ne sont pas suffisants pour comprendre et décrire la phénoménologie de l'explosion. Des techniques spectroscopiques ont également été ajoutées à la sphère de 20 L. Les méthodes de mesures de la température de flamme et de la température des particules ont été décrites.



# Chapitre III : Combustion et explosion des poudres

Dans le cadre des études sur l'inflammabilité et l'explosivité des poussières, des gaz et des mélanges hybrides, il est important de choisir une source d'allumage représentative des conditions industrielles, notamment dans les environnements où des atmosphères explosives peuvent se former. Le choix de la source d'allumage repose sur sa capacité à reproduire des situations réalistes et sur les objectifs expérimentaux visés. Parmi les sources d'allumage, on trouve principalement les allumeurs pyrotechniques et les allumages électriques. Cependant, la norme et la plupart des études de la littérature utilisent les allumeurs pyrotechniques. Dans notre cas, l'objectif est d'étudier la phénoménologie et la cinétique de la combustion lors d'une explosion. Pour cette raison, nous avons fait le choix d'utiliser une source d'allumage ponctuelle, un allumage électrique, afin d'obtenir des conditions expérimentales adaptées à nos objectifs.

Dans ce chapitre, nous présenterons les paramètres de sensibilité et de sévérité d'explosion de poussières d'aluminium et de poussières de zirconium en utilisant les allumeurs électriques et les allumeurs pyrotechniques. Une calibration préalable de la sphère de 20 L a été réalisée avec une poudre de calibration CaRo 09 (poudre de standard) afin d'assurer la fiabilité des résultats expérimentaux. Par la suite, une comparaison détaillée des résultats obtenus avec les deux types d'allumage sera effectuée. Cette analyse sera suivie par une tentative d'élaboration d'une corrélation permettant de passer d'un type d'allumage à l'autre, en vue de valider l'utilisation de l'allumage électrique en substitution des allumeurs pyrotechniques pour la suite de cette étude. Dans ce chapitre, nous comparerons nos résultats avec ceux disponibles dans la littérature. Enfin, nous présenterons les analyses des produits de combustion des poussières d'aluminium et de zirconium qui ont été réalisées par MEB et EDS afin de mieux comprendre les mécanismes de combustion associés.

## III.1 Études de la combustion et d'explosion d'aluminium

### III.1.1 Sensibilité à l'inflammation de l'aluminium : EMI

La sensibilité à l'inflammation de l'aluminium a été étudiée pour des concentrations de 250, 350, 750 et 1200 g/m<sup>3</sup> dans le tube d'Hartmann. Les paramètres de sortie du test de Langlie sont  $E_{90}$  correspond à une probabilité d'allumage de 90 %,  $E_{50}$  correspond à une probabilité d'allumage de 50 % et  $E_{10}$  correspond à une probabilité de 10%. Ce dernier est utilisé pour définir l'énergie minimale d'inflammation EMI, comme expliqué au chapitre précédent.

L'évolution de l'énergie d'inflammation ( $E_{10}$ ) en fonction de la concentration de poussière d'aluminium est présentée dans la Figure III. 1. On observe que  $E_{10}$  diminue avec l'augmentation de la concentration. La valeur minimale de l'EMI est d'environ 4 mJ obtenue à la concentration de 1200 g/m<sup>3</sup>.

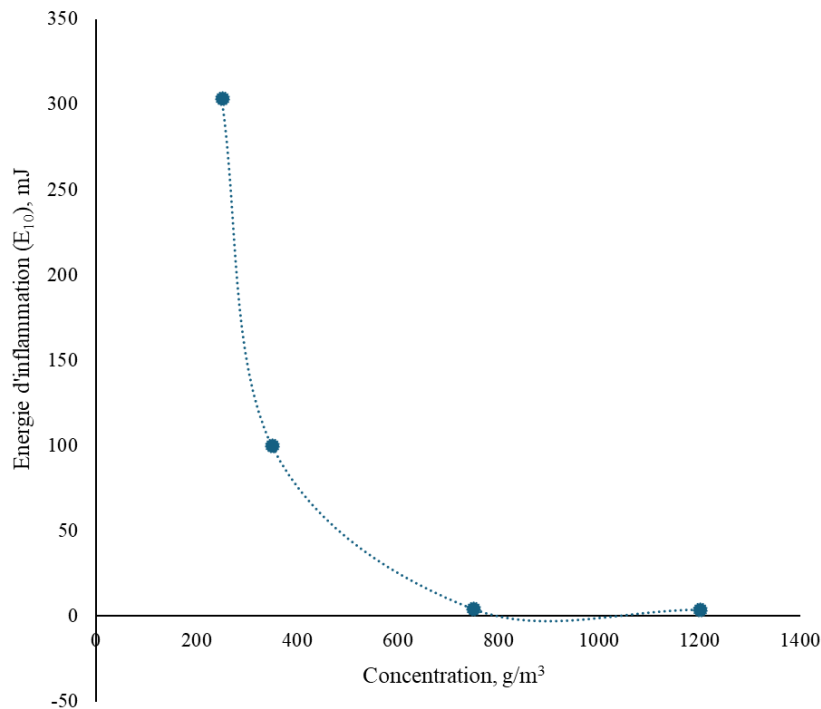


Figure III. 1 - Énergie d'inflammation de poussières d'aluminium

Comparées aux valeurs rapportées dans la littérature, l'EMI obtenue pour la poussière d'aluminium est plus faible par rapport aux données disponibles. Dufaud et al. [139] ont obtenu une EMI de 14 mJ pour des particules d'aluminium de diamètre moyen 3  $\mu\text{m}$ , tandis qu'une valeur beaucoup plus élevée, 440 mJ a été obtenue pour des particules d'aluminium de diamètre moyen 42  $\mu\text{m}$ . Récemment, Kim et al. [140] ont rapporté des EMI comprises entre 3 et 10 mJ pour des particules d'aluminium de diamètre moyen 6,3  $\mu\text{m}$  et des EMI situés entre 10 et 30 mJ pour des particules d'aluminium dont le diamètre moyen est de 22,17  $\mu\text{m}$ . Ces écarts entre les résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'énergie d'allumage dépend non seulement du diamètre moyen des particules, mais également de la distribution granulométrique complète de la poudre. En effet, la répartition des tailles de particules joue un rôle important dans les phénomènes d'inflammation, les particules les plus fines, par leur grande surface spécifique tendent à être plus réactives. Ces observations mettent en évidence l'importance de prendre en compte l'ensemble de la distribution granulométrique des particules plutôt que de se limiter au diamètre moyen pour une évaluation précise du risque d'inflammation des poudres.

### III.1.2 Sévérité d'explosion de l'aluminium : pression d'explosion et vitesse de montée en pression

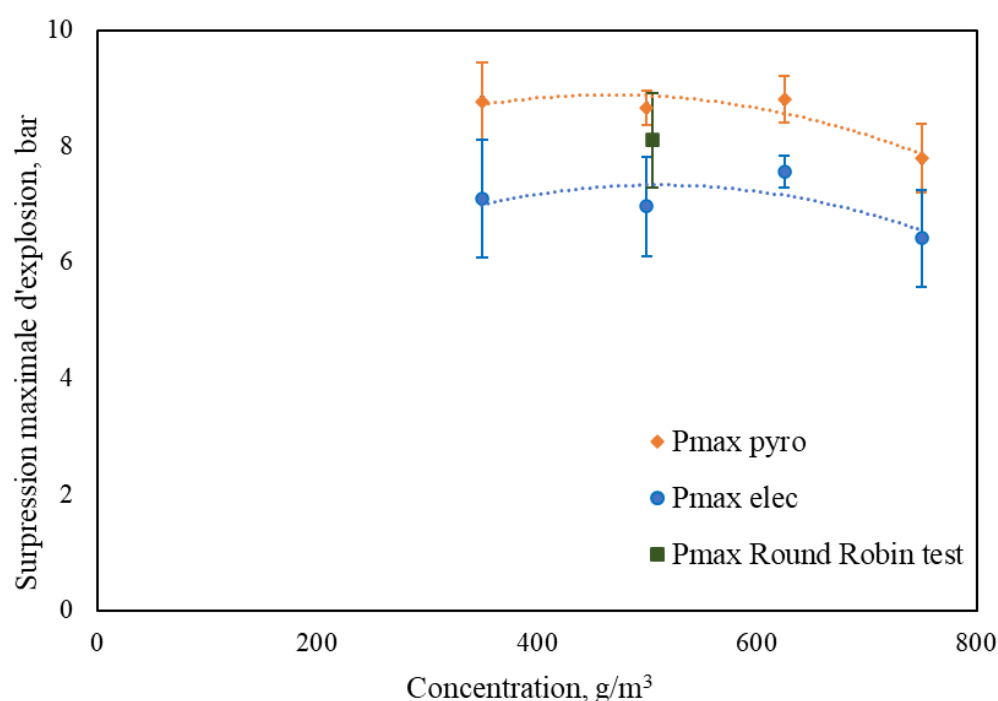
Dans cette section, les paramètres de sévérité d'explosion de poussières d'aluminium seront étudiés. Ces paramètres seront évalués en utilisant deux systèmes d'allumage différents : allumage électrique et allumage par un allumeur pyrotechnique. Afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats, une calibration préalable de la sphère 20 L est effectuée à l'aide d'une poudre de calibration CaRo avec ces deux systèmes d'allumage.

#### III.1.2.1 Calibration de la sphère de 20 L avec la poudre CaRo

Une comparaison entre les paramètres de sévérité entre l'allumeur pyrotechnique et l'allumage électrique a été réalisée en utilisant de l'acide nicotinique (CaRo) comme poudre de calibration. Cette poudre est utilisée dans les tests de calibration de la sphère de 20 L en raison de ses propriétés connues et de sa capacité à fournir des résultats reproductibles lors des tests de calibration des dispositifs d'explosion. Les deux types de sources d'allumage ont été testées dans des conditions opératoires comme indiqués dans le Tableau II. 9 et Tableau II. 10. Pour chaque essai expérimental, au moins trois tirs ont été effectués afin de garantir la reproductibilité des résultats

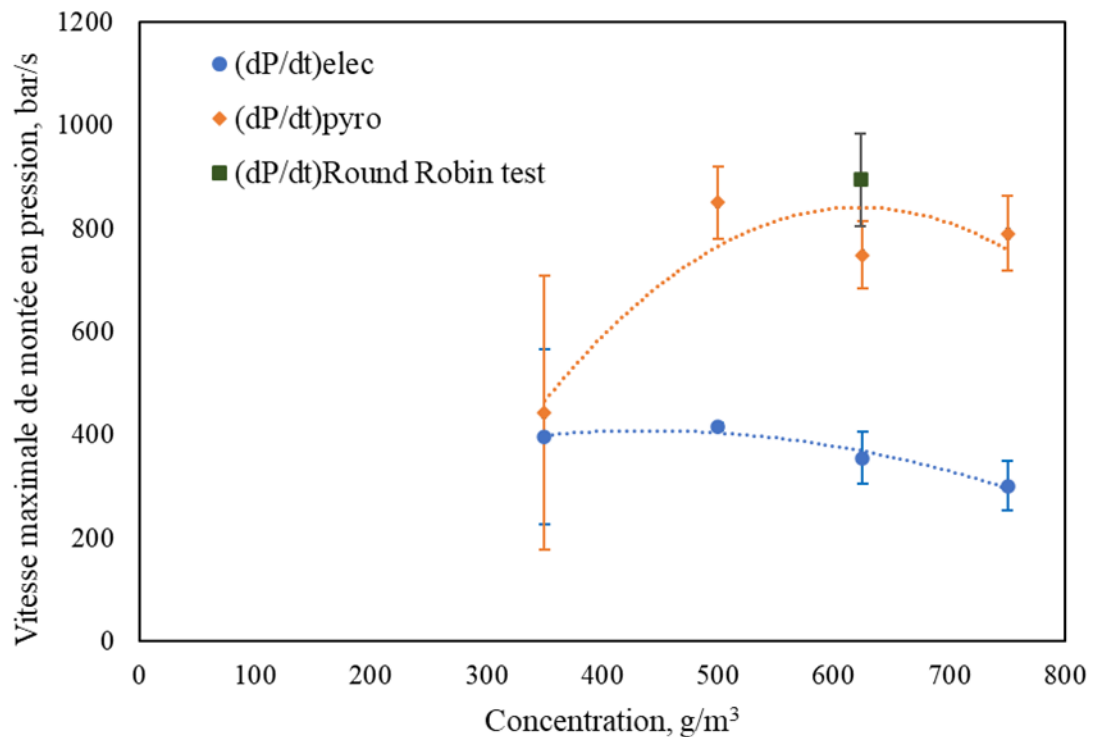
Les paramètres de sévérité d'explosion  $P_{\text{max}}$  et  $(dP/dt)_{\text{max}}$  de l'acide nicotinique sont présentées dans la Figure III. 2 et Figure III. 3 en fonction de la concentration de la poudre, pour les deux types d'allumage.

Les surpressions obtenues avec l'allumeur pyrotechnique sont plus importantes en moyenne que celles obtenues avec l'allumage électrique. Pour l'allumage électrique, la surpression maximale obtenue  $P_{\max} = 7,5$  bar est atteinte à une concentration de  $625 \text{ g/m}^3$ . Cependant, pour la même concentration, l'allumeur pyrotechnique a produit une surpression maximale de 8,8 bar. Malgré ces écarts, les différences restent dans les limites acceptables de variation, telles que définies par les standards de calibration utilisés dans le test 'Round Robin' [141] où la valeur de référence de la surpression maximale d'explosion  $P_{\max} = 8,1 \pm 10\%$  obtenue à une concentration de  $505 \text{ g/m}^3$ .



**Figure III. 2 - Surpression maximale d'explosion de l'acide nicotinique**

La Figure III. 3 illustre l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  en fonction la concentration de la poudre de calibration ainsi que les résultats du test 'Round Robin'.



**Figure III. 3 - Vitesse maximale de montée en pression de l'acide nicotinique**

Les résultats obtenus avec l'allumeur pyrotechnique montrent une augmentation significative de la vitesse de montée en pression à mesure que la concentration de poussière augmente. La courbe atteint un maximum de 850 bar/s à une concentration de 500 g/m³ puis diminue aux concentrations plus élevées. Cependant, la vitesse maximale de montée en pression obtenue avec l'allumage électrique est nettement plus faible 416 bar/s à la même concentration de 500 g/m³. Cette différence marquée peut être liée aux volume initiaux distincts de noyaux de flamme générés par les deux sources d'allumage. En effet, l'allumeur pyrotechnique génère un nuage de particules chaudes dispersées qui occupe rapidement tout le volume de la sphère de 20 L ce qui accélère la propagation de la chaleur du noyau chaud vers le mélange non brûlé, réduisant ainsi le temps de combustion. Cette diffusion rapide de la chaleur contribue à une accélération de la combustion et par conséquent à une augmentation significative de la vitesse de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$ . De plus l'allumeur pyrotechnique augmente la turbulence dans la sphère de 20 L. En comparaison, l'allumage par arc électrique produit une étincelle continue localisée dans une petite zone au centre de la sphère de 20 L, l'allumage se produit à cet endroit et la flamme se propage ensuite vers l'extérieur, ce qui entraîne une montée en pression plus progressive et localisée. Des conclusions similaires ont été évoquées dans l'étude de Hosseinzadeh et al. [142], où les auteurs ont comparé les paramètres de sévérité de charbon en utilisant des allumeurs pyrotechniques et un allumage par étincelle électrique. Ils ont montré que la source d'allumage a une influence significative sur la vitesse maximale de montée en pression. En effet les allumeurs pyrotechniques augmentent la turbulence en remettant en

suspension les poussières préalablement déposées tandis que l'allumage par étincelle électrique ne provoque pas cet effet.

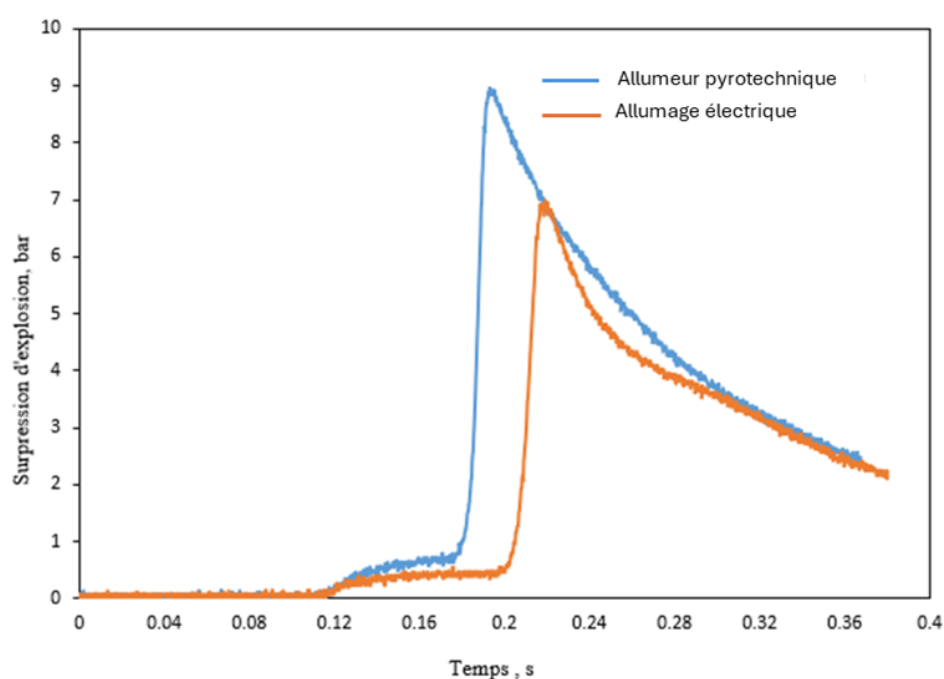
Le Tableau III. 1 résume les résultats obtenus avec les deux sources d'allumage et le résultat du standard (test Round Robin).

| Type d'allumage        | $P_{\max}$ , bar | $(\frac{dP}{dt})_{\max}$ , bar/s | $K_{st}$ , bar.m/s | Classe St |
|------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------|-----------|
| Allumage électrique    | 7,5              | 416                              | 113                | St 1      |
| Allumeur pyrotechnique | 8,8              | 850                              | 230,7              | St 2      |
| Test Round Robin       | 7,3 à 9          | 806 à 987                        | 219 à 268          | St 2      |

**Tableau III. 1 - Paramètres de sévérités maximales de l'acide nicotinique**

### III.1.2.2 Mesures de sévérité d'explosion de poussières d'aluminium

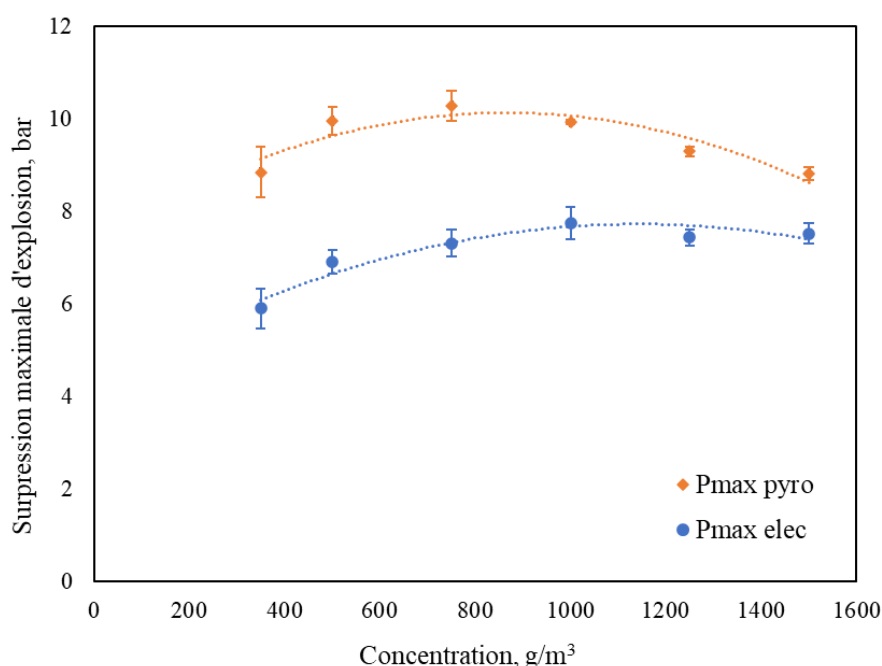
Dans cette partie, nous examinons l'influence du type d'allumage sur la combustion et l'explosion de poussière d'aluminium. La Figure III. 4 présente les signaux de pression obtenus lors de l'explosion de poussière aluminium/air dans la sphère de 20 L, en utilisant l'allumage électrique et l'allumeur pyrotechnique.



**Figure III. 4 - Profils de pression en fonction du type d'allumage**

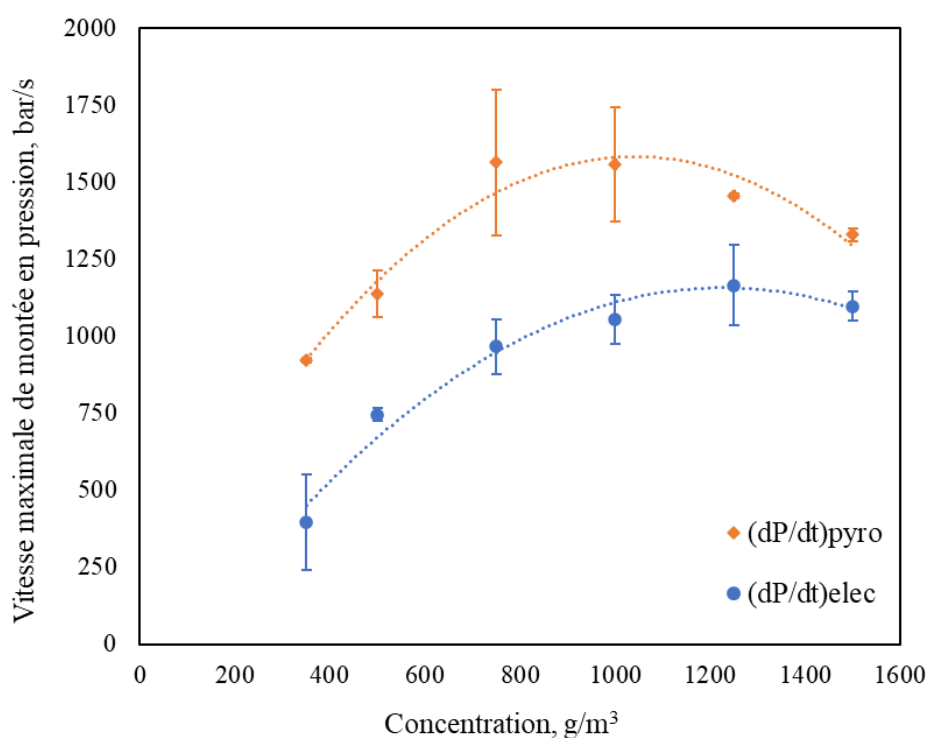
La Figure III. 4 montre que l'allumage pyrotechnique provoque une montée en pression plus rapide, entraînant ainsi une vitesse de combustion plus élevée par rapport à l'allumage électrique. Comme mentionné dans le chapitre précédent, l'allumeur pyrotechnique libère son énergie générée dans un volume nettement plus important que celui de l'allumeur électrique, initiant ainsi l'inflammation en plusieurs points et déclenchant rapidement le processus d'explosion. Cependant, une telle explosion peut être en partie attribuée à l'énergie de l'allumeur lui-même ainsi qu' à la combustion et l'explosion de la poussière d'aluminium dans la flamme de l'allumeur sans propagation réelle de la flamme au-delà de celui-ci. De plus l'excès de l'énergie d'allumage peut modifier les conditions initiales en augmentant la température ambiante initiale, ce qui entraîne également une élévation de la pression initiale et par conséquent un phénomène de « overdriving » [143].

La Figure III. 5 présente la surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  de poussières d'aluminium en fonction de la concentration pour les deux types d'allumage : pyrotechnique et électrique. Comme observée précédemment, les surpressions obtenues avec l'allumeur pyrotechnique sont nettement plus élevées que celles obtenues avec l'allumage électrique. Bien que les deux courbes suivent une tendance similaire en fonction de la concentration, les écarts en termes de surpression sont significatifs. La surpression maximale atteinte avec l'allumeur pyrotechnique est de  $P_{\max} = 10,2$  bar pour une concentration de  $750 \text{ g/m}^3$ , tandis que la surpression maximale avec l'allumage électrique est de  $P_{\max} = 7,7$  bar obtenue à une concentration de  $1000 \text{ g/m}^3$ . Cette différence s'explique par le fait que la surpression maximale  $P_{\max}$  reflète la quantité d'énergie libérée au cours de l'explosion. Ainsi, l'allumeur pyrotechnique, en fournissant une quantité d'énergie plus importante, génère des surpressions d'explosion plus élevées.



**Figure III. 5 - Surpression maximale d'explosion de poussières d'aluminium**

La vitesse maximale de montée en pression de poussières d'aluminium est présentée dans la Figure III. 6 avec les deux types d'allumage. Les comportements observés sont très similaires à ceux des surpressions. Pour l'allumeur pyrotechnique, la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  atteint 1564 bar/s à une concentration de 750 g/m<sup>3</sup> tandis que pour l'allumage électrique, la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  atteint 1165 bar/s à une concentration de 1250 g/m<sup>3</sup>. À des concentrations élevées, on peut remarquer que les vitesses maximales de montée en pression tendent à se rapprocher pour les deux types d'allumage. Bien que l'allumeur pyrotechnique continue à produire des valeurs légèrement supérieures, l'écart entre les deux courbes diminue, indiquant que l'effet de la source d'allumage devient moins marqué à forte richesse pour les poussières d'aluminium.



**Figure III. 6 - Vitesse maximale de montée en pression de poussières d'aluminium**

| Type d'allumage        | P <sub>max</sub> , bar | $(\frac{dP}{dt})_{\max}$ , bar/s | K <sub>st</sub> , bar.m/s | Classe St |
|------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------|
| Allumage électrique    | 7,7                    | 1165                             | 316,2                     | St 3      |
| Allumeur pyrotechnique | 10,2                   | 1564                             | 424,5                     | St 3      |

**Tableau III. 2 - Paramètres de sévérités maximales de poussières d'aluminium**

Millogo et al. [144] ont rapporté une surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  de 7,7 bar pour des poussières d'aluminium d'un diamètre moyen  $d_{50} = 35 \mu\text{m}$ , ainsi qu'une vitesse de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  de 1170 bar/s en utilisant le même système d'allumage électrique que celui employé dans la présente étude. De plus, Lomba [145] a déterminé les surpressions maximales d'explosion de poussières d'aluminium avec un allumage électrique pour différents diamètres moyens 7, 11 et 17  $\mu\text{m}$ . Pour un diamètre moyen de 17  $\mu\text{m}$ , qui est proche de la granulométrie étudiée dans cette étude, il a rapporté une surpression de 7,5 bar. Traoré [24], dans ses travaux de thèse, a rapporté une surpression maximale d'explosion de 9,1 bar obtenue à une concentration de 750 g/m<sup>3</sup> pour une poudre d'aluminium séchée avec un diamètre moyen  $d_{50} = 11 \mu\text{m}$  ainsi qu'une vitesse maximale de montée en pression de 1546 bar/s, atteinte à une concentration de 3000 g/m<sup>3</sup> en utilisant des allumeurs pyrotechniques de 10 kJ dans la sphère de 20 L. Ces résultats ne sont pas surprenants, compte tenu du fait que l'allumeur pyrotechnique de 5 kJ à lui seul provoque une augmentation de pression, avant l'explosion, dans la sphère de 20 L, contribuant ainsi à l'accélération de la vitesse de montée en pression [146]. De plus, comme évoqué précédemment, la vitesse de montée en pression augmente à mesure que la taille des particules diminue. En effet, plus les particules sont fines, plus leur surface spécifique est importante ce qui favorise une réaction plus rapide.

Le Tableau III. 3 présente une synthèse des paramètres de sévérité rapportés dans la littérature en fonction du diamètre  $d_{50}$  des poussières d'aluminium.

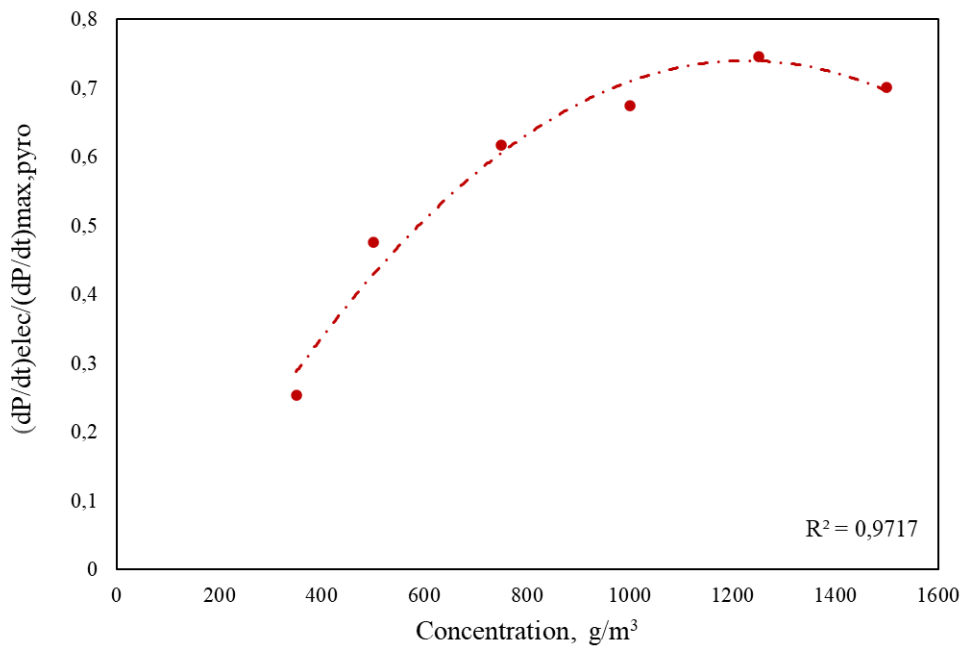
| $P_{\max}$ , bar | $(\frac{dP}{dt})_{\max}$ , bar/s | $d_{50}$ , $\mu\text{m}$ | Références                    |
|------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 9,8              | 2093                             | 7                        | Dufaud et al. [64]            |
| 8,81             | 740                              | 7,1                      | Lomba [145]                   |
| 9                | 1456                             | 11                       | Dufaud et al. [64]            |
| 7,5              | 285                              | 15                       | Cashdollar et Zlochower [147] |
| 7,71             | 140                              | 17,9                     | Lomba et al. [145]            |
| 3,122            | 237,3                            | 18,125                   | Li et al., 2016               |
| 8,6              | 1372                             | 20                       | Millogo [11]                  |
| 9,1              | 530                              | 20,50                    | Ren et Zhang [149]            |
| 7,2              | 403                              | 27                       | Dufaud et al. [64]            |
| 7,16             | 280                              | 22,2                     | Jing et al. [150]             |
| 7,7              | 1170                             | 35                       | Millogo et al.[144]           |
| 6,9              | 362                              | 42                       | Dufaud et al. [64]            |
| 5,8              | 90                               | 75                       | Li et al. [151]               |

**Tableau III. 3 - Paramètres de sévérités des poudres d'aluminium en fonction du diamètre**

### III.1.2.3 Élaboration d'une corrélation entre allumeur pyrotechnique et allumage électrique

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'établissement d'une corrélation entre les deux sources d'allumage, allumage électrique et allumeur pyrotechnique, pour les poussières d'aluminium. Cette démarche a pour objectif de recalibrer nos résultats par rapport au standard ainsi qu'aux études de la littérature.

La Figure III. 7 montre l'évolution du rapport de la vitesse de montée en pression avec l'allumage électrique et la valeur maximale de montée en pression obtenue avec l'allumeur pyrotechnique, en fonction de la concentration de poussière d'aluminium.



**Figure III. 7 - Evolution du rapport  $\frac{(dP/dt)_{elec}}{(dP/dt)_{max,pyro}}$  en fonction de la concentration de poussière d'aluminium**

La courbe a été ajustée selon un polynôme d'ordre 2 en fonction de la concentration  $C$ , comme indiqué dans l'équation III. 1

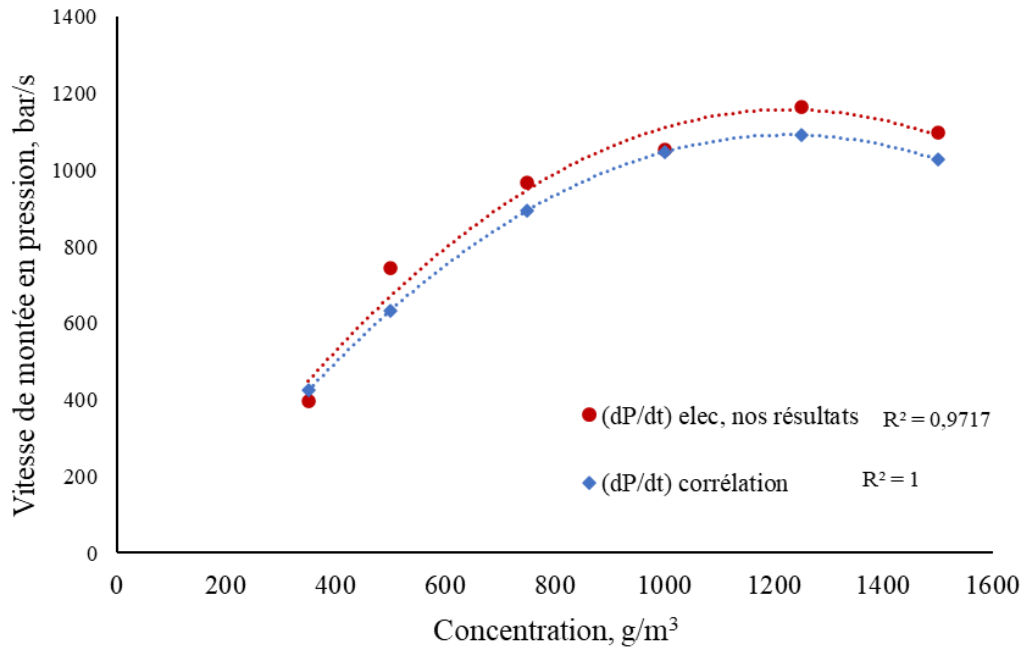
$$\frac{(dP/dt)_{elec}}{(dP/dt)_{max,pyro}} = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 \quad \text{III. 1}$$

Les coefficients d'ajustement de la courbe sont  $a_0 = -1,4525 \cdot 10^{-1}$ ;  $a_1 = 1,4438 \cdot 10^{-3}$  et  $a_2 = -5,8858 \cdot 10^{-7}$  avec  $R^2 = 0,9717$ .

Afin de généraliser cette corrélation, nous avons déterminé à partir de la littérature l'étude de Lödel [152] qui présente la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{max,pyro}$  d'une poudre d'aluminium d'une composition et un diamètre moyen

d=29  $\mu\text{m}$  proche à notre poudre. L'évolution de la vitesse de montée en pression en utilisant l'allumage électrique (nos résultats) et l'évolution de la vitesse de montée en pression en appliquant la corrélation en fonction de la concentration de poussières d'aluminium équation III. 2, sont présentées dans la Figure III. 8 ci-dessous.

$$(dP/dt)_{\text{corrélation}} = (dP/dt)_{\text{max(pyro,littérature)}}(a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2) \quad \text{III. 2}$$



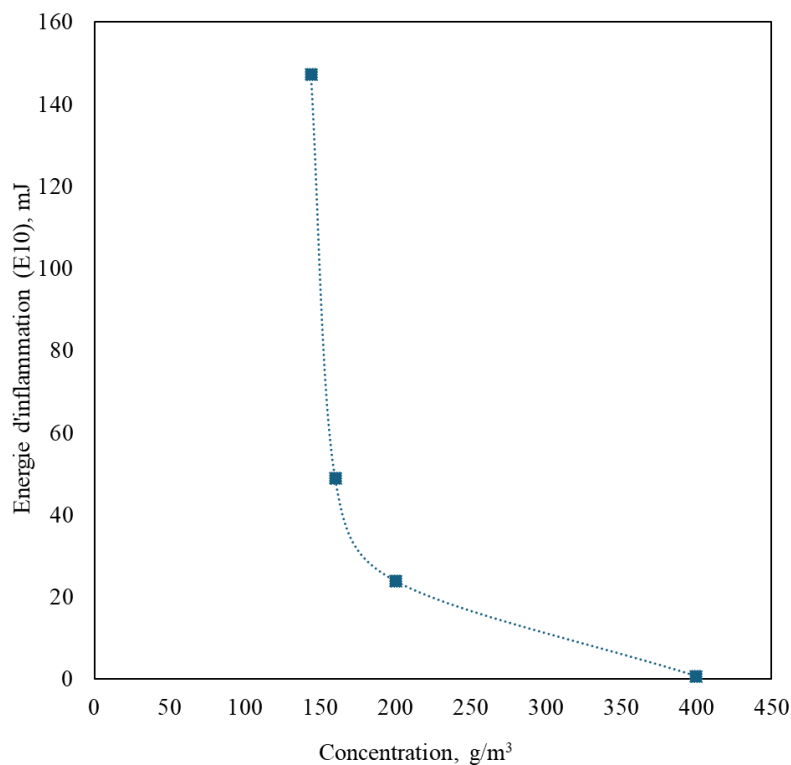
**Figure III. 8 - Évolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration**

Bien que les courbes présentent une tendance similaire et que les écarts entre les résultats expérimentaux et les données issues de la littératures soient relativement faibles, la superposition n'est pas parfaite. Afin de comparer deux séries de résultats obtenues dans des conditions expérimentales différentes, nous proposons de multiplier le polynôme de corrélation que nous avons élaboré par  $(dP/dt)_{\text{max(pyro,littérature)}}$ . Le principe de cette proposition permet d'appréhender une éventuelle évolution des normes tout en conservant les acquis scientifiques des versions antérieures et en limitant le nombre de tests à reproduire [134].

## III.2 Étude de la combustion et d'explosion du zirconium

### III.2.1 Sensibilité d'explosion du zirconium : EMI

La sensibilité à l'inflammation de l'alliage de Zr10Al90 a été étudiée pour des concentrations de 144, 160, 200, 400, 800 et 1600 g/m<sup>3</sup> dans le tube d'Hartmann. La Figure III. 9 présente l'énergie d'inflammation ( $E_{10}$ ) en fonction de la concentration. Cette figure montre une évolution décroissante avec une valeur minimale de 0,7 mJ à une concentration de 400 g/m<sup>3</sup>. Aux concentrations de 800 g/m<sup>3</sup> et 1600 g/m<sup>3</sup>, un allumage s'est systématiquement produit lors de chaque essai, rendant impossible la détermination de l'EMI. Nos résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature. Cao et al. [78] ont trouvé une EMI comprise entre 1 et 3 mJ pour des concentrations de 300 à 400g/m<sup>3</sup>. De plus, dans l'étude de Hosseinzadeh et al. [80] , une EMI inférieure à 1 mJ a été rapportée pour le zirconium. L'ensemble de ces résultats souligne la forte sensibilité à l'inflammation des particules de l'alliage de zirconium.



**Figure III. 9 - Énergie d'inflammation du Zr90Al10**

### III.2.2 Sévérité d'explosion du zirconium : pression d'explosion et vitesse de montée en pression

Lors des premiers essais d'explosion de poussière de l'alliage Zr90Al10 dans la sphère de 20 L, l'utilisation du système d'injecteur du standard, vanne électropneumatique et injecteur « rebound », se sont avérés particulièrement problématique pour la détermination des paramètres de sévérité. La sensibilité élevée de Zr90Al10 a entraîné une inflammation de la poudre dans le système d'injection au niveau de l'électrovanne pneumatique avant même que la poudre ne traverse l'injecteur. Cet allumage non souhaité est attribué à la friction de la poudre sur la paroi du réservoir de poudre et de la vanne. Ce phénomène est dangereux pour l'opérateur. En effet, ce constat met en évidence les limites structurelles et fonctionnelles des injecteurs du standard, en particulier pour les poussières hautement réactives. Cette problématique déjà signalé par Spitzer et al. [153], qui ont démontré que les injecteurs du standard, bien que largement utilisés, ne sont pas adaptés aux poussières sensibles, floconneuses ou à forte réactivité. Ces auteurs ont proposé des buses de type champignon, qui réduisent les problèmes de friction tout en garantissant une dispersion uniforme. De manière similaire, Xiong et al. [77] ont également mis en lumière les difficultés liés au processus de pulvérisation de poudre de zirconium, soulignant que des frictions mécaniques et des collisions entre les particules de zirconium et la paroi du récipient d'explosion peuvent entraîner des phénomènes de combustion spontanée. Pour résoudre ce problème, ces auteurs ont également développé un injecteur de poudre spécifiquement conçu pour minimiser ces risques tout en assurant une dispersion optimale.

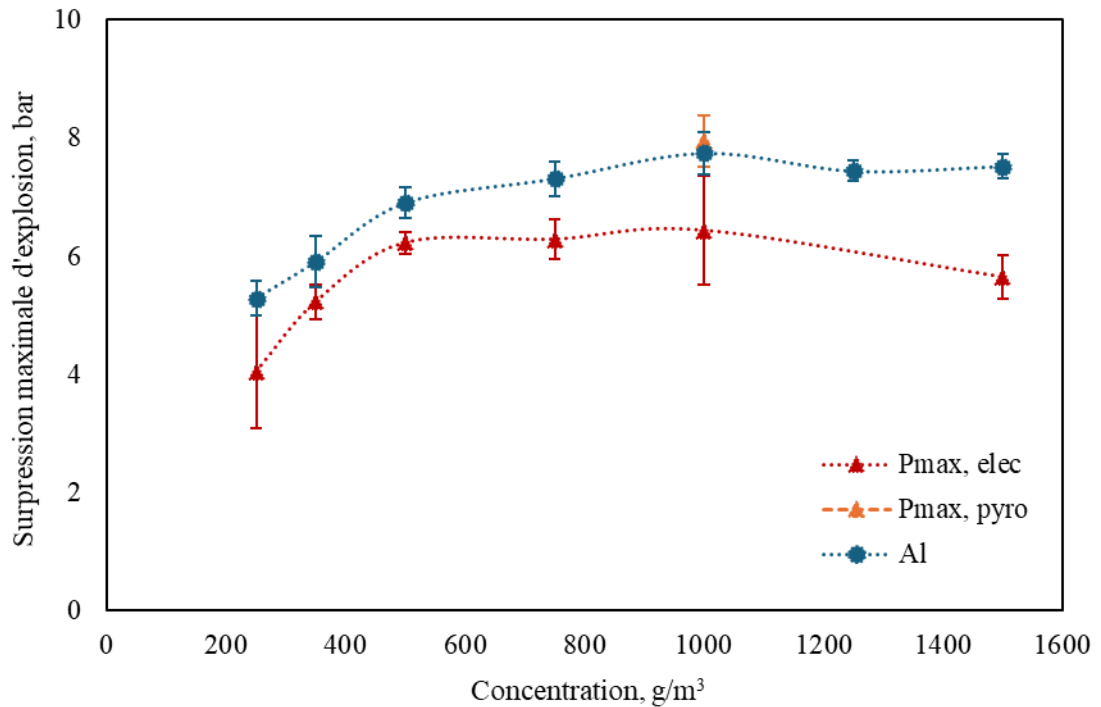
Ces contraintes déjà bien documentées dans la littérature, ont également été observées dans le cadre de nos essais expérimentaux. La haute réactivité de Zr90Al10, combinée aux limitations du dispositif d'injection a rendu impossible l'obtention de signal de pression dans la sphère de 20 L. Adapter le dispositif expérimental en concevant un nouvel injecteur n'a pas été envisagé dans le cadre de ces travaux de thèse. Pour surmonter ces défis, nous avons choisi de réorienter notre étude vers des mélanges de Zr90Al10 dilués dans l'aluminium. Cet ajout d'aluminium permet de réduire significativement les risques de combustion spontanée tout en maintenant les propriétés mécaniques des mélanges, permettant ainsi de poursuivre l'étude dans des conditions expérimentales plus contrôlées.

L'évolution de la surpression maximale d'explosion ainsi que la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la concentration sont présentées respectivement dans les Figure III. 10 et Figure III. 11. Le mélange de poudre ZrAl est préparé avec la poudre d'aluminium et de l'alliage de zirconium avec un pourcentage massique de 80% et 20% respectivement.

Afin de permettre une comparaison directe, les valeurs correspondantes à la surpression maximale d'explosion et à la vitesse maximale de montée en pression pour la poussière d'aluminium pure ont été ajoutées sur les mêmes graphes.

On peut observer que la surpression maximale d'explosion du mélange ZrAl augmente initialement avec la concentration, car le réactif limitant est le combustible. Cette surpression atteint son maximum de 6,4 bar à la concentration optimale expérimentale, correspondant à  $1000 \text{ g/m}^3$  puis diminue en raison d'un manque d'oxygène. Cependant, la surpression d'explosion à cette concentration a été évaluée en utilisant les allumeurs pyrotechniques, ce qui a conduit à une valeur de 8 bar. Cet écart est attribué à la surpression générée par les allumeurs pyrotechniques [154]. Song et al.[155] ont obtenu une surpression maximale de 4,4 bar à une concentration de  $240 \text{ g/m}^3$  pour de poussières de zirconium de diamètre moyen de  $33,5 \mu\text{m}$  dans une chambre de combustion cylindrique. Cette valeur, bien qu'inférieure à celle obtenue dans nos expériences, ne peut pas être comparée en raison de plusieurs facteurs. D'une part, le mélange ZrAl dans notre étude est dilué en particules d'aluminium, ce qui pourrait contribuer à l'augmentation de la réactivité du mélange et par conséquent de la surpression maximale d'explosion. D'autre part, les différences structurelles entre les chambres de combustion cylindriques et sphériques peuvent significativement influencer la dynamique de l'explosion ce qui impacte les valeurs de surpressions obtenues.

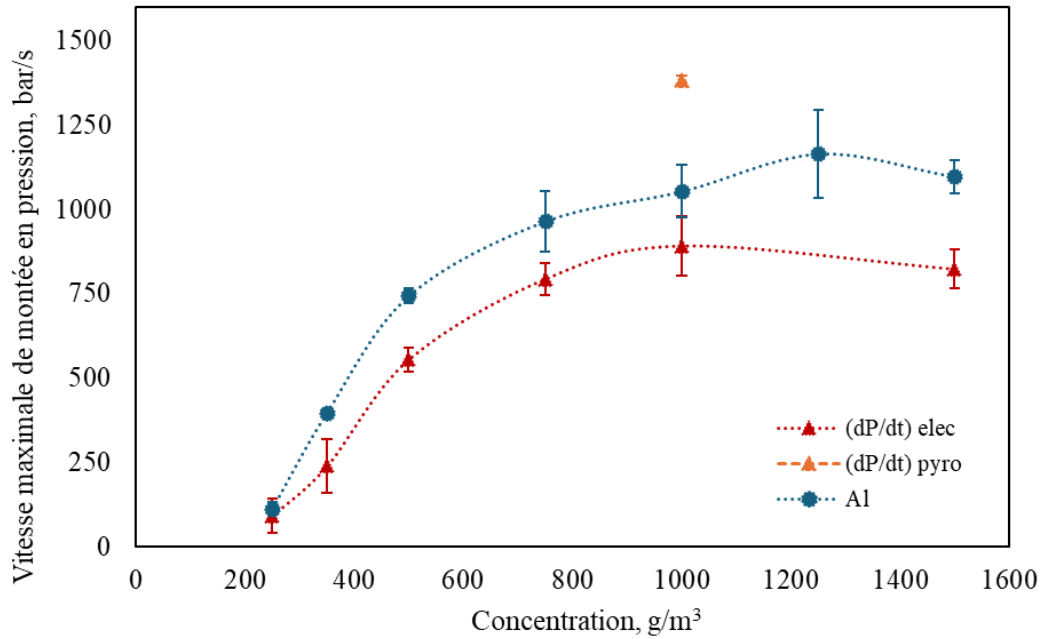
Le comportement explosif du mélange ZrAl présente des surpressions maximales similaires à celles de l'aluminium pur, en particulier aux faibles concentrations où les valeurs mesurées restent relativement proches. Tandis qu' à des concentrations plus élevées, l'aluminium se distingue par une réactivité nettement supérieure traduite par une surpression maximale d'explosion plus élevée. Il convient également de noter que les mesures obtenues pour le mélange ZrAl sont caractérisées par des barres d'erreurs considérables montrant ainsi la faible répétabilité.



**Figure III. 10 - Surpression maximale d'explosion du mélange ZrAl**

De la même manière, la vitesse maximale de montée en pression du mélange ZrAl augmente en fonction de la concentration. La valeur la plus élevée, atteinte à la concentration optimale de 1000 g/m³, s'élève à 892 bar/s. Cependant, l'allumeur pyrotechnique semble avoir une influence notable sur la vitesse maximale de montée en pression. En effet, avec cet allumeur, la valeur obtenue à la même concentration de 1000 g/m³ atteint 1383 bar/s ce qui classe le mélange ZrAl 20% + poudre d'aluminium 80 % en St 3 en termes de dangerosité. Cette différence significative souligne l'influence des conditions expérimentales et plus particulièrement celle des dispositifs d'allumage, sur les paramètres de sévérité d'explosion. En effet, les allumeurs pyrotechniques, en déclenchant l'explosion du mélange par une inflammation instantanée et simultanée à plusieurs points d'allumage, induisent une augmentation de la vitesse de montée en pression. Ce phénomène soulève des questions quant à la représentativité et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Il est donc nécessaire d'analyser l'influence des allumeurs afin de distinguer leur effet de celui des propriétés intrinsèques du mélange explosif afin d'éviter toute surestimation des paramètres de sévérité et pour garantir une évaluation fiable des comportements explosifs.

En comparant les vitesses maximales de montée en pression du mélange ZrAl à celles de l'aluminium pur, on constate un comportement similaire à celui observé pour la surpression maximale d'explosion. Les vitesses atteintes par l'aluminium restent supérieures à celles du mélange sur l'ensemble de la plage de concentration étudiée. Ce résultat suggère une cinétique de combustion plus rapide de l'aluminium pur, traduisant une réactivité plus élevée.



**Figure III. 11 - Vitesse maximale de montée en pression du mélange ZrAl**

| Type d'allumage        | P <sub>max</sub> , bar | $(\frac{dP}{dt})_{max}$ , bar/s | K <sub>st</sub> , bar.m/s | Classe St |
|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------|
| Allumage électrique    | 6,4                    | 892                             | 242                       | St 2      |
| Allumeur pyrotechnique | 8                      | 1383                            | 375                       | St 3      |

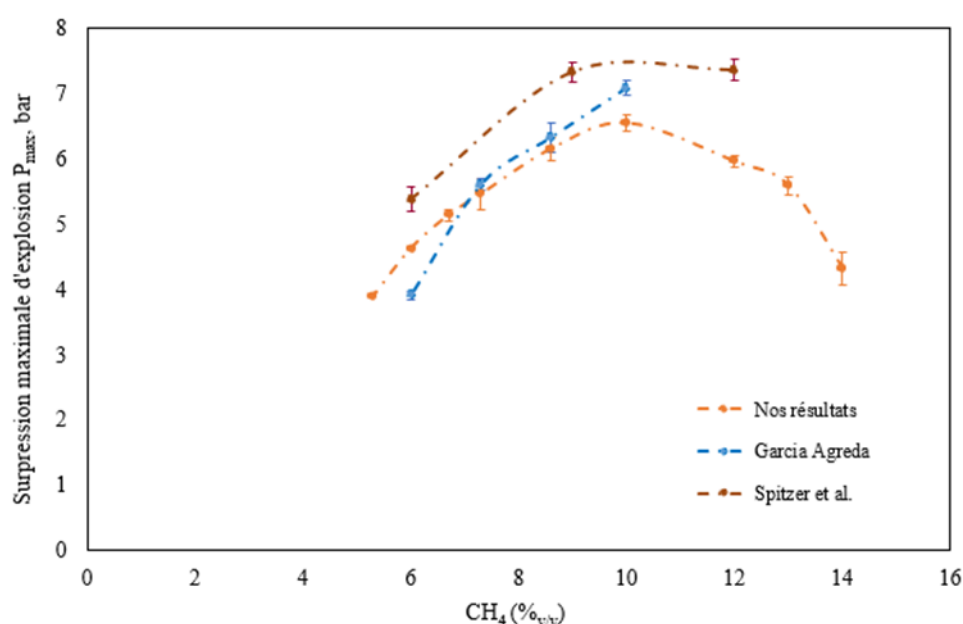
**Tableau III. 4 - Paramètres de sévérités maximales de poussières de ZrAl**

### III.2.3 Sévérité d'explosion de méthane

#### III.2.3.1 Pression maximale d'explosion et vitesse de montée en pression

Cette partie est consacrée à l'étude des paramètres de sévérité du mélange méthane/air dans la sphère de 20 L. Bien que le comportement explosif du méthane ait été largement documenté dans la littérature, la plupart des études utilisent des allumeurs pyrotechniques comme système d'allumage pour les mélanges méthane/air. Toutefois, comme mentionné dans le chapitre précédent, l'utilisation de l'allumage électrique s'avère plus appropriée pour déterminer ces paramètres.

Les paramètres de sévérité d'explosion ont été déterminés pour des concentrations de méthane comprises entre 5,3%<sub>v/v</sub> et 14 %<sub>v/v</sub>. La surpression maximale d'explosion  $P_{max}$  est représentée en fonction de la concentration de méthane (%<sub>v/v</sub>) en Figure III. 12. Ces résultats sont comparés aux valeurs rapportées dans la littérature. Les valeurs de Garcia-Agreda [156], obtenues avec un allumage électrique, ainsi que celles de Spitzer et al.[157] obtenues avec deux allumeurs pyrotechniques de 1 kJ chacun sont également représentées. On observe que la surpression maximale d'explosion augmente avec la concentration en méthane jusqu'à atteindre un maximum  $P_{max} = 6,54$  bar à la concentration stœchiométrique à 10 %<sub>v/v</sub>, avant de diminuer pour des concentrations plus élevées. Les valeurs rapportées par Garcia-Agreda [156] sont légèrement inférieures à nos résultats pour les concentrations inférieures à 6 %<sub>v/v</sub> mais deviennent très proches des nôtres pour les concentrations supérieures à 6 %<sub>v/v</sub>. En revanche, les valeurs rapportées par Spitzer et al.[157] sont globalement supérieures à nos résultats. Ceci s'explique par la surpression générée par les allumeurs pyrotechniques utilisées dans leur étude. Néanmoins les tendances observées restent cohérentes, montrant une évolution similaire de la surpression maximale en fonction de la concentration.



**Figure III. 12 - Surpression maximale d'explosion de méthane**

Les vitesses maximales de montée en pression sont présentées en Figure III. 13. Les comportements observés sont très similaires à ceux des surpressions. De la même manière, la combustion est ainsi globalement plus rapide lorsque la pression augmente. La vitesse maximale de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{max}$  atteint 1228 bar/s pour la concentration stœchiométrique du méthane dans l'air à 10 %<sub>v/v</sub>. Cette valeur est très proche de celle rapportée par Garcia-Agreda [156]. En revanche, les valeurs de vitesse maximale de montée en pression rapportées par Spitzer et al.[157] sont globalement supérieures à nos résultats, en raison de

l'utilisation des allumeurs pyrotechniques dans leurs essais d'explosion, comme évoqué précédemment.

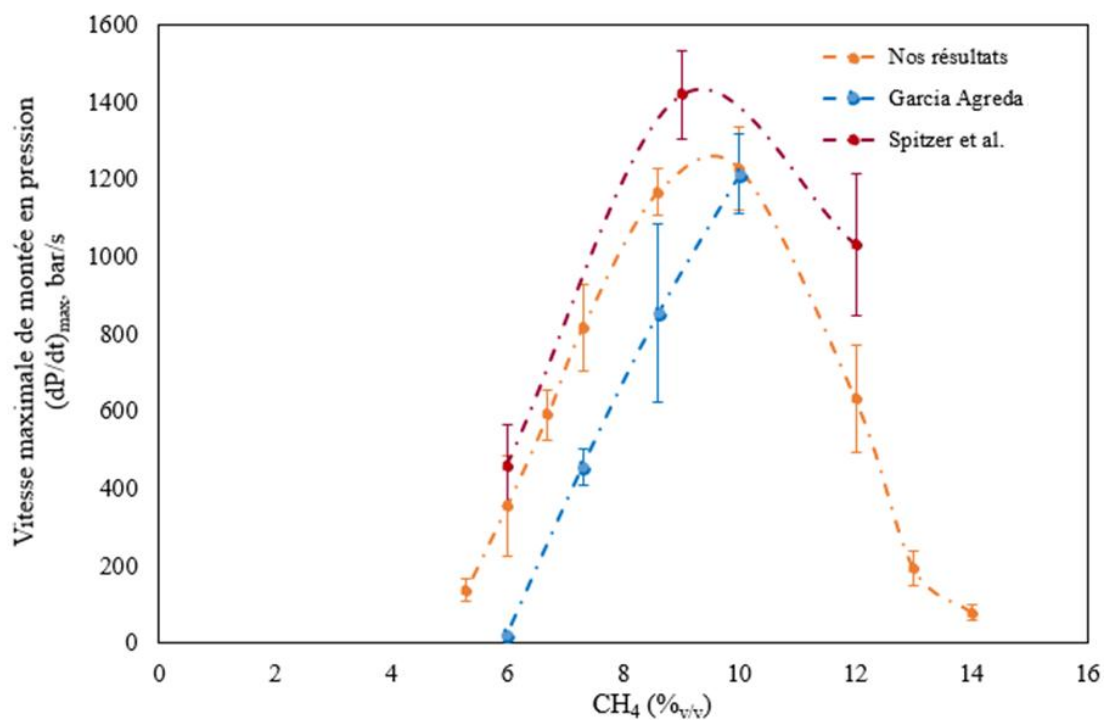


Figure III. 13 - Vitesse maximale de montée en pression de méthane

### III.2.3.2 Délai d'allumage

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'interaction entre le combustible et la source d'allumage, la détermination du délai d'allumage constitue un paramètre clé. Les délais d'allumage en fonction de la concentration de méthane sont tracés en Figure III. 14. On observe initialement une diminution progressive du délai d'allumage à mesure que la concentration de méthane augmente, atteignant un minimum d'environ 72 ms à une concentration de 10 %<sub>v/v</sub>. D'un point de vue des mécanismes réactionnels, la présence d'un délai d'allumage minimal est directement corrélée à la vitesse de flamme laminaire, laquelle atteint son maximum lorsque le délai d'allumage est minimal. En effet, comme l'a démontré Chen [158] dans son étude, la vitesse de flamme laminaire est maximale pour le mélange méthane-air pour des concentrations comprises entre 9,5 %<sub>v/v</sub> et 11,2 %<sub>v/v</sub> entraînant ainsi un délai d'allumage minimal. Ces observations sont cohérentes avec nos résultats. À partir d'une concentration de 12%<sub>v/v</sub>, le délai d'allumage augmente à nouveau de manière notable. Ce phénomène peut être expliqué par une dissipation accrue de la chaleur vers les zones non réactives environnantes, ce qui ralentit la combustion et limite la propagation de la flamme.

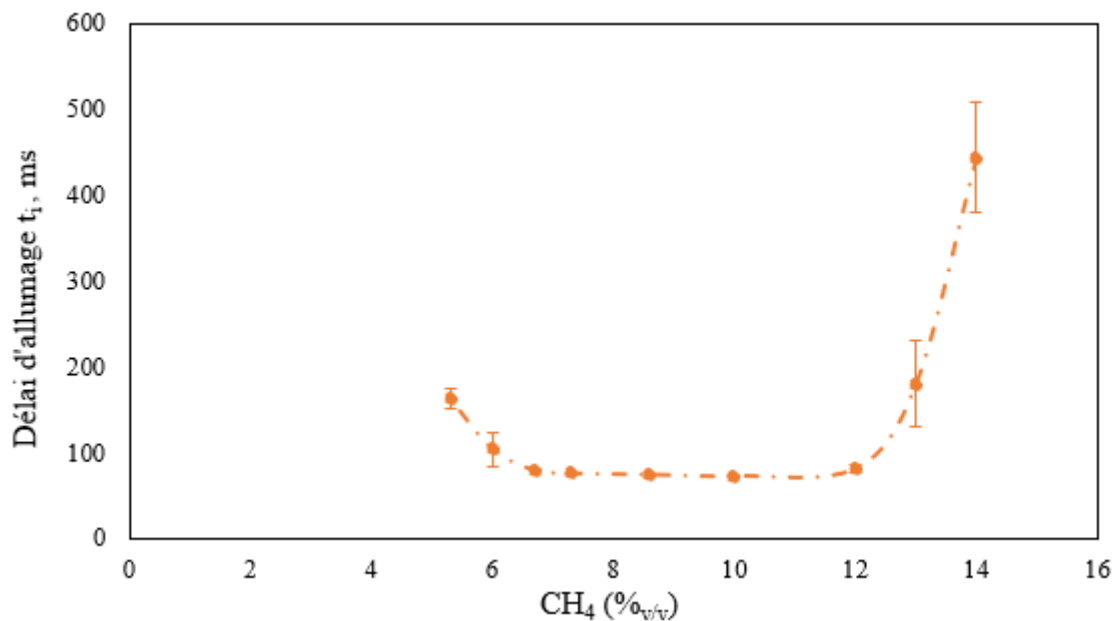
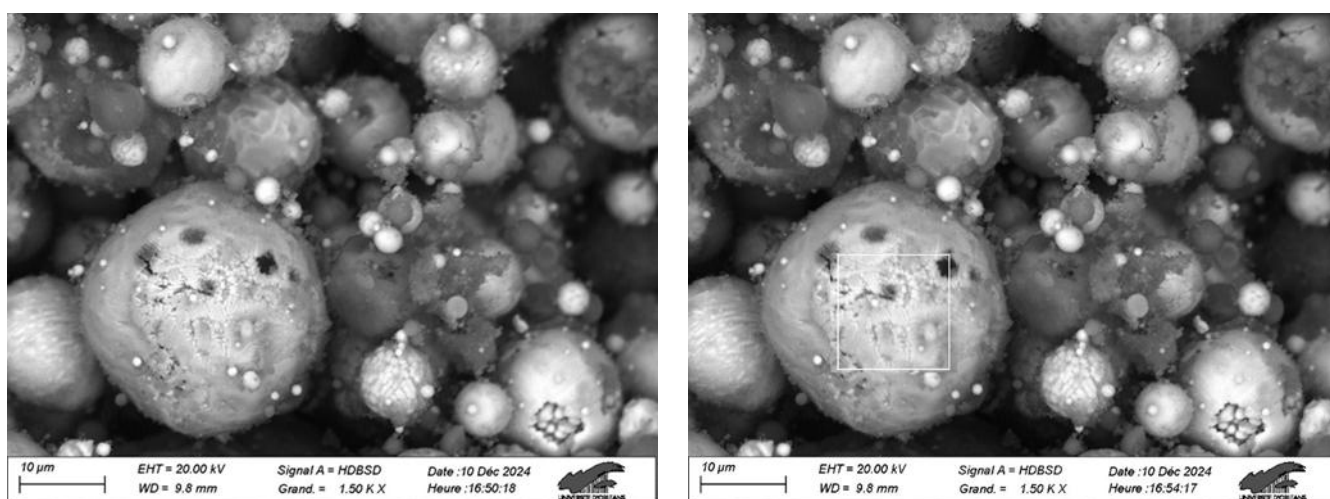


Figure III. 14 - Délai d'allumage en fonction la concentration de méthane

### III.3 Analyses des produits de combustion

#### III.3.1 Analyses des produits de combustion de l'allumeur pyrotechnique

Les produits de combustion résultant de l'explosion de l'allumeur pyrotechnique seul (test à blanc) ont été analysés à l'aide du Microscope Electronique à balayage (MEB). Une tension d'accélération de 20 kV a été appliquée pour réaliser ces images.



**Figure III. 15 - Produits de combustion de l'explosion de l'allumeur pyrotechnique**

Les images obtenues révèlent une structure composée des particules sphériques de différentes tailles, présentant des zones poreuses. Selon les analyses EDS, la grosse particule correspond à un pourcentage atomique de 70% d'oxygène, de 19% de zirconium et 11% de baryum. Les pourcentages massiques et atomiques sont résumés dans Tableau III. 5.

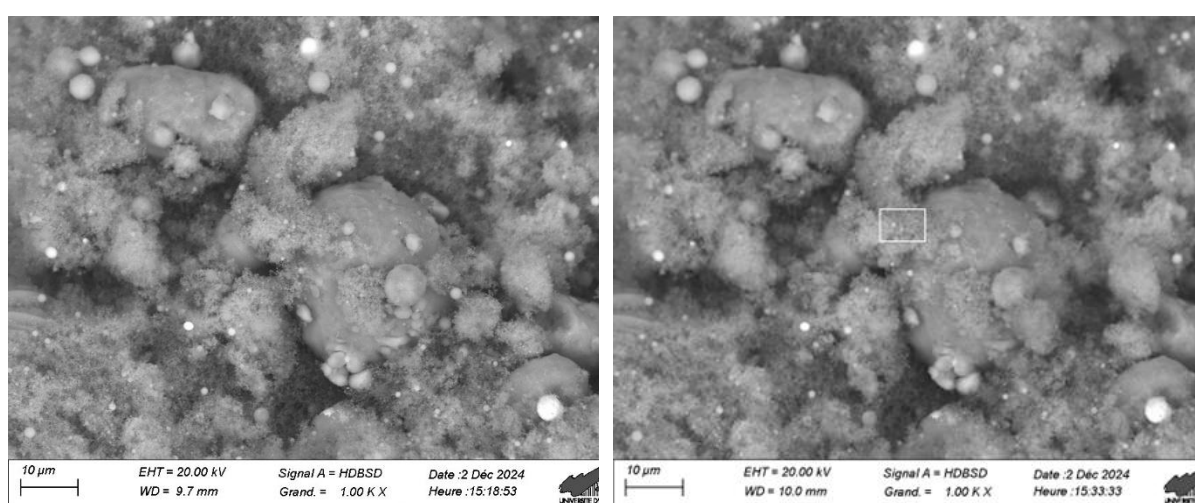
| Élément | % Masse | % Atomique |
|---------|---------|------------|
| O       | 25,37   | 69,65      |
| Zr      | 40,08   | 19,30      |
| Ba      | 34,55   | 11,05      |

**Tableau III. 5 - Analyses EDS des produits de combustion de l'allumeur pyrotechnique**

Ces observations se rapprochent aux résultats rapportés par Szabová et al.[159], selon lesquels le peroxyde de baryum ( $\text{BaO}_2$ ), chimiquement instable par rapport aux deux autres composants de l'allumeur pyrotechnique, se décompose. Cette décomposition, combinée à la libération d'oxygène, peut engendrer une réaction avec le zirconium, entraînant ainsi une dégradation partielle de la composition pyrotechnique de l'allumeur. Cette dégradation est susceptible d'influencer les résultats des mesures des paramètres d'explosion selon l'auteur.

### III.3.2 Analyses des produits de combustion de l'aluminium

Les produits de combustion résultant de l'explosion de poussières d'aluminium en utilisant l'allumeur pyrotechnique ont été analysés également à l'aide du MEB.



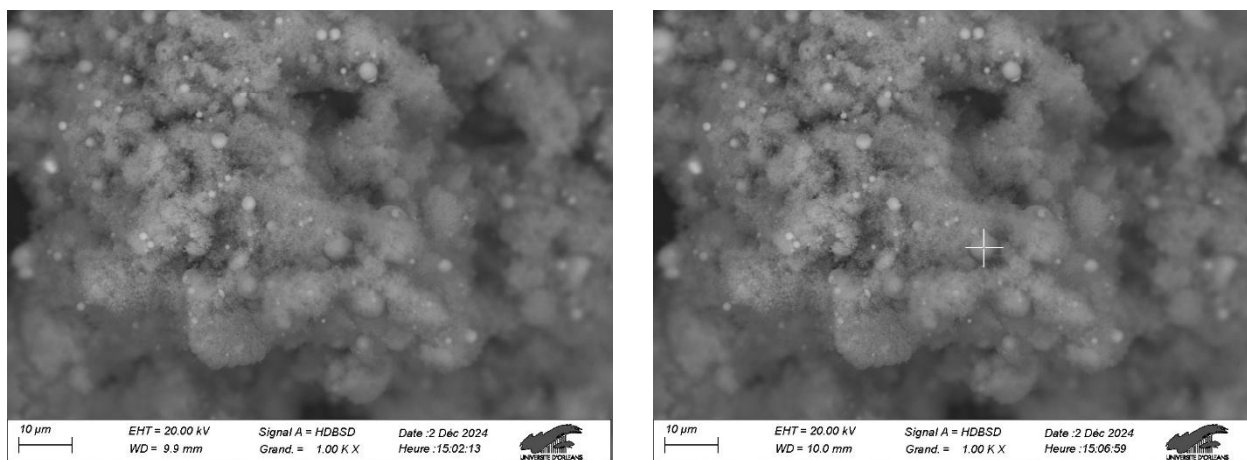
**Figure III. 16 - Produits de combustion de l'explosion de l'aluminium avec l'allumeur pyrotechnique**

Les images MEB des produits de combustion de poussières d'aluminium à une concentration de  $350 \text{ g/m}^3$ , en utilisant l'allumeur pyrotechnique mettent en évidence une structure floconneuse attribuée à des processus de nucléation en phase gazeuse et donc à une combustion en mode diffusif. Ce phénomène entraîne la formation de nanoparticules regroupées sous forme de clusters. De plus, on peut observer des particules nanométriques ainsi que des particules plus importantes de l'ordre du micromètre qui semblent partiellement ou totalement non brûlées. Ces dernières semblent ne pas avoir atteint une température suffisante pour initier leur fusion ou entraîner la fusion de leur couche d'oxyde. Cependant, les petites particules présentent une teneur significative en oxygène, indiquant une forte présence d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'analyse chimique (Tableau III. 6) révèle également des traces de zirconium et de baryum dans les résidus de combustion, spécifiquement liés à la combustion de l'allumeur pyrotechnique.

| Élément | % Masse | % Atomique |
|---------|---------|------------|
| Al      | 49,60   | 38,41      |
| O       | 44,40   | 57,98      |
| N       | 1,95    | 2,91       |
| Ba      | 3,05    | 0,46       |
| Zr      | 0,99    | 0,23       |

**Tableau III. 6 - Analyses EDS des produits de combustion de l'aluminium avec l'allumeur pyrotechnique**

Les produits de combustion issus de l'explosion de poussières d'aluminium à une concentration identique de  $350 \text{ g/m}^3$ , en utilisant l'allumage électrique, ont également été analysés à l'aide du MEB



**Figure III. 17 - Produits de combustion de l'explosion de l'aluminium avec l'allumage électrique**

Ces images MEB mettent en évidence la présence prédominante d'aluminium, d'oxygène et d'azote. La majorité des produits de combustion est constituée de particules nanométriques. En ce qui concerne les particules micrométriques, leur sphéricité indique qu'elles se sont formées à l'état liquide lors du processus de combustion.

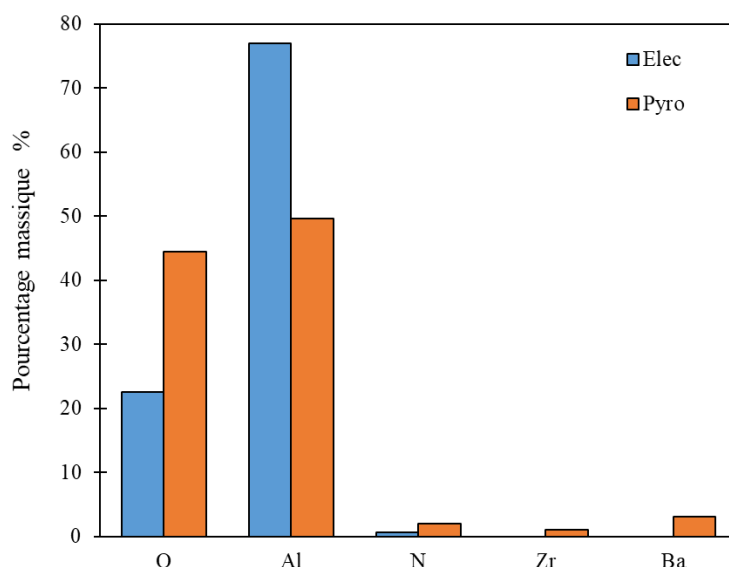
Bien que les électrodes de l'allumage électrique soient constituées de tungstène et que des phénomènes d'érosion surviennent lors de l'arc électrique, les quantités de tungstène ainsi évaporées ne sont pas mesurables et restent donc extrêmement faibles ( $< 100$  PPM). On peut ainsi supposer que cette érosion n'influence pas de manière significative la cinétique de la combustion. En comparaison, l'utilisation de l'allumeur pyrotechnique conduit à l'introduction de quantités notables d'éléments tels que le zirconium et le baryum qui sont issus des produits de combustion propres à cet allumeur. Ces éléments peuvent modifier le schéma cinétique global de la combustion, contrairement à l'influence négligeable de tungstène dans le cas de l'allumage électrique.

L'analyse chimique des particules présentes dans les produits de combustion, montre qu'il s'agit des particules partiellement oxydées. De plus, la faible teneur en azote dans les produits suggère que l'oxygène a quasiment été tout consommé et que la combustion s'est transformée en nitruration formant des espèces nitrurées. Ces résultats sont en accord avec les résultats dans les travaux de thèse de Millogo [11], qui a identifié par résonance magnétique nucléaire (RMN), la présence des environnement tétraédrique de l'aluminium oxynitrurés ( $\text{AlO}_x\text{N}_y$ ) dans les produits de combustion de l'aluminium dans l'air. Cette analyse met en évidence que dans des conditions de combustion similaire, la disponibilité limitée en oxygène favorise la formation de phases nitrurées, résultant de la compétition entre les réactions de l'aluminium avec l'oxygène et celle de l'azote de l'air.

| Élément | % Masse | % Atomique |
|---------|---------|------------|
| Al      | 76,93   | 66,34      |
| O       | 22,49   | 32,71      |
| N       | 0,57    | 0,95       |

**Tableau III. 7 - Analyses EDS des produits de combustion de l'aluminium avec l'allumage électrique**

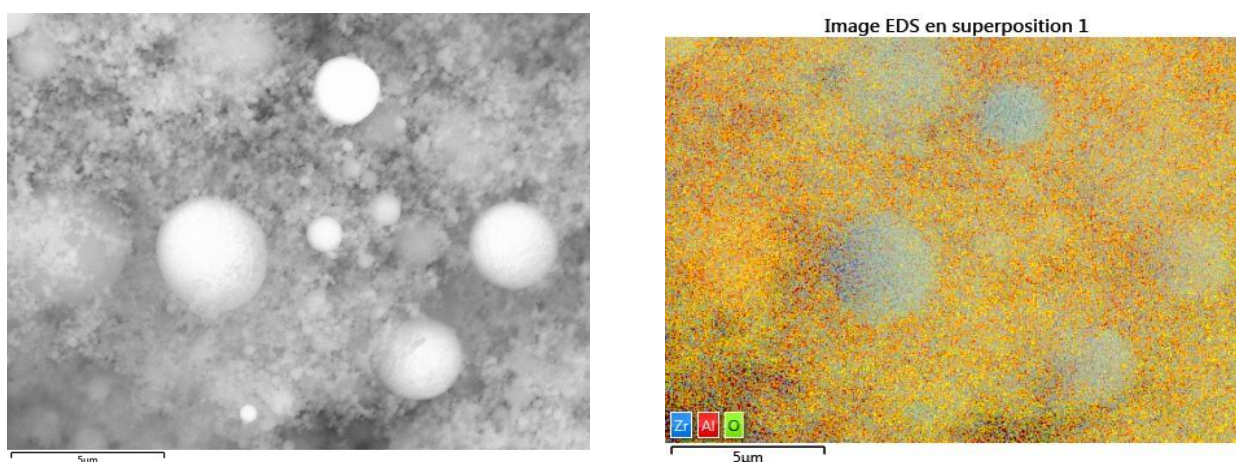
En complément de ces observations, la Figure III. 18 résume l'analyse quantitative des produits de combustion de poussières d'aluminium à une concentration de  $350 \text{ g/m}^3$ , obtenue avec les deux types d'allumages et met en évidence les différences de composition chimique résultantes.



**Figure III. 18 - Pourcentages massiques des éléments chimiques dans les produits de combustion de poussières d'aluminium en fonction du type d'allumage**

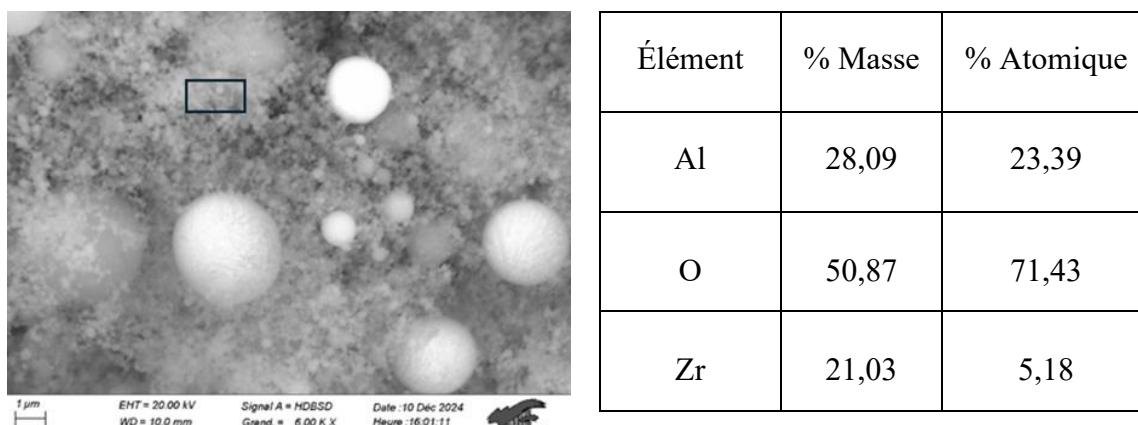
### III.3.3 Analyses des produits de combustion du mélange ZrAl

La Figure III. 19 présente une image MEB des résidus collectés après l'explosion du mélange ZrAl à une concentration de  $1000 \text{ g/m}^3$ . L'analyse EDS permet de déterminer la composition élémentaire des résidus et de réaliser une cartographie facilitant ainsi une meilleure compréhension de la répartition spatiale des différents constituants.



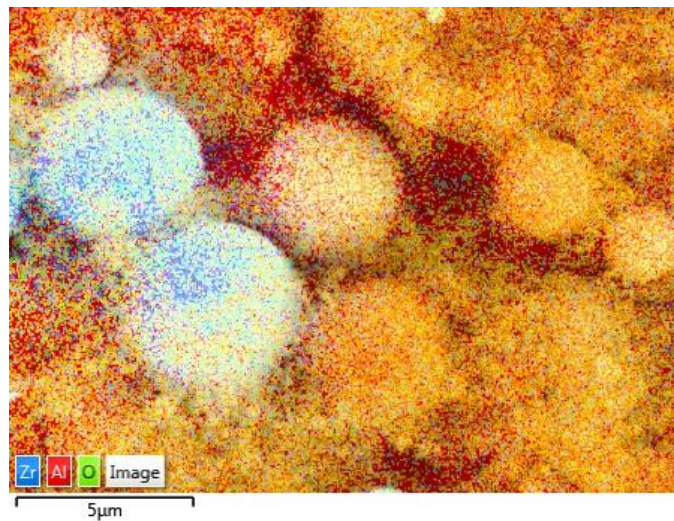
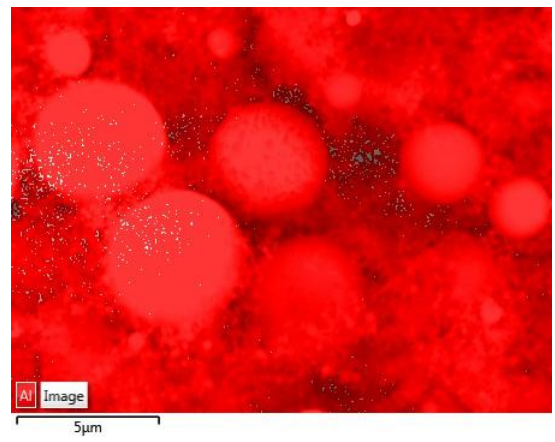
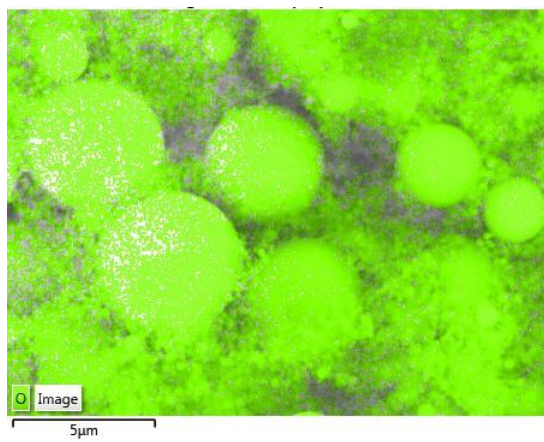
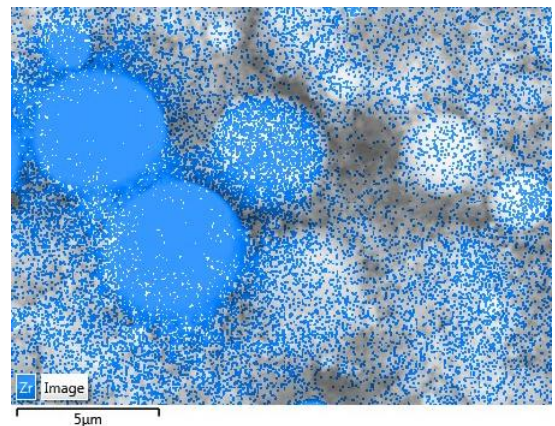
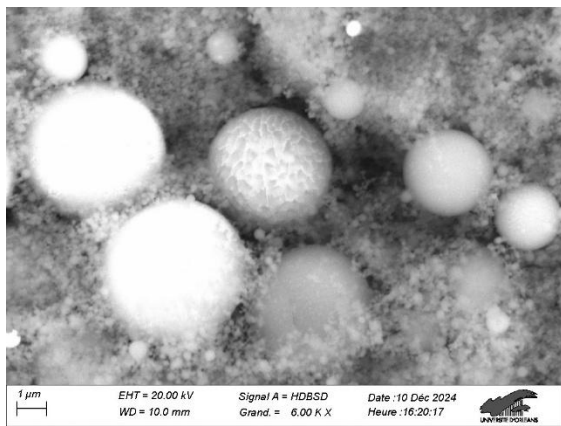
**Figure III. 19 - Produits de combustion de l'explosion de  $1000 \text{ g/m}^3$  de ZrAl**

L'analyse EDS des éléments chimiques en pourcentages massiques et atomiques, de la zone observée est résumée dans la Figure III. 20.

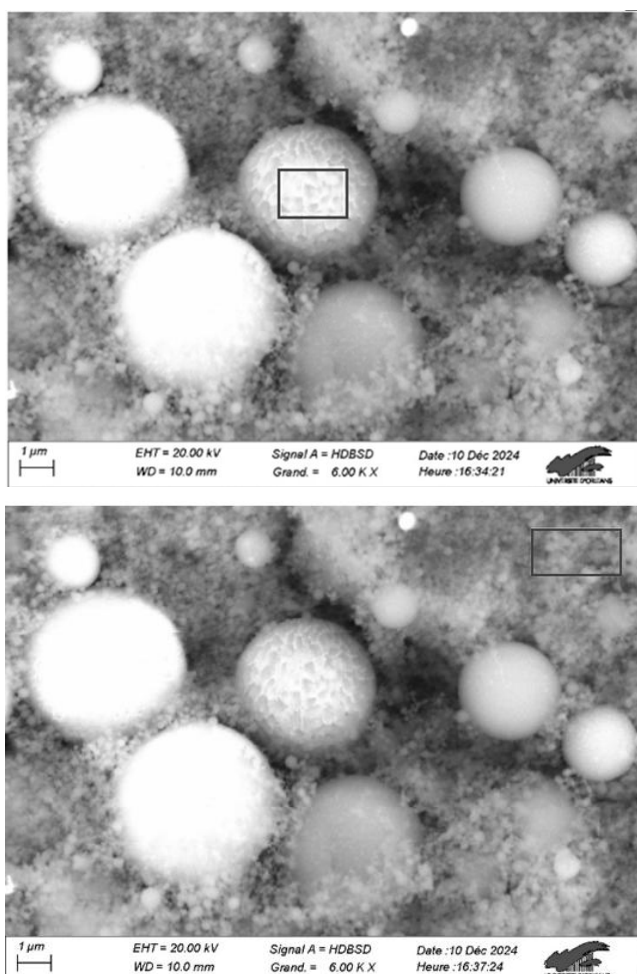


**Figure III. 20 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS**

La Figure III. 21 présente les images MEB des résidus collectés après l'explosion du mélange ZrAl à une concentration de  $500\text{g/m}^3$  ainsi que les cartographies élémentaires obtenues par EDS. Les particules observées sont majoritairement sphériques composées de zirconium et d'aluminium avec des diamètres variant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à environ  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Cette observation indique une transformation morphologique significative après la combustion. Les particules de zirconium, initialement de forme irrégulière avant la combustion sont devenues sphériques après la combustion. Une structure en flocons de neige est également apparue, recouvrant partiellement la surface des particules. Afin d'approfondir la compréhension de la nature chimiques de ces résidus, une analyse EDS a été réalisée. La cartographie montre que les particules les plus grandes présentent une forte concentration en zirconium, indiquant qu'elles sont principalement composées de Zr et de Zr oxydé. La présence marquée d'oxygène dans les mêmes régions confirme la formation d'oxyde de zirconium. L'aluminium est également réparti de manière homogène dans l'échantillon. La condensation de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être observée à la surface des particules de zirconium.



**Figure III. 21 - Images MEB et cartographies des Produits de combustion de l'explosion de  $500 \text{ g/m}^3$  de ZrAl**

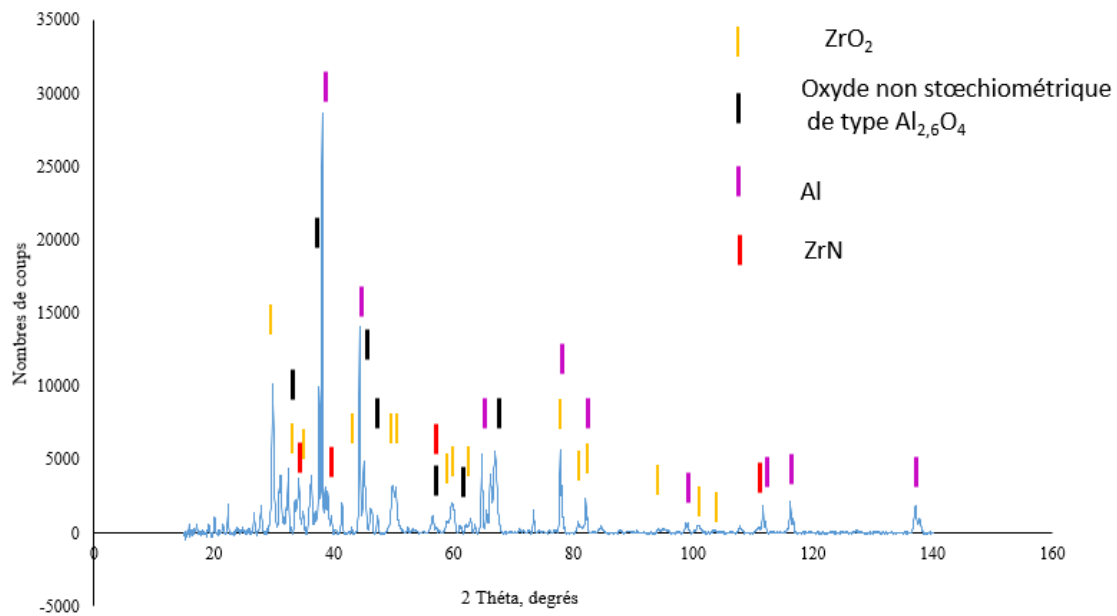


| Élément | % Masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| O       | 48,13   | 65,75      |
| Al      | 38,26   | 30,99      |
| Zr      | 13,61   | 3,26       |

| Élément | % Masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| O       | 45,90   | 59,90      |
| Al      | 50,87   | 39,36      |
| Zr      | 3,23    | 0,74       |

**Figure III. 22 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS**

Une analyse DRX a été réalisée sur ces produits de combustion. L'identification des phases présentes a été réalisée à partir des données expérimentales en comparant les positions des pics avec celles issues de la base de données COD (Crystallography Open Database). Cette analyse permet d'attribuer la majorité des signaux aux composés attendus. Le zirconium, majoritaire dans le mélange initial, est retrouvé essentiellement de manière oxydée, sous la forme de zircone tétragonale. Cette phase n'est normalement stable qu'à haute température, ce qui laisse penser qu'elle a été figée à l'état métastable lors du refroidissement rapide après combustion. Certains pics peuvent également être attribués au nitrure de zirconium (ZrN). En effet, à haute température la réaction entre l'azote et le zirconium se produit, ce qui explique la formation de ZrN. La présence de ce composé pourrait résulter aussi de l'excès de zirconium dans la combustion combinée à une cinétique de combustion relativement lente malgré la haute sensibilité du zirconium à l'inflammation. L'aluminium de l'alliage est également partiellement oxydé. Il forme des oxydes non stœchiométriques et hors équilibre de type  $Al_{2,6}O_4$ , correspondant à des phases transitoires. Une partie de l'aluminium ne brûle pas totalement et se retrouve à l'état métallique dans les produits de combustion traduisant une combustion incomplète.



**Figure III. 23 - Diffractogramme DRX des produits de combustion 500 g/m<sup>3</sup> de ZrAl**



### III.4 Conclusion partielle

Ce chapitre présente les résultats des essais expérimentaux et met en évidence certaines limites des standards internationaux pour l'évaluation de la sévérité d'explosion de poussières. Dans la première partie, la sensibilité à l'inflammation de poussières d'aluminium et de l'alliage de zirconium a été évaluée par la mesure de l'énergie minimale d'inflammation dans le tube d'Hartmann. En effet, la poussière d'aluminium et la poussière de zirconium montrent des énergies minimales d'inflammation de 4 mJ et de 0,7 mJ respectivement. Dans la deuxième partie, les paramètres de sévérité de la poudre de calibration CaRo (poudre de standard) et de poussières d'aluminium en utilisant l'allumeur pyrotechnique et l'allumage électrique ont été présentés. Une comparaison entre les deux types d'allumage a été présentée montrant que l'allumeur pyrotechnique génère une surpression avant l'explosion de poussière et augmente la vitesse de montée en pression. En effet, le standard impose une énergie d'inflammation de 10 kJ dans la sphère de 20 L. Toutefois, l'énergie nécessaire pour enflammer ces poussières est assez faible, ce qui peut engendrer un phénomène de « overdriving ». Ce phénomène perturbe la propagation de la flamme et peut mener à des résultats erronés. Par ailleurs, les analyses de produits de combustion que nous avons réalisés ont révélé la présence d'éléments chimiques provenant de l'allumeur pyrotechnique dans les résidus de combustion de poussières testées. Une telle observation indique que l'utilisation de ces allumeurs peut modifier la cinétique de combustion. Au contraire, ce phénomène n'a pas été constaté avec l'allumage électrique. Ces observations justifient le choix de poursuivre nos études en utilisant un allumage électrique. En outre, le standard impose une pression d'injection de 20 bars dans la sphère de 20 L, une telle pression peut suffire à provoquer l'inflammation des poussières avant même l'activation des allumeurs pyrotechniques. Cela conduit une fois encore à une estimation erronée de l'évolution de la pression en fonction du temps dans la sphère de 20 L.



## Chapitre IV : Combustion et explosion des mélanges hybrides

Le quatrième et dernier chapitre de ce travail est consacré à l'étude des mélanges hybrides poussières d'aluminium/méthane/air. L'objectif est d'évaluer l'effet de l'ajout de différentes teneurs en méthane sur les propriétés de combustion de ces mélanges hybrides, notamment en termes de sévérité des explosions, de délais d'allumage, de température de flamme et des particules. Les produits de combustion sont caractérisés à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et de la diffraction des rayons X (DRX). Ces techniques permettent d'identifier les phases formées après la combustion par les résidus solides.

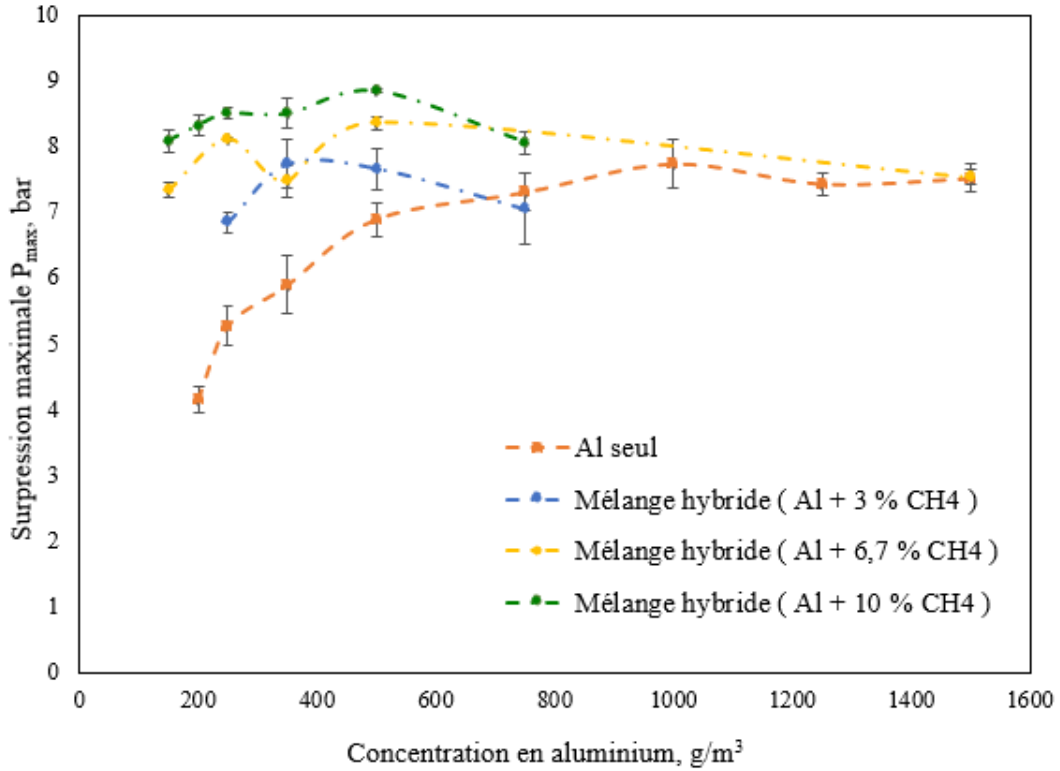
L'influence de l'ajout de méthane est ensuite étudiée par simulation numérique, en réalisant des calculs d'équilibre chimique à l'aide du logiciel Ansys® Chemkin. Le mécanisme cinétique de combustion de l'aluminium de Sabaa et al. [59] est utilisé avec celui de Grimech pour le méthane. Ensuite la fusion de ces deux mécanismes a été faite grâce à l'outil de fusion de mécanisme, *Merge mechanisms*, qui permet de réunir deux mécanismes différents en un seul pour les mélanges hybrides aluminium/méthane/air. Les hypothèses du modèle sont détaillées puis les résultats numériques et expérimentaux sont analysés et comparés afin d'approfondir la compréhension des interactions entre les combustibles.

## IV.1 Caractéristiques d'explosion des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air

### IV.1.1 Pression maximale d'explosion $P_{\max}$

Dans le cadre de l'étude de l'influence de l'ajout des fractions de méthane sur l'explosivité de poussières d'aluminium, des expériences ont été menées sur des mélanges hybrides aluminium/méthane/air à différentes teneurs volumiques (3%<sub>v/v</sub>; 6,7%<sub>v/v</sub> et 10%<sub>v/v</sub>). Ces concentrations ont été sélectionnées de manière à couvrir différentes zones du domaine d'explosivité du méthane : la première étant inférieure à la limite inférieure d'explosivité (LIE), la deuxième légèrement supérieure à la LIE et la troisième correspondant à la concentration stœchiométrique méthane-air.

Les résultats montrent que l'ajout de méthane augmente significativement la sévérité des explosions. Comme l'illustre la Figure IV. 1, pour une concentration en poussières d'aluminium  $C_{Al}=250 \text{ g/m}^3$ , une augmentation de la pression de 1,6 bar pour une teneur de méthane de 3%<sub>v/v</sub>, de 2,9 bars à 6,7%<sub>v/v</sub> de méthane et de 3 bars à 10%<sub>v/v</sub>. En effet, l'augmentation de la teneur de méthane dans le mélange hybride aluminium/méthane/air entraîne une augmentation de la quantité de réactifs ce qui intensifie la production de gaz absorbant la chaleur dégagée lors de la combustion et entraîne ainsi une augmentation de la pression  $P_{\max}$  [160] [161]. La pression maximale observée lors des explosions des mélanges hybrides est obtenue à une teneur de 10%<sub>v/v</sub>, correspondant à la concentration stœchiométrique du méthane dans l'air. La valeur maximale de  $P_{\max}$  obtenue est de 8,85 bar atteinte pour une concentration en poussières d'aluminium de  $500 \text{ g/m}^3$ . Un autre effet notable concerne la concentration minimale d'explosivité (CME). Celle-ci passe d'environ  $200 \text{ g/m}^3$  pour la poussière d'aluminium dans l'air à environ  $150 \text{ g/m}^3$  pour les mélanges hybrides contenant 6,7%<sub>v/v</sub> et 10%<sub>v/v</sub>. Ce phénomène peut être attribué à la présence des fractions de méthane, qui entourent les particules d'aluminium et facilitent ainsi l'allumage du nuage de poussières d'aluminium. De plus, il est important de noter qu'une concentration de méthane seul à 3%<sub>v/v</sub>, inférieure à la limite inférieure d'inflammabilité (LIE), ne s'enflamme pas. Ce comportement met en évidence que ce sont les particules d'aluminium qui, dans ce cas, initient l'inflammation et la combustion du mélange hybride, augmentant ainsi l'explosivité.



**Figure IV. 1 - Pressions maximales des mélanges hybrides en fonction de la concentration en poussières d'aluminium à différents pourcentage de méthane.**

#### IV.1.2 Vitesse maximale de montée en pression $(\frac{dP}{dt})_{max}$

Les vitesses maximales de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{max}$  sont présentées en Figure IV. 2. Comme on peut observer, une augmentation significative est enregistrée pour les mélanges hybrides aluminium + 6,7 %<sub>v/v</sub> méthane et aluminium + 10%<sub>v/v</sub> méthane comparée aux vitesses de montée de pression de poussières d'aluminium seul. Ces résultats mettent en évidence l'influence des fractions de méthane sur la cinétique de l'explosion de poussières d'aluminium. En effet, l'ajout de méthane dans le mélange hybride aluminium/méthane/air intensifie la libération d'énergie en augmentant la vitesse de combustion. Cette interaction conduit à une synergie marquée entre la poussière d'aluminium et le méthane, entraînant une accélération notable de la cinétique d'explosion. Ainsi, la vitesse de montée en pression atteint une valeur maximale de  $(\frac{dP}{dt})_{max} = 1681$  bar/s. Ce phénomène peut être expliqué par la cinétique des réactions dans le mélange hybride. Dans un premier temps, les particules d'aluminium, suspendues dans le mélange gazeux, sont chauffées par la flamme résultante de la combustion du méthane dans l'air. Cette étape initie l'activation thermique des particules d'aluminium. Dans un second temps, ces particules d'aluminium poursuivent leur combustion dans les produits issus de la réaction du méthane avec l'oxygène de l'air, principalement dans un environnement enrichi en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone [162]. Ces produits

contribuent à l'accélération des réactions de combustion, entraînant ainsi une augmentation significative de la cinétique globale du processus. Des phénomènes similaires ont été observés dans d'autres mélanges hybrides tel que le système Al/H<sub>2</sub>/air rapporté par Yu et al.[163]. Ce comportement peut être attribué donc à la compétition pour l'oxygène entre le gaz et les poussières solides lors de l'explosion. Pour des concentrations élevées de poussières, la vitesse de montée en pression est déterminée par la teneur en oxygène et l'augmentation de la teneur de gaz a peu d'effet sur la vitesse de montée en pression comme le montre la Figure IV. 2.

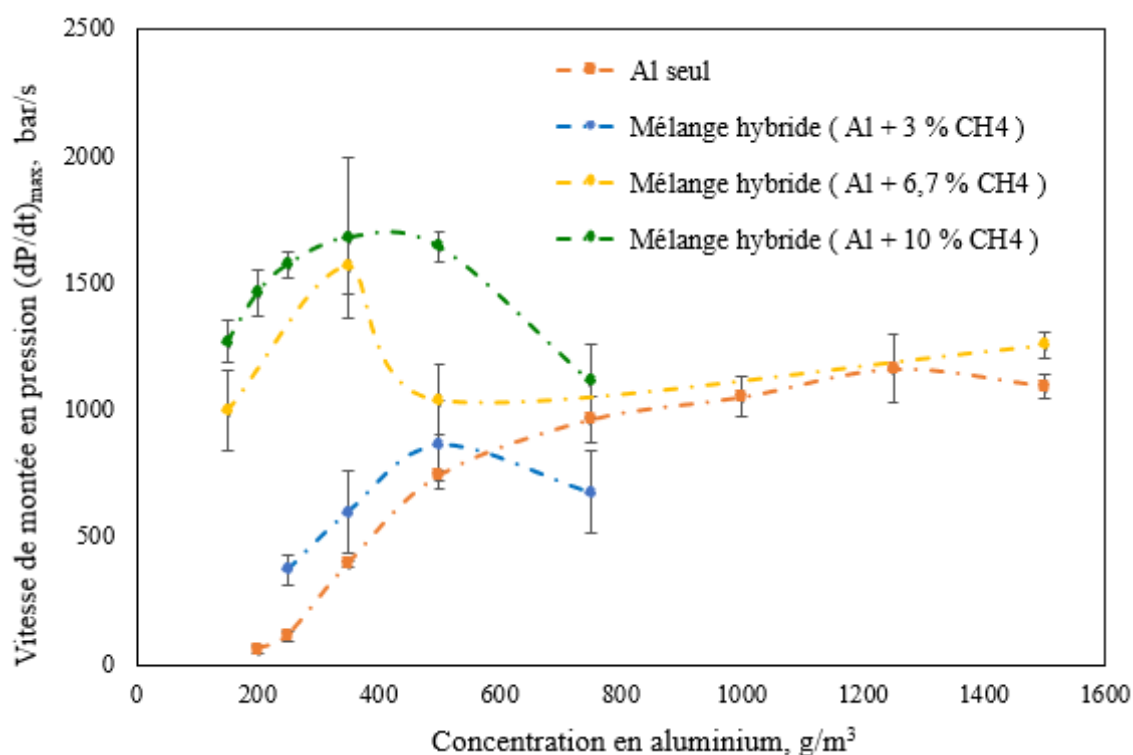


Figure IV. 2 - Vitesses maximales de montée en pression des mélanges hybrides en fonction de la concentration en poussières d'aluminium à différents pourcentages de méthane

Les valeurs maximales de sévérité enregistrées pour les mélanges hybrides et les constituants purs sont résumés dans le Tableau IV. 1.

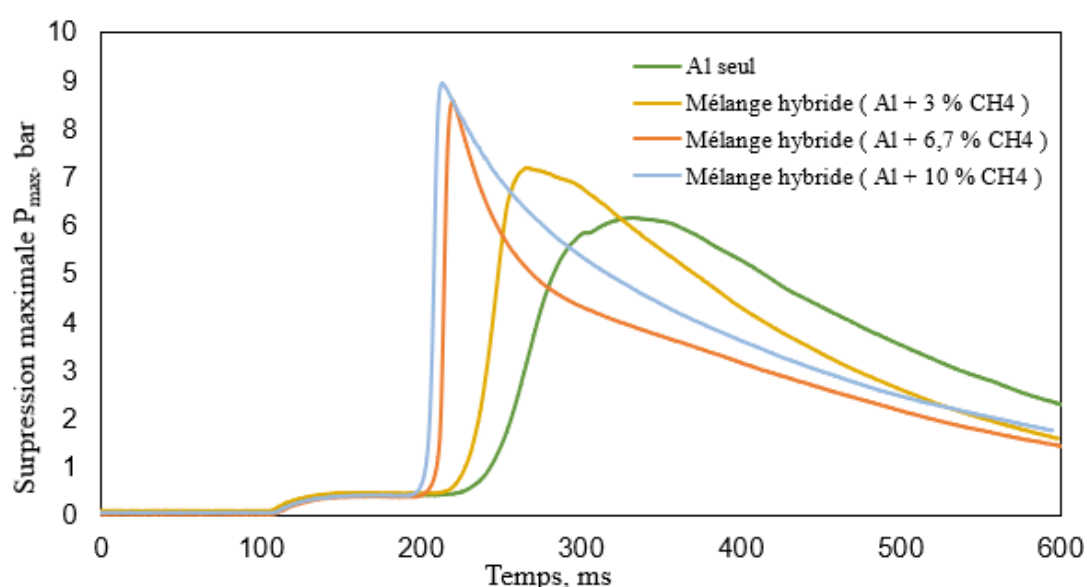
| Combustibles    | $P_{\max}$ , bar | $(\frac{dP}{dt})_{\max}$ , bar/s | $K_{st,\max}$ , bar. m/s |
|-----------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Méthane         | 6,5              | 1228                             | 333,3                    |
| Aluminium       | 7,7              | 1165                             | 316,2                    |
| Hybride à 3%    | 7,7              | 864,3                            | 234,6                    |
| Hybride à 6,7 % | 8,1              | 1568                             | 425,6                    |
| Hybride à 10 %  | 8,8              | 1681                             | 456,3                    |

**Tableau IV. 1 - Les paramètres de sévérités pour les mélanges hybrides aluminium/ CH<sub>4</sub>/air et des constituants purs**

### IV.1.3 Délai d'allumage

L'étude du délai d'allumage  $t_i$ , en plus de la sévérité de l'explosion, permet de mieux comprendre les mécanismes d'allumage des mélanges hybrides. Le délai d'allumage  $t_i$ , tel que défini dans le chapitre II, correspond au temps entre l'activation de la source d'allumage et le moment où l'augmentation de la surpression atteint 1 % de sa valeur maximale.

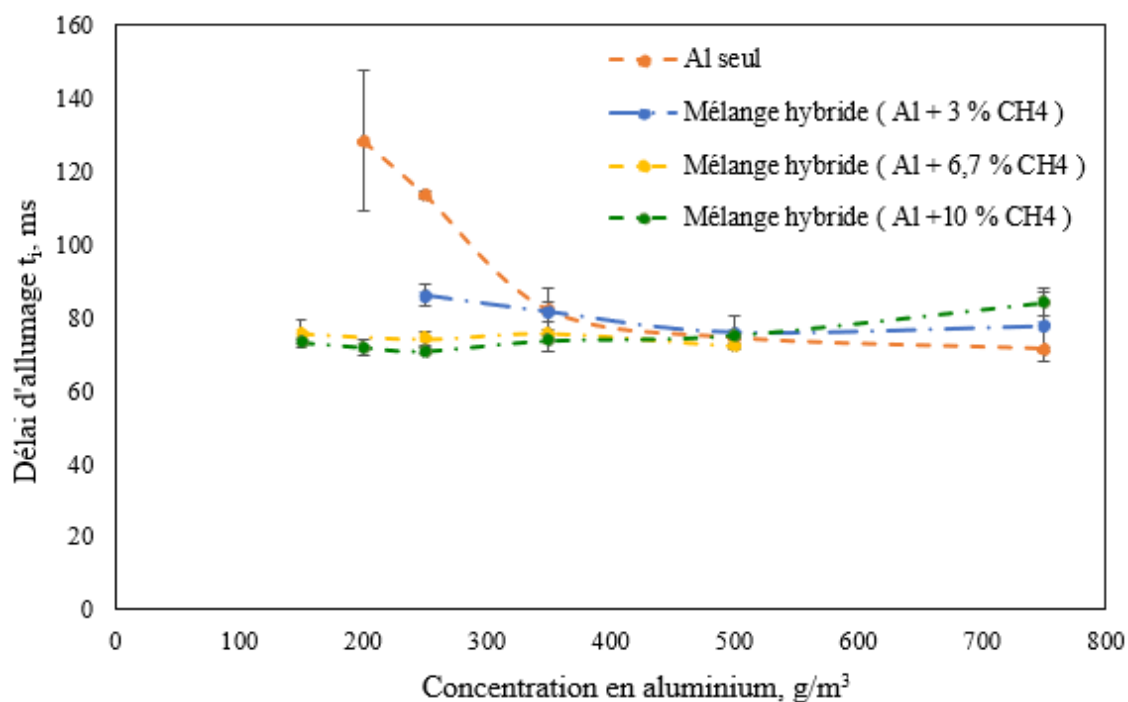
La Figure IV. 3 illustre les profils de pression enregistrés pour une concentration d'aluminium de  $250 \text{ g/m}^3$ , ainsi que pour des mélanges hybrides de  $250 \text{ g/m}^3$  d'aluminium et de différentes teneurs en méthane ( $3\%_{\text{v/v}}$ ,  $6,7\%_{\text{v/v}}$  et  $10\%_{\text{v/v}}$ ). Comme on peut l'observer, le temps nécessaire pour enflammer le mélange combustible diminue à mesure que le pourcentage volumique de méthane dans le mélange augmente. Cela est dû à la diminution de la conductivité thermique avec l'ajout de méthane, ce qui favorise une meilleure localisation de la chaleur autour des particules d'aluminium non brûlées et facilite leur inflammation [127].



**Figure IV. 3 - Évolution de la pression en fonction de temps pour l'aluminium seul et des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air**

Les délais d'allumage moyens  $t_i$ , représentés dans la Figure IV. 4, correspondent aux valeurs moyennes obtenues à partir d'au moins trois tirs réalisés dans les mêmes conditions. Ces résultats montrent que les délais d'allumages tendent à diminuer avec l'augmentation de la teneur en méthane dans le mélange hybride. Cette diminution peut être expliquée par une amélioration de la réactivité du mélange hybride directement liée à une probabilité accrue de réactions chimiques dans la phase gazeuse avec une teneur croissante en méthane. Par conséquent, la vitesse de combustion s'accélère, entraînant une diminution du délai d'allumage. De manière plus précise, on peut constater pour une même concentration de poussières d'aluminium, l'ajout du méthane à des fractions volumique de  $3\%_{\text{v/v}}$ ,  $6,7\%_{\text{v/v}}$  et  $10\%_{\text{v/v}}$  entraîne une diminution significative du délai d'allumage par rapport à un mélange ne contenant que les

particules d'aluminium (Tableau IV. 2). Ce résultat met en évidence l'effet synergique du méthane dans les mélanges hybrides même lorsque sa concentration est inférieure à sa LIE.



**Figure IV. 4 - Les délais d'allumage en fonction de la concentration d'aluminium pour l'aluminium seul et pour les mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air**

Les délais d'allumages moyens correspondant à une concentration de 250  $g/m^3$  de poussières d'aluminium et des mélanges hybrides sont résumés dans le Tableau IV. 2.

| Combustibles                   | $t_i$ , ms |
|--------------------------------|------------|
| Aluminium seul                 | 113        |
| Hybride à 3 % <sub>v/v</sub>   | 86         |
| Hybride à 6,7 % <sub>v/v</sub> | 74         |
| Hybride à 10 % <sub>v/v</sub>  | 70         |

**Tableau IV. 2 - Évolution du délai d'allumage  $t_i$  en fonction du pourcentage volumique du méthane dans le mélange hybride Al/CH<sub>4</sub>/air.**

De plus, le délai d'allumage est un paramètre clé pour les concepteurs de moteurs de type super-statoréacteur car il joue un rôle déterminant dans l'optimisation des performances de combustion. La Figure IV. 5 illustre les délais d'allumage du méthane en fonction de sa concentration, comparés aux délais obtenus avec l'ajout de  $350 \text{ g/m}^3$  de poussières d'aluminium au mélange hybride. Les résultats expérimentaux montrent une réduction significative du délai d'allumage passant de 162 ms à 79 ms pour une concentration de 5,3%<sub>v/v</sub> en méthane. Ce phénomène s'explique par le fait que la chaleur libérée lors de la combustion du méthane augmente la température du gaz. Les particules d'aluminium absorbent donc cette chaleur, s'enflamment rapidement et accélèrent les réactions chimiques, ce qui contribue à réduire significativement le délai d'allumage. Ces résultats sont accord avec les travaux de Starik et al.[164], qui ont montré que l'ajout de nanoparticules d'aluminium au mélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  même en faible concentrations, permet de réduire de manière significative le délai d'inflammation.

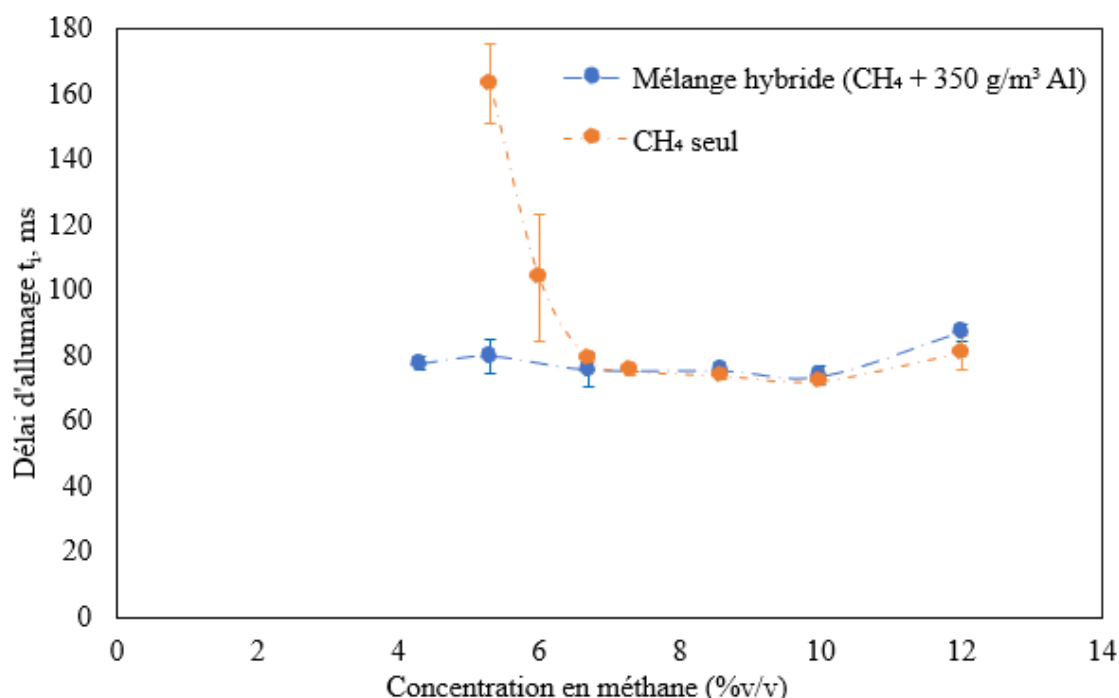


Figure IV. 5 - Les délais d'allumage en fonction de la concentration de méthane pour le méthane seul et pour les mélanges hybrides  $\text{Al}/\text{CH}_4/\text{air}$

Les délais d'allumages correspondant à une concentration de 5,3%<sub>v/v</sub> de méthane seul ainsi qu'au mélange hybride contenant 5,3 %<sub>v/v</sub> de méthane et une concentration en aluminium de  $C_{Al}=350 \text{ g/m}^3$  sont résumés dans le Tableau IV. 3.

| Combustibles                                                                  | $t_i$ , ms |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Méthane à 5,3 % <sub>v/v</sub>                                                | 113        |
| Hybride à 5,3 % <sub>v/v</sub> de méthane et 350 g/m <sup>3</sup> d'aluminium | 86         |

**Tableau IV. 3 - Délai d'allumage  $t_i$  du méthane seul et du mélange hybride Al/CH<sub>4</sub>/air**

Afin de fournir une vue d'ensemble des résultats expérimentaux obtenues pour les mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air aux différentes concentrations testées, la Figure IV. 6 présente un graphique en bulles illustrant les vitesses de montée en pression en fonction des ratios des limites d'explosivité.

Dans cette représentation, l'axe des abscisses correspond au rapport entre la teneur en méthane et sa limite inférieure d'explosivité (LIE), mesurée expérimentalement à 5 %<sub>v/v</sub> dans la sphère de 20 L. De même, l'axe des ordonnées représente le rapport entre la concentration en poussières d'aluminium et la concentration minimale d'explosivité (CME), qui a été prédéterminée à 200 g/m<sup>3</sup> dans la sphère de 20 L. Ce diagramme, a été élaboré en s'inspirant des travaux de Garcia-Agreda et al.[114], qui ont déterminé les paramètres de sévérité des mélanges hybrides acide nicotinique/CH<sub>4</sub>/air en évaluant les régimes d'explosion. Dans ce diagramme, les croix indiquent les essais où aucune explosion ne s'est produite, tandis que les cercles correspondent aux expériences où une explosion a été enregistrée. Le diamètre des cercles est proportionnel à la valeur de la vitesse maximale de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{max}$  et varie entre 60,3 bar/s et 1681 bar/s, reflétant la sévérité des explosions observées. L'origine des axes a été ajusté de manière à permettre une meilleure visualisation des explosions des combustibles purs (poussières d'aluminium seul et le méthane seul). Dans Figure IV. 7, la droite de Le Chatelier (équation I. 7), la courbe de Bartknecht (équation I. 13) et le modèle de Jiang (équation I. 14) ont été représentées pour distinguer les différents régimes d'explosion. Le modèle de Jiang établit une limite supérieure ainsi qu'une limite inférieure. Ces deux limites sont quasiment superposées dans le diagramme. Comme on peut l'observer, cinq régimes d'explosions ont été identifiés. Une zone d'explosion dominée par le méthane peut d'abord être identifiée pour des explosions se produisant à des concentrations de méthane supérieures à sa LIE et à des concentrations inférieures à la CME de poussières d'aluminium. Dans ce cas, les

caractéristiques d'explosion du méthane dominant l'explosion. Inversement, lorsque la concentration de poussières d'aluminium est maintenue au-dessus de sa CME et que la teneur en méthane est inférieure à sa LIE, l'explosion devient pilotée par les poussières d'aluminium. En revanche, lorsque les deux concentrations dépassent simultanément leurs limites inférieures d'explosivité, les deux combustibles contribuent activement à l'explosion, menant ainsi à une explosion à double carburant. Enfin, les deux dernières zones correspondent à une zone sans explosion et une zone d'explosion synergique caractérisée par une interaction entre les deux carburants conduisant à un effet global plus significatif que leurs contributions individuelles, même lorsque leurs concentrations respectives sont en dessous des limites d'explosivité. Cette représentation est pertinente pour approfondir la compréhension de la cinétique des explosions des mélanges hybrides. Elle permet notamment d'identifier les régions où des études expérimentales supplémentaires pourraient être nécessaire pour affirmer le comportement des paramètres de sévérité en fonction de la concentration.

Concernant la droite de Le Chatelier, la courbe de Bartknecht et le modèle de Jiang qui délimitent les régions explosives des régions non explosives, il est clair qu'aucun de ces modèles ne peut être appliqué au mélange hybride étudié aluminium/méthane/air. On observe même, dans certaines conditions situées au-dessus de la droite de Le Chatelier, de la courbe de Bartknecht et du modèle de Jiang, qu'aucune explosion ne se produit. Cela souligne les limitations de ces modèles pour les mélanges hybrides. En effet, la loi de Le Chatelier repose sur l'hypothèse selon laquelle les températures de flammes adiabatiques des différents composants du mélange (poussière et gaz) sont suffisamment similaires pour que leurs contributions puissent être combinées de manière linéaire. Or, dans le cas du mélange aluminium/méthane/air, la température de flamme adiabatique de poussières d'aluminium est plus élevée que celle du méthane. En conséquence, la loi de Le Chatelier ainsi que celle de Bartknecht devient inapplicable à ce type de mélange. De nombreux travaux [115] [165] ont également mis en évidence des conclusions similaires, confirmant l'inadéquation de ces modèles pour des mélanges hybrides présentant des différences importantes dans les propriétés thermodynamiques et cinétiques des combustibles.

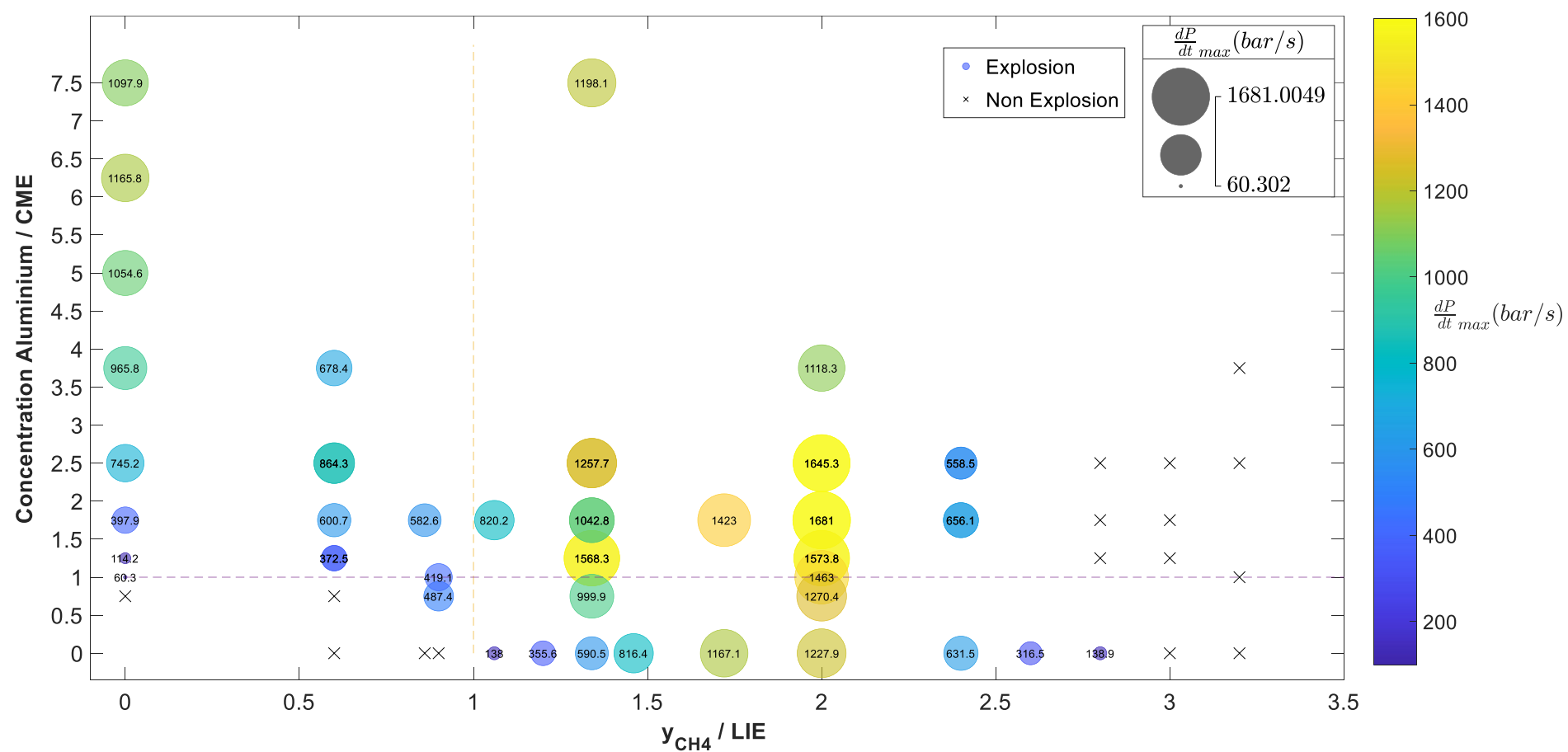


Figure IV. 6 - Les vitesses de montée en pression lors des explosions en fonction des concentrations de méthane et de l'aluminium

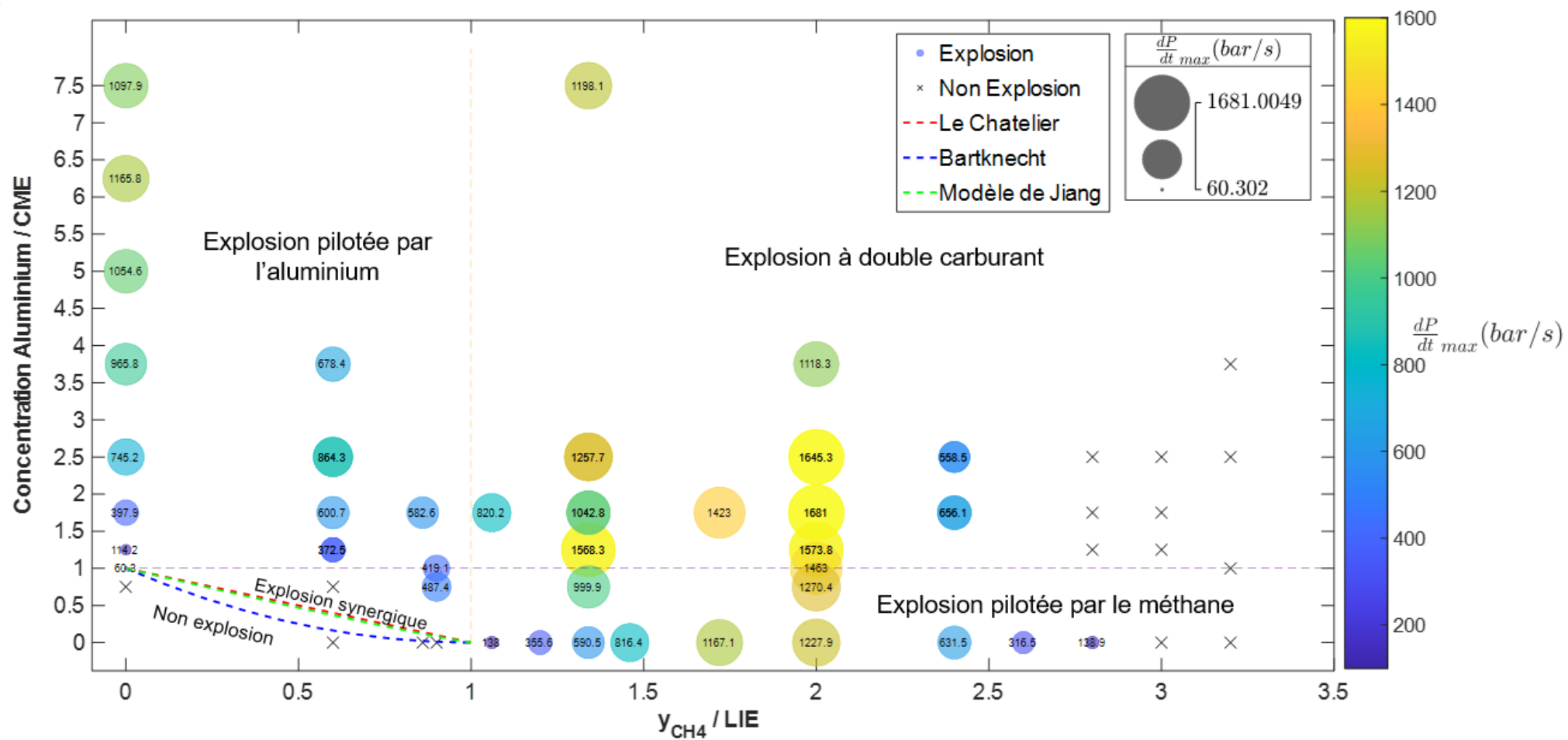
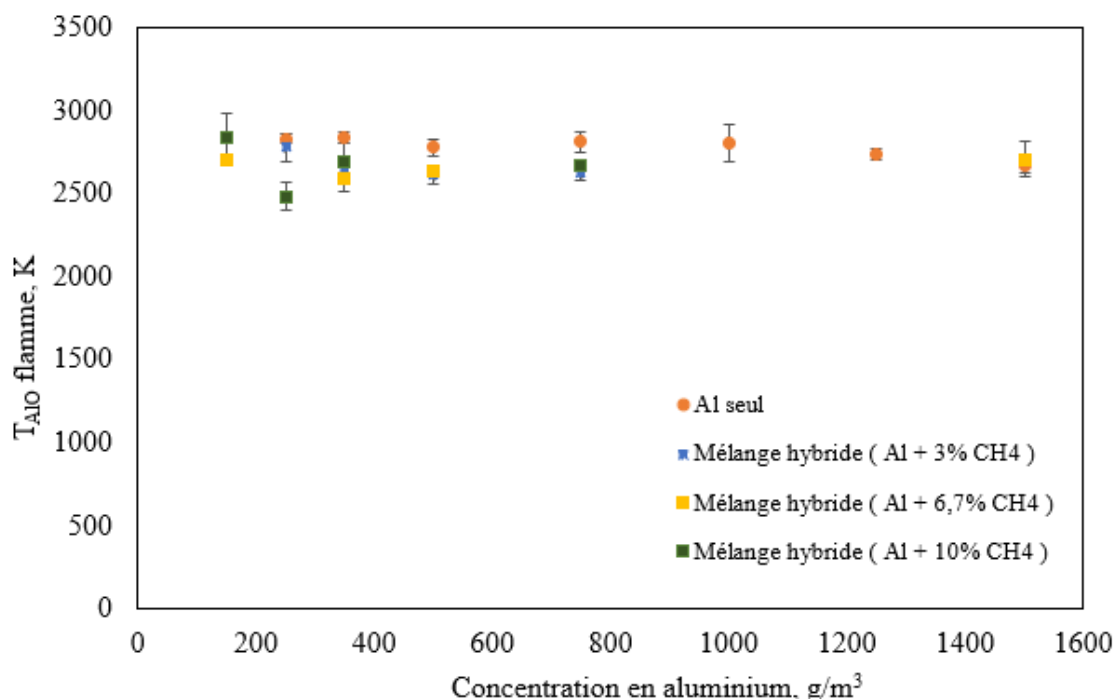


Figure IV. 7 - Régimes d'explosions des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air

## IV.2 Température de flamme des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air

La détermination des températures de flammes d'aluminium/air et des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air a été réalisée à l'aide d'un spectromètre OceanOptics HR 2000 +, selon la méthodologie décrite dans la section II.4.3.1.

La Figure IV. 8 illustre la température de flamme des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air, comparée à celle des poussières d'aluminium. Ces températures ont été déterminées aux instants où les bandes AlO sont visibles avec le spectromètre. Les températures de flamme de l'aluminium/air ont été déterminées pour des concentrations de 250, 350, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 g/m<sup>3</sup>. Ces valeurs correspondent à des moyennes obtenues d'au moins trois tirs réalisés dans les mêmes conditions. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types associés.



**Figure IV. 8 - Température de flamme de l'aluminium et des mélanges hybrides**

Les résultats montrent que les températures de flamme d'aluminium varient de 2832 à 2665 K lorsque la concentration d'aluminium augmente de 250 à 1500 g/m<sup>3</sup>. Cette diminution progressive de la température avec l'augmentation de la concentration peut être attribuée à l'effet de refroidissement du rayonnement et de la diffusion de chaleur vers les particules non brûlées provenant de la poussière en excès par rapport à la richesse en oxygène du milieu. Les valeurs expérimentales obtenues sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium 2792 K. Glumac et al.[45] ont déterminé des températures de flamme de l'aluminium à partir des spectres d'émission et d'absorption des bandes AlO, obtenant des valeurs comprises entre 3000 K et 3200 K. Gorshin et al.[47] ont mesuré une température de flamme de 3250 K pour des poussières d'aluminium dans un brûleur. Récemment, Laboureur [50] a déterminé la température de flamme des particules d'aluminium dans un brûleur, variant entre 3630 K et

3345 K. Une explication possible pour nos températures inférieures à celles rapportées dans la littérature pourrait résider dans la formation d'un mélange saturé Al-O, qui diminue le point d'ébullition de l'aluminium et réduit ainsi la température globale de la flamme pour les particules brûlant avec une flamme en phase vapeur. Ce phénomène a été décrit en détail dans l'étude menée par Dreizin [166].

Concernant la détermination de la température de flammes des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air, aucune bande d'émission liée à la combustion du méthane n'a été observée. En effet, pour la combustion des hydrocarbures, un pic d'émission à 431 nm est généralement observé et correspond à la transition  $\Delta v = 0$  du système  $A^2\Delta - X^2\Pi$  du radical CH [167]. Par conséquent, les températures de flammes ont été déterminées à partir des bandes AlO. Il est important de souligner que les températures n'ont pas pu être déterminées pour toutes les concentrations à cause de la saturation des bandes d'émission d'AlO. Les températures mesurées pour ces mélanges hybrides montrent néanmoins une tendance similaire, avec une légère diminution observée lors de l'ajout de méthane. Pour un mélange hybride contenant 3%<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>, les températures de flamme varient entre 2670 K et 2770 K. Dans le cas de mélange hybride de 6,7%<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>, les températures de flammes se situent entre 2590 et 2700K, tandis que pour un mélange hybride contenant 10%<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>, les températures de flamme varient entre 2400 à 2800 K. Ces températures sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium 2791 K, indique que la combustion des particules d'aluminium dans un mélange hybride Al/CH<sub>4</sub>/air se situe dans le régime de transition entre la diffusion et la cinétique [40].

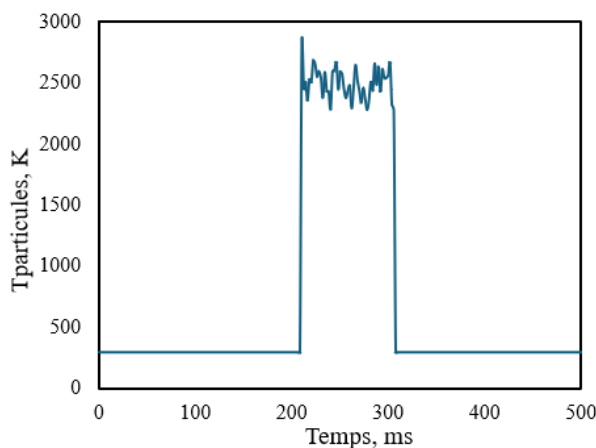
La diminution des températures de flammes hybrides peut s'expliquer par la réduction de l'intensité lumineuse en ajoutant de méthane [128], car une plus faible quantité d'aluminium brûle en raison du manque d'oxygène entraînant ainsi une oxydation plus lente de l'aluminium dans les produits issus de la combustion du méthane. Par ailleurs, Lomba [145] a montré dans sa thèse que, pour les flammes hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air, l'intensité du pic d'émission d'AlO (g) diminue à mesure que la richesse de méthane augmente. Il a également observé que le remplacement partiel de l'oxygène par le CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau ralentit la cinétique de réaction, entraînant ainsi une réduction des émissions en phases gazeuses.

## IV.3 Température des particules des mélanges hybrides

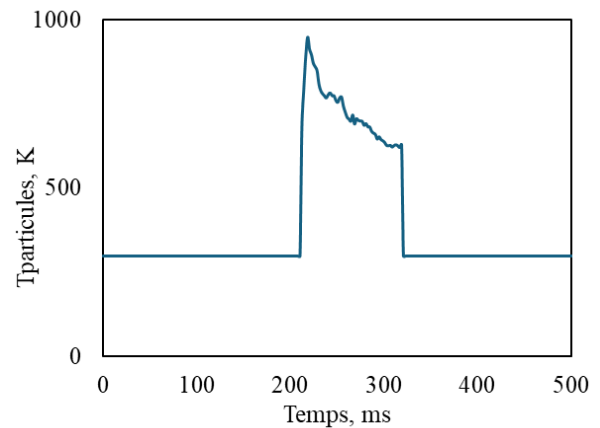
### Al/CH<sub>4</sub>/air

Les températures de particules des mélanges hybrides ainsi pour la poussière d'aluminium seule ont été estimées à partir de l'intensité de la radiance spectrale mesurée aux deux longueurs d'onde (850 et 950 nm) par le spectromètre, conformément à la méthode décrite précédemment dans la section II.4.3.2. La Figure IV. 9 illustre un exemple de profil de température obtenu pour l'explosion de la poussière d'aluminium seule (Figure IV.9.a) et du mélange hybride Al/CH<sub>4</sub>/air (Figure IV.9.b).

Dans le cas de l'explosion de poussières d'aluminium, on observe des fluctuations de température présentant des phases d'augmentation et de diminution successives. La température maximale est atteinte au début du processus de combustion. Cependant, pour l'explosion du mélange hybride Al/CH<sub>4</sub>/air, l'évolution de la température présente une dynamique différente. Après une montée rapide, la température atteint un maximum avant de diminuer progressivement. Ceci peut être expliqué par le fait que les particules d'aluminium brûlent plus lentement dans les produits de combustion de méthane.



(a) Explosion de particules d'aluminium

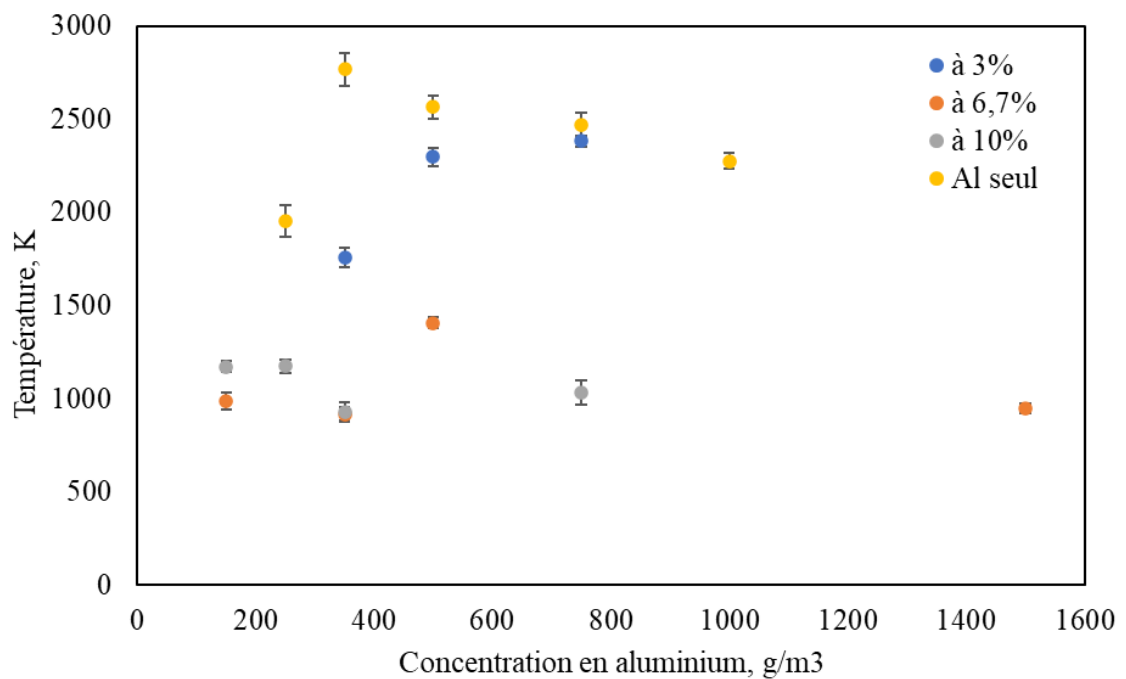


(b) Explosion de particules d'un mélange hybride

**Figure IV. 9 - Évolution de la températures de particules en fonction du temps**

Les températures des particules des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air et Al/air en fonction de la concentration de poussières d'aluminium ainsi que de la teneur en méthane sont présentées en Figure IV. 10. Pour la combustion de l'aluminium dans l'air, la température de particules augmente avec la concentration en aluminium, atteignant un maximum de 2700 K à une concentration 350g/m<sup>3</sup>, puis diminue progressivement. Pour les mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air, une teneur en méthane de 3%<sub>v/v</sub> conduit à une température des particules comparable à celle obtenue pour l'aluminium seul. Cependant, lorsque la teneur en méthane augmente à 6,7%<sub>v/v</sub> et 10%<sub>v/v</sub>, la température de particules diminue significativement et oscille autour d'une valeur

moyenne d'environ 1070 K. Sarou-Kanian et al.[168] ont étudié la combustion de particules millimétriques d'aluminium en suspension aérodynamique dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> en déterminant la température de combustion à l'aide d'un pyromètre. Les auteurs ont mesuré une température de 2600 K dans un mélange H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, laquelle diminue à 2450 K lorsque du N<sub>2</sub> est ajouté au mélange initial. Ces températures sont nettement supérieures à celles mesurées dans nos expériences, ce qui suggère que la taille des particules ainsi que les conditions expérimentales peuvent fortement influencer la température atteinte lors de la combustion des particules des mélanges hybrides.

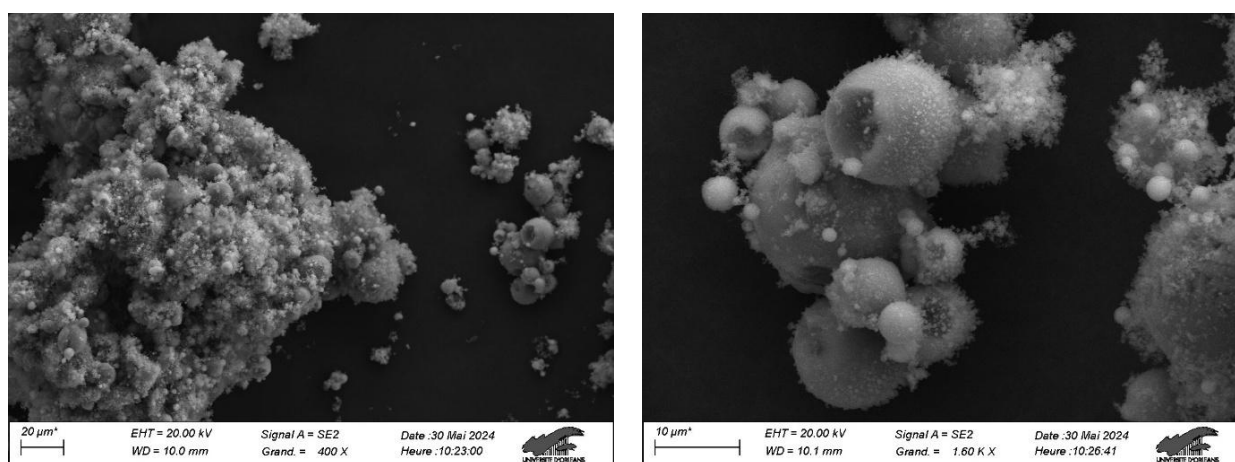


**Figure IV. 10 - Température des particules de l'aluminium et des mélanges hybrides**

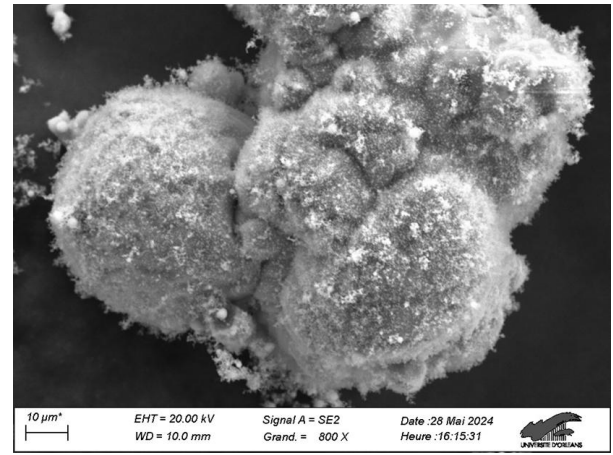
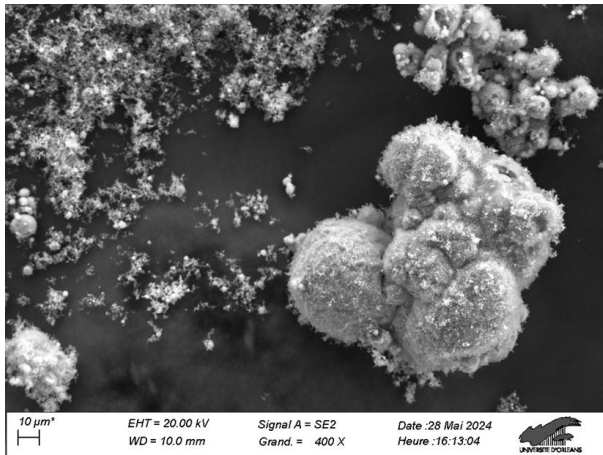
## IV.4 Produits de combustion des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air

Les images MEB, les analyses des éléments chimiques ainsi que les diffractogrammes DRX des produits de combustion des mélanges hybrides sont présentées dans la Figure IV. 11.

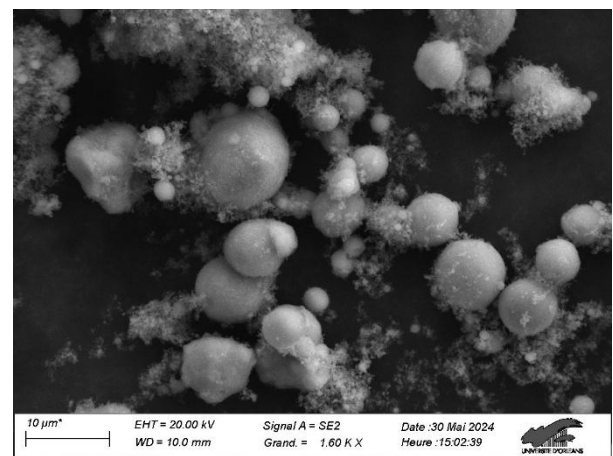
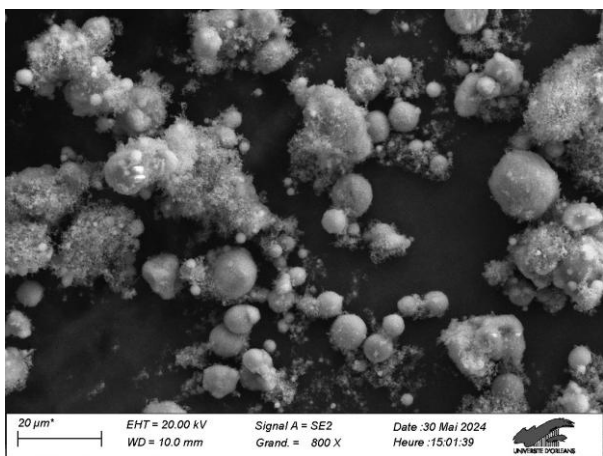
L'analyse des produits de combustion de mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 6,7%<sub>v/v</sub> de méthane), Figure IV.11(a), révèle la présence des particules d'aluminium non brûlées dont la surface est recouverte de flocons d'oxyde. Cette surface floconneuse résulte de la combustion incomplète de l'aluminium et l'oxygène. Elle est probablement due à une nucléation en phase gazeuse qui conduit à la formation des nanoparticules. De plus, l'observation en MEB met en évidence la présence des particules poreuses d'aluminium, dont le diamètre est proche de celui des poussières d'aluminium initiales. Cela peut être expliqué par la fissuration de la couche d'oxyde entourant les particules. Lors de la fusion, une partie de l'aluminium est éjectée, tandis que les parties internes n'ont pas suffisamment d'oxygène pour continuer la combustion. Le refroidissement subséquent induit la solidification de la couche d'oxyde, aboutissant à la formation d'une structure de coque creuse. Cette structure est observée dans l'étude de Halter et al.[162] lors de la combustion de particules d'aluminium dans la vapeur. Dans l'étude de Yu et al. [169], des observations similaires ont été rapportées pour des particules d'aluminium en présence de l'hydrogène.



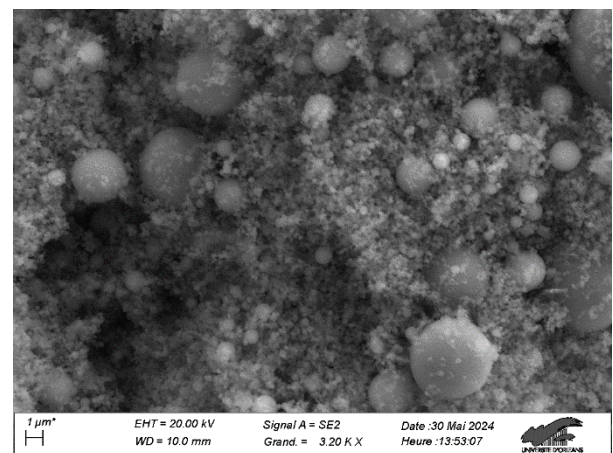
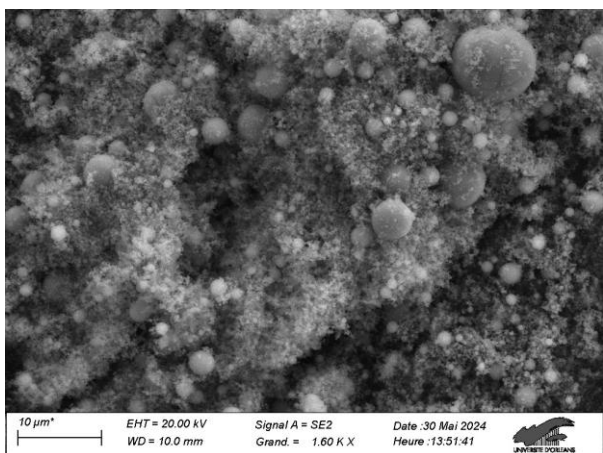
(a) Produits de combustion de mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 6,7%<sub>v/v</sub> de méthane)



(b) Produits de combustion de de mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10%<sub>v/v</sub> de méthane)

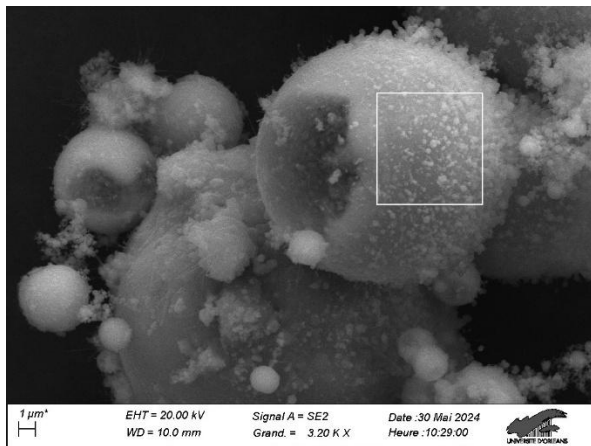


(c) Produits de combustion de de mélange hybride (350 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10%<sub>v/v</sub> de méthane)



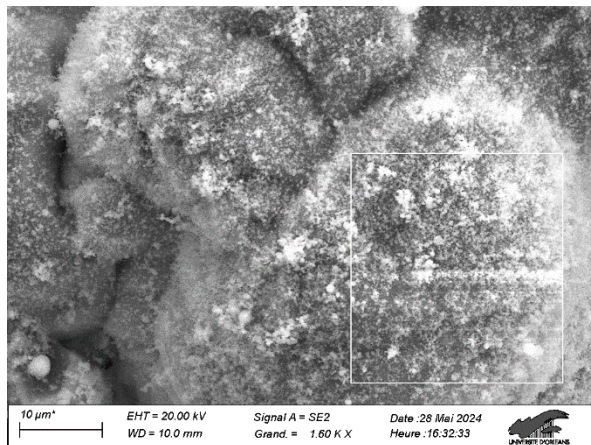
(d) Produits de combustion de de mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 3%<sub>v/v</sub> de méthane)

**Figure IV. 11 - Images MEB des produits de combustion de l'explosion des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air**



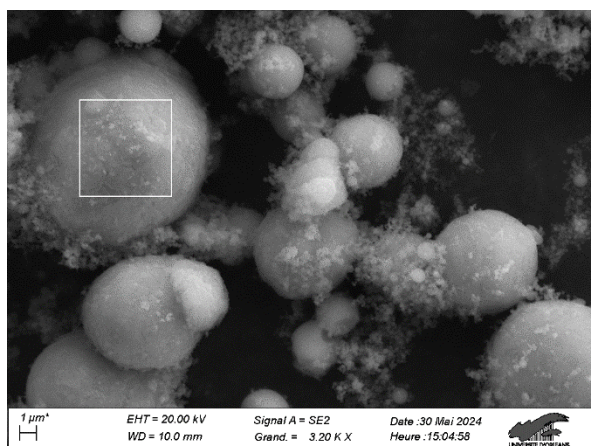
| Élément | % masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| C       | 45,39   | 55,42      |
| O       | 39,94   | 36,61      |
| Al      | 14,67   | 7,97       |

(a) L'analyse élémentaire de la zone examinée du mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 6,7%<sub>v/v</sub> de méthane)



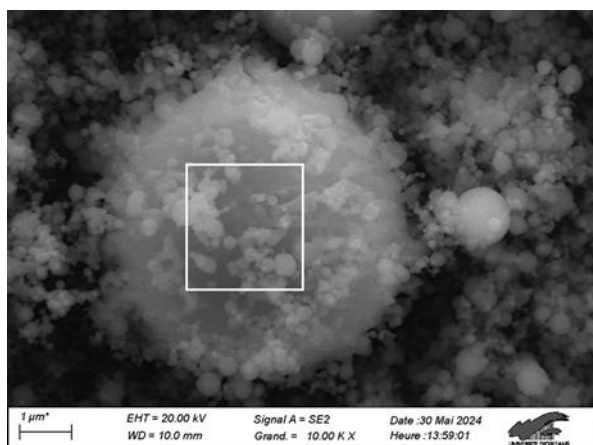
| Élément | % masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| C       | 8,87    | 13,59      |
| N       | 15,26   | 20,04      |
| O       | 31,25   | 35,93      |
| Al      | 44,62   | 30,43      |

(b) L'analyse élémentaire de la zone examinée du mélange hybride (500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10 %<sub>v/v</sub> de méthane)



| Élément | % masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| C       | 6,47    | 11,64      |
| N       | 1,24    | 1,92       |
| O       | 22,62   | 30,6       |
| Al      | 69,67   | 55,84      |

(c) L'analyse élémentaire de la zone examinée du mélange hybride (350 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10 %<sub>v/v</sub> de méthane)



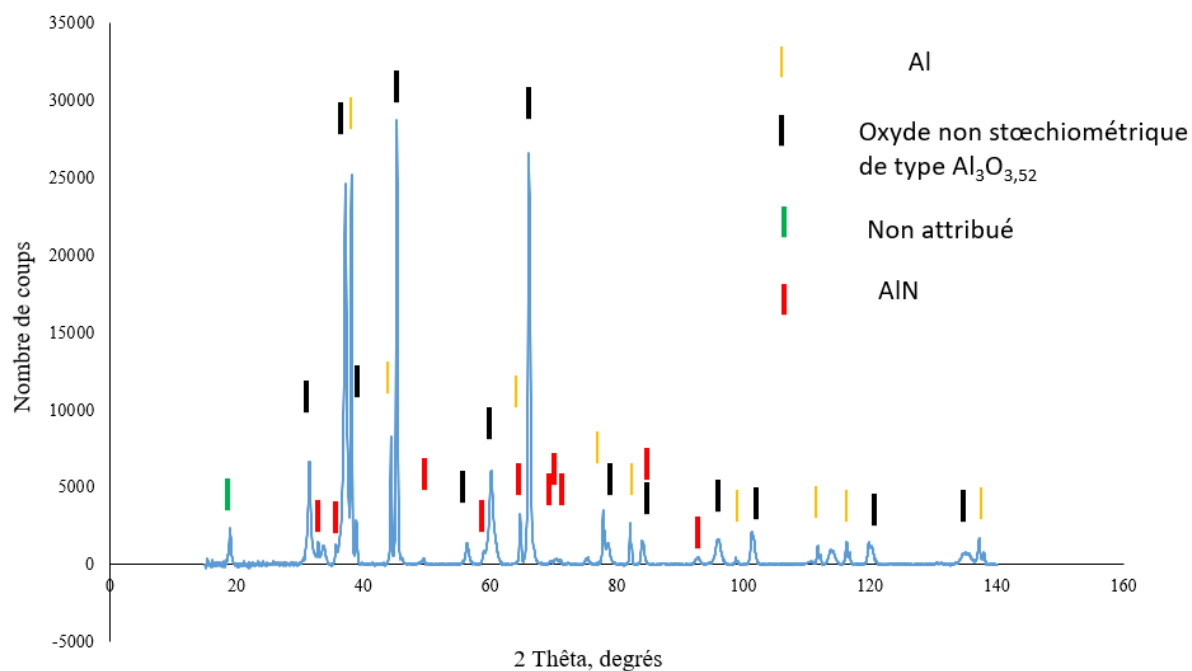
| Élément | % masse | % atomique |
|---------|---------|------------|
| C       | 3,99    | 6,42       |
| N       | 1,95    | 2,69       |
| O       | 47,52   | 57,49      |
| Al      | 46,54   | 33,4       |

(d) L'analyse élémentaire de la zone examinée du mélange hybride (350 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 3 %<sub>v/v</sub> de méthane)

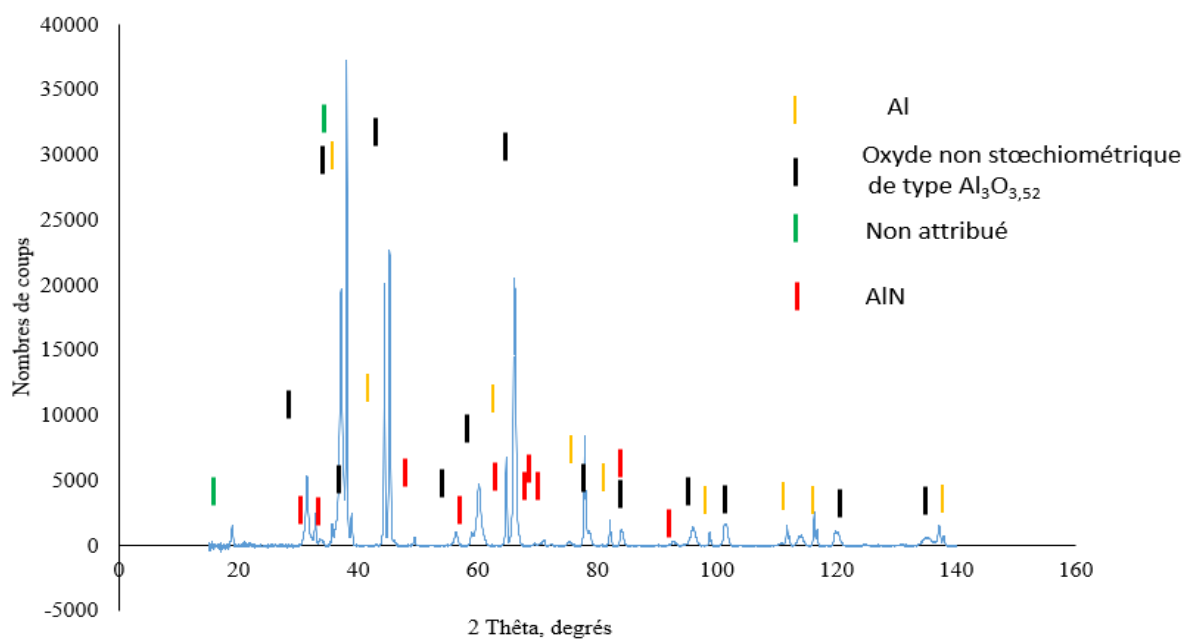
**Figure IV. 12 - Image MEB de la zone examinée et l'analyse élémentaire par EDS**

La Figure IV. 13 présente les diffractogrammes DRX des produits de combustion des mélanges hybrides. Pour le mélange hybride 500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 6,7%<sub>v/v</sub> de méthane et du mélange hybride 500 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10%<sub>v/v</sub> de méthane, les spectres sont similaires. L'analyse révèle la présence de phases résiduelles d'aluminium, indiquant que la réaction de l'aluminium n'a pas été complète au cours de l'explosion. Par ailleurs, des phases oxydées de type Al<sub>3</sub>O<sub>3,52</sub>, correspondant à des oxydes non stœchiométriques, ont été identifiées, traduisant une combustion incomplète de l'aluminium. De plus, la détection de faibles intensités associées à l'AlN confirme une combustion très riche, favorisant la formation de nitrures.

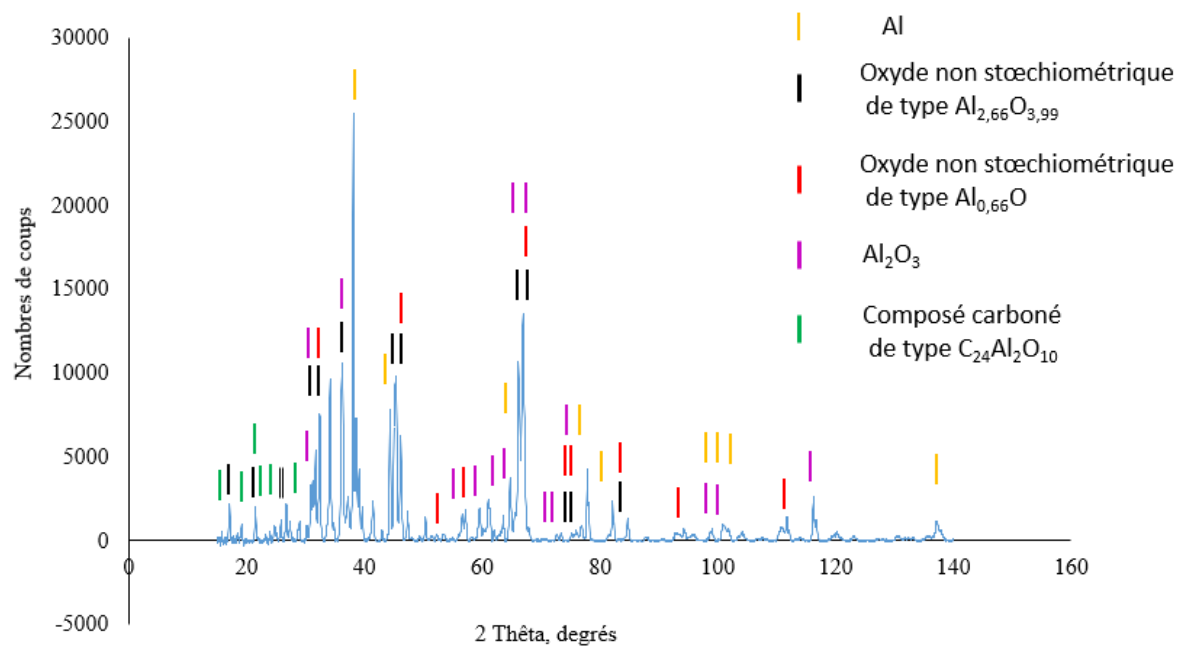
Pour le mélange hybride à 350 g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10%<sub>v/v</sub> de méthane et le mélange hybride à 500g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 3%<sub>v/v</sub> de méthane, les spectres de diffraction sont similaires. Les phases oxydées de l'aluminium sont présentes avec certitudes et majoritairement sous la forme d'oxydes non stœchiométriques malgré la présence d'alumine monoclinique (alumine de transition). La phase Al est aussi présente ce qui signifie que la combustion est incomplète. Aux petits angles du spectre, certains des faibles pics observés pourraient être attribués à des composés de type C<sub>24</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub> témoignant de l'interaction entre le méthane et l'aluminium durant la combustion.



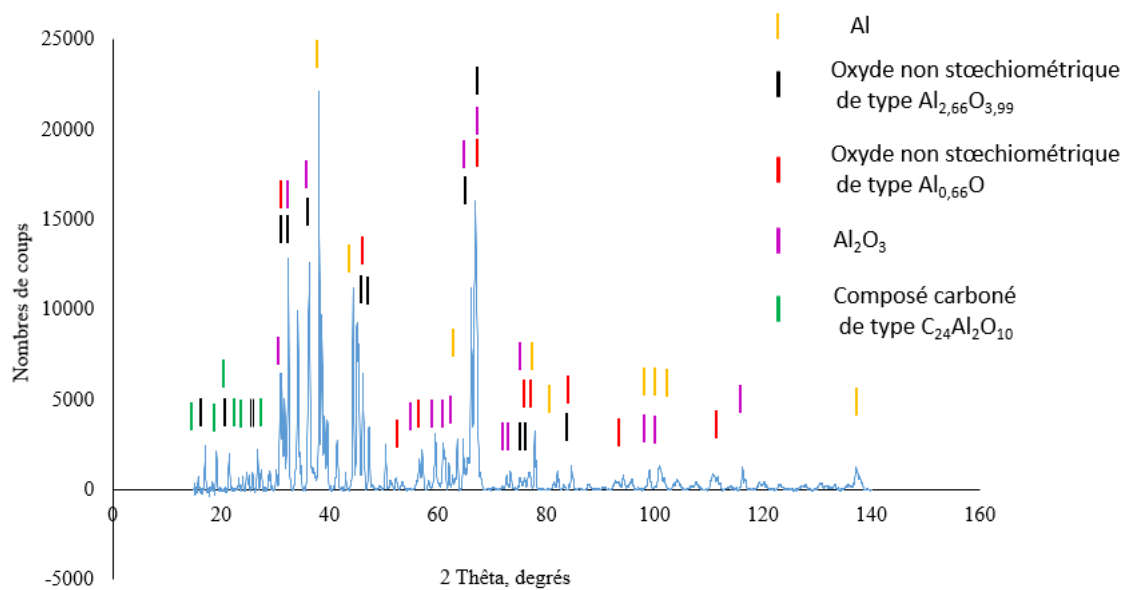
(a) Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride ( $500\text{g/m}^3$  d'aluminium et  $6,7\%_{\text{v/v}}$  de méthane)



(b) Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride ( $500\text{g/m}^3$  d'aluminium et  $10\%_{\text{v/v}}$  de méthane)



(c) Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride (350g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 10 %<sub>v/v</sub> de méthane)



(d) Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride (500g/m<sup>3</sup> d'aluminium et 3 %<sub>v/v</sub> de méthane)

**Figure IV. 13 - Diffractogramme DRX des produits de combustion du mélange hybride**

## IV.5 Étude numérique

La combustion de poussières d'aluminium, du méthane et des mélanges hybrides aluminium/méthane/air dans la sphère de 20 L sont étudiés numériquement à l'aide du logiciel Ansys® Chemkin [170]. Le module « *Chemical and Phase Equilibrium* » a été utilisé pour réaliser des calculs d'équilibre chimique du système à partir de son état initial : composition chimique, pression et température. Ce module est basée sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système. La fonction de Gibbs s'écrit [171]:

$$G(P, T) = \sum_{k=1}^K \bar{g}_k(P, T) N_k \quad \text{IV.1}$$

avec  $\bar{g}_k$  est la fonction molaire partielle de Gibbs et  $N_k$  est le nombre de moles de chaque espèce  $k$  dans le système,  $K$  est le nombre total d'espèces.

Pour les mélanges des gaz parfaits, les fonctions molaires partielles de Gibbs est donnée par :

$$\bar{g}_k(P, T) = RT \ln(X_k) + g_k(P, T) \quad \text{IV. 2}$$

avec  $g_k(P, T)$  : la fonction de Gibbs pour l'espèce  $k$  évaluée à la température et à la pression du système

$R$  : la constante universelle des gaz

$X_k$  : la fraction molaire de la  $k$ -ième espèce

Le calcul de l'énergie libre de Gibbs ne nécessite pas la connaissance des réactions chimiques associées au phénomène étudié, tout ce qui est requis, ce sont les espèces présentes et leurs données thermodynamiques.

La nature du problème doit être précisément définie dans le logiciel Ansys® Chemkin afin de déterminer la pression, la température et la composition chimique à l'équilibre. L'état d'équilibre permet de déterminer l'état final du système en supposant que la réaction de combustion est complète. Le dispositif expérimental est une sphère de volume constant de 20 L et en supposant que les transformations qui y sont étudiées sont adiabatiques impliquant ainsi une énergie interne constante. Par conséquent, le problème à résoudre correspond à un système à énergie et volume constants ( $UV$  constants).

### IV.5.1 Simulation de la combustion de l'aluminium seul

Le modèle repose sur l'hypothèse que le système étudié est un mélange de gaz parfaits. Le mécanisme de Saba et al.[59] est utilisé. Ce mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de l'aluminium en phase gazeuse est basé sur une étude théorique complète en calculant des coefficients de vitesse de réaction. Des calculs de chimie quantiques ont également été réalisés pour obtenir les structures moléculaires des intermédiaires sur les voies de réactions. 76 réactions élémentaires ont été étudiées.  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  a été considéré comme le produit final de la combustion de l'aluminium dans ce mécanisme en phase gazeuse. L'analyse des réactions et la simulation cinétique ont montré que  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_2$  sont des intermédiaires importants pour former  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Les espèces chimiques considérées dans la simulation sont présentées dans le Tableau IV. 4

| Éléments               | Espèces                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Al, O, N, H, C, He, Ar | He Ar $\text{N}_2$ O $\text{O}_2$ CO $\text{CO}_2$ $\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Al}$ $\text{AlO}$ $\text{AlO}_2$ $\text{AlO}_3$ $\text{Al}_2$ $\text{Al}_2(1)$ $^3\text{Al}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}(3)$ $^4\text{Al}_2\text{O}_2$<br>$\text{Al}_2\text{O}_2(3)$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3(1)$ $\text{Al}_2\text{O}_4$ $\text{Al}_2\text{O}_4(1)$ $\text{Al}_4\text{O}_6$<br>$\text{Al}_4\text{O}_6(3)$ $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ |

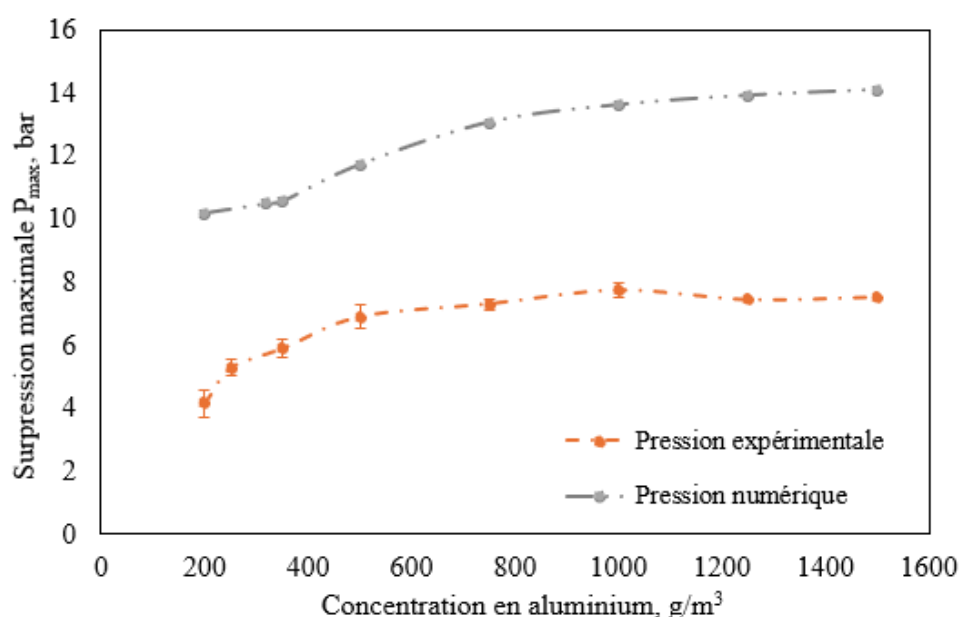
**Tableau IV. 4 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion de l'aluminium**

Les conditions initiales de simulation sont la pression initiale, qui est fixée à 1 bar et correspond à la pression atmosphère, la température initiale égale à la température ambiante de 300 K ainsi que la composition chimique initiale du mélange.

La pression d'équilibre en fonction de la concentration d'aluminium est présentée dans la Figure IV. 14 et comparée à la pression maximale expérimentale obtenue. On observe que la pression expérimentale augmente avec la concentration d'aluminium jusqu'à la concentration  $C_{\text{Al}}=1000\text{g/m}^3$  puis diminue légèrement tandis que la pression adiabatique à l'équilibre continue d'augmenter avec la concentration. Les valeurs de pression obtenues par le calcul sont nettement supérieures à celles obtenues expérimentalement. Cela peut s'expliquer par le fait que le modèle considère une combustion en phase gazeuse sans prendre en compte la combustion hétérogène, et néglige les pertes thermiques aux parois.

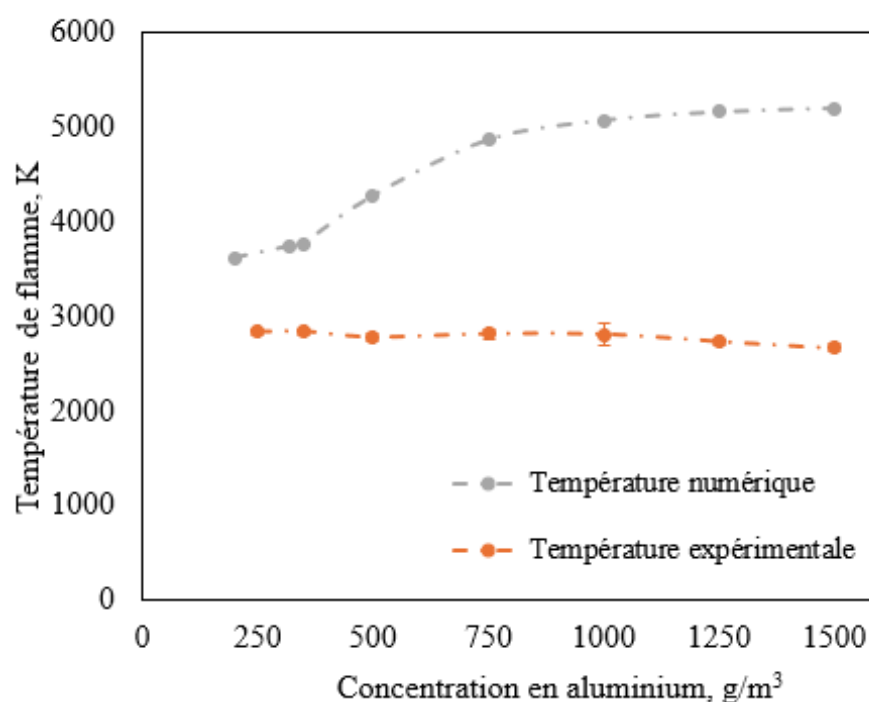
<sup>3</sup> État singulet

<sup>4</sup> État triplet



**Figure IV. 14 - Évolution des pressions expérimentales et numériques de l'aluminium**

La température adiabatique à l'équilibre est présentée en fonction de la concentration d'aluminium. La tendance observée est similaire à celle de la pression adiabatique à l'équilibre, la température adiabatique à l'équilibre augmente avec la concentration d'aluminium. Ceci est expliqué par le fait que l'ajout de l'aluminium dans le système libère une quantité significative de chaleur lors de la combustion augmentant ainsi la température d'équilibre adiabatique. À la stoechiométrie 320g/m³ la température calculée est de 3740 K qui est proche de la température adiabatique calculée par Cashdollar et Zlochower  $T_{ad}=4060$  K [147].



**Figure IV. 15 - Évolution des températures expérimentales et numériques de l'aluminium**

L'analyse des espèces de combustion montre que l'augmentation de la concentration d'aluminium dans la chambre de combustion s'accompagne d'une diminution progressive de la quantité d'oxygène disponible. Ceci s'explique principalement par la forte réactivité de l'aluminium avec l'oxygène, entraînant ainsi la formation de différentes espèces oxydées.

Concernant l'espèce AlO, son évolution présente initialement une tendance croissante avec l'augmentation de la concentration en aluminium, atteignant un maximum autour de  $C_{Al}=750 \text{ g/m}^3$ . Au-delà de cette concentration, sa fraction molaire diminue. Cette diminution peut être attribuée à l'apparition d'oxydes plus complexes tel que  $Al_2O_2$  et  $Al_2O_3$ , limitant ainsi la disponibilité de l'oxygène pour la formation d'AlO.

Les principales espèces formées sont  $Al_2O$ , AlO,  $Al_2O_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Al_8O_{12}$ . Ces espèces montrent une oxydation progressive de l'aluminium, allant de la formation de monoxyde d'aluminium (AlO) à des oxydes plus complexes comme  $Al_8O_{12}$ .

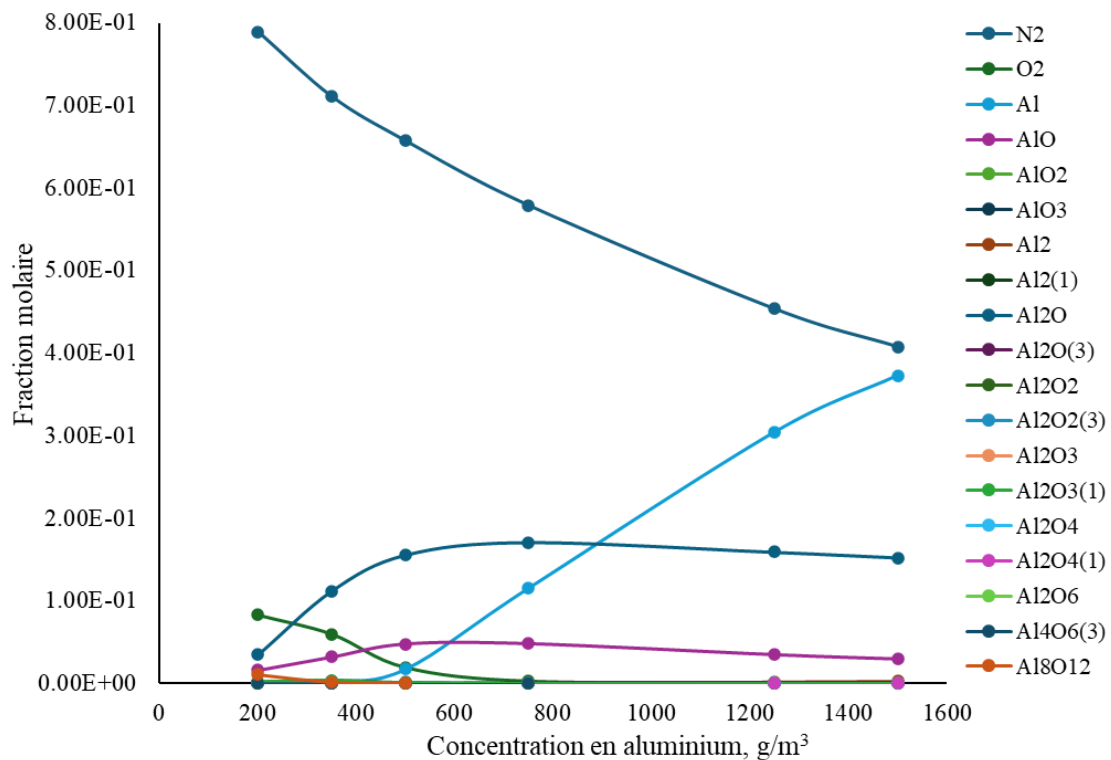


Figure IV. 16 - Évolution des espèces de combustion de l'aluminium

## IV.5.2 Simulation de la combustion de méthane seul

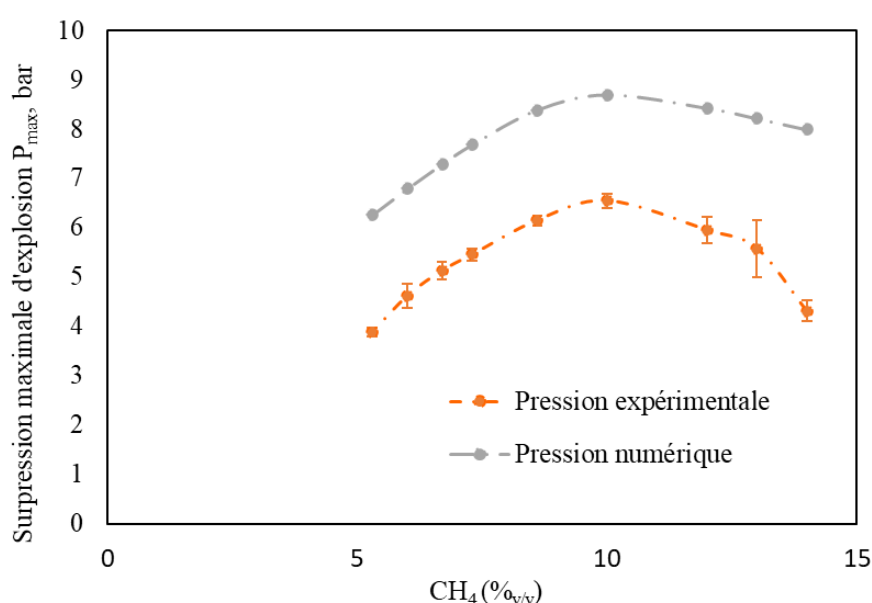
Le mécanisme cinétique GRI-MECH 3.0 a été utilisé dans cette étude pour modéliser la combustion du méthane. Ce mécanisme comprend 325 réactions et 53 espèces.

| Eléments       | Espèces                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| O, H, C, N, Ar | H <sub>2</sub> H O O <sub>2</sub> OH H <sub>2</sub> O HO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C CH CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (1) CH <sub>3</sub><br>CH <sub>4</sub> CO CO <sub>2</sub> HCO CH <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> O C <sub>2</sub> H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> HCCO CH <sub>2</sub> CO HCCOH N NH NH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub><br>NNH NO NO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O HNO CN HCN H <sub>2</sub> CN HCNN<br>HCNO HOCN HNCO NCO N <sub>2</sub> AR C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>CH <sub>2</sub> CHO CH <sub>3</sub> CHO |

**Tableau IV. 5 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion du méthane**

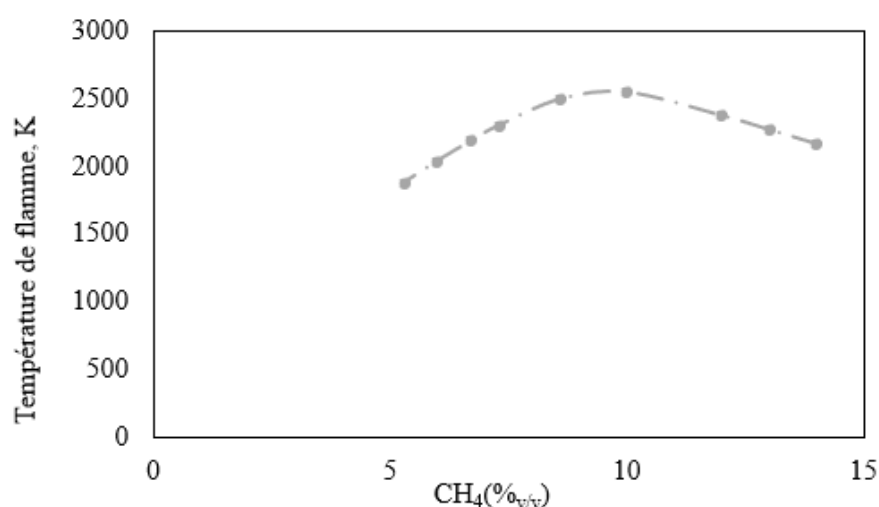
Dans un premier temps, la pression, la température et les fractions molaires ont été déterminées en fonction de la concentration du méthane. Les conditions initiales de simulation sont la pression initiale fixée à 1 bar, la température initiale égale à la température ambiante de 300 K ainsi que la composition chimique initiale du mélange.

La pression expérimentale (Figure IV. 17) montre une tendance similaire à celle de la pression adiabatique à l'équilibre. Dans les deux cas, la pression augmente avec la concentration de CH<sub>4</sub> jusqu'à atteindre un maximum à la concentration stœchiométrique du méthane  $C_{\text{stœchiométrique}} = 10\%_{\text{v/v}}$  puis diminue. Les pressions calculées sont plus élevées que les pressions expérimentales d'environ 2 bars. Cet écart peut être attribué au fait que la sphère de 20 L n'est pas adiabatique et qu'il y a des pertes de chaleur aux parois.



**Figure IV. 17 - Évolution des pressions expérimentales et numériques de méthane**

La température adiabatique à l'équilibre augmente en fonction la concentration de  $\text{CH}_4$  jusqu'à atteindre son maximum puis diminue. La température maximale  $T_{\text{max}} = 2546 \text{ K}$  est obtenue à une concentration de  $10\%_{\text{v/v}}$ . La tendance observée est similaire à celle obtenue pour la pression présentée en Figure IV. 17 et peut être justifiée de la même manière. Lors de l'augmentation de la concentration de méthane, la quantité de matière de la production de chaleur lors de la combustion reste constante, tandis que la quantité de gaz absorbant cette chaleur augmente, dispersant ainsi l'énergie thermique et entraînant ensuite une baisse de la température d'équilibre au-delà d'une concentration critique de méthane. La valeur de la température calculée  $T_{\text{ad, calculée}} = 2546 \text{ K}$  est supérieure à la valeur adiabatique de méthane mentionnée dans la littérature, qui est de  $T_{\text{ad}} = 2236 \text{ K}$ .



**Figure IV. 18 - Évolution de la température de méthane**

L'analyse des espèces de la combustion du méthane montre qu'à mesure que la concentration en méthane augmente dans la chambre de combustion, la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  augmente. Celle-ci atteint un maximum autour de  $9\%_{\text{v/v}}$ , valeur proche des conditions stœchiométriques de la combustion du méthane. Au-delà de cette concentration, la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  diminue progressivement tandis que celle du monoxyde de carbone  $\text{CO}$  augmente traduisant une transition progressive vers un régime de combustion incomplète. En effet, avant la concentration stœchiométrique, le combustible est en défaut vis-à-vis de l'oxygène, ce qui favorise une combustion complète du méthane. Par conséquent, le  $\text{CO}_2$  est prépondérant. À l'inverse, après la concentration stœchiométrique, l'oxygène est en défaut. La combustion du méthane devient incomplète avec un dégagement important de  $\text{CO}$ .

Par ailleurs, la fraction de  $\text{H}_2\text{O}$  atteint également un maximum autour de  $10\%_{\text{v/v}}$  de  $\text{CH}_4$  indiquant des conditions globalement optimales pour une combustion complète. La diminution simultanée des fractions molaire de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ , accompagnée d'une augmentation de  $\text{H}_2$ , met en évidence une transition vers un régime de combustion riche, limitée par la disponibilité en oxygène.

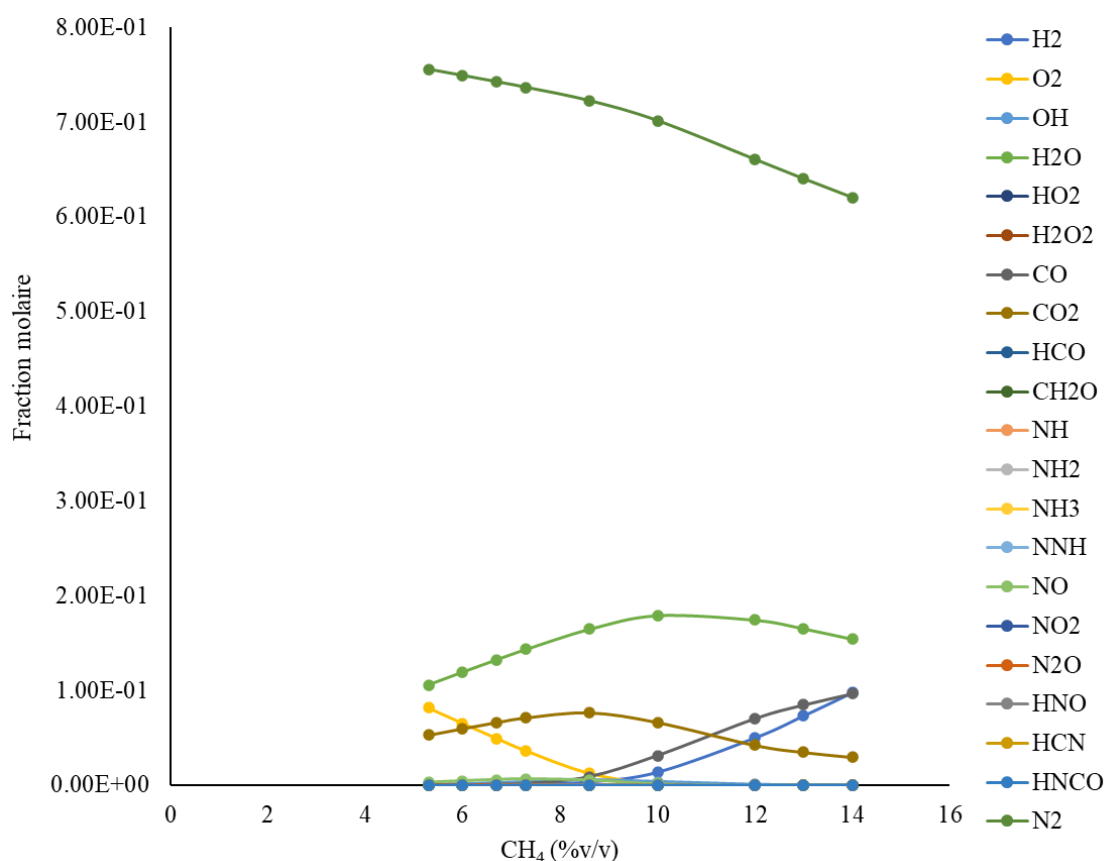
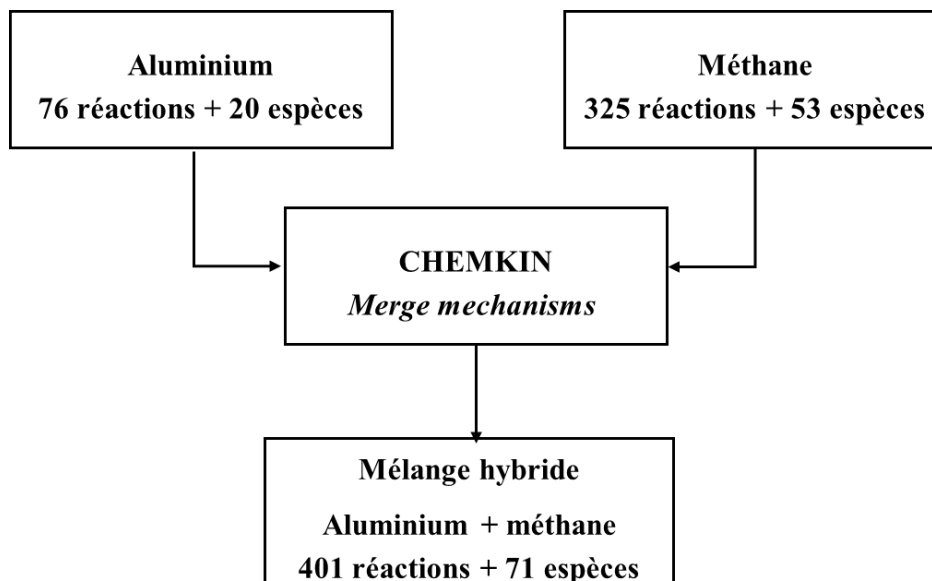


Figure IV. 19 - Évolution des espèces de combustion du méthane

### IV.5.3 Simulation de la combustion des mélanges hybrides

Après avoir étudié les mélanges aluminium/air et méthane/air, cette partie se concentrera sur l'analyse des mélanges hybrides aluminium/méthane/air à l'équilibre. Étant donné l'absence de mécanisme cinétique existant pour le mélange aluminium/méthane/air dans la littérature scientifique, nous avons entrepris de créer un mécanisme fusionné en combinant deux mécanismes distincts. Pour ce faire, nous avons utilisé l'outil de fusion de mécanismes « *Merge mechanisms* » disponible dans le logiciel Ansys® Chemkin.

Le mécanisme du méthane a été choisi comme mécanisme maître en raison de sa complexité bien documentée. Le mécanisme de l'aluminium a été intégré en tant que mécanisme donneur, enrichissant ainsi le mécanisme maître avec des réactions spécifiques à l'aluminium. L'intégration des réactions et des espèces chimiques de deux mécanismes a été réalisée en garantissant que les paramètres cinétiques et les équilibres chimiques soient correctement ajustés. Le mécanisme fusionné résultant pour le mélange hybride aluminium/méthane/air contient 71 espèces pour 401 réactions en phase gazeuse.



**Figure IV. 20 - Schéma de fusion des mécanismes de combustion de l'aluminium et du méthane via CHEMKIN**

| Eléments               | Espèces                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| O, H, C, N, Ar, Al, He | $H_2$ $H$ $O$ $O_2$ $OH$ $H_2O$ $HO_2$ $H_2O_2$ $C$ $CH$ $CH_2$ $CH_2(1)$<br>$CH_3$ $CH_4$ $CO$ $CO_2$ $HCO$ $CH_2O$ $CH_3O$ $CH_3OH$ $C_2H$ $C_2H_2$<br>$C_2H_3$ $C_2H_4$ $C_2H_5$ $C_2H_6$ $HCCO$ $CH_2CO$ $HCCOH$ $N$ $NH$<br>$NH_2$ $NH_3$ $NNH$ $NO$ $NO_2$ $N_2O$ $HNO$ $CN$ $HCN$ $H_2CN$<br>$HCNN$ $HCNO$ $HOCN$ $HNCO$ $NCO$ $N_2$ $AR$ $C_3H_7$ $C_3H_8$<br>$CH_2CHO$ $CH_3CHO$ $He$ $Al$ $AlO$ $AlO_2$ $AlO_3$ $Al_2$ $Al_2(1)$<br>$Al_2O$ $Al_2O(3)$ $Al_2O_2(3)$ $Al_2O_3$ $Al_2O_3(1)$ $Al_2O_4$ $Al_2O_4(1)$<br>$Al_4O_6$ $Al_4O_6(3)$ $Al_8O_{12}$ |

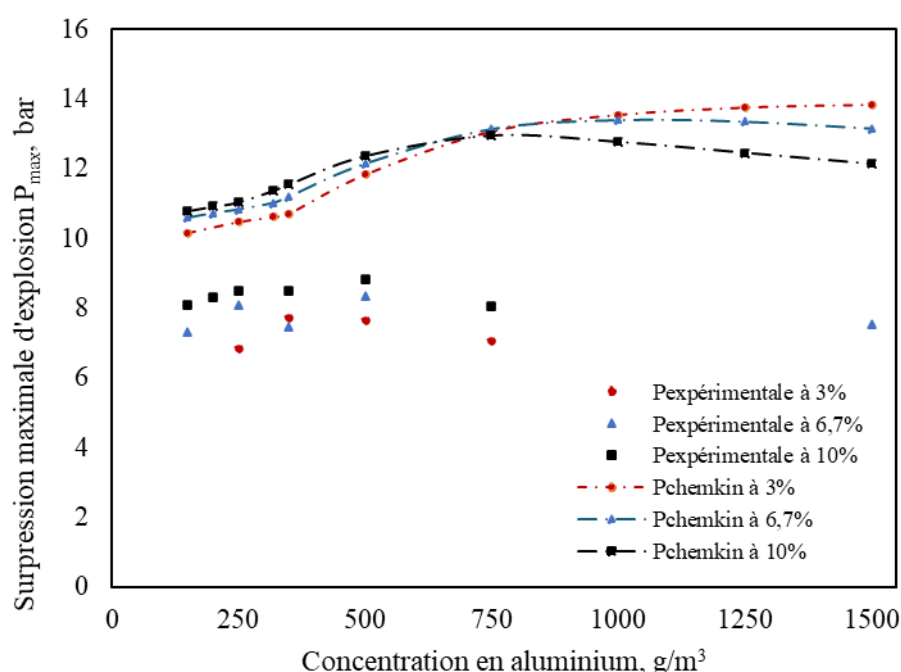
**Tableau IV. 6 - Éléments et espèces chimiques définis dans la simulation de la combustion des mélanges hybrides**

Les mélanges hybrides contenant 3%<sub>v/v</sub> ; 6,7%<sub>v/v</sub> et 10%<sub>v/v</sub> de méthane ont été étudiés. L'évolution de la pression, de la température à l'équilibre sont tracées en fonction de la concentration d'aluminium.

Comme cela a été expliqué précédemment, l'ajout progressif de méthane dans un mélange aluminium/méthane/air influence fortement la dynamique de la combustion, ainsi que les pressions maximales générées lors des explosions. La Figure IV. 21 présente une comparaison entre les pressions maximales d'explosion mesurées expérimentalement et celles obtenues numériquement à l'aide du logiciel Chemkin. Jusqu'à une concentration de 750 g/m<sup>3</sup> en aluminium, les pressions expérimentales suivent une évolution similaire à celle prédite par les calculs numériques. En effet, dans les deux cas, l'augmentation progressive du pourcentage de

méthane dans le mélange hybride entraîne une augmentation de la pression maximale d'explosion. Cependant, les valeurs obtenues par le calcul sont nettement supérieures à celles mesurées expérimentalement. Cette surestimation peut s'expliquer, d'une part, par le fait que le modèle considère l'aluminium comme un réactif en phase gazeuse, ce qui augmente la quantité de matière totale de gaz et par conséquent de la pression prédite. D'autre part, les pertes thermiques réelles présentes dans les conditions expérimentales ne sont pas prises en compte par le logiciel.

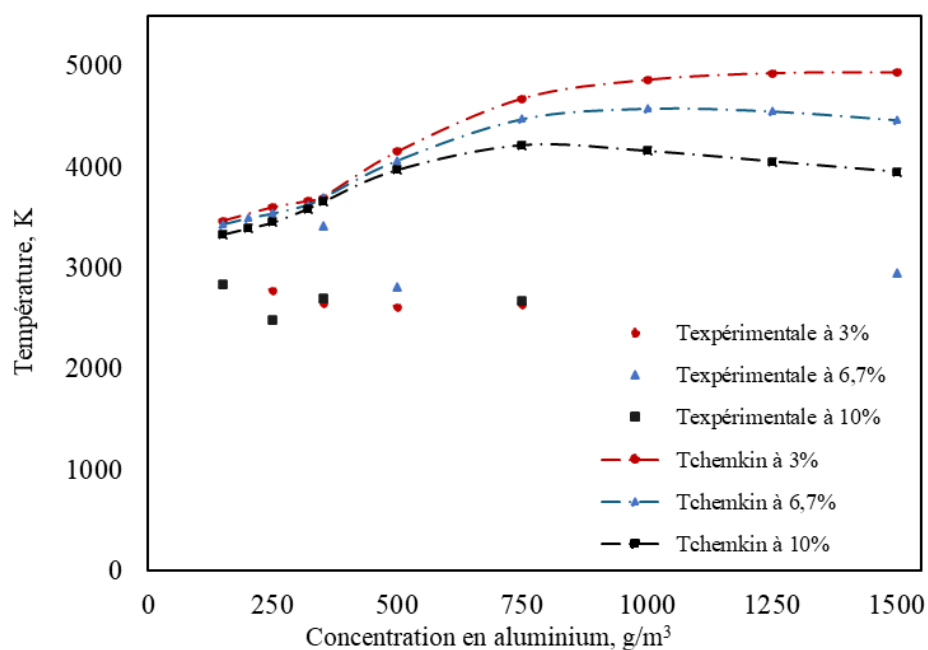
Au-delà de  $750 \text{ g/m}^3$ , les pressions numériques continuent d'augmenter, puis tendent à se stabiliser indiquant des valeurs relativement constantes indépendamment de l'augmentation de la concentration en aluminium. Tandis que les pressions expérimentales diminuent après avoir atteint un maximum à une concentration en poussières de  $500 \text{ g/m}^3$  pour les trois mélanges hybrides étudiés.



**Figure IV. 21 - Évolution des pressions expérimentales et numériques des mélanges hybrides**

La Figure IV. 22 présente l'évolution de la température en fonction de la concentration en aluminium pour les différents mélanges hybrides aluminium/méthane/air étudiés. Les températures numériques montrent une augmentation progressive en fonction de la concentration en aluminium, puis une stabilisation à partir d'une concentration en aluminium de  $1000 \text{ g/m}^3$  quelque soit la teneur en méthane dans le mélange. Cependant, l'augmentation de la teneur de méthane dans le mélange entraîne une diminution de la température, contrairement à la pression maximale obtenue. Cette tendance est également confirmée par les résultats expérimentaux. Ceci a été déjà expliqué dans les travaux de Xu et Jiang [172], qui ont mis en évidence la complexité des mécanismes thermo-physiques intervenant lors de la combustion de

l'aluminium avec le méthane. Les auteurs ont expliqué que lorsqu'une particule d'aluminium atteint la zone de combustion elle absorbe de la chaleur provenant de flamme de méthane avant de brûler dans la phase vapeur ainsi la particule se comporte comme un puit de chaleur entraînant ainsi une diminution de la température de la flamme.



**Figure IV. 22 - Évolution des températures expérimentales et numériques des mélanges hybrides**

## IV.6 Conclusion partielle

Ce chapitre s'est intéressé à l'étude de la combustion et de l'explosion des mélanges hybrides aluminium/méthane/air. L'analyse s'est concentrée sur l'influence de l'ajout de différentes teneurs en méthane aux particules d'aluminium.

La première partie a consisté à caractériser les phénomènes d'explosion à travers la mesure de la surpression maximale d'explosion, de la vitesse de montée en pression, de la température de flamme et des particules ainsi que des propriétés d'allumage telles que les délais d'allumage. Les résultats ont mis en évidence qu'à faibles concentrations en poussières, la présence de méthane augmente la réactivité du mélange, rendant la poussière d'aluminium plus explosive. Il en résulte une diminution de la concentration minimale d'explosivité (CME). Ceci a été expliqué par la présence des fractions gazeuses de méthane qui entourent les particules d'aluminium facilitant ainsi l'allumage du nuage de poussières d'aluminium. Concernant les paramètres de sévérité, il a été observé que la surpression maximale d'explosion du mélange hybride tend à se rapprocher de celle du composant ayant la  $P_{\max}$  la plus élevée. C'est notamment le cas pour les mélanges hybrides à 3% v/v et 6,7% v/v de méthane. Cependant pour le mélange hybride contenant 10 %v/v de méthane, la surpression maximale  $P_{\max}$  du mélange a dépassé celle de la poussière d'aluminium pure, suggérant un effet de synergie entre les deux combustibles. L'analyse des vitesses de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{\max}$  a montré une augmentation en fonction de la teneur en méthane, notamment pour les concentrations supérieures à la LIE (6,7%v/v et 10%v/v). La vitesse de montée en pression s'est révélée être le paramètre le plus affecté, montrant la manière dont la dynamique de la combustion pouvait affecter la cinétique de l'explosion. Elle passe ainsi de 1165 bar/s pour un mélange aluminium/air à 1681 bar/s avec l'ajout de 10%v/v de méthane. Ces résultats confirment l'existence d'un effet de synergie entre la poussière et l'hydrocarbure qui conduirait à une vitesse maximale de montée en pression plus importante. Il est donc important d'assurer un environnement contrôlé lors de la réalisation de tels essais.

Concernant les délais d'allumage, les résultats obtenus montrent une tendance à la diminution avec l'augmentation de la teneur en méthane dans le mélange hybride. Cette diminution peut être attribuée à une amélioration de la réactivité du mélange hybride résultant de l'ajout de fractions de méthane.

Les mesures de spectroscopie montrent une diminution de l'intensité des bandes d'émissions d'AlO avec l'augmentation de la teneur en méthane dans les mélanges hybrides. Les températures de flamme obtenues sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium 2791 K, indiquent que la combustion des particules d'aluminium dans les mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air se situe dans un régime de transition entre la diffusion et la cinétique.

Dans la seconde partie, la combustion de poussières d'aluminium, du méthane et des mélanges hybrides aluminium/méthane/air dans la sphère de 20 L a été étudiée numériquement à l'aide du logiciel Ansys® Chemkin. Des calculs à l'équilibre chimique ont été réalisés dans des conditions similaires à celle des essais expérimentaux. Deux mécanismes cinétiques détaillés ont été utilisés pour fournir la liste des espèces chimiques à considérer ainsi que leurs propriétés thermodynamiques. Les grandeurs suivantes ont été obtenues : la pression à l'équilibre, la température à l'équilibre et les espèces.

Certaines tendances observées expérimentalement ont pu être retrouvées par le calcul. Une augmentation de la teneur en méthane dans le mélange hybride conduit à une augmentation de la surpression maximale d'explosion, tandis que la température de flamme diminue. En termes d'ordre de grandeur, les pressions et les températures calculées numériquement sont révélées plus élevées. Ceci a été expliqué par l'hypothèse de mélange homogène du modèle. En effet, le modèle suppose que la combustion se fait en phase gazeuse sans prendre en compte les réactions hétérogènes. De plus, les pertes de chaleur aux parois ne sont pas considérées, ce qui contribue également à l'écart observé entre les résultats numériques et expérimentaux.

## Conclusions et perspectives

Ce travail de recherche a été mené dans le cadre de la chaire industrielle ACXEME, consacrée à l'optimisation des systèmes énergétiques explosifs et propulsifs. L'un des principaux Work Package de cette chaire porte sur l'allumage, la combustion et l'optimisation des mélanges réactifs à base de poudres métalliques en suspension dans l'air, ainsi que sur l'explosion de ces particules en présence d'un hydrocarbure gazeux. L'étude présente s'inscrit dans cet axe, qui vise à déterminer les paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres métalliques pour des applications liées à la sécurité et à la gestion des risques industrielles, en particulier en fabrication additive. Dans le cas des mélanges hybrides, poudres métalliques/hydrocarbure/air, les recherches s'orientent vers des applications liées à la propulsion en vue d'une utilisation dans des systèmes propulsifs.

Dans cette optique, ces travaux de thèse ont d'abord porté sur la combustion et l'explosion des particules d'aluminium, de zirconium et de méthane, puis se sont élargies aux mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air.

Compte tenu de la complexité des phénomènes associés aux explosions de poussières métalliques, un état de l'art approfondi a été mené sur les explosions de poussières d'aluminium et de zirconium, en analysant les mécanismes d'allumage et de combustion tout en tenant en compte les facteurs influençant ces processus. La combustion et l'explosion du méthane ont ensuite été étudiées constituant un pont vers l'étude des mélanges hybrides. La revue de la littérature sur les mélanges hybrides a révélé le nombre limité d'études consacrées aux mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air, mettant en exergue l'intérêt scientifique et la nécessité d'investigations approfondies afin de mieux comprendre la phénoménologie des explosions de ces mélanges.

Pour mener à bien ces travaux, nous avons d'abord présenté les techniques de caractérisation des poudres. Les modifications nécessaires à l'étude des mélanges hybrides dans la sphère de 20 L ont été explicitées ainsi que les protocoles d'essais. Les méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation EMI, la surpression maximale d'explosion  $P_{\max}$  et la vitesse maximale de montée en pression  $(\frac{dP}{dt})_{\max}$  ainsi que les méthodes de mesures de températures de flamme et de la température des particules ont été décrites.

Les paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres métalliques ont ainsi fait l'objet d'une première étude expérimentale. La sensibilité à l'inflammation des particules d'aluminium et de zirconium a été évaluée en déterminant les énergies minimales d'inflammations (EMI) dans le tube de Hartmann. En effet, la poussière d'aluminium et la poussière de zirconium Zr90Al10 montrent des énergies minimales d'inflammation de 4 mJ et de 0,7 mJ respectivement. Cette extrême sensibilité de l'alliage ZrAl nous a conduit à diluer cette poudre

dans la poudre d'aluminium afin d'éviter son allumage par friction dans la trémie de la sphère durant la phase d'injection. La sévérité a été évaluée en déterminant la pression maximale d'explosion ainsi que la vitesse maximale d'explosion dans la sphère de 20 L. Les résultats ont montré que le comportement explosif du mélange ZrAl+Al présente des surpressions maximales similaires à celles de l'aluminium pur, en particulier aux faibles concentrations où les valeurs mesurées restent relativement proches. Tandis qu'à des concentrations plus élevées, l'aluminium se distingue par une réactivité nettement supérieure traduite par une surpression maximale d'explosion plus élevée. En comparant les vitesses maximales de montée en pression du mélange ZrAl+Al à celles de l'aluminium pur, on constate un comportement similaire à celui observé pour la surpression maximale d'explosion. Cependant, les vitesses atteintes par l'aluminium (1165 bar/s) restent supérieures à celle du mélange ZrAl+ Al (892 bar/s) sur l'ensemble de la plage de concentration étudiée. Ce résultat suggère une cinétique de combustion plus rapide de l'aluminium pur, traduisant une réactivité plus élevée.

La combustion et l'explosion des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air ont ensuite été étudiées. L'analyse s'est principalement concentrée sur l'influence de l'ajout de différents teneurs en méthane aux particules d'aluminium sur les propriétés d'allumage, de combustion et d'explosion. Les propriétés de combustion et d'explosion obtenues sont la surpression maximale d'explosion, la vitesse maximale de montée en pression, la température de flamme et des particules. Les propriétés d'allumage correspondent quant à elles aux délais d'inflammation. Ces propriétés ont été comparées aux caractéristiques de combustion de la poudre d'aluminium seule dans l'air afin de comprendre l'effet de l'ajout de fractions de méthane aux mélanges hybrides. Les résultats expérimentaux ont montré qu'à faibles concentrations en poussières d'aluminium, la présence de méthane augmente significativement la réactivité du mélange. En effet, les délais d'allumage des mélanges hybrides montrent une tendance à la diminution avec l'augmentation de la teneur en méthane dans le mélange. Cela peut s'expliquer par la présence des fractions gazeuses de méthane qui entourent les particules d'aluminium favorisant ainsi l'allumage du nuage de poussières. En ce qui concerne les paramètres de sévérité, on a constaté que les pressions maximales d'explosion des mélanges hybrides sont supérieures à celles obtenues pour les mélanges poussières d'aluminium/air et les mélanges méthane/air. L'effet le plus notable a été observé pour les vitesses de montée en pression montrant que la dynamique de la combustion des mélanges hybrides affecte la cinétique de l'explosion. De plus, les limites inférieures d'explosibilité du méthane et de poussières d'aluminium sont modifiées lorsqu'ils sont présents simultanément dans un mélange. En effet, il a été observé qu'à des concentrations inférieures à la limite inférieure d'explosibilité (LIE) du méthane et inférieure à la concentration minimale d'explosibilité (CME) de poussières d'aluminium, le mélange peut s'enflammer. Ces résultats confirment l'existence d'un effet de synergie entre la poussière et l'hydrocarbure. La température de flamme constitue également un paramètre important pour les applications énergétiques. Les

températures de flamme mesurées pour les mélanges hybrides sont proches de la température d'ébullition de l'aluminium, ce qui indique que la combustion de ces mélanges hybrides s'inscrit dans un régime de transition entre la diffusion et la cinétique. Dans un second temps, une approche thermodynamique a été adoptée pour la combustion de poussières d'aluminium, de méthane et des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air dans la sphère de 20 L. Les calculs d'équilibre ont été réalisés à l'aide du logiciel Ansys® Chemkin. Certaines tendances observées expérimentalement ont pu être retrouvées par le calcul mais les pressions et les températures calculées numériquement restent supérieures à celles obtenues expérimentalement. Ceci a été expliqué par l'hypothèse de mélange homogène du modèle ainsi que par l'absence de prise en compte des pertes de chaleur aux parois.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont permis d'une part, de caractériser la forte réactivité du zirconium Zr90Al10, sous forme pulvérulente et d'envisager des solutions de formulation adaptées permettant de maîtriser ce comportement. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation contrôlée des mélanges à base de zirconium dans des procédés de fabrication additive. D'autre part, ces travaux ont mis en évidence le potentiel énergétique significatif des particules d'aluminium en présence de méthane notamment parce qu'elles permettent de réduire les délais d'allumage, ce qui suggère leur possible application dans des systèmes de propulsion aérobies. L'étude de ces mélanges hybrides constitue une orientation de recherche prometteuse, tant pour l'amélioration des performances énergétiques que pour l'optimisation des formulations propulsives tout en prenant en compte l'aspect sécuritaire.

Dans la continuité de ce travail, il serait pertinent de déterminer la température minimale d'inflammation (TMI) du ZrAl, afin d'évaluer le risque d'auto-inflammation dans le cadre des procédés de fabrication additive ainsi que de réaliser une caractérisation cinétique par analyse thermogravimétrique (ATG). Pour les mélanges hybrides, l'estimation de la vitesse de combustion représenterait une étape importante, dans la mesure où ce paramètre constitue une grandeur fondamentale du processus de combustion. Il serait également intéressant d'étudier la cinétique des mélanges hybrides Al/CH<sub>4</sub>/air pour déterminer l'évolution temporelle des fractions molaires des espèces impliquées dans le processus de combustion, de la température et de la pression du mélange réactif en fonction de la teneur de méthane. Une telle analyse permettrait de mieux comprendre l'influence du méthane sur la réactivité du système et d'identifier les mécanismes dominants. De plus, il serait utile d'examiner l'effet de différents paramètres d'injection tel que la pression initiale sur l'évolution de la pression et de la température.

Du point de vue modélisation, la réalisation de simulations CFD de l'écoulement biphasique constituerait une approche pertinente pour prédire la concentration locale du mélange réactif et plus précisément à l'endroit où se produit l'allumage de l'explosion.



# Production scientifique

## **Revue internationale à comité de lecture**

El Gadha, C., Bernard, S., William-Louis, M., 2023. A comparative study between two ignition sources: Electric igniter versus pyrotechnic igniter. J. Loss Prev. Process Ind. 83, 105091. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2023.105091>

## **Conférences internationales**

El Gadha, C., Bernard, S., William-Louis, M., A comparative study between two ignition sources: Electric igniter versus pyrotechnic igniter. 14<sup>th</sup> International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Braunschweig, Germany 2022

El Gadha, C., Bernard, S., William-Louis, M., 2024. Experimental investigation of hybrid aluminium dust methane-air mixture. 15<sup>th</sup> International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Naples, Italy, 2024.

## **Conférence nationale**

El Gadha, C., Bernard, S., William-Louis, M., Étude comparative entre deux sources d'allumage : Allumeur électrique et allumeur pyrotechnique, Congrès National des IUT, Roanne, France, 2022.



# Références bibliographiques

- [1] F. Pinna, M. Zucca, M. Simoncelli, et F. Stochino, « Explosion Venting in Dust Collectors: A Critical Review of Standards for Reduced Pressure and Reaction Force Duration », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, p. 105670, mai 2025, doi: 10.1016/j.jlp.2025.105670.
- [2] « U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. Case Study No. 2011-3-I-WV; AL Solutions, Inc., New Cumberland, WV, 2010. » [En ligne]. Disponible sur: <https://www.csb.gov/al-solutions-fatal-dust-explosion/>
- [3] G. Li, H.-X. Yang, C.-M. Yuan, et R. K. Eckhoff, « A catastrophic aluminium-alloy dust explosion in China », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 39, p. 121-130, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jlp.2015.11.013.
- [4] NF EN 13237:2024, Potentially explosive atmospheres- Terms and definitions for equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres.
- [5] O. Dufaud, L. Perrin, M. Traore, S. Chazelet, et D. Thomas, « Explosions of vapour/dust hybrid mixtures: A particular class », *Powder Technology*, vol. 190, n° 1, p. 269-273, mars 2009, doi: 10.1016/j.powtec.2008.04.046.
- [6] H. S. Düzgün et N. Leveson, « Analysis of soma mine disaster using causal analysis based on systems theory (CAST) », *Safety Science*, vol. 110, p. 37-57, déc. 2018, doi: 10.1016/j.ssci.2018.07.028.
- [7] « En Iran, l'explosion d'une mine de charbon fait plus de cinquante morts », 22 septembre 2024. Consulté le: 27 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.lemonde.fr/international/article/2024/09/22/en-iran-l-explosion-d-une-mine-de-charbon-fait-plus-de-cinquante-morts\\_6328115\\_3210.html](https://www.lemonde.fr/international/article/2024/09/22/en-iran-l-explosion-d-une-mine-de-charbon-fait-plus-de-cinquante-morts_6328115_3210.html)
- [8] W. Bartknecht, *Explosions : Course, Prevention, Protection*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981. doi: 10.1007/978-3-642-67747-2.
- [9] V. V. Smirnov, S. A. Kostritsa, V. D. Kobtsev, N. S. Titova, et A. M. Starik, « Experimental study of combustion of composite fuel comprising n-decane and aluminum nanoparticles », *Combustion and Flame*, vol. 162, n° 10, p. 3554-3561, oct. 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.06.011.
- [10] G. Baudry, « Etude de l'inflammabilité d'un nuage de particules d'aluminium partiellement oxydées », Université d'Orléans, 2007.
- [11] M. Millogo, « Allumage combustion et explosion des poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2019.
- [12] BS2955: 1958, Glossary of Terms Relating to Powders, No. 505, British Standard Institute, London, 1958.
- [13] NFPA 68, Guide for Venting of Deflagrations, National Fire Protection Association, 2002.
- [14] Eckhoff R.K., 2003, *Dust Explosion in the process industries* (third edition).
- [15] P. E. Bocanegra, « Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium. », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2007.
- [16] J. Bielawski, « Fire and Explosion Hazards Associated with Electrostatic Powder Coating », *ZN SGSP*, vol. 75, p. 23-36, oct. 2020, doi: 10.5604/01.3001.0014.4266.
- [17] ASTM E2019-03, 2019. Standard Test Method for Minimum Ignition Energy of a Dust Cloud in Air.
- [18] ISO/IEC 80079-20-2, 2016. Explosive atmospheres — Part 20-2: Material characteristics — Combustible dusts test methods.

- [19] W. Kim, R. Saeki, Y. Ueno, T. Johzaki, T. Endo, et K. Choi, « Effect of particle size on the minimum ignition energy of aluminum powders », *Powder Technology*, vol. 415, p. 118190, févr. 2023, doi: 10.1016/j.powtec.2022.118190.
- [20] EN 14034-3:2006+A1:2011. Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds - Part 3: Determination of the Lower Explosion Limit LEL of Dust Clouds.
- [21] J. M. Altwal et L. N. Véhot, « Experimental study of the influence of particle size on Minimum Explosible Concentration of sulfur dust », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 71, p. 104507, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jlp.2021.104507.
- [22] L. Perrin, O. Dufaud, J.-M. PETIT, et B. SALLÉ, « Etude de paramètres liés à l'inflammabilité et à l'explosivité d'échantillons de poussières de bois humide », *Note scientifique et technique NS 284*, juill. 2008.
- [23] M. D'Amico, « Etude expérimentale et modélisation des explosions hybrides solides/solides : application au cas des mélanges de poussières graphite/métaux », *Thèse de doctorat*, 2016.
- [24] M. Traore, « Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion », *Thèse de doctorat*, 2007.
- [25] J. Deng et al., « Minimum ignition temperature of aluminium dust clouds via the Godbert–Greenwald furnace », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 129, p. 176-183, sept. 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.07.006.
- [26] Hartmann, I., J. Nagy, and H. R. Brown. (1943) "Inflammability and Explosibility of Metal Powders." Report Inv. 3722. Pittsburgh, PA: U.S. Bureau of Mine.
- [27] ISO 6184/1-1985. Explosions protection systems-Part1 : Determination of explosion indices of combustible dusts in air.
- [28] Siwek, R. (1977, September) "20-1-Laborapparatur für die Bestimmung der Explosionskenngrößen brennbarer Staube" [20-L laboratory apparatus for the determination of the explosion characteristics of flammable dusts] Diploma thesis, Technical University of Winterthur, Switzerland.
- [29] EN 14034-1:2004+A1:2011, Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds — Part 1: Determination of the Maximum Explosion Pressure P<sub>max</sub> of Dust Clouds.
- [30] EN 14034-2:2006+A1:2011. Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds — Part 2: Determination of the Maximum Rate of Explosion Pressure Rise (dP/dt)<sub>max</sub> of Dust Clouds.
- [31] Ch. Proust, A. Accorsi, et L. Dupont, « Measuring the violence of dust explosions with the "20l sphere" and with the standard "ISO 1m<sup>3</sup> vessel" », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 20, n° 4-6, p. 599-606, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jlp.2007.04.032.
- [32] R. Friedman et A. Maček, « Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases », *Combustion and Flame*, vol. 6, p. 9-19, janv. 1962, doi: 10.1016/0010-2180(62)90062-7.
- [33] T. A. Brzustowski et I. Glassman, « Vapor-Phase Diffusion Flames in the Combustion of Magnesium and Aluminum: I. Analytical Developments », in *Progress in Astronautics and Rocketry*, vol. 15, H. G. Wolfhard, I. Glassman, et L. Green, Éd., in *Heterogeneous Combustion*, vol. 15. , Elsevier, 1964, p. 75-115. doi: 10.1016/B978-1-4832-2730-6.50009-9.
- [34] A. G. Merzhanov, Yu. M. Grigorjev, et Yu. A. Gal'chenko, « Aluminium ignition », *Combustion and Flame*, vol. 29, p. 1-14, janv. 1977, doi: 10.1016/0010-2180(77)90088-8.

- [35] E. L. Dreizin, « Experimental study of stages in aluminium particle combustion in air », *Combustion and Flame*, vol. 105, n° 4, p. 541-556, juin 1996, doi: 10.1016/0010-2180(95)00224-3.
- [36] V. Sarou-Kanian, « Étude expérimentale de la combustion des gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [37] D. S. Sundaram, P. Puri, et V. Yang, « A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles », *Combustion and Flame*, vol. 169, p. 94-109, juill. 2016, doi: 10.1016/j.combustflame.2016.04.005.
- [38] R. A. Yetter, G. A. Risha, et S. F. Son, « Metal particle combustion and nanotechnology », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, n° 2, p. 1819-1838, janv. 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.08.013.
- [39] I. Glassman, R. A. Yetter, et N. Glumac, *Combustion*, 5th edition. Waltham, MA: Academic Press, 2015.
- [40] T. Bazyn, H. Krier, et N. Glumac, « Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, n° 2, p. 2021-2028, janv. 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.161.
- [41] M. Marion, C. Chauveau, et I. GöKALP, « Studies on the Ignition and Burning of Levitated Aluminum Particles\* », *Combustion Science and Technology*, vol. 115, n° 4-6, p. 369-390, juin 1996, doi: 10.1080/00102209608935537.
- [42] P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, T. P. Parr, et D. M. Hanson-Parr, « PLIF species and ratiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O oxidizers, and comparison with model calculations », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, n° 2, p. 2421-2429, janv. 1998, doi: 10.1016/S0082-0784(98)80094-5.
- [43] V. I. Levitas, B. W. Asay, S. F. Son, et M. Pantoya, « Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites », *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 7, p. 071909, août 2006, doi: 10.1063/1.2335362.
- [44] A. Braconnier, « Étude expérimentale de la combustion d'une particule d'aluminium isolée: influence de la pression et de la composition de l'atmosphère oxydante », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2020.
- [45] N. Glumac, H. Krier, T. Bazyn, et R. Eyer, « Temperature measurements of aluminum particles burning in carbon dioxide », *Combustion Science and Technology*, vol. 177, n° 3, p. 485-511, févr. 2005, doi: 10.1080/00102200590909030.
- [46] B. Legrand, M. Marion, C. Chauveau, I. Gokalp, et E. Shafirovich, « Ignition and Combustion of Levitated Magnesium and Aluminum Particles in Carbon Dioxide », *Combustion Science and Technology*, vol. 165, n° 1, p. 151-174, avr. 2001, doi: 10.1080/00102200108935830.
- [47] S. Goroshin, J. Mamen, A. Higgins, T. Bazyn, N. Glumac, et H. Krier, « Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, n° 2, p. 2011-2019, janv. 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.175.
- [48] C. Badiola, R. J. Gill, et E. L. Dreizin, « Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments », *Combustion and Flame*, vol. 158, n° 10, p. 2064-2070, oct. 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2011.03.007.
- [49] R. Lomba, P. Laboureur, C. Dumand, C. Chauveau, et F. Halter, « Determination of aluminum-air burning velocities using PIV and Laser sheet tomography », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, n° 3, p. 3143-3150, janv. 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.07.013.
- [50] P. Laboureur, « Caractérisation expérimentale d'une flamme prémélangée aluminium / air », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2023.

- [51] P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, et E. P. Viceni, « Flames structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air », Symposium (International) on Combustion, vol. 26, n° 2, p. 1899-1908, janv. 1996, doi: 10.1016/S0082-0784(96)80012-9.
- [52] L. Catoire, J.-F. Legendre, et M. Giraud, « Kinetic Model for Aluminum-Sensitized Ram Accelerator Combustion », Journal of Propulsion and Power, vol. 19, n° 2, p. 196-202, mars 2003, doi: 10.2514/2.6118.
- [53] Y. Huang, G. A. Risha, V. Yang, et R. A. Yetter, « Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air », Combustion and Flame, vol. 156, n° 1, p. 5-13, janv. 2009, doi: 10.1016/j.combustflame.2008.07.018.
- [54] B. T. Bojko, P. E. DesJardin, et E. B. Washburn, « On modeling the diffusion to kinetically controlled burning limits of micron-sized aluminum particles », Combustion and Flame, vol. 161, n° 12, p. 3211-3221, déc. 2014, doi: 10.1016/j.combustflame.2014.06.011.
- [55] E. B. Washburn, J. N. Trivedi, L. Catoire, et M. W. Beckstead, « The Simulation of the Combustion of Micrometer-Sized Aluminum Particles with Steam », Combustion Science and Technology, vol. 180, n° 8, p. 1502-1517, juin 2008, doi: 10.1080/00102200802125594.
- [56] E. B. Washburn, J. A. Webb, et M. W. Beckstead, « The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with oxygen and carbon dioxide », Combustion and Flame, vol. 157, n° 3, p. 540-545, mars 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.11.005.
- [57] P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, E. P. Vicenzi, T. P. Parr, et D. M. Hanson-Parr, « Condensed-phase species distributions about Al particles reacting in various oxidizers », Combustion and Flame, vol. 117, n° 1, p. 351-361, avr. 1999, doi: 10.1016/S0010-2180(98)00074-1.
- [58] J. Glorian, « Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium », Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées, université Paris-Saclay, 2014.
- [59] M. Saba, T. Kato, et T. Oguchi, « Reaction modeling study on the combustion of aluminum in gas phase: The Al + O<sub>2</sub> and related reactions », Combustion and Flame, vol. 225, p. 535-550, mars 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.11.016.
- [60] Q. Li, K. Wang, Y. Zheng, X. Mei, et B. Lin, « Explosion severity of micro-sized aluminum dust and its flame propagation properties in 20 L spherical vessel », Powder Technology, vol. 301, p. 1299-1308, nov. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.08.012.
- [61] J. Serrano, N. Ratkovich, F. Muñoz, et O. Dufaud, « Explosion severity behavior of micro/nano-sized aluminum dust in the 20L sphere: Influence of the particle size distribution (PSD) and nozzle geometry », Process Safety and Environmental Protection, vol. 152, p. 1-13, août 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.05.023.
- [62] J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, et D. Thomas, « Ignition and explosion risks of nanopowders », Journal of Hazardous Materials, vol. 181, n° 1, p. 873-880, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.094.
- [63] M. Traoré, O. Dufaud, L. Perrin, S. Chazelet, et D. Thomas, « Dust explosions: How should the influence of humidity be taken into account? », Process Safety and Environmental Protection, vol. 87, n° 1, p. 14-20, janv. 2009, doi: 10.1016/j.psep.2008.08.001.
- [64] O. Dufaud, M. Traoré, L. Perrin, S. Chazelet, et D. Thomas, « Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 23, n° 2, p. 226-236, mars 2010, doi: 10.1016/j.jlp.2009.07.019.

- [65] M. Mittal, « Explosion characteristics of micron- and nano-size magnesium powders », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 27, p. 55-64, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jlp.2013.11.001.
- [66] R. Lomba et al., « Experimental characterization of combustion regimes for micron-sized aluminum powders », in *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting*, Kissimmee, Florida: American Institute of Aeronautics and Astronautics, janv. 2015. doi: 10.2514/6.2015-0925.
- [67] P. Bagaria, S. Prasad, J. Sun, R. Bellair, et C. Mashuga, « Effect of particle morphology on dust minimum ignition energy », *Powder Technology*, vol. 355, p. 1-6, oct. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.07.020.
- [68] S. Bernard, K. Lebecki, P. Gillard, L. Youinou, et G. Baudry, « Statistical method for the determination of the ignition energy of dust cloud-experimental validation », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 23, n° 3, p. 404-411, mai 2010, doi: 10.1016/j.jlp.2010.01.006.
- [69] S. Banerjee, « Nuclear Applications: Zirconium Alloys », in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, p. 6287-6299. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01117-7.
- [70] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, et L. L. Snead, « Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, n° 1, p. 718-742, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.037.
- [71] T. Matsuda, M. Yashima, M. Nifuku, et H. Enomoto, « Some aspects in testing and assessment of metal dust explosions », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 14, n° 6, p. 449-453, nov. 2001, doi: 10.1016/S0950-4230(01)00033-X.
- [72] B. S. Min et H. S. Hyun, « Study on Combustion Characteristics and Performance of HTPB/AP Propellants Containing Zirconium », *Journal of Propulsion and Power*, vol. 28, n° 1, p. 211-213, janv. 2012, doi: 10.2514/1.B34120.
- [73] K. H. Ewald, U. Anselmi-Tamburini, et Z. A. Munir, « Combustion of zirconium powders in oxygen », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 291, n° 1, p. 118-130, oct. 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(00)00967-9.
- [74] Y. Yin, J. Sun, Y. Ding, S. Guo, et X. He, « Experimental study on flames propagating through zirconium particle clouds », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, n° 1, p. 340-344, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.098.
- [75] C. Badiola et E. L. Dreizin, « Combustion of micron-sized particles of titanium and zirconium », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, n° 2, p. 2237-2243, janv. 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.05.089.
- [76] X. Song, H. Su, L. Xie, B. Li, Y. Cao, et Y. Wang, « Experimental investigations of the ignition delay time, initial ignition energy and lower explosion limit of zirconium powder clouds in a 20 L cylindrical vessel », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 134, p. 429-439, févr. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2019.10.032.
- [77] X. Xiong, Q. Xiao, J. Zhou, Y. Wang, B. Li, et L. Xie, « Study on the effect of simulated nuclear industry working conditions on the explosion severity parameters of zirconium powder and the explosion mechanism », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 387, p. 122009, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.122009.
- [78] Y. Cao et al., « Ignition sensitivity and flame propagation of zirconium powder clouds », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 365, p. 413-420, mars 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.022.
- [79] H. Mellottée, « Combustion des métaux, prévention et lutte », *Étude et propriétés des métaux*, oct. 1978, doi: 10.51257/a-v1-m580.
- [80] S. Hosseinzadeh, F. Norman, F. Verplaetsen, J. Berghmans, et E. Van den Bulck, « Minimum ignition energy of mixtures of combustible dusts », *Journal of Loss*

- Prevention in the Process Industries, vol. 36, p. 92-97, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.05.012.
- [81] O. Dufaud, D. Bideau, F. Le Guyadec, J.-P. Corriou, L. Perrin, et A. Caleyron, « Self ignition of layers of metal powder mixtures », Powder Technology, vol. 254, p. 160-169, mars 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2013.11.053.
  - [82] I. Glassman et R. A. Yetter, Combustion, 4th ed. Amsterdam Boston: Elsevier, 2008.
  - [83] L. A. Lovachev, V. S. Babkin, V. A. Bunev, A. V. V'Yun, V. N. Krivulin, et A. N. Baratov, « Flammability limits: an invited review », Combustion and Flame, vol. 20, n° 2, p. 259-289, avr. 1973, doi: 10.1016/S0010-2180(73)80180-4.
  - [84] H. F. Coward et G. W. Jones, « Limits of flammability of gases and vapors », U.S. Bureau of Mines, Washington, DC (USA), Bulletin 503, 1952.
  - [85] J. M. Kuchata, « Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining, and fuel-related industries-a manual », Bureau of Mines, Washington, DC (USA), Bulletin 680, 1986.
  - [86] K. L. Cashdollar, I. A. Zlochower, G. M. Green, R. A. Thomas, et M. Hertzberg, « Flammability of methane, propane, and hydrogen gases », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 13, n° 3-5, p. 327-340, mai 2000, doi: 10.1016/S0950-4230(99)00037-6.
  - [87] C. V. Mashuga et D. A. Crowl, « Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures », Process Safety Progress, vol. 18, n° 3, p. 127-134, sept. 1999, doi: 10.1002/prs.680180303.
  - [88] B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost, et B. Smit, « Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures », Journal of Hazardous Materials, vol. 56, n° 3, p. 237-246, oct. 1997, doi: 10.1016/S0304-3894(97)00045-9.
  - [89] S. Kundu, J. Zanganeh, et B. Moghtaderi, « A review on understanding explosions from methane-air mixture », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 40, p. 507-523, mars 2016, doi: 10.1016/j.jlp.2016.02.004.
  - [90] T. Yuasa, S. Kadota, M. Tsue, M. Kono, H. Nomura, et Y. Ujiie, « Effects of energy deposition schedule on minimum ignition energy in spark ignition of methane/air mixtures », Proceedings of the Combustion Institute, vol. 29, n° 1, p. 743-750, janv. 2002, doi: 10.1016/S1540-7489(02)80095-5.
  - [91] G. Cui, W. Zeng, Z. Li, Y. Fu, H. Li, et J. Chen, « Experimental study of minimum ignition energy of methane/air mixtures at elevated temperatures and pressures », Fuel, vol. 175, p. 257-263, juill. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.025.
  - [92] A. Ghosh, N. M. Munoz-Munoz, et D. A. Lacoste, « Minimum ignition energy of hydrogen-air and methane-air mixtures at temperatures as low as 200 K », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 47, n° 71, p. 30653-30659, août 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.017.
  - [93] A. E. Dahoe et L. P. H. De Goey, « On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 16, n° 6, p. 457-478, nov. 2003, doi: 10.1016/S0950-4230(03)00073-1.
  - [94] O. Bozier, « Contribution à l'étude des caractéristiques de combustion isochore d'une suspension de particules solides réactives. Génération de la suspension ; influence de l'état initial du mélange », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004.
  - [95] G. E. Andrews et D. Bradley, « Determination of burning velocities: A critical review », Combustion and Flame, vol. 18, n° 1, p. 133-153, févr. 1972, doi: 10.1016/S0010-2180(72)80234-7.
  - [96] F. Halter, C. Chauveau, N. Djebaïli-Chaumeix, et I. Gökalp, « Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of

- methane–hydrogen–air mixtures », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, n° 1, p. 201-208, janv. 2005, doi: 10.1016/j.proci.2004.08.195.
- [97] T. Boushaki, Y. Dhué, L. Selle, B. Ferret, et T. Poinso, « Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane–air premixed flame: Experimental and numerical analysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 11, p. 9412-9422, juin 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.037.
- [98] D. Wu, P. Zhao, S. H. Spitzer, A. Krietsch, P. Amyotte, et U. Krause, « A review on hybrid mixture explosions: Safety parameters, explosion regimes and criteria, flame characteristics », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 82, p. 104969, avr. 2023, doi: 10.1016/j.jlp.2022.104969.
- [99] S. H. Spitzer et al., « 1st international round robin test on safety characteristics of hybrid mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 81, p. 104947, févr. 2023, doi: 10.1016/j.jlp.2022.104947.
- [100] Engler, C. *Beitrage zur Kenntniss des Staubexplosionen*. In *Chemische Industrie*; Verlag von Julius Springer: Berlin, Germany, 1885; pp. 171–173.
- [101] I. Khalili, O. Dufaud, M. Poupeau, N. Cuervo-Rodriguez, et L. Perrin, « Ignition sensitivity of gas–vapor/dust hybrid mixtures », *Powder Technology*, vol. 217, p. 199-206, févr. 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2011.10.027.
- [102] E. K. Addai, D. Gabel, M. Kamal, et U. Krause, « Minimum ignition energy of hybrid mixtures of combustible dusts and gases », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 102, p. 503-512, juill. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.05.005.
- [103] L. Pang, J. Cao, Y. Zhao, C. Yuan, K. Yang, et Z. Zhang, « Minimum ignition energy of LDPE dust/ethylene hybrid mixture », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 72, p. 104546, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jlp.2021.104546.
- [104] W. Bartknecht. *Dust Explosions : Course, Prevention, Protection*. Springer Verlag, 1989.
- [105] L. G. Britton, « Short communication: Estimating the minimum ignition energy of hybrid mixtures », *Process Safety Progress*, vol. 17, n° 2, p. 124-126, juin 1998, doi: 10.1002/prs.680170208.
- [106] R. Pilão, E. Ramalho, et C. Pinho, « Explosibility of cork dust in methane/air mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, n° 1, p. 17-23, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jlp.2005.05.001.
- [107] O. Dufaud, L. Perrin, M. Traore, S. Chazelet, et D. Thomas, « Explosions of vapour/dust hybrid mixtures: A particular class », *Powder Technology*, vol. 190, n° 1, p. 269-273, mars 2009, doi: 10.1016/j.powtec.2008.04.046.
- [108] E. K. Addai, H. Ali, P. Amyotte, et U. Krause, « Experimental and theoretical investigation of the lower explosion limit of multiphase hybrid mixtures », *Process Safety Progress*, vol. 38, n° 4, p. e12045, déc. 2019, doi: 10.1002/prs.12045.
- [109] P. Zhao et al., « Minimum explosion concentration of coal dusts in air with small amount of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO under 10-kJ ignition energy conditions », *Fuel*, vol. 260, p. 116401, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116401.
- [110] Le Chatelier, H., « Estimation of Firedamp by Flammability Limits, » *Ann. Mines*, Vol. 19, ser. 8, pp.388-395, (1891).
- [111] I. Khalili, « Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières », Thèse de doctorat, 2012.
- [112] C. V. Mashuga et D. A. Crowl, « Derivation of Le Chatelier’s mixing rule for flammable limits », *Process Safety Progress*, vol. 19, n° 2, p. 112-117, juin 2000, doi: 10.1002/prs.680190212.
- [113] K. L. Cashdollar, « Coal dust explosibility », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 9, n° 1, p. 65-76, janv. 1996, doi: 10.1016/0950-4230(95)00050-X.

- [114] A. Garcia-Agreda, A. Di Benedetto, P. Russo, E. Salzano, et R. Sanchirico, « Dust/gas mixtures explosion regimes », *Powder Technology*, vol. 205, n° 1-3, p. 81-86, janv. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.08.069.
- [115] R. Sanchirico, A. Di Benedetto, A. Garcia-Agreda, et P. Russo, « Study of the severity of hybrid mixture explosions and comparison to pure dust–air and vapour–air explosions », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 24, n° 5, p. 648-655, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jlp.2011.05.005.
- [116] J. Jiang, Y. Liu, et M. S. Mannan, « A correlation of the lower flammability limit for hybrid mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 32, p. 120-126, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jlp.2014.07.014.
- [117] J. Jiang, Y. Liu, C. V. Mashuga, et M. S. Mannan, « Validation of a new formula for predicting the lower flammability limit of hybrid mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 35, p. 52-58, mai 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.03.008.
- [118] W. Ji, Y. Wang, J. Yang, J. He, X. Wen, et Y. Wang, « Methods to predict variations of lower explosion limit associated with hybrid mixtures of flammable gas and dust », *Fuel*, vol. 310, p. 122138, févr. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122138.
- [119] E. K. Addai, A. Addo, Z. Abbas, et U. Krause, « Investigation of the minimum ignition temperature and lower explosion limit of multi-components hybrid mixtures in the Godbert-Greenwald furnace », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 111, p. 785-794, oct. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.09.003.
- [120] E. K. Addai, D. Gabel, et U. Krause, « Models to estimate the minimum ignition temperature of dusts and hybrid mixtures », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 304, p. 73-83, mars 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.015.
- [121] D. Gabel, P. Geoerg, F. Franken, et U. Krause, « Nex-Hys: minimum ignition temperature of hybrid mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 72, p. 104502, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jlp.2021.104502.
- [122] P. Zhao et al., « Minimum explosion concentration of coal dusts in air with small amount of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO under 10-kJ ignition energy conditions », *Fuel*, vol. 260, p. 116401, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116401.
- [123] A. Denkevits et B. Hoess, « Hybrid H<sub>2</sub>/Al dust explosions in Siwek sphere », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 36, p. 509-521, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.03.024.
- [124] M. Soo, P. Julien, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, et D. L. Frost, « Stabilized flames in hybrid aluminum-methane-air mixtures », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, n° 2, p. 2213-2220, 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.05.044.
- [125] J. Palecka, P. Julien, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, D. L. Frost, et A. J. Higgins, « Quenching distance of flames in hybrid methane–aluminum mixtures », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, n° 2, p. 2463-2470, janv. 2015, doi: 10.1016/j.proci.2014.06.116.
- [126] J. Vickery, P. Julien, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, et D. L. Frost, « Propagation of isobaric spherical flames in hybrid aluminum-methane fuel mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 49, p. 472-480, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jlp.2017.05.027.
- [127] X. Yu et al., « Combustion behaviors and residues characteristics in hydrogen/aluminum dust hybrid explosions », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 134, p. 343-352, févr. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2019.12.023.
- [128] S. Jeanjean, J. Bertsch, G. Legros, C. Chauveau, et F. Halter, « Thermal structure of an aluminum-methane/air hybrid flame », *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 153, p. 111130, avr. 2024, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2023.111130.

- [129] Chemical Rubber Company, CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 85. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [130] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, et I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, vol. 500. US Government Printing Office Washington, DC, 1952.
- [131] S. Bernard, K. Lebecki, P. Gillard, L. Youinou, et G. Baudry, « Statistical method for the determination of the ignition energy of dust cloud-experimental validation », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 23, n° 3, p. 404-411, mai 2010, doi: 10.1016/j.jlp.2010.01.006.
- [132] B. T. Neyer, « A D-Optimality-Based Sensitivity Test », Technometrics, vol. 36, n° 1, p. 61, févr. 1994, doi: 10.2307/1269199.
- [133] R. W. Watson, R. L. Brewer, et R. L. McNall, « On the bullet sensitivity of commercial explosives and blasting agents », Journal of Hazardous Materials, vol. 1, n° 2, p. 129-136, janv. 1975, doi: 10.1016/0304-3894(75)85003-5.
- [134] C. El Gadha, S. Bernard, et M. William-Louis, « A comparative study between two ignition sources: Electric igniter versus pyrotechnic igniter », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 83, p. 105091, juill. 2023, doi: 10.1016/j.jlp.2023.105091.
- [135] R. Siwek, « Determination of technical safety indices and factors influencing hazard evaluation of dusts », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 9, n° 1, p. 21-31, janv. 1996, doi: 10.1016/0950-4230(95)00057-7.
- [136] S. Spitzer, E. Askar, A. Krietsch, et V. Schröder, « Comparative study on standardized ignition sources used for explosion testing », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 71, p. 104516, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jlp.2021.104516.
- [137] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, et J. Chapelle, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 29, n° 3, p. 726-739, mars 1996, doi: 10.1088/0022-3727/29/3/034.
- [138] M. Sankhe, S. Bernard, S. Pellerin, P. Gillard, et M. Wartel, « Pyrometric and Spectroscopic Measurements of Temperatures of Metallic Dust Combustion Ignited by Characterized Spark Discharge in a Hartmann Tube », IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 47, n° 1, p. 488-499, janv. 2019, doi: 10.1109/TPS.2018.2883543.
- [139] O. Dufaud, A. Vignes, F. Henry, L. Perrin, et J. Bouillard, « Ignition and explosion of nanopowders: something new under the dust », J. Phys.: Conf. Ser., vol. 304, p. 012076, juill. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/304/1/012076.
- [140] W. Kim, R. Saeki, Y. Ueno, T. Johzaki, T. Endo, et K. Choi, « Effect of particle size on the minimum ignition energy of aluminum powders », Powder Technology, vol. 415, p. 118190, févr. 2023, doi: 10.1016/j.powtec.2022.118190.
- [141] Adolf Kühner AG, « Final Report, Calibration-Round-Robin CaRo 11 », Birsfelden Switzerland, B052\_256, 2012.
- [142] S. Hosseinzadeh, F. Norman, F. Verplaetsen, J. Berghmans, et E. Van den Bulck, « A study on the effects of using different ignition sources on explosion severity characteristics of coals in oxy-fuel atmospheres », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 43, p. 53-60, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jlp.2016.04.011.
- [143] M. Yin et al., « Basic theory of dust explosion of energetic materials: A review », Defence Technology, déc. 2024, doi: 10.1016/j.dt.2024.12.005.
- [144] M. Millogo, S. Bernard, et P. Gillard, « Combustion characteristics of pure aluminum and aluminum alloys powders », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 68, p. 104270, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jlp.2020.104270.
- [145] R. Lomba, « Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2016.

- [146] K. L. Cashdollar et K. Chatrathi, « Minimum Explosible Dust Concentrations Measured in 20-L and 1-M<sup>3</sup> Chambers », *Combustion Science and Technology*, vol. 87, n° 1-6, p. 157-171, janv. 1993, doi: 10.1080/00102209208947213.
- [147] K. L. Cashdollar et I. A. Zlochower, « Explosion temperatures and pressures of metals and other elemental dust clouds », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 20, n° 4-6, p. 337-348, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jlp.2007.04.018.
- [148] Q. Li, K. Wang, Y. Zheng, X. Mei, et B. Lin, « Explosion severity of micro-sized aluminum dust and its flame propagation properties in 20 L spherical vessel », *Powder Technology*, vol. 301, p. 1299-1308, nov. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.08.012.
- [149] X. Ren et J. Zhang, « Correlation between particle size distribution and explosion intensity of aluminum powder », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 80, p. 104896, déc. 2022, doi: 10.1016/j.jlp.2022.104896.
- [150] Q. Jing, D. Wang, Q. Liu, C. Shi, et J. Liu, « Ignition sensitivity and explosion behaviors of micron-sized aluminum powder: Comparison between flake aluminum powder and spherical aluminum powder », *Chemical Engineering Science*, vol. 252, p. 117502, avr. 2022, doi: 10.1016/j.ces.2022.117502.
- [151] Q. Li, B. Lin, W. Li, C. Zhai, et C. Zhu, « Explosion characteristics of nano-aluminum powder–air mixtures in 20L spherical vessels », *Powder Technology*, vol. 212, n° 2, p. 303-309, oct. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.04.038.
- [152] R. Lödel, « Incendies et explosions de métaux en poudre », *Rapports scientifiques et techniques de l'INERIS*, 1992.
- [153] S. H. Spitzer et al., « Investigations on different distribution systems for dusts inside the 20L-sphere », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 92, p. 105492, déc. 2024, doi: 10.1016/j.jlp.2024.105492.
- [154] G. Zhen et W. Leuckel, « Effects of ignitors and turbulence on dust explosions », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 10, n° 5-6, p. 317-324, sept. 1997, doi: 10.1016/S0950-4230(97)00021-1.
- [155] X. Song, H. Su, L. Xie, B. Li, Y. Cao, et Y. Wang, « Experimental investigations of the ignition delay time, initial ignition energy and lower explosion limit of zirconium powder clouds in a 20L cylindrical vessel », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 134, p. 429-439, févr. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2019.10.032.
- [156] A. Garcia-Agreda, « Study of hybrid mixture explosions », PhD thesis, Università Degli Studi di Napoli Federico II, 2010.
- [157] S. H. Spitzer, E. Askar, K. J. Hecht, D. Gabel, S. Zakel, et A. Krietsch, « Requirements for a Hybrid Dust-Gas-Standard: Influence of the Mixing Procedure on Safety Characteristics of Hybrid Mixtures », *Fire*, vol. 5, n° 4, p. 113, août 2022, doi: 10.3390/fire5040113.
- [158] Z. Chen, « On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: Methane/air at normal temperature and pressure », *Combustion and Flame*, vol. 162, n° 6, p. 2442-2453, juin 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.02.012.
- [159] Z. Szabová, R. Kuracina, M. Sahul, M. Mynarz, P. Lepík, et L. Kosár, « Influence of the Pyrotechnic Igniter Composition Aging on Explosion Parameters of Dispersed Dusts », *Applied Sciences*, vol. 11, n° 22, p. 10728, nov. 2021, doi: 10.3390/app112210728.
- [160] R. Pilão, E. Ramalho, et C. Pinho, « Explosibility of cork dust in methane/air mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, n° 1, p. 17-23, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jlp.2005.05.001.
- [161] A. Denkevits, « Explosibility of hydrogen–graphite dust hybrid mixtures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 20, n° 4-6, p. 698-707, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jlp.2007.04.033.

- [162] F. Halter et al., « Demonstration of the co-generation of heat and hydrogen by high-temperature oxidation of aluminum in steam », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 102, p. 1140-1142, févr. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.01.116.
- [163] X. Yu et al., « Experimental study on the overpressure and flame propagation of hybrid hydrogen/aluminum dust explosions in a square closed vessel », *Fuel*, vol. 285, p. 119222, févr. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119222.
- [164] A. M. Starik, P. S. Kuleshov, A. S. Sharipov, et N. S. Titova, « Kinetics of Ignition and Combustion in the Al-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> System », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 10, p. 6579-6588, oct. 2014, doi: 10.1021/ef5015567.
- [165] A. Schrader, K. Axani, M. Alauddin, A. Scott, C. Cloney, et P. Amyotte, « Hybrid mixture explosions in an industrial polymer production process », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 96, p. 105646, août 2025, doi: 10.1016/j.jlp.2025.105646.
- [166] E. L. Dreizin, « Phase changes in metal combustion », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, n° 1, p. 57-78, févr. 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(99)00010-6.
- [167] S. Karnani et D. Dunn-Rankin, « Visualizing CH\* chemiluminescence in sooting flames », *Combustion and Flame*, vol. 160, n° 10, p. 2275-2278, oct. 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2013.05.002.
- [168] V. Sarou-Kanian, J. C. Rifflet, F. Millot, E. Veron, T. Sauvage, et I. Gökalp, « On the role of carbon dioxide in the combustion of aluminum droplets », *Combustion Science and Technology*, vol. 177, n° 12, p. 2299-2326, déc. 2005, doi: 10.1080/00102200500241107.
- [169] X. Yu, X. Yan, J. Yu, et W. Gao, « Effects of aluminum particle size distributions on the explosion behaviors of hydrogen/aluminum dust hybrid mixtures », *Powder Technology*, vol. 405, p. 117548, juin 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2022.117548.
- [170] Ansys® Chemkin 2023 R2, 2023, ANSYS, Inc. (n.d).
- [171] Ansys® Chemkin Theory Manual, Release 2023 R2. Chapter 6, ANSYS, Inc., (n.d).
- [172] W. Xu et Y. Jiang, « Combustion Inhibition of Aluminum–Methane–Air Flames by Fine NaCl Particles », *Energies*, vol. 11, n° 11, p. 3147, nov. 2018, doi: 10.3390/en11113147.





Chayma EL GADHA

## Étude expérimentale des explosions de poussières métalliques et des mélanges hybrides aluminium/méthane/air

**Résumé :** Ces travaux de thèse portent sur l'évaluation des paramètres de sensibilité et de sévérité des poudres métalliques d'aluminium et de zirconium pour des applications liées à la sécurité et à la gestion des risques industrielles. En raison de la haute densité énergétique de l'aluminium, l'étude a été étendue aux mélanges hybrides aluminium/méthane/air pour des applications de propulsion.

L'objectif est de caractériser les poudres métalliques en termes de paramètres de sensibilité dans le tube de Hartmann et en termes de paramètres de sévérité dans la sphère de 20 L. Pour l'étude des mélanges hybrides aluminium/méthane/air, l'objectif est d'évaluer, d'une part, l'effet de l'ajout de différents teneurs en méthane sur les propriétés d'allumage, de combustion et d'explosion de ces mélanges, et d'autre part, de comprendre les mécanismes de combustion et d'interaction entre les deux combustibles. Les tests effectués dans la sphère de 20 L ont permis de déterminer les délais d'allumage, la pression maximale d'explosion, la vitesse maximale de montée en pression ainsi que les températures de flamme et de particules. Les résultats expérimentaux ont montré que ces mélanges hybrides peuvent être explosifs même lorsque la concentration en poussière et la concentration en gaz sont respectivement en dessous de la concentration minimale explosive (CME) et de la limite inférieure d'explosivité (LIE). Les paramètres de sévérité des mélanges hybrides sont supérieurs à ceux obtenus pour les mélanges aluminium/air et les mélanges méthane/air, révélant des effets de synergie. Une approche thermodynamique a été adoptée pour la combustion des mélanges hybrides aluminium/méthane/air dans la sphère de 20 L à l'aide du logiciel Ansys® Chemkin.

**Mots clés :** Explosion de poussières, Combustion, Mélanges hybrides, Aluminium, Zirconium, Méthane

## Experimental study of metal dust explosions and hybrid mixtures of aluminum/methane/air

**Summary:** This thesis work focuses on the evaluation, of sensitivity and severity parameters of aluminum and zirconium metal powders for applications related to safety and industrial risk management. Due to the high energy density of aluminum, the study was extended to hybrid aluminum/methane/air mixtures for propulsion applications.

The objective is to characterize the metal powders in terms of sensitivity parameters in the Hartmann Tube and in terms of severity parameters using the 20 L sphere. For the study of aluminum/methane/air hybrid mixtures, the aim is to assess, on the one hand, the effect of adding different methane concentrations on the ignition, combustion and explosion properties of these mixtures, and on the other hand, to understand the combustion and interaction mechanisms between the two fuels. Tests carried out in the 20 L sphere enabled the determination of ignitions delays, maximum explosion overpressure, maximum rate of pressure rise as well as flame and particle temperatures. The experimental results showed that these hybrid mixtures can be explosive even when the dust concentration and gas concentration are below their respective minimum explosive concentration (MEC) and lower flammability limit (LFL). The severity parameters of hybrid mixtures are higher than those obtained for aluminum/air and methane/air mixtures, revealing synergistic effects. A thermodynamic approach was adopted for the combustion of aluminum/methane/air hybrid mixtures in the 20 L sphere using Ansys® Chemkin software.

**Keywords:** Dust Explosion, Combustion, Hybrid Mixtures, Aluminum, Zirconium, Methane



Laboratoire PRISME-IUT de Bourges

63 Avenue de Lattre de Tassigny

18020 Bourges

