

THÈSE
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET
D'AÉRONAUTIQUE
Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

École Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Énergétique et Aéronautique
Secteur de Recherche : Énergétique, Thermique et Combustion

Présentée par :
Maryse MULLER

**ÉTUDE DU PROCESSUS D'INITIATION PAR LASER
DE LA COMBUSTION D'UN ALLIAGE MÉTALLIQUE
SOUS ATMOSPHERE D'OXYGÈNE.**

Directeur de thèse : Jean-Pierre GARO
Co-directeur : Rémy FABBRO
Co-encadrant : Hazem EL-RABII

Soutenue le 28 janvier 2013 devant la Commission d'Examen composée de :

JURY

M. A. GERMAIN	Professeur à l'Université de Liège (Belgique)	Rapporteur
M. Ph. HERVÉ	Professeur à l'Université Paris Ouest	Rapporteur
M. H. EL-RABII	Chargé de recherche au CNRS, PPRIME, Poitiers	Examineur
M. R. FABBRO	Directeur de recherche au CNRS, PIMM, Paris	Examineur
M. J.-P. GARO	Professeur à l'Université de Poitiers, PPRIME	Examineur
M. J.-Ch. ROSTAING	Expert R & D au CRCD, Air Liquide, Jouy-en-Josas	Examineur
M. T.A. STEINBERG,	Professeur au QUT, Brisbane (Australie)	Examineur
M. D. VEYNANTE	Directeur de recherche au CNRS, EM2C, Paris	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sur le site de l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM), au sein du laboratoire du CNRS des Procédés d'Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM).

Je remercie Jean-Pierre GARO du PPRIME à Poitiers, d'avoir accepté de prendre la direction officielle de ma thèse. Toute ma gratitude va à Rémy FABBRO, ancien directeur du Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance du CNRS (LALP) devenu PIMM en 2010 lors de son emménagement sur le site de l'ENSAM, pour m'avoir d'abord accueillie au sein du LALP comme stagiaire en 2002, puis comme ingénieure et enfin de m'avoir encouragée à postuler et à mener à bien ce travail de thèse, malgré la nouveauté du sujet et les difficultés qu'il comportait. Tous mes remerciements à Hazem EL-RABII qui, malgré la distance, a su être disponible et d'un soutien sans faille. Je les remercie tous deux pour l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à cette étude, pour leurs encouragements et pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances, de leurs conseils et de leurs réflexions.

Cette thèse a également été effectuée sous la responsabilité scientifique de M. Jean-Christophe ROSTAING et de M^{me} Martina RIDLOVA du Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) de la société Air Liquide à Jouy-en-Josas, qui ont apporté toute leur confiance et leur soutien pour la réalisation de travaux de recherche originaux dans un esprit de bienveillance et d'ouverture scientifique constante.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à M. Denis VEYNANTE professeur à l'École Centrale, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, à M. Albert GERMAIN, professeur l'université de Liège, et à M. Philippe HERVÉ, professeur à l'université Paris X, qui m'ont fait la faveur d'accepter de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Tous mes remerciements également à M. Theodore STEINBERG, professeur au QUT, Brisbane, d'avoir fait un long déplacement pour pouvoir participer à mon jury de thèse et de nous faire profiter dans ce cadre d'une contribution de premier ordre dans le domaine de la combustion. Mes remerciements à eux tous pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens également à remercier particulièrement Maxim TROSHIN et Peiding CHEN, qui, au cours de leurs stages en modélisation numérique sous COMSOL, ont permis d'accomplir un travail considérable qui n'aurait pas pu être achevé sans eux.

Un grand merci à toutes les personnes de l'équipe du PIMM que j'ai pu côtoyer au quotidien au LALP, puis au PIMM pour leur sympathie, leur accueil (depuis longtemps maintenant !) et leur disponibilité. En particulier M. Frédéric COSTE, ingénieur de recherche et M. Cyril GORNY, assistant ingénieur, dont la proximité a toujours été agréable lors de la réalisation des expériences.

Je remercie également Laurent BERTHE, pour m'avoir donné en premier l'opportunité d'apprendre tellement au sein du LALP. Merci à Mariette NIVARD, mon ancienne voisine de bureau au LALP, à qui revient initialement la (pas si) folle idée de ma candidature à cette thèse.

Merci aussi à tous mes collègues du PIMM, qui ont rendu le déroulement de ce travail agréable, Corinne DUPUY, Patrice PEYRE, Yann ROUCHAUSSE, Matthieu SCHNEIDER et tous ceux que j'aurais pu oublier. Merci également à Myriam GHARBI pour son compagnonnage de bureau et sa solidarité tout au long de cette thèse, ainsi qu'à Koji HIRANO, Rézak MEZAHRI, Anas NIFA, doctorants au PIMM en même temps que moi pour leur sympathie.

Je remercie enfin ma famille pour avoir accepté ma disponibilité (très) réduite pendant les derniers mois de cette thèse en particulier.

Table des matières

I	Introduction	1
I.1	Problématique	1
I.1.1	La sécurité des équipements dans l'industrie gazière	1
I.1.2	L'inflammabilité des métaux	1
I.1.3	Les tests standard au barreau	2
I.1.4	Critique des travaux existants et questions en suspens	2
I.2	Objectifs de cette thèse	3
I.3	Les apports originaux de cette thèse	4
I.4	Plan du mémoire	4
II	État de l'art	7
II.1	Notions générales sur la combustion des métaux	7
II.1.1	Oxydation et combustion	7
II.1.2	Combustion homogène et combustion hétérogène	8
II.1.3	Particularités des métaux	8
II.1.4	Vocabulaire	9
II.2	Oxydation des métaux à haute température	10
II.2.1	Les mécanismes généraux de l'oxydation des métaux	10
II.2.1.a	Description générale du processus d'oxydation	10
II.2.1.b	La théorie de Wagner	10
II.2.1.c	Autres phénomènes pouvant limiter l'oxydation	11
II.2.2	L'oxydation isotherme des aciers	12
II.2.2.a	Oxydation du fer et de l'acier doux	12
II.2.2.b	Oxydation des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel	13
II.2.3	Particularités de l'oxydation induite par laser	14
II.2.3.a	Absorptivité liée à une couche d'oxyde	15
II.2.3.b	Conditions fortement anisothermes	16
II.3	Oxydation des métaux liquides	17
II.3.1	Mécanisme d'oxydation en phase liquide	17
II.3.2	Adsorption dissociative et incorporation de l'oxygène	17
II.3.3	Diffusion de l'oxygène dans l'oxyde liquide	20
II.3.3.a	Un mélange ionique	20
II.3.3.b	L'oxygène en excès	20
II.3.3.c	Diffusivité de l'oxygène dans le liquide	22
II.3.3.d	Miscibilité des phases liquides	23
II.3.4	Oxydation en régime dynamique	24
II.3.4.a	Mécanisme de l'oxycoupage	24
II.3.4.b	La composition et température du bain liquide	25

TABLE DES MATIÈRES

II.3.4.c	Prépondérance de la diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse	25
II.3.5	Effets liés à la présence de carbone dans les aciers	26
II.4	Classification des métaux	27
II.4.1	Classification des métaux selon leur comportement à l'allumage	28
II.4.1.a	Mécanisme d'allumage	28
II.4.1.b	Tentatives de définition de critères de prédiction de l'allumage	28
II.4.2	Études sur les phases présentes lors de la combustion	33
II.4.2.a	Le critère de Glassman	33
II.4.2.b	Le rapport de combustion (« Burn Factor »)	34
II.4.2.c	Critique de ces critères	34
II.4.2.d	Calcul de la température adiabatique de combustion	35
II.5	Évaluation de l'inflammabilité des métaux	36
II.5.1	Les tests standards	36
II.5.1.a	Objectifs du PIT	36
II.5.1.b	Description du PIT	37
II.5.1.c	Caractérisation de l'inflammabilité	37
II.5.2	L'effet des paramètres sur les tests standards	37
II.5.2.a	Paramètres liés à l'allumage	38
II.5.2.b	Paramètres liés au gaz oxydant	38
II.5.2.c	Paramètres liés au métal	40
II.5.2.d	Paramètres liés au dispositif	42
II.5.3	Critique de la pertinence des tests standard	43
II.6	Schéma global de la combustion des aciers	44
II.6.1	L'allumage du fer et des aciers	44
II.6.1.a	L'allumage : un équilibre thermique	44
II.6.1.b	Fracture et exposition de métal frais	45
II.6.1.c	Allumage par laser ou source radiative focalisée	45
II.6.2	Propagation de la combustion	46
II.6.2.a	Les températures atteintes en surface et dans le bain	47
II.6.2.b	L'importance de la convection	48
II.6.2.c	Mécanisme limitant	49
II.7	Conclusion du chapitre	50
III	Méthodes expérimentales	53
III.1	Échantillons testés	53
III.2	Banc de combustion sous oxygène à pression ambiante	54
III.2.1	Dispositif	54
III.2.2	Le laser	54
III.2.2.a	Caractérisation spatiale	55
III.2.2.b	Caractérisation temporelle	55
III.2.2.c	Mesure de puissance	56
III.2.3	L'oxygène et le soufflage	57

III.2.3.a	Vitesse d'oxygène dans le tube	57
III.2.3.b	Débit moyen d'oxygène	57
III.2.4	Observation par caméra rapide	58
III.3	Banc de combustion sous oxygène sous pression	59
III.4	Mesures d'absorptivité	59
III.4.1	Dispositif	60
III.4.2	Étalonnage et mesure d'absorptivité	60
III.4.3	Mesure de l'émissivité	61
III.5	Analyses métallographiques	61
III.5.1	Observation des échantillons	61
III.5.2	Coupes métallographiques	61
III.5.3	Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS	62
III.5.4	Autres analyses	62
III.5.4.a	Spectroscopie de photoélectrons X	62
III.5.4.b	Spectroscopie Raman	62
III.5.4.c	Microscopie électronique en transmission (MET)	62
III.6	Spectrométrie	63
III.7	Pyrométrie Optique	63
III.7.1	Introduction	63
III.7.2	Procédure de calibration et calculs	66
III.7.2.a	Rappels théoriques	66
III.7.2.b	Pyrométrie spectrale	67
III.7.2.c	Pyrométrie 2D monobande	71
III.7.3	Applications	73
III.7.3.a	Utilisation dans des cas à faible variation d'émissivité	73
III.7.3.b	Cas d'une émissivité inconnue et variable	74
III.7.4	Conclusion	75
IV	Introduction aux résultats expérimentaux	79
V	Allumage	81
V.1	Oxydation induite par laser	81
V.1.1	Oxydation en phase solide	81
V.1.2	Oxydation lors de l'allumage	82
V.1.2.a	Acier doux	82
V.1.2.b	Acier inoxydable	83
V.1.3	Absorptivité de la surface au cours de l'oxydation	84
V.1.3.a	Augmentation de l'absorptivité	84
V.1.3.b	Corrélations entre la température et l'oxydation	86
V.1.4	Absorptivité moyenne avant l'allumage	87
V.2	Allumage de l'acier doux et du fer pur	88
V.2.1	Observations	88

TABLE DES MATIÈRES

V.2.1.a	L'allumage et l'apparition de liquide	88
V.2.1.b	Différences entre le fer et l'acier doux avant l'allumage	88
V.2.1.c	Différences entre le fer et l'acier doux à l'apparition de liquide	89
V.2.2	Évolution de la température pendant l'allumage	90
V.2.3	Mécanisme d'allumage de l'acier doux	91
V.2.3.a	Allumage contrôlé par une température de transition	91
V.2.3.b	Chauffage pendant la phase qui précède l'allumage	92
V.2.3.c	Chauffage après l'apparition de liquide	94
V.3	Allumage de l'acier inoxydable	95
V.3.1	Observations générales	95
V.3.1.a	Puissances faibles	95
V.3.1.b	Puissances élevées	95
V.3.2	Évolution de la température pendant l'allumage	95
V.3.3	Mécanisme d'allumage de l'acier inoxydable	97
V.4	Conclusion du chapitre	98
VI	Combustion statique	101
VI.1	Fer pur	101
VI.1.1	Description des résultats	101
VI.1.1.a	Propagation ou extinction	101
VI.1.1.b	Description générale pour plusieurs puissances laser	102
VI.1.1.c	Régime de combustion forcée	104
VI.1.1.d	Régime de combustion autonome	106
VI.1.2	Discussion sur le déroulement de la combustion du fer pur	107
VI.2	Acier doux	110
VI.2.1	Description des résultats	110
VI.2.1.a	Combustion forcée	110
VI.2.1.b	Combustion autonome	112
VI.2.1.c	La température du bain	113
VI.2.1.d	Coupes métallographiques	113
VI.2.2	Discussion sur le déroulement de la combustion de l'acier doux	117
VI.2.2.a	La décarburation	119
VI.2.2.b	Les effets de la décarburation	119
VI.2.2.c	La composition du bain	120
VI.3	Acier inoxydable	122
VI.3.1	Description des résultats	122
VI.3.1.a	Combustion forcée	122
VI.3.1.b	Combustion autonome	126
VI.3.2	Coupes métallographiques	129
VI.3.3	Discussion sur le déroulement de la combustion de l'acier inoxydable	132
VI.4	La dissociation	133
VI.4.1	Observations	133

VI.4.2	Spectres d'émission de la vapeur	134
VI.4.2.a	Spectres d'émission pendant la combustion forcée et raies atomiques.	135
VI.4.2.b	Identification des raies	135
VI.4.3	Discussion sur la dissociation observée pendant la combustion forcée	137
VI.4.3.a	Cas du fer pur	137
VI.4.3.b	Généralisation aux cas de l'acier doux et de l'acier inoxydable	138
VI.4.3.c	Dissociation et température adiabatique	138
VI.5	Conclusion du chapitre	139
VII	Combustion dynamique	141
VII.1	Note sur la méthodologie	141
VII.2	Acier doux et fer pur	142
VII.2.1	Description des résultats	142
VII.2.1.a	Observations générales	142
VII.2.1.b	Extinction, propagation et combustion auto-entretenue	143
VII.2.1.c	Combustion dynamique en régime forcé	143
VII.2.1.d	Allumage au seuil de propagation auto-entretenue	147
VII.2.1.e	Essais avec préchauffage	154
VII.2.1.f	Essais de combustion du fer pur sous pression	156
VII.2.2	Discussion sur la combustion dynamique du fer et de l'acier doux	156
VII.2.2.a	Mécanisme de propagation	156
VII.2.2.b	Déroulement de la propagation auto-entretenue	160
VII.2.2.c	Quel est le mécanisme limitant la combustion ?	164
VII.2.3	Application de la discussion à la compréhension des seuils laser de propagation auto-entretenue	166
VII.2.3.a	Seuils de propagation auto-entretenue de l'acier doux	166
VII.2.3.b	Comparaison du fer pur et de l'acier doux de l'acier doux	168
VII.3	Acier inoxydable	170
VII.3.1	Description des résultats	170
VII.3.1.a	Observations générales	170
VII.3.1.b	Propagation en régime forcé	171
VII.3.1.c	Propagation auto-entretenue et destruction totale du barreau ?	173
VII.3.2	Discussion sur la combustion dynamique de l'acier inoxydable	177
VII.3.3	Application de la discussion à la compréhension des seuils laser de propagation et de destruction totale	178
VII.3.3.a	Seuils d'allumage	179
VII.3.3.b	Seuils de propagation	179
VII.3.3.c	Seuils de destruction totale	181
VII.4	Conclusion du chapitre	181
VIII	Simulations	185
VIII.1	Modèle de transfert thermique	186
VIII.1.1	Présentation du modèle	186

TABLE DES MATIÈRES

VIII.1.1.a	Géométrie et maillage	186
VIII.1.1.b	Équation	187
VIII.1.1.c	Conditions aux limites	187
VIII.1.1.d	Conditions initiales et valeurs numériques	187
VIII.1.2	Résultats	188
VIII.2	Modèle thermohydraulique	188
VIII.2.1	Présentation du modèle	188
VIII.2.1.a	Géométrie et maillage	189
VIII.2.1.b	Transfert thermique	189
VIII.2.1.c	Hydrodynamique du bain liquide	190
VIII.2.2	Résultats	191
VIII.3	Modèle de combustion à 1 dimension	193
VIII.3.1	Présentation du modèle	193
VIII.3.1.a	Géométrie et maillage	193
VIII.3.1.b	Équations	193
VIII.3.1.c	Conditions aux limites	194
VIII.3.1.d	Conditions initiales et valeurs numériques	194
VIII.3.2	Résultats et discussion	195
VIII.3.2.a	Observations générales	195
VIII.3.2.b	Influence des paramètres A et D	195
VIII.3.2.c	Nouvel éclairage sur la transition entre les étapes I et II	197
VIII.3.2.d	Comparaison avec l'expérience pour différentes impulsions d'allumage	197
VIII.4	Modèle de combustion 2D thermohydraulique	197
VIII.4.1	Présentation du modèle	198
VIII.4.1.a	Géométrie et maillage	198
VIII.4.1.b	Équations	199
VIII.4.1.c	Conditions aux limites	199
VIII.4.1.d	Conditions initiales et valeurs numériques	199
VIII.4.2	Résultats et discussion	199
VIII.4.2.a	Résultats généraux	199
VIII.4.2.b	Propagation ou extinction	200
VIII.4.2.c	Insuffisances du modèle	203
VIII.5	Conclusion du chapitre	204
IX	Conclusions et perspectives	209
IX.1	Des méthodes expérimentales nouvelles	209
IX.2	Principaux résultats expérimentaux	209
IX.2.1	L'allumage	210
IX.2.2	La combustion statique	210
IX.2.3	La combustion dynamique	211
IX.3	Un processus complexe	212
IX.4	Simulations	213
IX.5	Perspectives	214

Introduction

I.1 Problématique

I.1.1 La sécurité des équipements dans l'industrie gazière

En effet, en présence d'une atmosphère riche en oxygène, à haute pression, un composant métallique porté au-delà d'une certaine température seuil, subit dans certaines conditions un processus de combustion ou d'inflammation rapide, qui peut endommager plus ou moins sérieusement, voire détruire complètement, le composant en question. Cette constatation est capitale en matière de sûreté de fonctionnement, si ce composant joue un rôle important dans la tenue mécanique d'une structure donnée, telle que par exemple une canalisation à haute pression où le gaz circule à grande vitesse, dans une usine de production ou dans un réseau de distribution d'oxygène.

Des accidents, bien que rares relativement au nombre des sites concernés, sont généralement destructeurs et peuvent être à l'origine de pertes financières et éventuellement humaines importantes. Ils concernent à la fois les sites de production de l'oxygène, où des feux peuvent se déclarer dans les unités de séparation des gaz de l'air, au niveau de pièces en aluminium (Lehman *et al.*, 2003; van Hardeveld *et al.*, 2001) mais aussi les réseaux de distribution de l'oxygène à haute pression, où les feux peuvent se déclarer au niveau des canalisations en acier, à cause de filtres défaillants (Chowdhury, 2011; Colson et Fano, 2006) ou de la dégradation de valves ou de joints non-métalliques (Lautkaski, 2008).

I.1.2 L'inflammabilité des métaux

Les problèmes liés à l'inflammabilité des métaux ne sont pourtant pas confinés à l'industrie gazière. En effet, tout domaine d'ingénierie mettant en jeu des métaux en contact avec de l'oxygène à forte concentration et/ou sous pression est concerné par ce risque, incluant l'industrie aéronautique (Stoltzfus, 2006) et spatiale (Shoffstall et Stoltzfus, 2003) mais aussi le secteur médical (Forsyth *et al.*, 2009), l'industrie métallurgique, et tout domaine d'activité nécessitant l'utilisation d'oxygène en général (plongée sous-marine (Gabel et Janoff, 1997), industrie pharmaceutique (Chowdhury, 2011) *etc.*).

Même si l'inflammabilité des métaux sont connues depuis longtemps, notamment sous forme de poudres métalliques, les premières études systématiques de leur combustion ont vraiment commencé dans la première moitié du XX^e siècle. Historiquement, dès 1923, la création d'un comité industriel ayant pour but l'étude des questions de sécurité liées à l'utilisation de divers matériaux sous oxygène est mentionnée dans un rapport de la compagnie du « *Research Committee of the Compressed Gas Manufacturers Association* ». Des essais systématiques d'auto-inflammation sous pression ou d'allumage par compression adiabatique sont déjà réalisés dans le cadre de ces études (Neary, 1983).

Le rapide développement de l'industrie aérospatiale ainsi que la nécessité de prévenir les accidents liés à la présence d'oxygène dans les fusées pouvant occasionner des pertes matérielles et humaines importantes ont permis la généralisation de la mise en place de bancs d'essais systématiques en divers endroits dans le monde, destinés à évaluer la compatibilité à l'oxygène des matériaux et alliages. Dès 1950, des dispositifs sont mis en place au sein de la NASA pour tester la résistance de pièces métalliques sous oxygène gazeux ou liquide à des impacts mécaniques (Bryan, 1983), visant à satisfaire un besoin d'utilisation pratique immédiate des

systèmes métal-oxygène. Impliquant à la fois l'industrie aérospatiale, l'industrie gazière et les constructeurs de matériel lié à l'approvisionnement ou à la distribution de l'oxygène, ces dispositifs d'origine ont été ensuite permis de constituer une base de travail commune en 1974, lorsqu'un premier test standard pour l'évaluation et la sélection de composants pour l'utilisation de l'oxygène a été défini (Neary, 1983).

I.1.3 Les tests standard au barreau

Il existe actuellement 3 tests standard utilisés par l'industrie sous la dénomination de « Promoted Ignition Test » (PIT) pour évaluer la compatibilité des matériaux sous oxygène, provenant de l'« *International Organization for Standardization* » (ISO) (S-I, 2003) de la « *National Aeronautics and Space Administration* » (NASA) (S-N, 1998) et de l'« *American Society for Testing Materials* » (ASTM) (S-A, 2003). Ces tests sont très similaires et ne diffèrent que par la définition du critère de combustion des échantillons et la taille initiale de l'échantillon (voir à ce sujet la revue effectuée par Lynn (2009)).

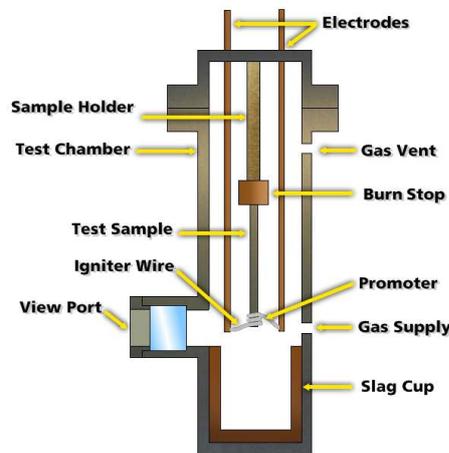


FIGURE I.1: Schéma du dispositif typique du PIT d'après le standard.

La figure I.1 présente un schéma du banc d'essai décrit dans le test standard de la NASA. Un échantillon cylindrique du métal à tester est monté verticalement dans une enceinte pouvant être mise sous pression d'oxygène. L'extrémité de l'échantillon est enroulée d'un fil métallique d'aluminium-palladium associé ou pas à une charge pyrotechnique (petite bague d'aluminium ou d'aluminium et magnésium). Le passage d'un courant électrique au travers du fil déclenche la combustion de la charge, qui apporte la chaleur nécessaire au démarrage de la combustion du barreau. La combustion du barreau se déroule alors, sous forme de cycles de fusion et chute périodique de gouttes de métal et d'oxyde fondu par gravité de l'extrémité du barreau dans un récipient de cuivre placée au fond de l'enceinte.

I.1.4 Critique des travaux existants et questions en suspens

Une certaine compréhension des phénomènes mis en jeu dans la propagation de la combustion sur des pièces massives d'acier a pu être obtenue grâce aux études utilisant des dispositifs de PIT. D'autres études ont également été réalisées utilisant d'autres modes d'allumage, et d'autres configurations des échantillons et seront discutées plus en détail dans le chapitre suivant. Cependant, un certain nombre de critiques peuvent être faites sur l'ensemble des travaux réalisés jusqu'à présent.

La phase d'initiation de la combustion ne peut être étudiée dans le cadre du PIT, dont l'objectif est au contraire de fournir une énergie très supérieure aux énergies nécessaires à l'allumage, puis d'assurer un régime quasi-stationnaire par le déroulement goutte-à-goutte de la combustion, afin d'effacer toute influence

de la phase d'initiation de la combustion sur le barreau. D'autres travaux visant au contraire spécifiquement l'étude de l'initiation de la combustion s'attachent à déterminer des températures d'allumage des métaux, en utilisant le chauffage global des échantillons comme méthode d'initiation, ce qui correspond assez peu aux conditions réelles d'accidents, et amène généralement à des résultats propres à une géométrie d'échantillon. L'utilisation de particules enflammées ou non lancées contre les échantillons, bien que représentative de la réalité, ne permet en revanche pas de réaliser des essais reproductibles ni de quantifier précisément l'énergie mise en jeu lors de l'allumage. La possibilité d'une influence de l'énergie d'allumage sur la propagation de la combustion, et les seuils d'énergie nécessaires à la provoquer commencent à être envisagées (sous-entendue par [McIlroy et Zawierucha \(1989\)](#) et [DeWit *et al.* \(2000\)](#), puis affirmée plus récemment par [Lynn *et al.* \(2009\)](#)), mais restent jusqu'à présent très peu abordées.

D'autre part, la plupart des études réalisées dans le cadre des tests standards n'ont pas pour objectif la compréhension des mécanismes provoquant l'allumage et la propagation de la combustion de pièces, métalliques, mais la classification des métaux en termes d'inflammabilité, définie principalement par la pression seuil d'inflammabilité des matériaux, au-dessous de laquelle le matériau est considéré sûr, et s'il brûle, la vitesse de propagation du front de combustion. En réalité, il a été montré que ce seuil de pression ne correspond pas à une limite absolue à laquelle le métal ne brûle pas, mais qu'il existe au contraire une zone plus ou moins étendue selon le métal considéré, introduite par [Zawierucha *et al.* \(1991\)](#) sous le nom de « *Promoted Ignition-Combustion Transition* » (PICT), dans laquelle le métal brûle seulement dans des proportions statistiques différentes. Cet état de fait nécessite, comme l'a montré Suvorovs, la réalisation d'un grand nombre de tests et leur traitement statistique pour obtenir des résultats fiables, malgré le petit nombre de tests réellement exigé par les standards en place (5 pour le test ASTM et 10 pour les tests ISO et NASA) ([Suvorovs, 2007](#)), ce qui est souvent difficile à mettre en œuvre compte-tenu des coûts engendrés et du temps nécessaire. D'autre part le seuil de pression dépend de manière importante de nombreux facteurs parmi lesquels :

- Le critère considéré de combustion du barreau (longueur brûlée plus ou moins grande)
- Le diamètre et la géométrie du barreau
- La configuration vers le haut ou vers le bas, avec ou sans soufflage d'oxygène, avec ou sans gravité.

L'utilisation d'une configuration simple de combustion en régime de propagation quasi stationnaire ne permet pas non plus d'étudier l'influence des masses de métal liquides formées sur la propagation de la combustion, ni de leur évolution lors d'un soufflage d'oxygène de vitesse plus ou moins élevée. Ces problématiques, soulevées dans le cadre d'études ponctuelles dans des configurations différentes, avec propagation de haut en bas ([Sato *et al.*, 1983](#)) ou bien lors de l'absence de gravité ([Steinberg et Benz, 1991](#); [Steinberg *et al.*, 1992b, 1993b](#)) suggèrent cependant une influence potentiellement très aggravante de ces masses liquides dans ces cas réels d'accidents.

I.2 Objectifs de cette thèse

Cette thèse propose une approche originale d'étude de la combustion du fer, de l'acier doux S355, et de l'acier inoxydable 316L sous atmosphère d'oxygène, afin de comprendre et de définir les conditions d'initiation et de propagation de la combustion d'une surface métallique en utilisant un laser focalisé comme source d'allumage.

Son objectif est de comprendre tous les mécanismes successifs présents qui conduisent à l'allumage puis à la propagation de la combustion de pièces métalliques sous atmosphère d'oxygène. L'analyse et la reproduction en laboratoire, dans des conditions expérimentales maîtrisées, de ces différentes phases a été réalisée afin de comprendre les raisons conduisant à des accidents en conditions d'utilisation industrielles. Cette compréhension a pour vocation de contribuer à fournir des éléments qui permettront éventuellement de définir ensuite des critères en matière de sélection des matériaux, de design des composants ou de règles de fonctionnement.

Les travaux réalisés se sont attachés à permettre d'apporter des réponses à des questions telles que :

- Existe-t-il une énergie seuil déclenchant l'initiation de la combustion de pièces métalliques sous atmosphère ? Comment cette énergie varie-t-elle avec le matériau, la température, avec les conditions d'écoulement gazeux ou la pression ? Cette énergie a-t-elle une influence sur le régime de propagation de la combustion ?
- Quels sont les mécanismes chimiques qui peuvent être à l'origine des différences importantes observées dans la combustion de différents alliages et matériaux ? Comment influent-ils sur les phases d'initiation et de propagation de la combustion pour la limiter ou au contraire la favoriser ?
- Comment un flux d'oxygène influe-t-il sur l'initiation et la propagation de la combustion ? Quelles sont les variations qui peuvent être observées d'un matériau à l'autre vis-à-vis de cette influence ?

I.3 Les apports originaux de cette thèse

Afin de répondre aux questions ci-dessus, un banc d'essai de combustion de pièces métalliques a été mis au point. Le dispositif classique du PIT est repris, mais avec un barreau fixé par son extrémité inférieure. La combustion est initiée par laser à l'extrémité supérieure du barreau, situé à l'intérieur d'un tube de verre dans lequel souffle un jet d'oxygène à vitesse variable de haut en bas, et entraîne la matière en combustion vers le bas, le long du barreau. Ce dispositif est désigné dans la suite de ce mémoire sous le nom de « test du barreau inversé ».

Contrôle de l'énergie déclenchant la combustion Une impulsion laser d'énergie et de durée variables a été utilisée pour l'initiation de la combustion, offrant une grande facilité d'utilisation ainsi qu'une grande reproductibilité. L'utilisation d'un tir laser rend possible la maîtrise et le contrôle très précis du dépôt d'énergie ainsi que sa localisation sur le barreau. D'autre part, le caractère non-intrusif du laser permet d'étudier, avec l'aide d'une instrumentation adaptée, les tous premiers instants de la combustion.

Étude de l'influence de l'écoulement gazeux sur le processus de combustion Un autre aspect original de cette thèse consiste à étudier en détail l'effet dynamique de l'écoulement d'oxygène sur l'initiation et la propagation de la combustion de barreaux. En effet, des travaux préliminaires ont déjà montré que les conditions d'écoulement gazeux au niveau de la zone de réaction peuvent avoir des conséquences très aggravantes sur la combustion en permettant l'élimination « mécanique » des oxydes métalliques (dont l'accumulation a tendance à inhiber la combustion).

Une nouvelle approche pour un modèle numérique Le logiciel de simulations numérique COMSOL a été utilisé pour établir un modèle incluant les effets combinés du transfert thermique, de la diffusion de l'oxygène dans le liquide métallique en fusion, et la réaction chimique d'oxydation associée conduisant à un échauffement du bain liquide en volume et la fusion de métal frais.

I.4 Plan du mémoire

Le chapitre II suivant présente des informations plus détaillées sur l'état des recherches dans le domaine de la combustion des métaux et des aciers en particuliers.

Cette thèse a tout d'abord comporté une importante phase expérimentale. Les méthodes et dispositifs expérimentaux utilisés, la caractérisation des conditions d'expérience ainsi que les méthodes d'analyse et l'instrumentation utilisées sont décrits dans le chapitre III.

Le chapitre IV est un chapitre d'introduction aux résultats expérimentaux : il présente le déroulement typique de la d'un essai dans la configuration « barreau inversé » qui a été choisie. Les résultats expérimentaux sont

ensuite traités plus en détail dans les trois chapitres suivants : le premier concerne l'allumage (chapitre V), le suivant le régime de combustion localisée (chapitre VI), et le troisième porte sur le régime de propagation et le régime de combustion auto-entretenu (chapitre VII).

Sur la base des données expérimentales précédemment obtenues, la deuxième partie de ce travail de thèse a permis la mise au point de simulations numériques (à l'aide principalement du logiciel commercial COMSOL Multiphysics) de la phase d'initiation et de combustion localisée dans le cadre du test au barreau inversé. Les résultats de ces simulations sont détaillés dans le chapitre VIII.

Enfin, le chapitre IX établit les principales conclusions obtenues au cours de ce travail, et propose également des perspectives de travail pour les travaux à venir.

État de l'art

La combustion des métaux est un sujet peu étudié. Ses mécanismes, complexes, variables d'un métal à l'autre sont très différents de ceux de la combustion des gaz ou des combustibles liquides, et restent mal connus. La littérature scientifique qui a été produite sur ce sujet depuis le début du XX^e siècle reflète en outre la diversité des aspects que la combustion des métaux peut revêtir dans ses applications technologiques et industrielles. Les domaines pouvant être rattachés à l'étude de la combustion des métaux comptent les études des propergols solides à base de poudres métalliques, les études sur les conditions d'allumage et de propagation de la combustion de métaux massifs pour la prévention des feux de métaux, mais aussi les études des modifications chimiques de bains liquides métalliques sous atmosphère oxydante pour l'industrie métallurgique, et les études sur l'oxycoupage des métaux.

Dans la première partie de ce chapitre, des notions générales sur la combustion des métaux sont données ainsi que ses caractéristiques spécifiques. Les mécanismes généraux de l'oxydation à haute température en phase solide des métaux sont ensuite exposés dans la partie suivante, fournissant des éléments de compréhension des phénomènes d'initiation de la combustion. Les mécanismes chimiques de l'oxydation du fer et des aciers en phase liquide font l'objet d'une troisième partie. Une revue des études sur la combustion des métaux visant à les classer selon leurs mécanismes d'allumage et de propagation est ensuite faite en quatrième partie. La partie suivante se concentre sur les études les plus récentes basées sur l'utilisation des tests au barreau standard pour l'évaluation de l'inflammabilité relative des métaux. La sixième partie présentera enfin un schéma global de l'allumage et de la propagation de la combustion du fer et des aciers, réalisant une synthèse de la compréhension actuelle des phénomènes mis en jeu et des mécanismes limitant ces processus.

II.1 Notions générales sur la combustion des métaux

II.1.1 Oxydation et combustion

Bien qu'ils ne brûlent pas sous pression atmosphérique d'air, les métaux sont inflammables dans des environnements enrichis et/ou sous pressions élevées d'oxygène. Comme tout combustible, pour que leur combustion se produise, il faut que les trois éléments composant ce qu'on appelle le « triangle du feu » soient réunis : un combustible (le métal), un comburant (l'oxygène) et une source de chaleur pour activer la réaction de combustion. En effet, alors que la plupart des réactions d'oxydation des métaux à température ambiante sont assez lentes, lorsqu'une source de chaleur suffisamment intense est apportée au système oxydant-combustible, la vitesse de réaction augmente rapidement. Comme beaucoup de réactions chimiques, le taux de d'oxydation r des métaux est soumis à une loi d'Arrhenius :

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (\text{II.1})$$

où A est le facteur pré-exponentiel de vitesse de la réaction, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température.

Le système entre dans un régime de combustion (allumage) lorsque les réactions exothermiques se produisent à une vitesse suffisante pour que la température du matériau augmente, cette augmentation entraînant à son tour une augmentation de la vitesse de réaction, si les approvisionnements en combustible et

comburant le permettent. C'est cet équilibre entre les gains et les pertes de chaleur dans un matériau qui est le facteur principal permettant de comprendre le phénomène d'allumage, constituant la transition entre le régime d'oxydation lent et la combustion d'un métal.

Généralement, le passage du régime d'oxydation au régime de combustion se traduit par une forte et brusque augmentation du taux de chaleur, ainsi que par un changement des mécanismes qui limitent ces réactions (Grosse et Conway, 1958). Il s'agit bien du passage d'un régime à l'autre, chacun ayant sa vitesse de réaction en régime stationnaire propre.

II.1.2 Combustion homogène et combustion hétérogène

Les combustionnistes distinguent généralement deux types de combustion : la combustion dite « homogène » et la combustion dite « hétérogène ». La combustion est habituellement dite homogène lorsque les réactifs existent *initialement* dans la même phase fluide, liquide ou gazeuse, comme dans le cas de la flamme d'un bec Bunsen par exemple, et « hétérogène » s'ils sont initialement dans différentes phases (gaz-liquide, liquide-solide ou solide-gaz) comme par exemple du charbon brûlant dans l'air. Cependant, du point de vue des chimistes, une réaction « hétérogène » est celle dans laquelle les réactifs en cours de réaction existent dans différentes phases à l'endroit même où la réaction a lieu (Law, 2006, p. 10).

La combustion des métaux purs ou des alliages métalliques est rendue plus complexe que celle de la plupart des combustibles gazeux ou liquides habituels par différents éléments. La multiplicité des espèces présentes dans un même alliage, la multiplicité des oxydes susceptibles de se former pour un même métal ainsi que les différentes phases dans lesquelles ils peuvent être présents, mais aussi leurs caractéristiques mécaniques et thermophysiques propres permettent de prévoir que le déroulement de la combustion variera de manière considérable d'un métal à l'autre et même d'un environnement à l'autre (contraintes mécaniques, flux de matière ou d'oxygène, pression, etc.).

Historiquement, les premières études sur la combustion des métaux ont rapidement opposé les métaux qui brûlent en phase gazeuse à ceux qui brûlent en surface, qualifiant la combustion des premiers d'« homogène » et la combustion des derniers d'« hétérogène ». Comme le reflète la controverse à ce sujet entre Steinberg *et al.* et Glassman en 1992-1993 (voir (Glassman, 1993; Steinberg *et al.*, 1992c, 1993a)), ces définitions ne semblent pas parfaitement appropriées dans le cas des métaux. En effet, il a été montré que la combustion du fer et des aciers se déroule en fait sous forme d'une oxydation à l'intérieur même de la phase liquide ; elle ne peut donc plus être strictement qualifiée d'« hétérogène » au sens des chimistes, mais elle ne peut pas non plus être considérée comme rigoureusement « homogène », en ce qu'elle fait intervenir un oxydant initialement présent en phase gazeuse.

Il semblerait plus adapté de qualifier la combustion des métaux en désignant le lieu de la réaction. On distinguerait ainsi les processus de combustion « en phase liquide » (oxygène diffusant dans le liquide), « en phase gazeuse » (vapeur métallique dans l'oxygène gazeux) ou « en phase mixte » (ayant lieu simultanément en phase gazeuse et en phase liquide, cas possible de l'aluminium (Dreizin et Trunov, 1995)) selon les cas, voire même les processus de combustion « de surface » (cas-limite où la réaction ne se produirait qu'à une interface entre deux phases).

II.1.3 Particularités des métaux

Même si les métaux peuvent brûler de manières différentes les uns des autres, ils ont en commun la particularité de dégager une énergie considérable pour un volume de combustible relativement faible¹, propriété qui a été rapidement exploitée avec l'utilisation des poudres de métaux comme combustibles dans les moteurs de fusée par exemple.

1. Si l'on compare seulement les pouvoirs calorifiques *massiques*, la combustion de l'acier doux ne dégage qu'environ 7,4 MJ/kg et celle de l'aluminium 31 MJ/kg, ce qui est moins que le fioul (43 MJ/kg) ; cependant, les pouvoirs calorifiques *volumiques* de l'acier doux (58 GJ/m³) et surtout de l'aluminium (84 GJ/m³) sont nettement supérieurs à celui du fioul (36 GJ/m³).

Cependant, ces fortes chaleurs dégagées par la réaction d'oxydation impliquent de fortes énergies de formation et donc une grande stabilité des molécules d'oxyde formées (Markstein, 1963). Ces produits de combustion peuvent se présenter sous une phase solide, liquide ou gazeuse, et modifier considérablement le déroulement de la combustion, induisant une inhibition des réactions d'oxydation. Dans le cadre d'une utilisation des métaux dans les propergols, cette propriété se traduit généralement par l'observation de délais à l'allumage importants et de vitesses de réaction plutôt faibles. Une solution à cet état de fait est généralement apportée par un fractionnement de plus en plus important des particules utilisées (Dreizin, 2009).

II.1.4 Vocabulaire

Les phases d'initiation et de propagation de la combustion doivent être soigneusement distinguées. Elles n'impliquent pas les mêmes mécanismes, et n'ont généralement pas non plus les mêmes phénomènes limitant.

L'allumage est généralement défini en combustion gazeuse classique comme le processus par lequel un matériau capable de réagir exothermiquement est amené à un état de combustion rapide auto-entretenue, c'est-à-dire sans apport complémentaire d'énergie, jusqu'à la consommation totale du comburant ou du combustible (Williams, 1985, p. 265). Dans le cas de la combustion d'un prémélange gazeux, un bilan des gains et des pertes thermiques en fonction de la température, présenté sous forme d'un diagramme de VanHeerden (1953) permet habituellement de déterminer si un système s'allumera ou pas.

Le cas des métaux est plus complexe. En effet, d'une part le métal et les produits de combustion peuvent être présents sous plusieurs phases en même temps au cours du processus ; d'autre part, ces changements de phase sont susceptibles de s'accompagner de changements de la géométrie du système, de l'interface de réaction, ou de modifier les conditions de mélange des réactifs. Il est ainsi possible qu'un système métal-oxygène donné s'allume, menant à une consommation parfois importante de métal, puis s'éteigne à cause de changements dans le système intervenant au cours de la combustion. Le métal aurait donc bien subi un processus d'allumage, suivi d'une phase de combustion pouvant dans une certaine mesure être qualifiée d'« auto-entretenue », sans que cette combustion ne se prolonge pour autant jusqu'à l'épuisement des réactifs.

Afin de faciliter l'étude expérimentale du phénomène d'allumage, il semblerait approprié d'adopter, comme plusieurs auteurs l'ont proposé, une définition basée sur des événements observables. Reynolds (1959) propose par exemple de définir l'allumage d'après les variations thermiques du système :

« L'allumage se produit quand la température croît spontanément et qu'une réaction auto-entretenue se produit à température élevée ».

Dans le même esprit, Laurendeau (1968) désigne la température d'allumage comme

« la température, déterminée expérimentalement, à partir de laquelle se produit un rapide changement de l'intensité lumineuse émise et de la température de l'échantillon ».

Afin de disposer d'un vocabulaire adapté à l'étude de la combustion des métaux, nous avons opté dans ce travail pour les définitions suivantes :

- L'« allumage » est l'évènement caractérisé par l'apparition d'un régime d'échauffement accéléré du système provoqué par une accélération conséquente des vitesses de réaction d'oxydation.
- La phase d'« initiation de la combustion » est la phase distincte pendant laquelle cet échauffement important se produit.
- La « propagation » de la combustion désignera le phénomène par lequel le lieu de la combustion s'étend géographiquement d'une zone de l'échantillon métallique à l'autre.
- La notion de régime de « combustion auto-entretenue » sera réservée uniquement à un régime capable de soutenir la combustion jusqu'à l'épuisement total du métal disponible.
- On appellera régime de « combustion forcée » un régime de combustion caractérisé par l'apport d'une source de chaleur extérieure autre que les réactions d'oxydation. Il faut noter que cette définition ne permet pas de déterminer si cette source extérieure est nécessaire ou pas à la combustion : l'interruption de cet apport peut résulter soit dans l'extinction, soit dans l'établissement d'un régime de combustion auto-entretenue.

II.2 Oxydation des métaux à haute température

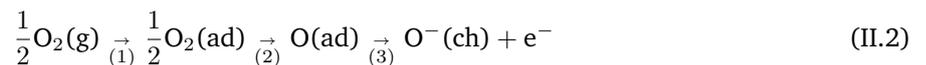
L'allumage des métaux se produit généralement sur un métal initialement en phase solide. Quelle que soit la technique utilisée, la surface du métal subit lors de l'allumage un échauffement local qui aura pour effet d'accélérer l'oxydation. Les réactions d'oxydation étant exothermiques, l'apport de chaleur en résultant peut mener à l'allumage.

La partie ci-dessous présente les mécanismes généraux de l'oxydation en phase solide des métaux à haute température, ainsi que les lois régissant la croissance de la couche d'oxyde. L'oxydation du fer pur, des aciers au carbone et de l'acier inoxydable seront décrits brièvement. Les particularités de l'oxydation fortement anisotherme résultant d'un échauffement par laser sous atmosphère oxydante seront ensuite analysées. Enfin, la table II.1 regroupera les températures caractéristiques des principaux oxydes du S355 et du 316L.

II.2.1 Les mécanismes généraux de l'oxydation des métaux

II.2.1.a Description générale du processus d'oxydation

Une description générale des processus mis en jeu dans l'oxydation d'un métal en phase solide en contact avec de l'oxygène gazeux en surface peut être faite sous forme de l'enchaînement suivant d'étapes :



L'oxygène diatomique gazeux est adsorbé physiquement sous forme moléculaire au niveau de la couche de surface du métal ou d'oxyde (adsorption). Un processus de dissociation de l'oxygène diatomique en oxygène atomique s'ensuit, résultant dans la fixation d'atomes d'oxygène au niveau de deux sites en surface et de l'ionisation de l'oxygène qui devient alors « chimiquement adsorbé » dans la matrice métallique cédant des électrons (chimisorption). La réaction d'oxydation (incorporation) se traduit ensuite par la formation d'une liaison chimique entre les ions d'oxygène et les ions métallique à l'intérieur du matériau. Une couche d'oxyde métallique croît ainsi progressivement à la surface du métal, au travers de laquelle l'oxygène devra diffuser après avoir été chimiquement adsorbé jusqu'à son lieu d'incorporation dans la matrice. Le lieu de la réaction est déterminé par les valeurs relatives des constantes de diffusion des ions métal et oxygène dans l'oxyde ; ainsi, si l'oxygène diffuse plus vite que le métal dans l'oxyde, la réaction aura lieu au niveau de l'interface oxyde-métal, alors que dans le cas contraire, elle aura lieu à l'interface gaz-oxyde.

II.2.1.b La théorie de Wagner

Lorsque les couches d'oxydes formées en surface dépassent une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ et qu'elles forment un film continu, il est généralement supposé que le processus limitant l'oxydation est la diffusion des espèces ioniques (atomes de métal et d'oxygène) à travers la couche d'oxyde, sous l'effet de leur gradient de potentiel chimique et électrique.

Le modèle de Wagner (1933) permet de calculer la cinétique d'oxydation d'un métal en fonction de données cinétiques et thermodynamiques des espèces mises en jeu. Partant des conductivités de chaque espèce, de leurs potentiels chimiques et électriques, Wagner montre que l'évolution de l'épaisseur e de la couche d'oxyde qui se forme en fonction du temps peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2e} \quad (\text{II.3})$$

où k_p est la constante cinétique parabolique et t le temps.

L'équation II.3 peut également s'écrire, après intégration, en supposant que l'épaisseur initiale de la couche

II.2. OXYDATION DES MÉTAUX À HAUTE TEMPÉRATURE

d'oxyde est nulle :

$$e^2 = k_p t. \quad (\text{II.4})$$

Cette théorie est valable dans certaines conditions seulement (Birks *et al.*, 2006, p. 50) :

- La couche d'oxyde doit se présenter sous la forme d'une couche parfaitement adhérente, plane et compacte.
- Le processus qui contrôle la vitesse de réaction est la migration des ions ou des électrons au travers de la couche d'oxyde.
- L'équilibre thermodynamique est établi, à l'interface gaz-oxyde, à l'interface oxyde-métal et localement en tout point de la couche d'oxyde.
- La couche d'oxyde dévie peu des conditions stœchiométriques, et, par conséquent, les flux ioniques sont indépendants de la position dans la couche.
- la couche d'oxyde est grande par rapport aux distances auxquelles interviennent les effets de charge d'espace (en pratique, vrai pour les épaisseurs supérieure à 1 μm).
- La solubilité de l'oxygène dans le métal peut être négligée.

II.2.1.c Autres phénomènes pouvant limiter l'oxydation

En pratique, la diffusion au travers de la couche d'oxyde n'est pas toujours le phénomène limitant l'oxydation. Tous les phénomènes décrits en §II.2.1.b a se produisent simultanément et ont chacun une cinétique qui leur est propre, de sorte que le phénomène le plus lent parmi eux contrôlera la croissance de la couche d'oxyde. Différents phénomènes peuvent même être successivement limitants selon le stade de l'oxydation ou selon les conditions particulières de pression ou de température rencontrées.

Transport d'oxygène jusqu'à la surface Lorsque l'oxygène est dilué ou rare, ou qu'un gaz inerte est produit à la surface suite aux réactions d'oxydation (décarburation par exemple), il se forme alors une couche de gaz protectrice au travers de laquelle l'oxygène doit diffuser pour arriver jusqu'à la surface du métal. Si cette couche est épaisse, ce phénomène peut devenir limitant. Dans ce cas, le taux d'oxydation est linéaire (si le métal ne s'échauffe pas et si l'épaisseur de la couche ne varie pas) et peut être approximé par la relation suivante (Reynolds, 1959) :

$$\frac{dw(t)}{dt} = R_0 \frac{p_{O_2}}{p_{in}} \sqrt{T} \sqrt{Re} \quad (\text{II.5})$$

où $w(t)$ est la masse de métal ayant réagi à l'instant t , R_0 est une constante, p_{O_2} et p_{in} sont les pressions partielles d'oxygène et de gaz inerte loin de la zone de raréfaction d'oxygène en surface, T est la température et Re est le nombre de Reynolds, défini par la relation $Re = \rho U L / \mu$, où ρ est la masse volumique du gaz, U est sa vitesse, L est la longueur caractéristique du système et μ est la viscosité dynamique du gaz. On peut constater que dans ce cas, l'oxydation dépend de manière importante de la proportion d'oxygène dans le gaz, mais dépend de manière moins forte de la température. Un allumage spontané d'un métal par auto-échauffement causé par la réaction exothermique semble donc assez peu probable. Effectivement, l'allumage est beaucoup plus difficile à atteindre sous air par exemple et dans une atmosphère statique.

Dissociation, ionisation et incorporation de l'oxygène L'ionisation des espèces à l'interface gaz-oxyde, ainsi que l'incorporation de l'oxygène à la matrice au niveau de l'interface oxyde-métal sont généralement rapides à haute température et ne constituent pas habituellement le phénomène limitant l'oxydation (Birks *et al.*, 2006, p. 64).

Cependant, lorsque le gaz oxydant n'est pas l'oxygène diatomique par exemple ou lorsque la couche formée est peu épaisse, la dissociation de la molécule du gaz oxydant peut limiter l'oxydation. Dans ces cas, la cinétique d'oxydation peut être linéaire, comme dans le cas de l'oxydation du fer dans un mélange CO-CO₂ (Birks *et al.*, 2006, p. 65), ou cubique, comme dans le cas du nickel sous oxygène pour des couches minces d'oxyde (voir le cas du nickel cité par Bertrand (2006)). Inversement, dans certaines conditions le taux

d'oxydation peut être accéléré par l'utilisation d'oxygène monoatomique (voir au sujet du fer (Zheludkevich *et al.*, 2004)).

Diffusion par « court-circuit » Lorsque la couche d'oxyde présente des défauts étendus, porosités ou que la diffusion se produit par exemple dans des joints de grains, on parle de diffusion par « court-circuit » par opposition au terme « diffusion en volume ». La diffusion de l'oxygène peut alors être augmentée de plusieurs ordres de grandeur (voir (Hauffe, 1965, p. 40)). Ce cas de figure n'est habituellement pas prépondérant dans des conditions d'oxydation isotherme et à très haute température (voir (Hauffe, 1965, p. 38)), cependant, on peut supposer que dans des conditions fortement anisothermes, dans lesquelles des contraintes mécaniques peuvent être créées par un échauffement très rapide et localisé, ces phénomènes deviennent importants.

II.2.2 L'oxydation isotherme des aciers

Les deux aciers étudiés dans le cadre de ce travail correspondent actuellement à des standards très employés dans l'industrie gazière. L'acier S355, acier à faible teneur en carbone (0,2 %), malgré sa forte inflammabilité, est un acier très largement répandu dans l'industrie gazière dans la fabrication des canalisations d'oxygène, en raison de son faible coût. L'acier 316L, plus coûteux, est un acier inoxydable au chrome. Bien qu'il ne soit pas considéré comme un matériau totalement exempt de risques d'inflammation dans son usage sous oxygène, il représente un compromis sécurité/coût assez intéressant comparé à d'autres alliages tels le Monel, l'Inconel ou les Hastelloys. L'objet de cette section est de présenter un aperçu sur l'oxydation de ces deux aciers.

II.2.2.a Oxydation du fer et de l'acier doux

Oxydation du fer pur Le fer est susceptible former trois oxydes : la wüstite FeO, l'hématite Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄. Trois gammes de températures peuvent être distinguées lors du déroulement de l'oxydation du fer en phase solide (Chen et Yuen, 2003).

En dessous de 840 K, la couche d'oxyde formée est composée de 2 couches, se formant suivant une loi parabolique : une couche extérieure d'hématite et une couche interne de magnétite.

À partir de 840 K, comme l'indique le diagramme de phases de la figure II.1 (a), la wüstite se forme. Il se produit alors au-delà de cette température une augmentation du taux d'oxydation (Davies et Birchenall, 1951). Des travaux plus récents (Gemma *et al.*, 1990) sur le fer en conditions isotherme sous oxygène ont également montré une nette augmentation de la croissance de la couche d'oxyde à partir de 838 K (voir figure II.1 (b)). La wüstite qui se forme à partir de 840 K n'est généralement pas rigoureusement stœchiométrique. On observe plutôt à pression ambiante du Fe_{1-x}O (avec 0.83 < (1 - x) < 0.95) (Cornell et Schwertmann, 2003, p. 35). La wüstite ne pouvant exister dans une phase stable en dessous de 840 K, elle se transforme en inclusions de fer métallique et en magnétite quand elle refroidit en dessous de 840 K. On peut cependant obtenir la forme non-stœchiométrique Fe_{1-x}O à température ambiante comme phase métastable en refroidissant brutalement le système (Hentschel, 1970).

Au-delà de 840 K et jusqu'à 1 523 K, la cinétique d'oxydation suit également une loi parabolique : la couche d'oxyde formée comporte une couche supérieure d'hématite très fine, puis une couche de magnétite et enfin une couche de wüstite épaisse qui se forment, pour une oxydation à température constante, dans les proportions 1 :4 :95 (Païdassi, 1958). Cette différence de proportions dans les épaisseurs des couches reflète le fait que le coefficient de diffusion du fer dans la wüstite est beaucoup plus important que celui du fer dans l'hématite ; ainsi, l'oxydation du fer en phase solide se produirait plutôt entre les couches d'hématite et de magnétite, par diffusion du fer dans l'oxyde FeO (Hauffe, 1965, p. 280).

Oxydation de l'acier doux L'acier S355 ne diffère du fer pur que par sa faible teneur en carbone (0,2 %) et par une teneur de 0,6 à 1 % de manganèse. Son oxydation peut présenter cependant quelques particularités

II.2. OXYDATION DES MÉTAUX À HAUTE TEMPÉRATURE

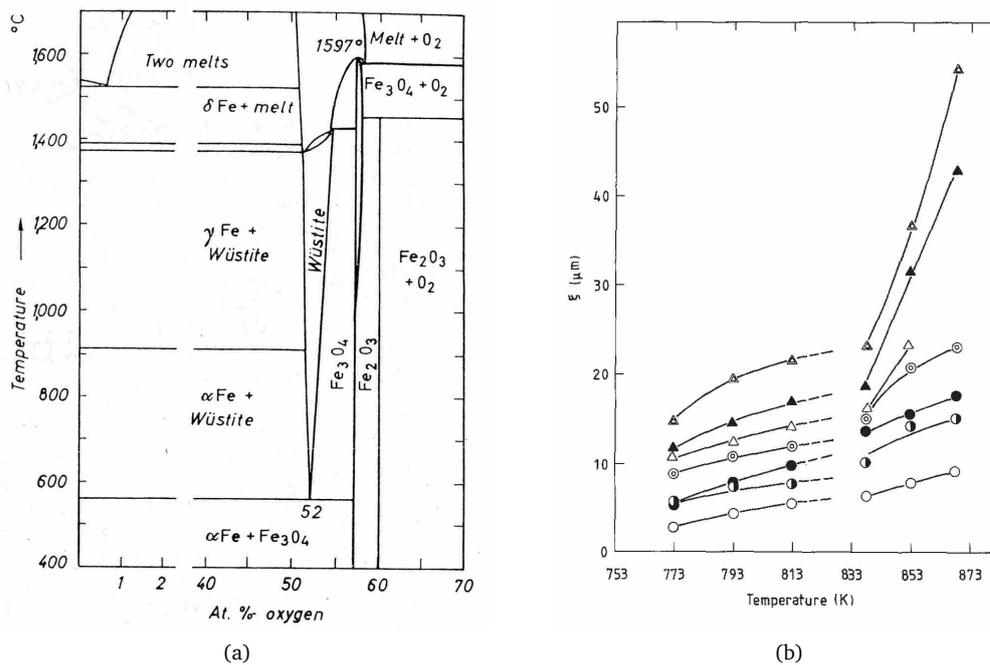


FIGURE II.1: (a) Diagramme de phases du système fer-oxygène *in* (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 109) ; (b) évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température pour des durées d'oxydation de 1,5 (courbe inférieure) à 54 secondes (courbe supérieure), d'après Gemma *et al.* (1990).

par rapport à celle du fer pur. À partir de 973 K, la décarburation de l'acier se produit de manière plus ou moins importante selon la température, la concentration de carbone dans l'acier, et la concentration d'oxygène (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 231). Elle se traduit par un dégagement de monoxyde de carbone CO pouvant modifier le déroulement de l'oxydation de plusieurs manières :

- formation d'une couche protectrice de monoxyde de carbone gazeux en surface (plus ou moins épaisse selon le flux de gaz oxydant existant à la surface),
- décohésion de la couche d'oxyde formant des poches à cause de la pression du gaz formé,
- fissuration de la couche d'oxyde.

Les taux d'oxydation observés, bien que suivant également une loi d'oxydation parabolique, sont généralement légèrement plus faibles que sur le fer pur (Chen et Yuen, 2003). L'acier S355 suit une loi d'oxydation parabolique de 870 à 1 070 K, (gamme de température dans laquelle FeO est stable) puis une augmentation importante du taux d'oxydation et la décarburation de l'acier sont observées à partir de 1 120 K, probablement liées au changement de phase de l'acier (Malik et Whittle, 1981).

En revanche, la présence de faibles taux de manganèse dans les aciers n'a que peu d'influence sur le taux d'oxydation (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 235).

II.2.2.b Oxydation des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel

La présence de chrome dans un acier augmente très fortement sa résistance à l'oxydation. D'après Kubaschewski et Hopkins (1962), le taux d'oxydation d'une surface d'acier non oxydée est d'abord rapide, puis, à partir du moment où une couche de surface de 100 nm est formée, elle ralentit très fortement l'oxydation.

Cette couche de surface passivante est formée d'oxydes de fer et de chrome. L'oxyde de chrome Cr₂O₃ est le seul oxyde de chrome thermodynamiquement stable à haute température (Kofstad et Lillerud, 1980; Lillerud et Kofstad, 1980). Il peut se grouper avec d'autres oxydes métalliques pour former des spinelles de composition Fe_(1-x)Cr_xO₃.

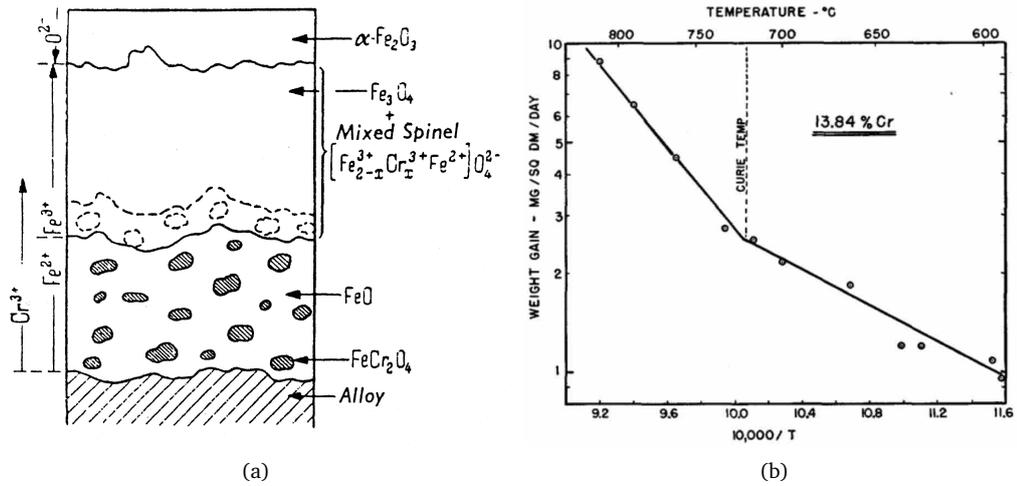


FIGURE II.2: ((a) Représentation schématique de la structure de la couche d'oxyde d'un alliage fer-chrome, oxydé entre 1 073 et 1 523 K, d'après (Moreau, 1953) ; (b) évolution du taux d'oxydation avec 13,84 % Cr (pression d'1 bar d'oxygène) d'après (Uhlig et de S. Brasunas, 1950).

Moreau a proposé un schéma du processus de formation de cette couche d'oxyde au cours du temps (voir figure II.2, selon lequel une couche de FeO se forme d'abord dans laquelle apparaissent des îlots de FeCr_2O_4 (Moreau, 1953). Le chrome diffuse ensuite dans la couche extérieure pour former une couche d'oxyde $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$ protégeant très efficacement l'acier de l'oxydation.

Cependant, les contraintes mécaniques qui sont « emmagasinées » dans la couche pendant sa formation ainsi que sa capacité de déformation influent beaucoup sur sa croissance (Kofstad et Lillerud, 1980; Lillerud et Kofstad, 1980). Celle-ci peut, selon les conditions, se fissurer, se déformer, se plisser ou bien former des poches. Lorsque des fissures se produisent, on observe une croissance rapide d'hématite à l'intérieur des fissures. Il semble de manière générale qu'une couche d'oxyde formée lentement est monocristalline et protectrice, mais que, plus l'oxydation est rapide, plus on observe la formation de plissements, de nodules ou de vides susceptibles de remettre en cause son caractère protecteur.

Le taux d'oxydation observé est parabolique, mais le coefficient cinétique d'oxydation varie de plus de quatre ordres de grandeur dans la gamme de températures entre 1 300 et 1 500 K (Lillerud et Kofstad, 1980).

Dans les cas où la pression partielle d'oxygène est importante, à pression atmosphérique, et à haute température, la formation d'oxyde CrO_3 gazeux à partir de Cr_2O_3 solide et d'oxygène O_2 gazeux peut être importante, et son taux de formation est proportionnel à la pression d'oxygène à la puissance $3/4$. Cet oxyde s'évaporant au fur et à mesure de l'oxydation, il pourrait avoir une influence complexe sur le taux d'oxydation, provoquant d'une part l'amincissement de la couche d'oxyde solide, et induisant d'autre part la formation d'une couche de gaz séparant la surface de l'oxyde (Lillerud et Kofstad, 1980).

Le nickel n'a en revanche, en tant qu'élément d'alliage, que très peu d'effet sur la résistance de l'acier à l'oxydation (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 235). Lors que les aciers contiennent du chrome, le nickel est d'ailleurs absent de la couche d'oxyde formé, et ce pour des aciers contenant même jusqu'à 30% de nickel.

II.2.3 Particularités de l'oxydation induite par laser

Certains aspects dans le processus d'oxydation induit par chauffage laser rendent le processus plus complexe que le processus d'oxydation isotherme classique. Bien que d'éventuels effets photochimiques soient à écarter, étant donné les valeurs relatives des énergies de liaison et des énergies des photons, les phénomènes suivants doivent être pris en compte :

II.2. OXYDATION DES MÉTAUX À HAUTE TEMPÉRATURE

	T_f (K)	T_v (K)	T_d (K)
Fe	1810 ^(a)	3343 ^(a)	-
S355	1713-1778 ^(b)	3023 ^(b)	-
316L	1648-1676 ^(b)		-
CrO ₃	-	-	523 ^(d)
Cr ₂ O ₃	2708 ^(d)	-	4273 ^(d)
FeCr ₂ O ₄	2453 ^(a)	-	-
FeO	1697 ^(a)	-	3687 ^(d) -3678 ^(c)
Fe ₃ O ₄	1870 ^(a)	-	2257 ^(c)
Fe ₂ O ₃	-	-	1730 ^(a) -1735 ^(c)
Ni ₂ O ₃	-	-	873 ^(a)
NiO	2228 ^(a)	-	

(a) Kubaschewski et Hopkins (1962)

(c) Wilson *et al.* (1997)

(b) s-o

(d) Lide (2007)

TABLE II.1: Températures de fusion, d'ébullition et de décomposition des aciers, du fer et de leurs principaux oxydes.

- la formation d'oxydes en surface modifie son absorptivité et donc le taux de chauffe ;
- le chauffage est généralement rapide, et les forts gradients de température induits dans la couche d'oxyde peuvent causer une modification des vitesses de réactions.

II.2.3.a Absorptivité liée à une couche d'oxyde

Les couches d'oxydes qui se forment à la surface d'un métal, lorsqu'elles sont suffisamment fines, constituent des lames minces pouvant être à l'origine de phénomènes d'interférence de la lumière.

En se plaçant dans le cas d'une couche unique sur un substrat métallique, l'absorptivité A_0 de la surface à la longueur d'onde λ est donnée par Born et Wolf (1980, p. 62) :

$$A_0 = 1 - |R|^2, \text{ avec } R = \frac{r_{12} \exp(-2i\phi) + r_{23}}{r_{12}r_{23} + \exp(-2i\phi)}, \quad (\text{II.6})$$

où $\phi(\lambda) = (\beta + i\alpha)e/2$, avec $\beta = 4\pi n/\lambda$, α est le coefficient d'absorption de l'oxyde et e est l'épaisseur de la couche d'oxyde ; où r_{12} et r_{23} sont respectivement les coefficients de réflexion de l'oxyde et du métal, et $r_{23} = (r_{12} - r_{13})/(r_{12}r_{13} - 1)$.

Dans le cas où les indices réels et imaginaires n et k de l'oxyde sont tels que n et k de l'oxyde sont tels que $n^2 + k^2 \gg 1$, (généralement vrai aux longueurs d'onde supérieures à 500 nm), l'absorptivité A_0 de la surface de l'échantillon devient :

$$A_0(e) = \frac{n^2 A_0 + 2k\beta x - \sin(\beta e)}{n^2 + (1 - n^2) \sin^2(\beta e/2)}. \quad (\text{II.7})$$

Cet état de fait implique l'existence de phénomènes « d'oscillations » de l'absorptivité au cours de l'augmentation de l'épaisseur e de la couche d'oxyde, se traduisant par des oscillations du taux de chauffage de la surface par le laser.

L'émissivité dans l'infrarouge du fer en cours d'oxydation à des températures entre 690 et 840 K (pour des longueurs d'onde entre $3\mu\text{m}$ et $16\mu\text{m}$) a été mesurée par del Campo *et al.* (2008). Ils observent clairement des oscillations de l'émissivité au cours de la croissance de la couche d'oxyde lorsque celle-ci a une épaisseur du même ordre de grandeur que la longueur d'onde (de l'ordre du micron). Mais lorsque la couche d'oxyde augmente, l'amplitude des oscillations devient de plus en plus faible et l'émissivité se stabilise à une valeur moyenne.

L'application de la loi de Kirchhoff (voir §III.4) nous permet de déduire que l'absorptivité de la surface présente un comportement identique. En effet, de nombreux chercheurs chauffant des échantillons d'acier

par laser CO₂ sous oxygène ont observé des oscillations de la température, qu'ils attribuent aux variations de l'émissivité de la couche d'oxyde de surface au cours du chauffage (Arzuov *et al.*, 1979; Prokhorov *et al.*, 1990).

II.2.3.b Conditions fortement anisothermes

Dans sa revue sur l'oxydation du fer et des aciers, Chen et Yuen (2003) présentent un panorama des différentes approches de description de la croissance de la couche d'oxyde en fonction du temps dans des conditions anisothermes. Certains chercheurs ont en effet utilisé les résultats d'expérience d'oxydation menées en conditions anisothermes pour connaître d'une part le type de loi d'oxydation (linéaire, parabolique...) impliqué, et d'autre part les coefficients qui caractérisent les taux d'oxydation (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) (Kofstad, 1958; Liu et Gao, 1998; Markworth, 1977; SinghRaman *et al.*, 1996). Ces études se basent sur l'hypothèse que les mécanismes d'oxydation en conditions anisothermes sont les mêmes que ceux qui ont lieu en conditions isothermes, ce qui semble être le cas pour des taux de chauffage assez faibles, comme en témoignent la bonne correspondance de leurs résultats avec ceux qui peuvent être obtenus en conditions isothermes.

Il semble cependant que ce type d'approche ne puisse plus être appliqué dans le cadre d'une oxydation très rapide comme celle qui est induite par chauffage laser. Deux raisons principales pourraient être en cause :

Prédominance d'effets liés aux contraintes mécaniques Dans les études mentionnées ci-dessus ayant donné lieu à des comparaisons avec l'expérience, les taux de variation de la température appliqués restent de plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que ceux rencontrés lors du chauffage par laser. Un maximum de 1,7 K.s⁻¹ a été testé par SinghRaman *et al.* (1996), alors que les vitesses de chauffage seraient dans une fourchette de 6 000 à 100 000 K.s⁻¹ dans le cas d'un échauffement provoqué par laser (pour des intensités de 0,6 à 4 kW.cm⁻²). Une telle différence des conditions de chauffage laisse penser qu'il est probable que les variations thermiques très violentes modifient la croissance de l'oxyde.

Les résultats présentés par SinghRaman *et al.* (1996) sur l'oxydation d'un acier à 0,05 % de carbone suggèrent déjà que pour un taux de chauffe de 0,17 K.s⁻¹ seulement, les résultats indiquent un taux d'oxydation plus élevé que celui qui serait obtenu en conditions isothermes, et ce, surtout pour les températures les plus élevées (au-delà de 1 100 K). Il émet l'hypothèse que les variations thermiques intenses et rapides des échantillons peuvent être à l'origine de la formation de fissures (qu'il observe sur les échantillons) dans la couche superficielle de magnétite et d'hématite, facilitant le passage de l'oxygène vers le métal.

Il est donc probable que, dans le cas de l'oxydation induite par laser, où les variations de température sont beaucoup plus brutales, les effets mécaniques de contrainte liés au choc thermique d'une part et aux contraintes mécaniques emmagasinées dans une couche d'oxyde formée très rapidement modifient de manière importante la cinétique d'oxydation.

Présence de couches multiples aux cinétiques d'oxydation très différentes D'autre part, dans tous les cas, les chercheurs font implicitement la supposition dans leurs modèles que le taux d'oxydation à un instant donné ne dépendrait que de la température à cet instant et de l'épaisseur de la couche d'oxyde déjà présente. Ceci peut s'avérer inexact dans le cas où plusieurs couches d'oxydes superposées de propriétés différentes se forment avec des cinétiques de réaction qui leur sont propres (voir par exemple le cas du fer cité au § II.2.2.a). Les taux d'oxydation globaux qui sont généralement déterminés dans le cadre de l'étude de l'oxydation isotherme peuvent donc s'avérer totalement faux dans des conditions fortement anisothermes.

II.3 Oxydation des métaux liquides

Les mécanismes par lesquels l'oxygène est adsorbé en surface d'un métal solide, se dissocie, puis diffuse dans la couche d'oxyde pour s'incorporer dans la matrice métallique sont assez bien compris. Dans le cas d'un métal liquide en revanche, les liaisons entre les atomes ne sont globalement plus aussi fortes, les espèces en présence sont beaucoup plus mobiles et leur transport peut également être assuré par des mouvements de convections dans le fluide.

Comme le souligne Lanyi (2000), les mélanges de fer et d'oxydes liquides impliqués dans la combustion du fer présentent de grandes similarités avec les laitiers² rencontrés dans l'industrie métallurgique dans le cadre du raffinage des aciers par oxygène, ainsi qu'avec les scories liquides éjectées lors de la découpe d'aciers par oxycoupage. Les mêmes principes physiques et thermochimiques doivent donc s'appliquer ; ainsi, nous nous appuyerons sur les études qui ont été menées dans ces domaines pour tenter d'expliquer les mécanismes d'oxydation du fer et des aciers en phase liquide.

II.3.1 Mécanisme d'oxydation en phase liquide

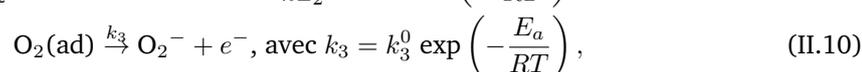
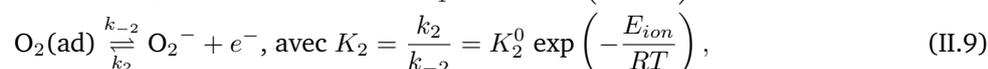
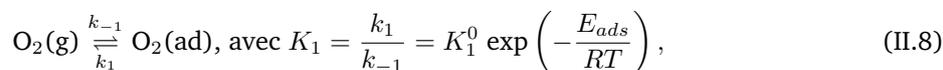
Le processus menant à l'oxydation du fer et des aciers en phase liquide est globalement similaire à celui qui se produit pour la phase solide :

- transport de l'oxygène jusqu'à l'interface oxygène gazeux-métal et/ou oxyde liquide,
- adsorption de l'oxygène moléculaire à la surface du liquide,
- dissociation de l'oxygène et ionisation,
- diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde (si une couche d'oxyde liquide est déjà formée à la surface),
- incorporation de l'oxygène par réaction d'oxydation.

Ici aussi, comme pour l'oxydation en phase solide, chacune de ces étapes est susceptible de devenir l'étape limitante de la réaction d'oxydation, selon les conditions du système.

II.3.2 Adsorption dissociative et incorporation de l'oxygène

L'adsorption de l'oxygène moléculaire en surface, la dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique ionisé et la réaction de l'oxygène menant à son incorporation se déroulent continuellement et simultanément à la surface du liquide. Le taux global d'incorporation d'oxygène dans la couche liquide de surface peut ainsi être mis sous la forme d'un taux de réaction fonctionnel de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Kee *et al.*, 2003). Les trois réactions successives sont représentées par les relations ci-dessous :



où k_1 , k_{-1} , K_1 et E_{ads} sont respectivement les constantes de vitesse aller et retour, la constante d'équilibre et l'énergie d'activation de la réaction II.8 ; k_2 , k_{-2} , K_2 et E_{ion} les constantes et l'énergie d'activation de la réaction II.9 ; k_3 et E_a la constante de vitesse et l'énergie d'activation de la réaction II.10 non-inversible, et K_1^0 , K_2^0 et k_3^0 sont des constantes.

2. Un laitier est défini comme l'ensemble du liquide constitué d'oxydes réfractaires et formé par réaction entre la gangue, le fondant et le coke lors de la transformation du minerai de fer en fonte dans un haut fourneau. (« grand dictionnaire terminologique de la langue française »).

Le taux de réaction fonctionnel de LHHW d'oxydation global r peut s'écrire :

$$r = \Gamma k_3 \theta, \text{ avec } \theta = \frac{\sqrt{K_1 K_2 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 K_2 P_{O_2}}}, \quad (\text{II.11})$$

où Γ est le nombre de sites d'adsorption par unité de surface et P_{O_2} est la pression d'oxygène en surface.

Les deux premières réactions II.8 et II.9 sont réversibles et sont habituellement regroupées sous le nom d'adsorption dissociative (Kee *et al.*, 2003). L'incorporation d'oxygène dans le bain qui résulte de ces trois réactions se produit à un taux proportionnel à la racine carré de la pression (dépendance induite par l'implication de deux sites à la surface pour l'incorporation de la molécule diatomique d'oxygène). En revanche, l'incorporation de l'oxygène par réaction avec le fer est considérée irréversible, elle est proportionnelle à la concentration de fer (incluse ici dans le coefficient k_3^0) et à la concentration d'oxygène dissocié (incluse dans le ratio θ d'oxygène disponible à la surface). Il faut noter que la constante d'équilibre de l'adsorption de l'oxygène moléculaire K_1 décroît quand la température augmente, c'est pourquoi E_{ads} est négatif. En revanche, les constantes K_2 et k_3 correspondant respectivement à la dissociation et à l'oxydation augmentent avec la température.

Deux cas de figure peuvent se présenter suivant les valeurs de la pression et des températures (Wilson *et al.*, 1997) :

- pour les hautes températures et les basses pressions, on aura $\sqrt{K_1 K_2 P_{O_2}} \ll 1$ et c'est à la fois l'adsorption dissociative et la réaction qui contrôleront le taux d'oxydation, également proportionnel à la racine de la pression :

$$r = \Gamma k_3 \sqrt{K_1 K_2 P_{O_2}}; \quad (\text{II.12})$$

- pour les basses températures et les hautes pressions en revanche, on aura $\sqrt{K_1 K_2 P_{O_2}} \gg 1$ et c'est l'incorporation qui contrôle le taux, qui ne dépend plus de la pression d'oxygène :

$$r = \Gamma k_3. \quad (\text{II.13})$$

Les équations II.8 et II.9 considérées ici concernent le cas de l'adsorption dissociative au niveau d'une surface *de fer liquide* ; l'incorporation de l'oxygène se fait ensuite par la réaction II.10 de l'oxygène ionisé avec le fer. Il est cependant évident que, lorsque la réaction de combustion progresse, le liquide en combustion doit contenir de plus en plus de FeO liquide en surface. Ainsi l'adsorption dissociative aura rapidement lieu au niveau d'une surface *de FeO liquide* pour laquelle les vitesses de réaction seront très différentes.

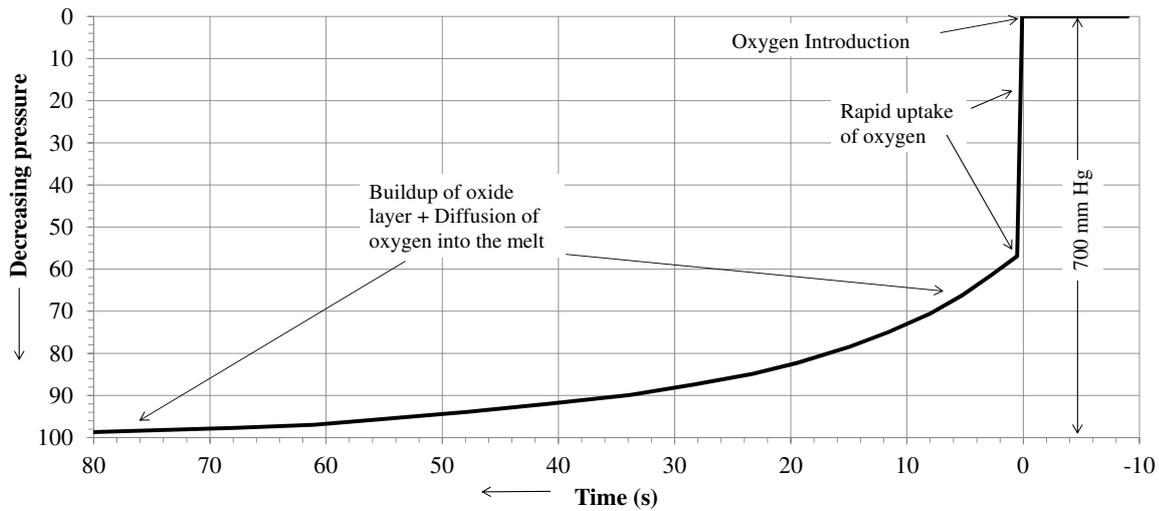
Ce changement de la cinétique de l'adsorption dissociative peut être illustré par les expériences de Emi *et al.* (1974). Ils ont placé dans une enceinte sous argon un morceau de fer qu'ils ont porté au-delà de son point de fusion. L'enceinte est vidée de l'argon, et l'oxygène est déversé rapidement dans l'enceinte. La diminution de la pression d'oxygène (pression initiale de 0,3 à 1,3 bar) résultant de l'absorption de l'oxygène par le bain fondu est suivie tout au long de l'essai (voir figure II.3 (a)). Deux étapes peuvent être très clairement observées dans le taux d'absorption de l'oxygène par le liquide.

Dans une première étape, très courte (environ 15 ms), l'absorption est rapide et le volume globalement absorbé pendant l'ensemble de l'étape est proportionnel à la pression d'oxygène P_{O_2} et à la surface de l'interface métal/liquide. Pendant cette phase rapide, Emi *et al.* n'ont pu observer en surface qu'une augmentation sensible de luminosité due à l'augmentation de température (évaluée à 400 K en 15 ms environ).

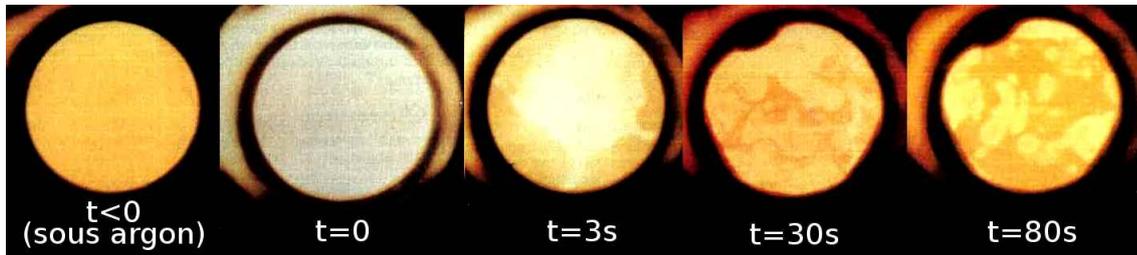
Pendant une deuxième étape, l'absorption se poursuit, mais à un taux plus faible, proportionnel à $\sqrt{P_{O_2}}$. L'absorption de l'oxygène pendant les deux phases est indépendante de la concentration du gaz déjà dissout dans le liquide fondu, car le volume de fer liquide est très loin de la saturation en oxygène.

Emi *et al.* interprètent le changement du taux d'absorption par l'apparition d'une couche d'oxyde de fer liquide couvrant le métal. La formation de cette couche en surface du bain à partir de quelques secondes a également pu être observée par caméra rapide.

La quantité d'oxygène absorbée pendant la première phase est proportionnelle à la pression d'oxygène. Bien qu'aucune donnée quantitative concernant la cinétique d'absorption de l'oxygène dans cette première phase



(a)



(b)

FIGURE II.3: (a) Absorption d'oxygène par une surface de fer fondu en deux étapes, d'après *Emi et al.* (1974) ; (b) images de la surface de fer liquide correspondantes, d'après *Emi et al.* (1974).

ne puisse être déduite de l'expérience, étant donné la résolution temporelle des mesures de pression, il paraît cependant clair que la vitesse d'absorption de l'oxygène est beaucoup plus importante au niveau d'une surface de fer pur qu'au niveau d'une surface de FeO fondu.

En ce qui concerne la deuxième phase d'absorption plus lente de l'oxygène, *Emi et al.* ont examiné deux mécanismes limitant possibles :

- la diffusion des ions fer au travers de la couche d'oxyde (version en phase liquide de la loi parabolique d'oxydation de Wagner),
- les réactions successives d'adsorption dissociative et d'incorporation des atomes d'oxygène dans la couche d'oxyde (appréhendée par un taux de réaction fonctionnel de LHHW).

Ils ont trouvé que la deuxième hypothèse est celle qui explique correctement les résultats expérimentaux c'est-à-dire que l'absorption est limitée par l'adsorption dissociative et l'incorporation de l'oxygène à la surface de l'oxyde de fer liquide.

Emi et al. (1974) citent cependant les travaux réalisés avant lui par *Lange* (1938) et par *Fortunatov et Mikhailovskaya* (1940), qui ont trouvé dans des conditions expérimentales assez proches, que le taux d'absorption de l'oxygène serait plutôt limité par la diffusion de l'oxygène dans le bain, jusqu'à ce que le liquide soit saturé en oxyde.

Dans les résultats présentés ci-dessus, l'absorption de l'oxygène était indépendante de la concentration du gaz dissout dans le liquide fondu pendant les deux étapes, indiquant clairement que l'ensemble du bain n'avait pas atteint la saturation en oxygène et que la couche d'oxyde liquide était assez fine. Il est possible

que, lors de la formation de couches d'oxyde plus épaisses, la diffusion de l'oxygène au-travers de la couche d'oxyde devienne le mécanisme limitant.

II.3.3 Diffusion de l'oxygène dans l'oxyde liquide

Les résultats présentés ci-dessus soulèvent la question des mécanismes par lesquels l'oxygène, après son incorporation, est transporté dans la couche d'oxyde, et des espèces impliquées dans ce transport.

II.3.3.a Un mélange ionique

D'après les mécanismes physico-chimiques habituellement reconnus, il y aurait fondamentalement quatre manières pour l'oxygène d'être présent à l'intérieur d'un mélange de fer et d'oxyde de fer liquide :

- présent sous forme de bulles de gaz moléculaire,
- en solution dans le liquide, sans former de nouvelles liaisons,
- incorporé, intact, par réaction réversible (oxygénation),
- incorporé dans le bain sous forme d'ions, après formation de liaisons avec le métal.

Bien que chacune de ces quatre options soit possible, les conditions du système ne permettent pas forcément qu'elles soient réalisées en fait. En effet, au-delà de certaines conditions de températures, l'oxygène moléculaire ne peut rester en phase gazeuse dans le bain liquide. Ce phénomène se traduirait par ailleurs sans doute par une augmentation de volume du bain liquide considérable selon la quantité d'oxygène présente dans le bain liquide. Il semble donc peu probable que l'oxygène soit présent sous forme de bulles de gaz dans le liquide. D'autre part, si l'oxygène passait en solution dans le fer liquide ou dans l'oxyde de fer liquide, le phénomène ne serait pas accompagné d'une augmentation de volume, mais au contraire d'une augmentation de la densité du liquide, l'oxygène s'« intercalant » dans la structure du métal. Au contraire, les observations expérimentales réalisées sur des bains de fer en cours de combustion sous oxygène par [Steinberg et al. \(1998\)](#) ont au contraire révélé :

- la présence d'une *quantité d'oxygène importante* absorbée par le bain liquide,
- une diminution de la densité du mélange,
- ainsi qu'une absence d'ébullition ou de gonflement démesuré du bain.

Ces constatations expérimentales montrent que les trois premières options proposées concernant la modalité de présence de l'oxygène dans le bain ne peuvent être retenues. Il semble donc que, dans le cadre de la combustion du fer, l'incorporation de l'oxygène se fasse sous forme ionique.

D'après [Lanyi \(2000\)](#), un mélange de fer liquide et d'oxyde liquide est en effet par nature ionique et composé d'ions simples et d'ions complexes sans stœchiométrie bien définie. Cependant, pour que la diffusion de l'oxygène s'opère, il est nécessaire de supposer qu'un gradient de concentration d'oxygène existe sur l'épaisseur de la couche d'oxyde FeO. Les ions oxygène doivent donc exister en excès dans le bain de FeO liquide.

D'après [Wilson et al. \(1997\)](#), l'oxygène absorbé sous forme ionique dans le bain liquide se combine avec le FeO et des ions déjà présents pour former un anion complexe avec des taux d'oxydation plus élevés que ce qui peut être observé en phase solide. La formation de ces ions ferrite, déjà identifiés dans des laitiers métallurgiques ([Chipman et Chang, 1949](#); [Gaskell, 1949](#)) : FeO_2^- , $\text{Fe}_2\text{O}_5^{-4}$, $\text{FeO}_3^{-3}\text{Fe}_2\text{O}_7^{-8}$ a été également suggérée par [Steinberg et al. \(1998\)](#) dans le cadre de la combustion des aciers sous oxygène. Un bain liquide ionique se comportant davantage comme un électrolyte chimique que comme un composé fondu en termes de transport d'espèces, il faut s'attendre à ce que le transport d'oxygène au travers du FeO liquide soit beaucoup plus rapide qu'au travers d'un oxyde solide (plusieurs ordres de grandeur).

II.3.3.b L'oxygène en excès

Plusieurs résultats expérimentaux démontrent effectivement que de l'oxygène est présent en excès dans le bain liquide lors de la combustion du fer à haute pression d'oxygène.

Preuves expérimentales Steinberg *et al.* (1992a) ont mesuré l'oxygène consommé au cours du temps dans une enceinte dans laquelle un barreau de fer est brûlé. Il compare ensuite ces résultats avec les quantités calculées d'oxygène qui devraient être consommées d'après l'observation du volume de fer fondu, pour former les oxydes stœchiométriques FeO, Fe₃O₄, ou Fe₂O₃. La comparaison montre clairement que la quantité d'oxygène absorbée est plus importante (de 5 % environ) que celle qui servirait à former du Fe₂O₃ stœchiométrique. D'autre part, ils constatent que lors de la resolidification des produits de combustion, l'oxygène qui était absorbé en excès est libéré dans l'enceinte, de sorte que l'oxygène qui reste dans l'oxyde correspond à la quantité nécessaire à la formation d'un mélange de Fe₃O₄, ou Fe₂O₃. L'analyse de la composition des échantillons après resolidification a effectivement révélé que les produits de combustion sont composés d'un mélange de Fe₃O₄, et Fe₂O₃.

Par ailleurs, Steinberg *et al.* ont refroidi brutalement des échantillons en cours de combustion en les plongeant dans un bain d'eau. Ils ont constaté que ces échantillons trempés présentaient habituellement deux phases bien distinctes : un cœur de métal pur resolidifié inclus dans une masse homogène de produits de combustion resolidifiés (voir figures II.5 (a) et (b)). Les produits de combustion analysés après test montrent tous une phase homogène composée d'un mélange de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄, sans aucun gradient de concentration d'oxygène apparent, et présentant de nombreux vides et bulles figées par la resolidification. Selon eux, ceci est expliqué par le fait que, pendant la combustion, il existe dans l'oxyde de fer liquide un excès d'oxygène présent sous forme d'ions ferrite, et que cet oxygène est libéré lors du refroidissement sous forme de dioxygène gazeux, réagissant en partie avec l'oxyde de fer dans le bain pour former les oxydes supérieurs Fe₂O₃ et de Fe₃O₄, et provoquant la formation de bulles et de porosités. L'interface nette entre ces deux phases les mène à supposer d'une part qu'elles sont peu miscibles, et d'autre part, que la zone de réaction entre le fer et l'oxygène doit se situer au niveau de cette interface.

Dreizin *et al.* (1993) également, étudiant la combustion de gouttelettes d'acier, ont observé que des gouttelettes d'acier qui avaient passé un certain temps en combustion dans de l'oxygène et se déplaçaient ensuite pendant leur refroidissement dans un gaz inerte présentaient de brusques augmentations périodiques de leur température de surface, comme si la combustion reprenait en leur sein. Ils sont parvenus aux mêmes conclusions que Steinberg *et al.* et expliquent ces phénomènes par la réaction de l'oxygène en excès dans les produits liquides avec le métal non encore brûlé, même après qu'ils ont été plongés dans un gaz neutre. Les observations micrographiques des résidus de gouttelettes brûlées ont également révélé la présence de nombreuses porosités probablement formées lors du refroidissement.

Quelques années plus tard, Steinberg *et al.* (1998) ont calculé la densité du mélange liquide en utilisant une méthode basée sur un bilan des forces s'appliquant sur une goutte de fer (tension de surface et force gravitationnelle) brûlant à l'extrémité d'un barreau dans une atmosphère d'oxygène. En reliant ces densités mesurées à la quantité d'oxygène absorbée dans le bain liquide, ils ont conclu d'une part que la densité du mélange est plutôt proche de la densité du FeO liquide connue, et d'autre part, que les ratios molaires oxygène-fer dans la goutte avaient des valeurs de 1,6 à 2,2. En comparaison, les formes stœchiométriques Fe₂O₃ et Fe₃O₄ auraient des ratios molaires de 1,5 et 1,33 respectivement. L'analyse des échantillons trempés en cours de combustion ont ici aussi révélé une composition homogène de la goutte liquide resolidifiée (Fe₂O₃ et Fe₃O₄), sauf au niveau d'une zone de transition entre le fer liquide et l'oxyde de 300 μm environ. Cette zone de transition indique selon eux que l'oxygène en excès dans les produits liquides diffuse par gradient de concentration au travers de l'interface très mince entre le bain présentant un excès d'oxygène et le fer non brûlé.

Diagramme de phases du système fer-oxygène Comme l'a fait remarquer Dreizin (2000) l'étude du diagramme de phases du système fer-oxygène à haute température représenté en figure II.4 est tout à fait cohérente avec les résultats décrits ci-dessus. En effet, le diagramme de phases indique qu'à haute température, deux phases liquides distinctes L₁ et L₂ peuvent exister dans un bain de fer contenant de l'oxygène aux températures supérieures à 1 800 ou 1 923K. D'autre part, on constate que la phase L₂ peut contenir de l'oxygène dans des proportions plus importantes que celles qui sont rencontrées dans les formes solides Fe₂O₃ ou Fe₃O₄. Bien que les diagrammes disponibles soient limités bien en deçà des températures atteintes

lors de la combustion du fer, la proportion d'oxygène maximale possible (solubilité) dans la phase L_2 semble augmenter avec la température. Il est donc probable que cette proportion soit encore plus élevée à des températures dans la gamme de 2 500 à 3 700 K habituellement atteinte en combustion (voir § II.6.2.a).

Cependant, comme l'ont souligné Steinberg *et al.* (1998), bien qu'il existe de nombreuses études de la solubilité de l'oxygène dans un bain de fer pur, très peu de travaux ont été réalisés pour déterminer la solubilité de l'oxygène dans l'oxyde de fer liquide. Il semble que l'oxygène n'a pas la même solubilité dans les phases L_1 et L_2 , celle dans L_1 étant supérieure de celle dans L_2 (Dreizin, 2000). C'est sans doute ce qui explique que les faibles valeurs de solubilité de l'oxygène dans le fer qui ont été rapportées dans la littérature. Steinberg *et al.* (1998) mentionnent par exemple les travaux de Tankins selon lesquels la solubilité de l'oxygène, en pourcentage en masse d'oxygène dans le fer liquide est de 0,16 % à 1 820 K jusqu'à 2 % à 2 319 K, ce qui représente un ratio molaire oxygène-fer de 0,1 tout au plus. On peut supposer que ces faibles valeurs concernent seulement la phase liquide L_1 , alors que les ratios très élevés (jusqu'à 2,2) qui ont été très trouvés par Steinberg *et al.* s'appliqueraient à la phase liquide L_2 .

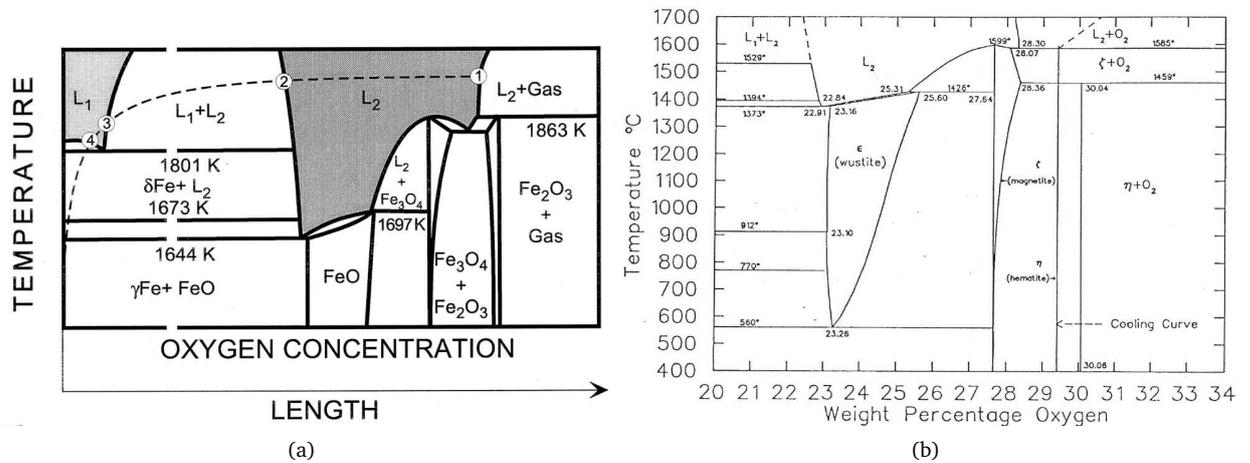


FIGURE II.4: Diagrammes de phases du système fer-oxygène (a) à 50 bars d'après (Massalski, 1990) et (Levinskiy, 1990) cité dans (Dreizin, 2000), (b) à pression atmosphérique d'après « Metals Handbook » de l'ASM cité dans (Steinberg *et al.*, 1992a).

II.3.3.c Diffusivité de l'oxygène dans le liquide

L'existence de ces deux phases liquide L_1 et L_2 aux caractéristiques différentes pourrait expliquer également les désaccords entre les valeurs de diffusivité de l'oxygène dans le fer liquide ou dans l'oxyde liquide qui ont été rapportées dans la littérature. Li *et al.* (2000) mentionnent en effet jusqu'à deux ordres de grandeurs de différence dans les valeurs rapportées par les chercheurs. Ces désaccords pourraient être dus à l'état de saturation différent des bains étudiés en oxygène, mais aussi à la difficulté de mise en œuvre des méthodes de détermination basée sur des mesures de potentiel électrochimique.

En effet, Otsuka *et Kozuka* (1977) ont mesuré la diffusion de l'oxygène par cellule électrochimique au travers d'une colonne de fer pur liquide à 1 833 K, provenant d'un mélange de H_2 et de H_2O gazeux adsorbé en surface. Ils trouvent une valeur de $2,5$ à $5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en accord avec d'autres chercheurs ayant fait des expériences similaires. Chen *et al.* (1999) sans citer leurs sources, mentionnent quant à eux une diffusivité de l'oxygène dans l'oxyde de fer liquide FeO de $4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1 823 K. C'est la valeur communément admise pour la modélisation de l'oxycoupage et de la découpe par laser assistée par jet d'oxygène (voir § II.3.4.a).

Pour Li *et al.* (2000), les mesures très faibles obtenues par cellules électrochimiques doivent être considérées faussées par le fait que les expériences étaient dominées par les réactions d'incorporation de l'oxygène plutôt que par la diffusion. Afin d'obtenir une mesure plus directe de l'absorption d'oxygène dans le bain, Li *et*

al. ont déduit leurs mesures de diffusivité de mesures de la masse du bain au cours de son oxydation par une atmosphère de composition entre l'air et l'oxygène pur à 1 bar. Ils trouvent une diffusivité de l'oxygène dans un bain d'oxyde de fer à 1888 K en équilibre avec un mélange gazeux de composition entre l'air et l'oxygène de $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans un bain proche de la saturation en fer entre 1673 et 1873 K, la diffusivité de l'oxygène dans le fer liquide était décrite adéquatement par l'équation empirique $D = -6220/T + 1,12$. Selon les auteurs, la diffusivité décroît d'environ 40 % lorsque la proportion d'oxygène dans le bain décroît de sa valeur de saturation à 0. Les chercheurs ne mentionnent cependant pas la teneur en oxygène du bain liquide en équilibre avec de l'oxygène pur à 1 bar, et il est probable qu'à ces pressions l'oxygène soit présent en bien moindre quantités dans le bain que lors des expériences de Steinberg *et al.*

II.3.3.d Miscibilité des phases liquides

L'existence de deux phases différentes L_1 et L_2 dans le diagramme de phases aux propriétés distinctes semblent pouvoir être rapprochée des expériences de Ward et Steinberg (2007) montrant dans les échantillons trempés en cours de combustion deux phases bien distinctes (voir figures II.5 (a) et (b)). L'interface nette qui peut être observée entre le fer fondu non oxydé et les produits de combustion oxydés ont conduit Wilson *et al.* (1997) à conclure que ces deux phases ne seraient pas ou peu miscibles.

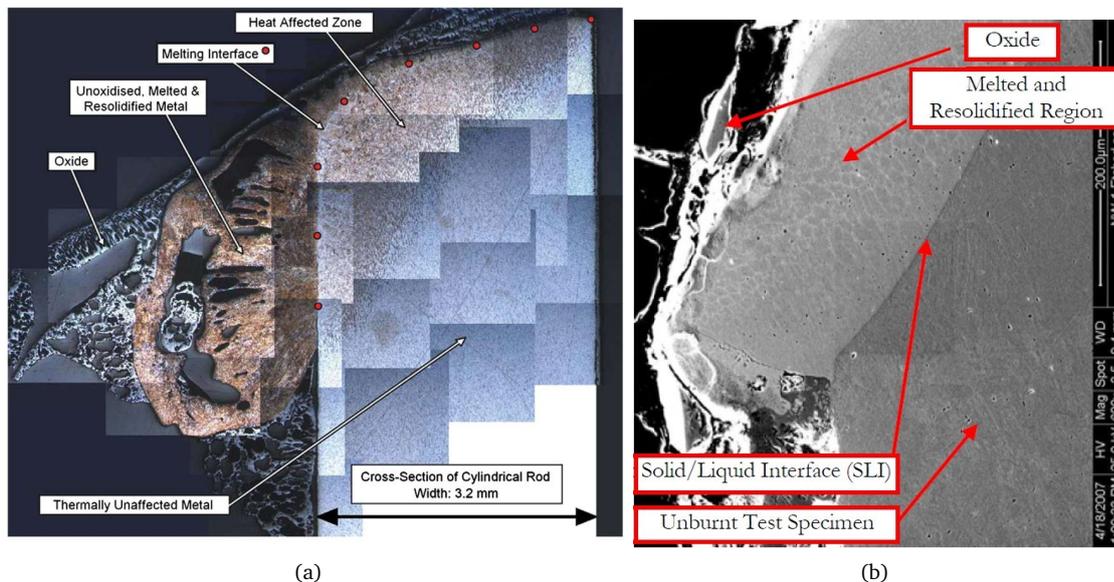


FIGURE II.5: (a) Coupe d'un échantillon de fer en combustion trempé par eau d'après (Ward et Steinberg, 2007) ; (b) observation de la zone de transition entre de fer brûlé et l'oxyde par MEB, d'après Ward (2007).

D'après Wilson *et al.* (1997), la tension de surface du fer étant nettement supérieure à celle de l'oxyde liquide, le fer a tendance à former une goutte cohérente, à la surface de laquelle l'oxyde liquide, très mouillant, s'étale. Les gradients de température seraient responsables de mouvements dans chacune de ces phases par effet Marangoni³, sans pour autant que ces deux phases ne se mélangent. Selon lui, il existerait des petites cellules convectives à l'intérieur de chaque phase, sans que le mélange se produise, facilitant le transport d'oxygène dans l'oxyde de fer jusqu'à la zone de réaction située selon lui à l'interface oxyde liquide-fer liquide.

Les propriétés connues de densité et de tension de surface du fer liquide et de l'oxyde liquide à haute température sont en effet très différentes, comme le montrent les valeurs données en table II.2 La densité du FeO est environ 1,5 à 2 fois plus faible que celle du fer pur liquide à 1800 K. Il est par ailleurs accepté dans

3. le coefficient thermocapillaire du fer étant positif les mouvements se font des zones froides vers les zones chaudes, alors que c'est l'inverse pour l'oxyde de fer, dont le coefficient thermocapillaire est négatif (voir § II.6.2.b)

le domaine de l'oxycoupage que sa viscosité est considérablement plus faible que celle du fer fondu à des températures au-delà de 2 000 K (Miyamoto et Maruo, 1991).

II.3.4 Oxydation en régime dynamique

Si l'on observe la séquence des processus menant à la combustion du fer en phase liquide (voir § II.3.1), il apparaît que chacune des étapes impliquées pourrait être modifiée de manière importante par un enlèvement très rapide des oxydes liquides en surface. Dans cette section, une étude succincte des principaux résultats obtenus sur l'oxydation du fer liquide dans le cadre de l'oxycoupage de l'acier est faite, qui permettra d'apprécier l'effet d'un fort soufflage d'oxygène sur la combustion de l'acier.

	Fe(l)		FeO(l)	
	valeur	T (K)	valeur	T (K)
Masse volumique (N.m ⁻³)	7 010 ^(a)	1 810 K	4 600 ^(b) 4 370 ^(d)	1 773 K 2 800 K
Tension de surface (N.m ⁻¹)	1,92 ^(f) 1,89 ^(h) 1,872 ⁽ⁱ⁾	1 811 K 1 873 K 1 809 K	0,582 ^(c) 0,43 ^(d) 0,56 ^(e) 0,585 ⁽ⁱ⁾	1 723 K 2 800 K 1 708 K 1 809 K

(a) (Steinberg *et al.*, 1998) d'après (Richardson, 1974)

(b) (Mori et Suzuki, 1968)

(c) (Steinberg *et al.*, 1998), d'après (Kawai, 1967) et (Richardson, 1974)

(d) (Hirano *et al.*, 1984)

(e) (Bhattacharyya et Gaskell, 1996)

(f) (Brillo et Egry, 2005)

(h) (Kasama *et al.*, 1983)

(i) (Lupis, 1983) cité dans (Wilson *et al.*, 1997)

TABLE II.2: Densités, viscosités et tensions de surface du fer et de l'oxyde de fer liquide.

II.3.4.a Mécanisme de l'oxycoupage

L'oxycoupage de l'acier fournit un exemple extrême de combustion dynamique de fer avec renouvellement rapide du métal frais et de l'oxygène en surface. Le principe de l'oxycoupage est le suivant : la pièce de métal à découper est d'abord préchauffée localement jusqu'à la température d'allumage du métal, puis un jet d'oxygène rapide sous pression de faible diamètre est positionné perpendiculairement à la surface. Le métal en surface entre en combustion, et la chaleur produite par les réactions exothermiques qui ont lieu fondent la masse du métal jusqu'à former une saignée. Le jet intense d'oxygène assure simultanément l'expulsion de l'oxyde et le renouvellement de l'oxygène dans la saignée.

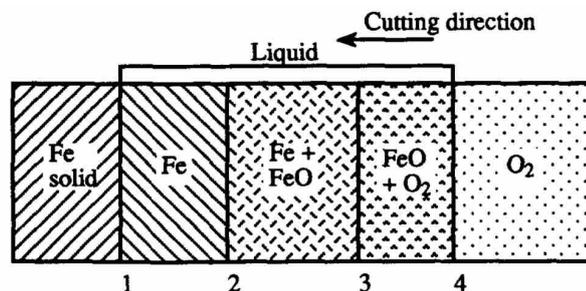


FIGURE II.6: Schéma de la composition en surface du métal lors de la découpe par laser assistée par jet d'oxygène d'après Ivarson *et al.* (1994).

Après la formation de la saignée, un état stationnaire s'installe dans lequel une couche d'oxyde liquide existe en surface, évaluée généralement à quelques dizaines de microns au-dessus d'une couche d'acier liquide (voir figure II.6). L'oxygène est incorporé en surface (interface 4), diffuse dans la couche d'oxyde liquide (jusqu'à

l'interface 3) et réagit avec le fer présent dans une couche interface entre l'oxyde saturé et le fer liquide. La phase notée « FeO + O₂ » doit être considérée avec circonspection étant donné les éléments présentés en § II.3.3. Il s'agit sans doute plutôt de la phase L₂ présentant un excès d'oxygène sous forme ionique.

II.3.4.b La composition et température du bain liquide

Wells (1955) a étudié la combustion de barreaux cylindriques d'aciers de diamètre entre 6,4 et 25,4 mm allumés à leurs extrémités par un arc électrique. Le barreau tourne à une vitesse lente et constante pour stabiliser les conditions de combustion, et avance dans la direction de son axe sous un jet d'oxygène de pureté variable à environ 250 m.s⁻¹. Wells relève la vitesse maximale d'avancée des cylindres qui peut être atteinte avant extinction, récupère les résidus de combustion refroidis par un bain d'eau et détermine leur composition. Il mesure également la température de combustion de surface au moyen d'un pyromètre.

Wells trouve que les scories éjectées (recueillies assez loin de la saignée) contiennent 89% environ de fer (réagi et non réagi). En se basant sur le dégagement de chaleur produit par la formation de FeO, il calcule que, pour que la scorie atteigne la température de surface de 1 900 K, il faudrait que le fer représente 93% seulement des scories. Il en déduit que deux tiers de la chaleur produite par la réaction est produite après détachement des scories et n'est pas transmise au barreau. Miyamoto et Maruo (1991), étudiant le procédé similaire de découpe par laser assisté par jet d'oxygène, ont eux aussi trouvé qu'une bonne partie des réactions d'oxydation se produisent dans les scories après leur éjection. Les analyses des résidus de découpe recueillies au niveau de la sortie de la saignée, ont révélé des proportions de fer non réagi, d'oxyde FeO et d'oxyde Fe₃O₄ de 42, 28 et 20% respectivement alors que ces valeurs étaient de 20, 70 et 10% pour les scories refroidies à 5 cm de la sortie, et 10, 90 et 10% à 10 cm.

Les mesures de températures en oxycoupage effectuées au niveau de la saignée par Wells donnent des valeurs entre 1 843 K et 1 903 K selon le taux de combustion. Miyamoto et Maruo, malgré l'apport de chaleur supplémentaire par le laser trouvent des températures très similaires entre 1 923 K et 2 423 K, très similaires selon eux à ce qui a été rapporté dans la littérature en oxycoupage. Par ailleurs, aussi bien Wells que Miyamoto ont trouvé que, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, les plus fortes pressions d'oxygène et les plus fortes vitesses d'avance entraînent les taux de combustion et donc les températures les plus élevées. Miyamoto et Maruo par exemple, ont obtenu une température de 2 423 K avec une vitesse de découpe de 10 m.min⁻¹, et 1 923 K pour une vitesse de 2 m.min⁻¹, la température évoluant linéairement avec la vitesse de coupe entre ces deux valeurs.

Considérant les résultats décrits ci-dessus, il semble assez clair que, dans des conditions dynamiques extrêmes, où le métal et l'oxyde liquide sont éjectés à grande vitesse, la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde liquide ne soit plus le mécanisme limitant l'oxydation.

II.3.4.c Prépondérance de la diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse

D'autres résultats expérimentaux s'ajoutent aux considérations ci-dessus confirmant l'importance des conditions d'approvisionnement de la surface en oxygène dans le processus de découpe.

Wells (1955) a en effet montré que l'utilisation d'un jet d'oxygène présentant des impuretés (gaz inertes ou azote) diminue considérablement la vitesse maximale de coupe pouvant être obtenue. Les figures II.7 (a) et (b) présentent ses résultats. En figure II.7 (a) sont représentées la vitesse de combustion maximale (déduite de l'avancée du front de fusion du barreau) en fonction de la pureté d'oxygène en échelle logarithmique. On constate que la présence d'impureté dans l'oxygène fait dramatiquement varier la vitesse maximale. D'autres chercheurs mentionnent le même phénomène observé dans le domaine de la découpe par laser assisté d'un jet d'oxygène : une diminution de pureté de 3% réduit la vitesse maximale de coupe de 50% (Powell *et al.*, 2009).

En effet, dans ce régime de combustion dynamique, les oxydes sont chassés très rapidement, ce qui implique à la fois des taux d'adsorption dissociative très élevés (comme dans la première phase de l'expérience de Emi

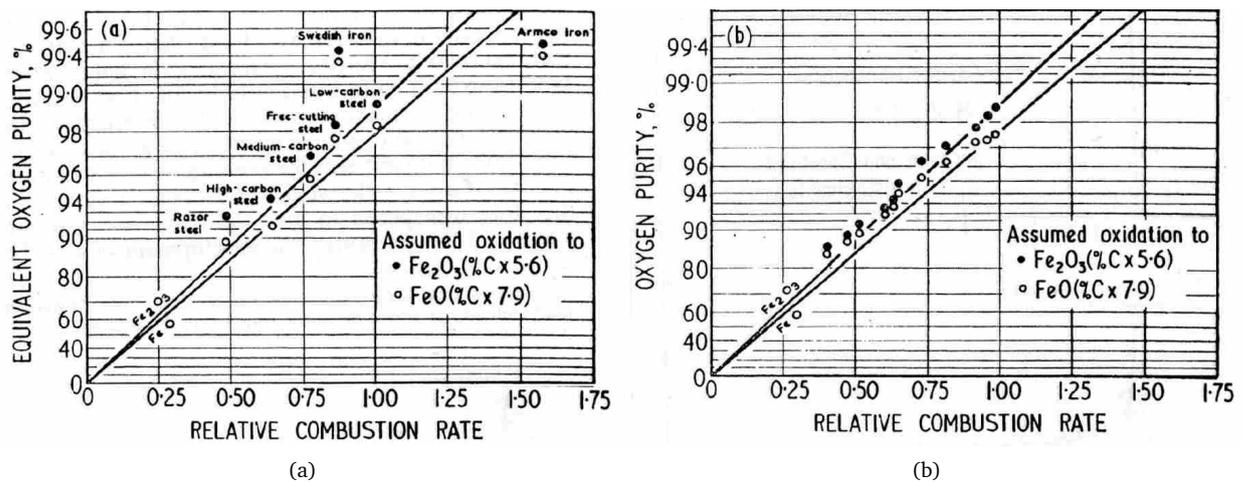


FIGURE II.7: Effet sur le taux de combustion relatif d'échantillons d'acier (a) du taux de carbone (présenté en pureté d'oxygène équivalente), (b) de la pureté du jet d'oxygène pour un acier à 0,195 % de carbone d'après Wells (1961).

et al. décrite en § II.3.2) et des couches d'oxyde d'épaisseur faible, favorisant une diffusion rapide à cause du fort gradient d'oxygène. Dans ces conditions, la consommation d'oxygène est telle que les gaz inertes présents en faible proportion dans l'oxygène, qui eux, ne sont pas incorporés dans le liquide au cours de l'oxydation, vont progressivement s'accumuler à la surface du liquide. La couche de gaz inerte formée sera d'autant plus épaisse que la vitesse du flux en surface est faible, et que la proportion d'impureté est grande. Pour être incorporé dans le liquide, l'oxygène devra donc traverser par diffusion cette couche de gaz, et c'est ce mécanisme qui, étant plus lent que l'incorporation de l'oxygène et que la diffusion des ions dans le liquide, devient le phénomène limitant.

Corroborant ces résultats, il a été observé que le taux de carbone d'un acier a une influence qualitativement similaire à celle des impuretés dans l'oxygène. En effet, lors de la combustion de l'acier, le monoxyde de carbone libéré par décarburation (voir § II.3.5) va lui aussi provoquer la formation d'une couche limite de gaz en surface que l'oxygène devra traverser par diffusion pour accéder au liquide. Pour cette raison par exemple, la fonte ne peut être découpée par oxycoupage sans apport de poudre de fer dans le jet de gaz (Lanyi, 2000). Cependant, le contenu de carbone de l'acier (en pourcentage) a plus d'influence sur la vitesse maximale de coupe que la pureté de l'oxygène : 1 % seulement de carbone dans l'acier a le même effet que 6,2 % d'azote dans l'oxygène (Wells, 1955).

II.3.5 Effets liés à la présence de carbone dans les aciers

Lors du raffinage de laitiers contenant du carbone par soufflage d'oxygène à la surface, on observe parfois une ébullition du bain. Ce phénomène est bien connu dans l'industrie métallurgique sous le nom de « décarburation » (Lanyi, 2000). Dans ce cadre, il a été étudiée de manière assez extensive.

La décarburation, qui se produit dans tous les bains de fer liquide contenant du carbone exposés à l'oxygène, peut cependant être réduite par certains éléments d'alliage. En effet, dans les aciers comportant du chrome par exemple, il existe une concentration critique en carbone en deçà de laquelle le chrome, s'oxydant préférentiellement au carbone, inhibe la décarburation (Dey et Ghosh, 1976). Il semble donc improbable d'observer le phénomène de décarburation lors de la combustion d'acier inoxydable au chrome, même s'il contient du carbone.

Le mécanisme de formation du monoxyde de carbone CO à partir du carbone contenu dans un bain de fer liquide est assez bien compris. Baker et al. (1964) décrivent ce phénomène comme pouvant se produire soit à la surface du bain liquide, soit dans la masse du liquide, produisant alors la formation de bulles en son sein.

Selon Roddis (1973), la température, la composition du gaz et le contenu du bain en carbone permettent de déterminer si la réaction a lieu en surface ou à l'intérieur du bain. En effet, lorsque la température est élevée et que l'acier a une forte concentration en carbone, la réaction se produit surtout en surface, sans disruption visible de celle-ci, suivant la réaction :



En revanche, quand la température et/ou le contenu en carbone décroissent, le flux de carbone à la surface diminue, permettant à l'oxygène d'entrer dans le bain liquide en oxydant le fer. À ce moment-là, le carbone contenu dans le bain peut être oxydé au sein du métal, par réduction du FeO, provoquant la formation de bulles :



Roddis (1973) mentionne également que, si l'on dilue l'oxygène avec de l'azote, l'oxydation du bain étant moins forte, la décarburation ne se produit qu'en surface.

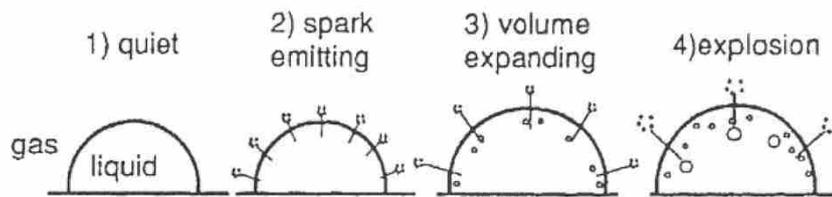


FIGURE II.8: Séquence typique du déroulement de la décarburation d'une goutte d'acier fondu dans un atmosphère d'oxygène d'après Sun *et al.* (1999).

Ces réactions en surface ou dans la masse peuvent également être observées successivement suite à l'exposition brutale d'un bain de fer à l'oxygène. Sun (2006); Sun *et al.* (1999), en étudiant la décarburation d'aciers au carbone dans une atmosphère d'oxygène ont pu observer que la décarburation dans une goutte se produit selon les 4 étapes que l'on peut interpréter de la manière suivante (voir figure II.8) :

- une période initiale calme : décarburation de surface de la goutte non oxydée ;
- l'apparition de petites étincelles en surface : oxydation superficielle du bain et décarburation dans la couche liquide de surface ;
- le gonflement de la goutte : présence d'oxyde de fer dans l'ensemble du bain et décarburation dans la masse générant des bulles de CO ;
- l'explosion de nombreuses bulles remontant à la surface : mélange intense du bain par la violente ébullition induisant un renforcement du phénomène.

II.4 Classification des métaux

Dès 1950, et en parallèle des travaux mentionnés précédemment en §1.1.2 dans le domaine de l'ingénierie, de premières études théoriques et expérimentales visant à comprendre les mécanismes mis en jeu dans la combustion de divers métaux et alliages ont été réalisées.

Étant donnée la grande variété des métaux et de leurs comportements, les premières études se sont attachées à établir une classification des métaux selon leur comportement à l'allumage et lors de la combustion. Dès les premières études, l'importance des produits de réaction sur l'initiation de la combustion et sur sa propagation a été identifiée.

II.4.1 Classification des métaux selon leur comportement à l'allumage

II.4.1.a Mécanisme d'allumage

L'allumage des métaux, comme celui des gaz, peut être appréhendé par l'étude des diagrammes de Van-Heerden (1953). La figure II.9 représente un diagramme de Van Heerden typique de l'allumage des aciers. Les gains et les pertes sont représentés en fonction de la température. Les gains à basse température sont contrôlés par un facteur cinétique obéissant à une loi d'Arrhenius. À plus haute température, la pente de la courbe des gains diminue, tenant compte d'autres phénomènes pouvant limiter la réaction (formation de produits au travers desquels les réactifs doivent diffuser par exemple). La courbe des pertes en revanche augmente toujours avec la température, la forme de la courbe dépendant du type de pertes considérées (convectives, conductives, radiatives). Trois points particuliers peuvent être distingués sur le graphe, où les gains et les pertes sont égaux. Seuls les points correspondant aux températures T_{oxid} et T_f sont stables. Au point d'équilibre instable correspondant à T_{crit} , une légère augmentation de la température provoque une production de chaleur accrue qui amène rapidement le système au point stable T_f . Dans le cas d'une légère diminution de température, au contraire, le système se refroidira jusqu'au point stable T_{oxid} d'oxydation du métal en phase solide. Les deux courbes de gains et des pertes peuvent n'avoir aucun point en commun sauf T_{oxid} , et dans ce cas, l'allumage ne sera jamais possible. Par ailleurs, une modification de la concentration des réactifs par exemple se traduit par à un décalage de la courbe des gains vers la gauche (augmentation de la vitesse de réaction) ou vers la droite (diminution de la vitesse de réaction), entraînant un rapprochement ou un éloignement des températures T_{crit} et T_{oxid} , et donc une plus grande facilité ou difficulté d'allumage à faible température.

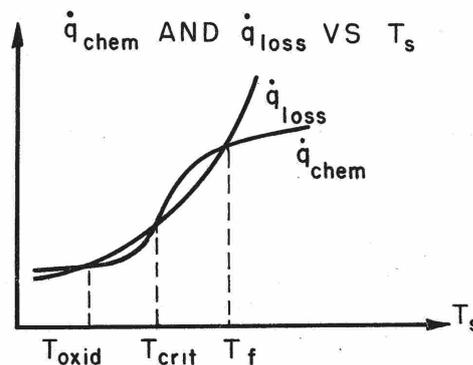


FIGURE II.9: Graphe des gains et des pertes thermique lors de l'allumage, d'après Mellor (1967).

II.4.1.b Tentatives de définition de critères de prédiction de l'allumage

Cette approche simple se heurte cependant rapidement à la complication induite par la formation de produits de combustion solides, liquides ou gazeux et leurs changements de phase en cours de processus. Ces derniers sont en effet susceptibles de modifier considérablement la forme des courbes du diagramme de Van Heerden, et principalement la courbe des gains. Ainsi, très rapidement, les premières études sur l'allumage des métaux se sont attachées à tenter d'établir des critères basés sur des propriétés physiques de ces produits d'oxydation qui pourraient permettre de prédire le comportement à l'allumage des métaux.

Coefficient de Pilling-Bedworth La nature de la couche d'oxyde qui se forme en phase solide et plus particulièrement ses propriétés protectrices vis-à-vis de l'oxydation constitue la principale explication des variations dans les comportements des métaux vis-à-vis de l'allumage. Il est généralement accepté que les matériaux qui forment en surface une couche d'oxyde protectrice (fer, zirconium...) présentent des résultats

de combustion peu reproductibles, à l'inverse des matériaux qui ont une loi d'oxydation linéaire (oxyde non protecteur) (Markstein, 1963).

$$R_{PB} = \frac{V_{ox}}{V_{met}} = \frac{M_{ox} \rho_{met}}{n M_{met} \rho_{ox}}, \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de Pilling-Bedworth s'attache à caractériser les contraintes mécaniques qui peuvent naître de la formation d'une couche d'oxyde sur son substrat métallique. Pilling et Bedworth (1923) ont suggéré que les métaux pouvaient être classés en deux catégories : ceux qui forment des oxydes protecteurs vis-à-vis de l'oxydation, et les autres (voir (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 8) pour un tableau des coefficients des principaux oxydes). Ils ont proposé une quantification des capacités protectrices de l'oxyde en se basant sur le coefficient du volume que l'oxyde occupe en comparaison du volume de métal utilisé pour produire cet oxyde. Ils ont défini le coefficient R_{PB} suivant :

où M_{ox} est la masse moléculaire de l'oxyde, n est le nombre d'atome de métal par molécule d'oxyde, ρ_{ox} et ρ_{met} sont les masses volumiques de l'oxyde et du métal, et V_{ox} et V_{met} sont les volumes molaires de l'oxyde et du métal.

- Si $R_{PB} < 1$: La couche d'oxyde serait non-protectrice, car le film qu'il forme à la surface du métal est poreux et/ou fissuré (exemple : le magnésium).
- Si $1 < R_{PB} < 2$: il se formerait un oxyde protecteur compact et adhérent, formant une barrière efficace séparant le gaz oxydant du métal en surface (exemple : aluminium, titane, aciers inoxydables contenant du chrome).
- Si $R_{PB} > 2$: l'oxyde est trop volumineux, s'écaille, et n'a pas d'effet protecteur.

Cependant, plusieurs éléments tendent à remettre en cause tout caractère absolu qui pourrait être attribué aux affirmations ci-dessus :

- Il y a de nombreuses exceptions à la règle du coefficient de Pilling-Bedworth. Dans la plupart des cas, ces exceptions peuvent être attribuées au mécanisme de croissance de l'oxyde. En effet, la théorie de Pilling et Bedworth suppose implicitement que la couche d'oxyde se forme à l'interface métal-oxyde, par diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde. Cependant, c'est souvent l'ion métallique qui diffuse vers l'interface air-oxyde et l'oxyde se forme à l'interface gaz-oxyde.
- Il a été montré (Stringer, 1970) qu'il n'y a pas de relation directe simple entre la valeur du coefficient et le niveau de contrainte. Il semblerait que la formation d'un oxyde compact et adhérent soit plutôt conditionnée par les capacités de déformation plastique du métal et de l'oxyde (voir (Hauffe, 1965, p. 4)).
- Dans le cas des alliages, il peut se former des oxydes multiples sous forme de couches successives qui tendent généralement à réduire le niveau de contrainte.

Grosse et Conway (1958), en comparant les températures d'allumage et les R_{PB} de divers métaux, constatent l'existence de corrélation entre eux. Ils proposent d'établir une division des métaux en deux catégories :

- ceux qui s'allument au point de fusion ou en dessous (Mg, Th, Ca, Fe, Sr, Ba, Mo) : ils ont généralement un R_{PB} plus petit que 1, et donc un oxyde non protecteur.
- ceux qui s'allument au-delà de leur point de fusion (Al, Zn, Sn, Pb, Bi, Sb, Cd, Li, Na, K) : leur R_{PB} est généralement entre 1 et 2, et leur allumage se produirait à la perte des propriétés protectrices de l'oxyde induite par suite de la fusion du métal sous-jacent ou de l'oxyde lui-même.

Cette règle est assez bien respectée pour un certain nombre de métaux, mais pas pour le fer par exemple, qui forme principalement du FeO à haute température ; or le FeO a un R_{PB} de 1,68 lorsqu'il croît sur un substrat de fer (voir table II.3). En effet, la structure de l'oxyde de fer FeO étant très riche en lacunes cationiques, la couche d'oxyde est très peu protectrice, malgré une bonne cohésion mécanique, et les températures d'allumage peuvent être considérablement plus faibles que le point de fusion du FeO (voir § II.6.1).

Appliqué à l'étude de l'allumage des métaux sous oxygène, le concept de coefficient de Pilling-Bedworth garde une certaine utilité en tant que notion permettant d'évaluer qualitativement le caractère protecteur d'un oxyde, ou d'expliquer la résistance à l'allumage d'un métal donné. Il reste cependant insuffisant à lui seul pour établir une classification rigoureuse du caractère protecteur ou non des couches d'oxyde se formant

Oxyde	Substrat métallique	R_{PB}
FeO	α -Fe	1,68
Fe ₃ O ₄	FeO	1,2
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	1,02
FeCr ₂ O ₄	(Fe-18Cr-8Ni)	2,1

TABLE II.3: Coefficients de Pilling-Bedworth de la plupart des couples métaux-oxydes impliqués dans l'oxydation à haute température des aciers doux, du fer pur et de l'acier inoxydable 316L d'après [Khanna \(2002\)](#)

sur des alliages, et ne permet pas non plus de déterminer la température ou les conditions dans lesquelles l'allumage d'un métal ou d'un alliage se produira.

Calcul multi-paramétriques Le mécanisme d'allumage a très vite été identifié comme dépendant de nombreux facteurs, et pas comme une propriété intrinsèque aux matériaux seulement. [Reynolds \(1959\)](#) établit déjà une liste des facteurs influant probablement sur l'allumage comprenant : la pureté du gaz, sa pression, sa vitesse en surface, le coefficient surface/volume de l'échantillon métallique, son histoire (comprenant la structure du métal, mais sans doute également l'éventuelle formation d'une couche d'oxyde en surface plus ou moins épaisse), la technique d'allumage, le dispositif utilisé, *etc.*

Reynolds a réalisé un modèle mathématique permettant de calculer les températures d'allumage des métaux massifs en fonction des paramètres de convection, et des propriétés d'oxydation des métaux en phase solide, se fondant sur l'idée que l'allumage se produit quand les gains de chaleur dépassent les pertes. Les gains thermiques dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius déterminée expérimentalement pour chaque métal et les pertes conductives et radiatives augmentent avec la température selon une loi polynomiale. Il calcule l'évolution de la température au cours du temps. Le point critique d'allumage est donné par un changement de signe de la dérivée seconde de $T = f(t)$, qui passe d'une valeur négative à une valeur positive. Il prend en compte les pertes conductives et les pertes radiatives.

Reynolds identifie les étapes successives qui mènent à l'allumage des métaux et en déduit trois phénomènes pouvant limiter l'allumage : le transport d'oxygène jusqu'à la surface, son incorporation, et la diffusion des ions dans l'oxyde. Dans son modèle, il suppose que la diffusion est le phénomène limitant. En faisant le bilan des gains (croissance d'une couche d'oxyde selon la loi de Wagner, linéaire ou parabolique) et des pertes (radiatives et convectives), il obtient la formule suivante ⁴ :

$$e^{-\frac{1}{T^*}} = \frac{(T^*)^5}{\eta^*} + (T^*)^2 \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} T^* &= \frac{T_{all} R}{E_a} \\ \eta^* &= \frac{A Q}{4 \sigma \epsilon n} \left(\frac{R}{E_a} \right)^4 \left(\frac{\gamma}{\delta \rho} \right)^{n-1}, \\ h^* &= \frac{h}{A Q} \frac{E_a}{R} \left(\frac{\delta \rho}{\gamma} \right)^{n-1} \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

où R est la constante des gaz parfait et σ est la constante de Stefan-Boltzmann. Cette formule permet de calculer la température d'allumage T_{all} en fonction de la constante de vitesse A et l'énergie d'activation E_a de la réaction d'oxydation $M_x + y/2O_2 \rightarrow M_xO_y$ où M est le métal et x et y sont les coefficients stœchiométriques de la réaction, de la chaleur de réaction Q dégagée par unité de masse, du coefficient de pertes convectives h , et de l'émissivité ϵ de la surface. La formule est valable aussi bien pour une croissance linéaire ($n = 1$) que pour une croissance parabolique de l'oxyde ($n = 2$). Les paramètres γ , δ et ρ représentent respectivement le coefficient de la masse d'oxyde sur la masse d'oxygène nécessaire pour le former, l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale, et la densité de l'oxyde, permettant de tenir compte dans le calcul des caractéristiques de l'oxyde qui se forme.

Les calculs lui donnent des résultats en assez bonne correspondance avec ses résultats expérimentaux ; mais, comme il se place dans des cas de figure où c'est la diffusion de l'oxygène qui pilote la croissance de la couche

4. La correction minimale d'une erreur de frappe a été apportée par [Markstein \(1963\)](#) : dans le rapport original de Reynolds, γ était au dénominateur dans l'expression de η^* , et au numérateur dans l'expression de h^* .

d'oxyde, ces résultats sont indépendants de la pression, et semblables pour l'air et pour l'oxygène. Les températures d'allumage qu'il obtient sont également indépendantes de la taille et de la forme de l'échantillon, car il fait l'hypothèse d'un échantillon de surface infinie, et ne peuvent donc pas rendre compte par exemple de la plus grande propension à l'allumage des échantillons pulvérisés.

Température de transition et température critique Dans les années 1960-1970, Glassman et ses collaborateurs ont étudié le comportement à l'allumage de divers métaux sous atmosphère d'oxygène (Glassman, 1959; Laurendeau, 1968; Laurendeau et Glassman, 1971; Mellor, 1967). Considérant l'importance de la présence d'une couche d'oxyde sur l'allumage, ils constatent que le phénomène d'allumage dépend étroitement des propriétés de celle-ci au cours de l'échauffement de l'échantillon. Ils reprennent et précisent ainsi l'idée de classification ébauchée par Grosse et Conway (1958) basée sur l'utilisation des coefficients de Pilling-Bedworth comme critère du processus d'allumage.

La température d'allumage T_{ign} est définie par Laurendeau et Glassman (1971) comme :

« la température, déterminée expérimentalement, à partir de laquelle se produit un rapide changement de l'intensité lumineuse émise et de la température de l'échantillon. »

Ils définissent également deux températures caractéristiques des métaux et de leurs oxydes : la température critique et la température de transition.

La *température critique* T_{crit} ou température d'allumage spontanée, est la température de surface la plus faible à partir de laquelle la surface peut s'auto-échauffer par oxydation jusqu'à ce que le système atteigne une configuration de combustion stationnaire auto-entretenu (voir § II.4). T_{crit} n'est pas intrinsèque au matériau, mais plutôt dépend de l'ensemble du système métal-gaz, avec les gains et les pertes thermiques associées. T_{crit} dépend ainsi du coefficient volume/surface, de la rapidité de chauffage, de la conductivité thermique du métal *etc.*

Ils distinguent également une température de transition T_{trans} à partir de laquelle l'oxyde de surface perd ses propriétés protectrices. En deçà de cette température, on n'observe qu'une simple oxydation du métal limitée par la diffusion suivant la loi de Wagner, alors qu'au-delà de celle-ci, l'oxydation devient contrôlée par un taux d'oxydation linéaire, indépendant du temps ou de la quantité d'oxyde formé, et qui perdure jusqu'à ce que l'allumage du métal se produise. Cette température est généralement indépendante de la pression dans la mesure où le phénomène induisant la perte des propriétés protectrices de l'oxyde est lui-même indépendant de la pression. Cette transition d'une loi d'oxydation à l'autre peut être attribuée à différents mécanismes (Mellor, 1967) :

- un volume d'oxyde plus faible que le volume de métal qui a servi à le former ;
- la fusion de l'oxyde en surface ou sa vaporisation, exposant du métal frais ;
- une fissuration mécanique de la couche d'oxyde induite par une contraction ou une expansion suite à un changement de phase ou une cristallisation dans la couche d'oxyde ou dans le substrat,
- un fissuration mécanique de la couche d'oxyde induite par un changement de composition de l'oxyde formé,
- un fissuration par contrainte thermique résultant de grandes différences dans les coefficients d'expansion thermique du métal et de la couche d'oxyde,
- un fissuration mécanique de la couche d'oxyde induite par le fait que le coefficient de Pilling-Bedworth est beaucoup plus grand ou plus petit que 1 et que l'épaisseur de la couche d'oxyde atteinte est critique.

Les températures T_{trans} , T_{crit} et T_{ign} définies ci-dessus permettent de distinguer deux modèles distincts d'allumage des métaux :

- allumage par auto-échauffement de la surface : $T_{ign} \geq T_{crit}$. Lorsque l'oxyde formé s'évapore ou n'est pas protecteur, il n'inhibe pas le processus d'oxydation, et le processus d'allumage est donc similaire à celui d'un gaz. L'allumage se produit donc à partir du moment où le matériau atteint T_{crit} , ou peu après.
- allumage dû à la perte des propriétés protectrices de l'oxyde : $T_{ign} \geq T_{trans}$. À la température de transition, le taux d'oxydation devient momentanément linéaire, limité seulement par l'incorporation de l'oxygène en

surface et l'allumage se produit. Dans ce cas, l'allumage se produit au moment où le matériau atteint T_{trans} ou peu après.

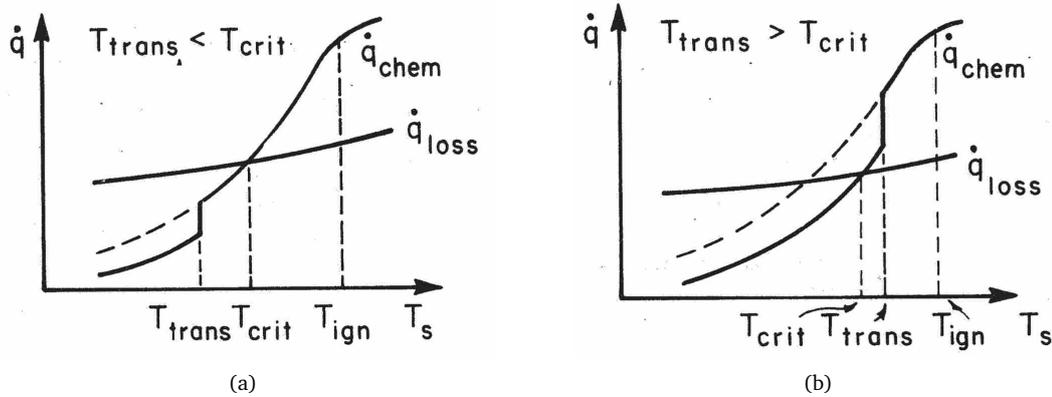


FIGURE II.10: Graphes des gains et des pertes thermiques dans les cas où (a) $T_{trans} < T_{crit}$, (b) $T_{trans} > T_{crit}$ d'après Mellor (1967).

Ainsi, si le matériau ne possède pas de température de transition, l'allumage se produira à une température $T_{ign} \geq T_{crit}$. En revanche, s'il possède une température de transition, alors deux cas de figure peuvent se présenter concernant la température d'allumage T_{ign} , représentés respectivement sur les diagrammes des figures II.10 (a) et (b) :

- $T_{trans} < T_{crit}$ et alors $T_{ign} \geq T_{crit}$: dans ce cas, après que T_{trans} a été dépassée, la température critique ne dépend plus, ou dans une moindre mesure, de l'épaisseur de la couche d'oxyde.
- $T_{trans} > T_{crit}$ et alors $T_{ign} \geq T_{trans}$: dans ce cas, la température critique reste directement dépendante de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui protège le métal (comme dans (Reynolds, 1959)).

Cependant, il faut noter que, dans ce modèle, T_{ign} n'est pas directement identique à T_{trans} ou à T_{crit} . La différence entre les deux permet de rendre compte de l'existence d'un *délai d'allumage* habituellement observé.

Le modèle de Glassman *et al.* permet de prévoir que, dans des conditions d'oxydation différentes précédant l'allumage, un même métal pourra présenter des températures d'allumage différentes. Ceci a pu en effet être observé fréquemment pour divers métaux dont la température d'allumage semble varier de manière importante d'un expérimentateur à l'autre. Laurendeau et Glassman (1971) ont comparé leurs propres expériences dans lesquelles les échantillons métalliques étaient chauffés sous atmosphère d'oxygène jusqu'à leur allumage aux données obtenues par von Grosse *et al.* lors du chauffage préalable des échantillons sous atmosphère inerte puis en les exposant brusquement à un flux d'oxygène.

Laurendeau et Glassman (1971) ont pu distinguer clairement deux catégories de métaux :

- les métaux formant une couche d'oxyde non protectrice (Bi, Pb, Mg, Mo, Zn) pour lesquels les températures d'allumage obtenues par les deux équipes étaient similaires ;
- les métaux qui forment une couche protectrice ou très épaisse (Ba, Ca, Sr, Fe, Sn) pour lesquels les températures d'allumage obtenues par les deux équipes sont très différentes : plus proche de la température critique pour une exposition brusque à l'oxygène (Laurendeau *et al.*) et proche d'une température de transition dans le cas contraire (von Grosse *et al.*).

Classification qualitative des métaux Sur la base d'une approche similaire, Breiter *et al.* (1977) ont proposé un classement des métaux en fonction de leurs caractéristiques d'allumage.

Il distingue deux régimes d'allumage calqués sur les régimes rencontrés en combustion gazeuse : le régime cinétique, et le régime de diffusion. Dans le régime cinétique, l'oxyde formé n'est pas protecteur et l'allumage ne dépend que de la vitesse de réaction, elle-même contrôlée par la température. Dans le régime de diffusion

en revanche, la combustion est limitée par la diffusion des espèces à travers de la couche d'oxyde et ne dépend que peu de la température.

Breiter distingue 6 types de métaux suivant les rapports entre leurs points de fusion et d'ébullition et ceux de leurs oxydes, proposant pour chacun d'eux des graphes de Van Heerden présentant les courbes de gains et de pertes et leur modification résultant des changements de phase et de la formation des oxydes.

Il ressort clairement des recherches présentées ci-dessus que la température d'allumage n'est pas un paramètre inhérent aux métaux ; au contraire, elle varie en fonction des conditions d'allumage et de la configuration du dispositif expérimental (dimensions, pertes de chaleur, épaisseur de la couche d'oxyde initiale, etc.).

II.4.2 Études sur les phases présentes lors de la combustion

Parmi les premières recherches dans le domaine de la combustion des métaux, et indépendamment du travail qui a été réalisé sur la description de l'allumage, les chercheurs ont d'abord essayé, sur la base d'observations, de *déterminer*, puis, sur la base d'approches thermodynamiques qualitatives ou quantitatives, de *prévoir* les phases dans lesquelles se déroule la combustion auto-entretenu de divers métaux.

Dans leurs premiers travaux, basés sur des observations expérimentales, [Harrison et Yoffe \(1961\)](#) proposent déjà une classification des métaux d'après la manière dont ils brûlent :

- les métaux comme l'aluminium ou le magnésium qui ont un point d'ébullition bas, se vaporisent et brûlent au-dessus de la surface.
- les métaux comme le fer et le titane qui ont un point de fusion intermédiaire et un point d'ébullition élevé de même que leur oxyde, brûlent à la surface d'un mélange d'oxyde et de métal fondus.
- les métaux comme le zirconium qui forment des oxydes réfractaires⁵ brûlent en formant une couche d'oxyde solide à la surface du métal. Leur combustion est très similaire à une oxydation à basse température en ce sens que c'est le processus de diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde qui contrôle le processus.

II.4.2.a Le critère de Glassman

[Grosse et Conway \(1958\)](#), dans leur revue sur la combustion des métaux, calculent les températures adiabatiques⁶ de combustion de nombreux métaux. Parmi eux, ils considèrent le cas de l'aluminium ayant une faible chaleur spécifique et dont la combustion dégage beaucoup d'énergie. Constatant que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 formé lors de sa combustion ne se vaporise pas mais se dissocie, ils prévoient que les températures élevées qui seront atteintes lors de la combustion ne pourront cependant pas dépasser la température de dissociation de l'oxyde. En effet, à cette température, l'énergie dégagée par la formation de l'oxyde contribuerait intégralement et exclusivement à sa dissociation.

En 1959, inspiré par l'approche de von Grosse et Conway, [Glassman \(1959\)](#) propose de formaliser cette idée sous forme de quatre affirmations :

1. La température de combustion est limitée par le point d'ébullition de l'oxyde métallique formé.
2. Si le point d'ébullition de l'oxyde est plus élevé que celui du métal, la combustion se produit en phase gazeuse ; s'il est plus petit, la combustion se produit en surface.
3. Les pertes radiatives sont susceptibles de jouer un rôle important dans la combustion des métaux.

5. Réfractaire : se dit des substances qui résistent à la chaleur et ne fondent qu'à des températures très élevées (grand dictionnaire terminologique de la langue française).

6. Température adiabatique : si un mélange uniforme de température initiale et de composition données parviennent un équilibre chimique par un processus adiabatique à pression constante, alors la température finale est appelée température adiabatique ([Law, 2006](#), p. 37). Il faut noter que la notion d'équilibre chimique est importante dans cette définition : ainsi, la température adiabatique n'est pas la température résultant nécessairement de la réaction complète des réactifs dans les proportions stoechiométriques des réactions envisagées, mais celle qui résulte des réactions se produisant pour mener à l'équilibre chimique.

4. Le phénomène d'allumage pourrait être entièrement différent des phénomènes qui contrôlent la combustion en régime stationnaire.

Les deux premières affirmations ci-dessus seront ensuite reprises dans la littérature scientifique sous le terme de critère de Glassman sur la combustion des métaux. Brzutowski et Glassman (1964) suggèrent une modification du critère : la supériorité du point d'ébullition de l'oxyde sur celui du métal est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la combustion en phase gazeuse. En effet, la combustion en phase gazeuse peut être empêchée par de multiples causes : formation d'une couche d'oxyde protectrice, réduction de la température de combustion par pertes thermiques ou les deux combinés. Ils proposent donc d'inclure les pertes thermiques et radiatives dans le critère :

- Si les pertes sont telles que l'oxyde reste en phase solide, la combustion est limitée par la diffusion au travers de celle-ci, et le taux de combustion n'augmentera que peu.
- Si les pertes permettent à l'oxyde de fondre, le taux de combustion sera limité par la diffusion au travers de la couche d'oxyde liquide mais la couche d'oxyde s'épaissira plus ou moins selon la température.
- Si l'oxyde liquide se dissocie, la réaction ne sera limitée que par la vitesse de cette réaction de dissociation et d'évacuation de l'oxyde.

II.4.2.b Le rapport de combustion (« Burn Factor »)

Introduit par la NASA dans les années 1980, le rapport de combustion BR (« Burn factor ») a pour objectif de quantifier la capacité d'un métal à s'auto-échauffer par combustion jusqu'à la phase liquide (BR_f) ou jusqu'à la phase gazeuse (BR_v) (Bates *et al.*, 1979; Monroe *et al.*, 1983). Il est défini par le rapport de l'enthalpie de formation de l'oxyde sur la chaleur nécessaire à l'échauffement du métal jusqu'à son point de fusion ou d'ébullition; l'idée sous-jacente étant que si suffisamment de chaleur est dégagée par l'oxydation du liquide pour fondre ou vaporiser le métal qui se trouve en dessous, la combustion se produira sûrement. Sa définition est donnée ci-dessous :

$$BR_{f,v} = \frac{\Delta H_{f,298K}^0}{\int_{298K}^{T_{f,v}} c_p(T) dT + L_{f,v}}, \text{ avec } \begin{array}{l} L_{f,v} = L_f \text{ pour le calcul de } BR_f \\ L_{f,v} = L_f + L_v \text{ pour le calcul de } BR_v \end{array} \quad (\text{II.18})$$

où $\Delta H_{f,298K}^0$ est l'enthalpie de formation de l'oxyde à température ambiante, $T_{f,v}$ est la température d'ébullition ou de dissociation des produits, $c_p(T)$ est la capacité calorifique du métal et L_f et L_v sont respectivement les chaleurs latentes de fusion et d'évaporation du métal. La comparaison des valeurs de BR_f et BR_v pourrait permettre de prédire dans quelle phase un métal serait susceptible de brûler (sans prise en compte d'éventuelles pertes thermiques) :

- Si $BR_f < 1$, il n'y a même pas assez d'énergie dégagée par la combustion pour fondre le métal situé sous la zone de réaction. S'il existe un oxyde protecteur, il est probable que toute combustion s'éteindrait alors spontanément.
- Si $BR_f > 1$, mais $BR_v < 1$, le métal devrait brûler en phase liquide.
- Si $BR_v > 1$, le métal est capable de brûler en phase vapeur.

Le rapport BR_f a été utilisé par Bates *et al.* (1979) sous le nom de « rapport de combustion dynamique » (« dynamic burn factor »), comme indicateur de la propension à l'allumage dans des conditions de soufflage d'oxygène à haute vitesse. En effet, dans ces conditions, lorsque le métal atteint le point de fusion en surface, la présence de liquide sous une couche d'oxyde protecteur facilite considérablement son enlèvement par de forts flux, cet événement provoquant l'allumage. Le même auteur propose également d'étendre ce critère aux alliages, en prenant au numérateur la moyenne pondérée des enthalpies de formation des oxydes concernés et des chaleurs latentes selon les proportions de l'alliage.

II.4.2.c Critique de ces critères

Malgré leur simplicité et leur caractère pratique dans un contexte d'ingénierie, ces critères n'ont pourtant pas un caractère prédictif absolu. Le critère de Glassman s'avère par exemple faux dans le cas du fer, entre

autres. La température de dissociation de l'oxyde de fer FeO(l) à 1 bar est en effet de 3 678 K, soit supérieure d'environ 600 K à la température d'ébullition du fer. Ainsi, selon le critère de Glassman, le fer devrait brûler en phase vapeur, alors que les expériences montrent que le fer brûle exclusivement en phase liquide dans toute la gamme de pression d'oxygène pur étudiée jusqu'à présent (Steinberg *et al.*, 1992c). Concernant le fer, les $BR_{f,v}$ semblent donner des indications plus conformes à la réalité : d'après son BR_f de 3,8, et son BR_v de 0,56 (Steinberg *et al.*, 1992c), le métal devrait brûler en phase liquide, mais les prédictions du $BR_{f,v}$ peuvent cependant s'avérer fausses dès que des pertes thermiques importantes se produisent. Par ailleurs, on pourrait être tenté de classer les métaux selon la valeur de leurs BR_f et BR_v : ceux dont les valeurs sont élevées seraient les plus susceptibles de subir une combustion auto-entretenu, soit en phase liquide, soit en phase vapeur. En fait, il a été souvent observé que l'inflammabilité des alliages en particulier, déterminée selon les critères de l'ASTM (voir § II.5.1.c), n'est pas corrélée aux $BR_{f,v}$ (Wilson et Stolz, 2000).

Steinberg *et al.* (1992a,c) ont développé une critique du critère de Glassman, proposant plutôt de le qualifier d'« hypothèse » de Glassman. Plusieurs points, soulignés par les auteurs, peuvent être mentionnés :

- L'approche de Glassman consiste à traiter la température de dissociation des oxydes de fer comme un pseudo-point d'ébullition impliquant une « chaleur latente » égale à l'énergie de dissociation de l'oxyde, ce qui n'est pas rigoureusement correct.
- L'utilisation du critère implique la sélection d'un oxyde particulier, et suppose donc de connaître l'état final à l'équilibre thermodynamique. Les résultats peuvent naturellement être différents pour le choix d'un autre oxyde, et sont délicats à déterminer dans le cas des alliages.
- Si l'oxyde de métal a réellement un point d'ébullition et ne se dissocie pas, la température des produits peut dépasser ce point d'ébullition, qui ne limite pas la température adiabatique.
- Le critère ne prévoit qu'une seule phase de combustion en régime stationnaire alors qu'il semble que certains métaux pourraient brûler dans les deux phases en même temps (Sircar *et al.*, 1991).

Il faut ajouter également le fait que, contrairement au $BR_{f,v}$, le critère de Glassman suppose implicitement que les enthalpies de formation des oxydes sont élevées et dépassent de beaucoup les enthalpies nécessaires à l'élévation de la température du métal et aux changements d'états, ce qui n'est pourtant mentionné nulle part explicitement dans son « critère ».

Dans leur critique, Steinberg *et al.* pointent également les insuffisances du $BR_{f,v}$ pour prévoir la phase dans laquelle se déroulera la combustion :

- Les valeurs thermodynamiques utilisées pour le calcul mélangent l'enthalpie de formation à basse température avec la chaleur latente intégrée sur une large plage de températures.
- Ici aussi, la formation d'une espèce possible est prise en compte, qu'il est nécessaire de présupposer.

Pour conclure, on peut également remarquer dans les deux cas que ces critères ne font intervenir formellement les pertes de chaleurs d'aucune sorte, et ne traduisent donc pas la réalité d'un métal en combustion, ni les différences qui peuvent exister entre la combustion des poudres et celle des matériaux massifs.

II.4.2.d Calcul de la température adiabatique de combustion

Plusieurs tentatives ont été faites de calculer la température adiabatique de combustion des métaux depuis les années 1950. Grosse et Conway (1958), proposent une température adiabatique de combustion du fer de 3 273 K à 1 bar, sans mentionner explicitement la réaction considérée. D'après Kurtz *et al.* (1996), la température adiabatique pour la réaction d'oxydation la plus simple du fer (formant du FeO) à 16,3 bars serait de 4 200 K. Sun *et al.* (2000), quant à eux, proposent une température adiabatique d'un nuage de particules de fer en combustion de 2 285 K, leur calcul étant sans doute basé sur d'autres réactions et d'autres produits, qu'ils ne mentionnent cependant pas.

Ces résultats présentent une grande dispersion. En effet, le calcul de la température adiabatique dépend de différents facteurs, qu'il est nécessaire de connaître précisément :

- la composition du système de départ, sa température et sa pression,
- la ou les réactions qui peuvent avoir lieu entre les réactifs et l'enthalpie de ces réactions,
- les capacités calorifiques et les densités des produits de combustion en fonction de la température,

– les températures de changement de phases et/ou de décomposition des réactifs et des produits.

Un calcul itératif permet ensuite de déterminer la composition finale, la température et la pression du système à l'équilibre. Des données d'entrée différentes utilisées par les chercheurs pourraient expliquer ces résultats divergents.

Comme l'ont suggéré *Steinberg et al.* (1992c) dans leur critique des principes de Glassman, une approche thermodynamique pourrait permettre de prédire la température adiabatique d'un système métal-oxygène, ainsi que la phase dans laquelle un métal brûle, sans pertes thermiques. Cette approche nécessite cependant de disposer des données nécessaires concernant les réactions impliquées, leurs enthalpies, ainsi que leurs énergies de changement de phase, densité et chaleur massique. *Steinberg et al.* ont utilisé le code de Gordon-McBride développé par la NASA dans les années 1970 (*Gordon et McBride, 1976*), en prenant le fer liquide à son point de fusion et le dioxygène gazeux à 298 K en proportions stœchiométriques comme réactifs initiaux, réagissant pour former du FeO et ont obtenu des températures adiabatiques à pression constante de 3 400, 4 047 et 5 021 K à des pressions respectives de 1, 10 et 100 bars (*Steinberg et al., 1992c; Wilson et al., 1997*). Nous avons cependant vu en § II.3.3 que les diagrammes de phases existant actuellement pour le système fer-oxygène ne mentionnent aux températures et aux concentrations impliquées dans la combustion du fer que la présence de deux phases liquides L_1 et L_2 . Aucun renseignement n'est disponible sur les espèces ioniques présentes dans le bain, sur les réactions qui y ont lieu, l'enthalpie de formations des espèces formées, ni sur les capacités calorifiques de ces espèces. Comme le soulignent *Wilson et Stoltzfus (1997)*, il devient dès lors difficile de faire des calculs précis de température adiabatique dans ces conditions.

Par ailleurs, comme le suggère le troisième point du critère de Glassman, les pertes de chaleur, radiatives ou autres seraient intéressantes à intégrer dans un calcul de la température de réaction, permettant ainsi de tenir compte dans une certaine mesure de la géométrie (rapport surface/volume) et de la configuration (soufflage) dans lesquelles se déroule la combustion, et ainsi distinguer le cas des échantillons massifs de celui des poudres par exemple.

II.5 Évaluation de l'inflammabilité des métaux

Une grande partie de la recherche produite depuis les années 1960 sur la combustion des métaux avait pour objectif la prévention des feux de métaux massifs. Dans ce domaine, il est crucial de connaître les cinétiques de combustion des métaux afin de pouvoir les classer et déterminer leur compatibilité d'utilisation dans les systèmes utilisant de l'oxygène. Pour cela, la propagation de la combustion doit être étudiée sur des métaux massifs. De nombreuses études portent en effet sur la recherche de la cinétique de combustion de poudres de divers métaux (*Brzutowski et Glassman, 1964; Dreizin et al., 1993; Greymachkin, 1983; Merzhanov et Borovinskaya, 1975; Nelson et al., 1968; Sun et al., 2000; Yetter et al., 2009*), principalement utilisés comme propergols pour les moteurs de fusée. Ces études ne peuvent cependant pas être directement transposées au cas des matériaux massifs (transfert de chaleur sur des distances plus réduite, hydrodynamique du bain inexistante *etc.*), ni pour la phase d'initiation de la combustion, ni pour sa propagation.

II.5.1 Les tests standards

Les études comparatives de différents métaux, sur l'allumage ou le régime de propagation mentionnées en § II.4, ont été reprises en utilisant des échantillons massifs standardisés dans le cadre du PIT (*Promoted Ignition Test* : voir aussi § I.1.3), afin de classer les matériaux selon leur compatibilité avec l'oxygène, c'est-à-dire selon le niveau de sécurité de leur utilisation sous oxygène sous le rapport des feux de métaux.

II.5.1.a Objectifs du PIT

Les essais réalisés dans le cadre du PIT ont pour objectif la détermination de l'inflammabilité relative des matériaux, reflétant leur compatibilité avec l'oxygène. Le concept d'inflammabilité doit être bien distingué

de celui de propension à l'allumage. L'inflammabilité d'un matériau caractérise sa capacité à soutenir la propagation de la combustion (combustion auto-entretenu) après allumage. Ainsi, les essais réalisés dans le cadre du PIT n'ont pas pour objectif de déterminer par exemple l'effet des conditions extérieures de température ou de pression sur la probabilité d'initiation de la combustion, mais de déterminer l'effet de ces conditions sur la probabilité de propagation de cette combustion.

II.5.1.b Description du PIT

Comme il a été brièvement décrit au § I.1.3, le test PIT standard consiste à allumer un barreau de 300 mm de longueur et de 3,2 mm de diamètre monté verticalement dans une chambre sous pression d'oxygène statique par une amorce pyrotechnique. L'allumage se fait généralement au niveau de l'extrémité inférieure du barreau, et la combustion se propage de bas en haut. Les produits de combustion s'accumulent dans une boule de métal et d'oxyde liquide à l'extrémité inférieure et sont évacués régulièrement goutte à goutte lorsque les forces de pesanteur dépassent les forces de cohésion de la goutte.

Cette amorce pyrotechnique, dégageant des quantités très importantes d'énergie (plusieurs kJ), fournit une quantité d'énergie bien supérieure à la quantité strictement nécessaire à l'allumage. Pour effacer toute trace d'un effet éventuel de cette énergie de départ sur la propagation de la combustion, le régime de combustion auto-entretenu n'est considéré atteint qu'après la consommation d'une certaine longueur (quelques centimètres) de barreau métallique. Si le barreau brûle au-delà de cette longueur, le barreau est considéré « brûlé ». Si la combustion du barreau cesse spontanément avant d'avoir atteint cette longueur, le barreau est considéré « non-brûlé ». Les essais réalisés dans le cadre du PIT sont généralement réalisés un certain nombre de fois pour différentes conditions de pression, de diamètre ou autre. L'examen statistique des résultats (pourcentage d'échantillons « brûlés » ou « non-brûlés » permet de déterminer des gammes paramétriques dans lesquels un matériau est considéré inflammable.

II.5.1.c Caractérisation de l'inflammabilité

L'inflammabilité d'un matériau définie suivant le critère ci-dessus est une caractéristique essentiellement relative. Ces tests ne permettent en effet qu'une classification de la compatibilité des matériaux avec l'oxygène les uns par rapport aux autres. Plusieurs paramètres objectifs mesurables expérimentalement sont utilisés pour l'évaluation de cette inflammabilité relative :

- La **pression seuil** (*Threshold Pressure* (TP)) est la pression minimale nécessaire pour permettre un régime de combustion auto-entretenu dans le cadre du PIT. En réalité, il a été montré que ce seuil de pression ne correspond pas à une limite absolue à laquelle le métal ne brûlerait pas, mais qu'il existe au contraire une zone plus ou moins étendue selon le métal considéré, introduite par *Zawierucha et al.* (1991) sous le nom de « *Promoted Ignition-Combustion Transition* » (PICT) dans laquelle le métal brûle seulement dans des proportions statistiques différentes.
- Lorsque le régime de combustion auto-entretenu est atteint, la **vitesse de propagation** du front de combustion (*Regressing Rate of Melting Interface* (RRMI)), est utilisée pour départager les matériaux qui ont la même pression seuil (*Steinberg et al.*, 1989).
- Bien qu'étant habituellement utilisé dans le cadre de l'évaluation de l'inflammabilité des matériaux non-métalliques, l'**indice d'oxygène** (*oxygen index* (OI)), (pourcentage d'oxygène dans un mélange d'azote et d'oxygène à partir de laquelle, à pression constante, la combustion auto-entretenu est obtenue) a parfois été utilisé aussi pour évaluer l'inflammabilité des métaux (*Benning et Werley*, 1986; *Zabrenski et al.*, 1989).

II.5.2 L'effet des paramètres sur les tests standards

Depuis la mise en place des tests standard, de nombreux essais ont été réalisés afin de caractériser l'effet des paramètres sur l'inflammabilité des matériaux. D'après Bates, on peut classer les paramètres influant sur

l'inflammabilité d'un échantillon en 3 catégories (Bates *et al.*, 1979) :

- les *paramètres liés à l'allumage* (quantité d'énergie, localisation, température...),
 - les *paramètres liés aux propriétés du gaz oxydant* (pression totale et pression partielle d'oxygène, direction et intensité du flux, température...),
 - et les *paramètres liés aux propriétés du métal* (géométrie de l'échantillon, rugosité, oxydation préalable, propriétés thermophysiques, nature des oxydes formés...),
- auxquels on peut rajouter les *paramètres liés au dispositif* de test lui-même.

Nous allons dans cette section examiner brièvement l'influence des principaux paramètres mentionnés ci-dessus sur l'inflammabilité du fer et des aciers.

II.5.2.a Paramètres liés à l'allumage

Comme il a été mentionné plus haut, les essais réalisés dans le cadre du PIT ont pour objectif la caractérisation de la propension du matériau à brûler « de lui-même » dans des conditions données. Le PIT ayant été conçu pour s'affranchir de toute influence des conditions d'allumage sur la propagation, très peu d'attention a été donnée jusqu'à présent à la combustion de l'amorce pyrotechnique elle-même, et encore moins à son influence sur la propagation. Cependant, quelques questions ont été soulevées au sujet de la capacité réelle du PIT d'être indépendant des conditions d'allumage.

Plusieurs types de promoteurs pyrotechniques existent : fils de fer avec hydrocarbures (McIlroy et Zawierucha, 1991; Zawierucha *et al.*, 1991), fils de nichrome avec ruban de magnésium (Sato, 1989; Sato et Hirano, 1986), ou plus communément fil d'aluminium-palladium (Pyrofuze) avec ou sans charge d'aluminium et/ou magnésium.

Le principal désavantage de l'utilisation d'un promoteur pyrotechnique réside dans le fait que sa combustion elle-même présente un déroulement complexe et susceptible de varier d'un essai à l'autre. Il est généralement admis que seule une petite partie de l'énergie (moins de 10 %) potentiellement contenue dans l'amorce est réellement transmise au barreau lors de l'initiation de la combustion. Par ailleurs, il a été montré que cet énorme apport d'énergie produit une zone affectée thermiquement, caractérisée par un changement de la microstructure du métal (Ward, 2007). Cette grande variation de température pourrait également agir comme une sorte de préchauffage modifiant localement la combustion. Des effets de catalyse par contamination du métal par des composants du promoteur sur la propagation ont également été suggérés.

Benz et Stoltzfus (1986) ont testé des amorces pyrotechniques d'aluminium et de magnésium avec des énergies dégagées évaluées à 7,1 et 3,7 kJ respectivement, sans observer de différence notable sur les vitesses de propagation ; de même, DeWit *et al.* (2000), ont testé différents fils pour l'allumage et ont trouvé qu'après deux gouttes tombées, le comportement de la combustion propagée était indépendant du fil utilisé. Plus récemment, Lynn *et al.* (2009) ont affirmé l'importance potentielle de l'énergie dégagée par le promoteur sur la propagation ultérieure de la combustion. Les chercheurs ont en effet montré que les amorces d'aluminium et magnésium utilisées actuellement sont susceptibles d'affecter la microstructure du barreau jusqu'à 19 mm de hauteur (Sparks *et al.*, 2009) et suggèrent ainsi d'allonger la longueur minimum pour considérer un échantillon « brûlé » à 30 mm.

II.5.2.b Paramètres liés au gaz oxydant

Pression Les premières études visant à observer la propagation de la combustion de métaux massifs ont été réalisées sur des échantillons de type fils ou rubans, qui, capables de brûler assez rapidement, constituaient un bon compromis entre les échantillons massifs et les poudres. Dans les années 1960, Kirschfeld (1960a,b, 1961a,b, 1962, 1965, 1967, 1968) a réalisé de nombreuses expériences sur des fils et rubans métalliques de divers métaux allumés par amorce pyrotechnique sous pression statique d'oxygène de 1 à 200 bars, dans lesquelles il mesurait la vitesse moyenne d'avancée du front de combustion v_{pr} des fils. Il a étudié principalement l'influence du diamètre des fils et de la pression d'oxygène P_{ox} sur la vitesse de propagation. Dans le cas du fer et des aciers, il a trouvé que v_{pr} était proportionnelle à $\sqrt{P_{ox}}$ à des pressions en deçà

II.5. ÉVALUATION DE L'INFLAMMABILITÉ DES MÉTAUX

de 20 bars environ (Kirschfeld, 1961a). Au-delà de 20 bars, pour les diamètres les plus faibles (1mm), cette tendance change, et v_{pr} évolue moins vite que $\sqrt{P_{ox}}$. (Kirschfeld, 1961a) émet alors l'hypothèse qu'à partir d'une certaine pression et pour des diamètres faibles, le fer passe d'un régime de combustion hétérogène (en surface) à un régime de combustion homogène (en phase vapeur), ce qui sera infirmé par de nombreux travaux ultérieurs. Ces changements de pente des courbes ont pu être retrouvés dans deux enceintes différentes de contenu de 0,6 et 3,8l (Kirschfeld, 1965), et également pour des aciers inoxydables au chrome, qui présentaient des vitesses de propagation du même ordre de grandeur que celles du fer et de l'acier doux (Kirschfeld, 1968).

Dans la même période, Harrison et Yoffe (1961) ont également travaillé sur des fils de métaux de 1 mm de diamètre et ont eux aussi trouvé que v_{pr} augmente avec $\sqrt{P_{ox}}$, mais aussi qu'elle augmente avec la concentration d'oxygène et la température initiale des fils de fer. Sans se prononcer sur le mécanisme limitant la propagation, ils concluent cependant que le taux de propagation doit être déterminé en grande partie par la capacité de diffusion de l'oxygène dans les oxydes et par les propriétés thermomécaniques de ceux-ci. Ils soulignent cependant que la *vitesse de combustion* doit être dissocié de la *vitesse de propagation* du front de combustion, suggérant déjà que le rapport de la quantité de métal brûlé sur la quantité de métal fondu puisse être inférieur à 1.

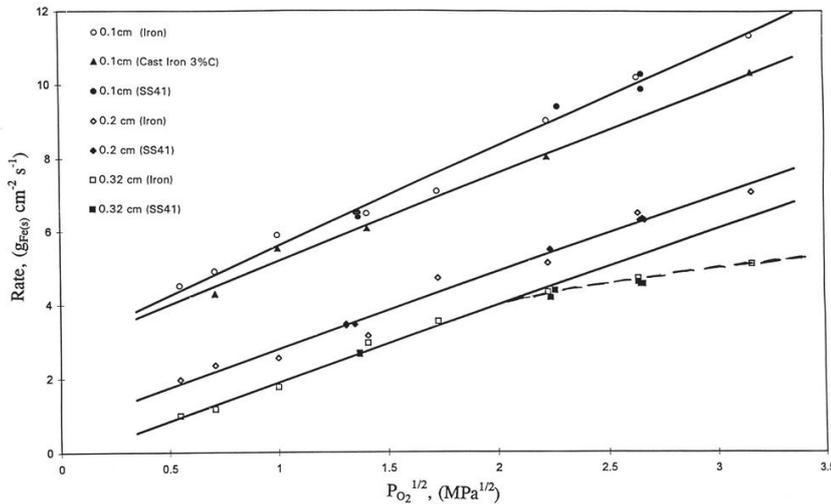


FIGURE II.11: Évolution de v_{pr} en fonction de $\sqrt{P_{ox}}$ pour des barreaux d'acier et de fer de divers diamètres, d'après les travaux de Steinberg *et al.* et Sato *et al.*, cités dans Wilson *et al.* (1997).

L'augmentation de v_{pr} avec la pression a été plus tard confirmée à de nombreuses reprises pour le fer et l'acier doux (Sato, 1989; Sato et Hirano, 1986; Sato *et al.*, 1983) ainsi que pour les aciers inoxydables au chrome (Benz et Stoltzfus, 1986; Sato, 1989; Steinberg *et al.*, 1989). Wilson *et al.* (1997) ont présenté une comparaison des résultats obtenus par Sato *et al.* et par Steinberg *et al.* sur des barreaux de fer pur et d'acier doux. Les résultats des deux équipes sont en très bon accord, et confirment la dépendance de v_{pr} en $\sqrt{P_{ox}}$ (voir figure II.11). Cependant, contrairement à Kirschfeld, les chercheurs trouvent d'une part, que la diminution du taux de dépendance de v_{pr} avec $\sqrt{P_{ox}}$ se produit vers 40 bars environ, et d'autre part qu'elle se produit pour les diamètres d'échantillons les plus élevés (3,2 mm).

La dépendance de v_{pr} en fonction de P_{ox} semble plus complexe dans le cas des aciers au chrome, et variable suivant la composition de l'acier. Benz et Stoltzfus (1986) ont trouvé une relation de proportionnalité entre v_{pr} et P_{ox}^n , où n vaut 0,075 dans la gamme 68-275 bars, et 0,26 dans la gamme 276-689 bars. Sato (1989) a quant à lui trouvé une augmentation à peine perceptible de v_{pr} avec la pression dans le cas des aciers 304 et 316. Cette dépendance moins forte est également confirmée par Steinberg *et al.* qui trouvent, pour des barreaux de 316L de 3,2 mm de diamètre, une augmentation de v_{pr} de 10 à 11,5 mm.s⁻¹ seulement sur une plage de 35 à 200 bars.

Une discussion sur les causes permettant d'expliquer le rapport entre v_{pr} et $\sqrt{P_{ox}}$ sera faite plus loin dans ce chapitre, en § II.6.2.c. On peut noter cependant que l'« étendue de la réaction » (rapport de la quantité de métal brûlé sur la quantité de métal fondu (*Extent of Reaction*)) est suspectée de croître avec la pression mais seulement pour les pressions faibles, ne pouvant à elle seule expliquer l'augmentation de v_{pr} avec P_{ox} sur toutes les gammes de pression. Il semble en effet qu'au-delà de 15 bars, il y ait un excès d'oxygène dans le liquide, entraînant un rapport de 1 quelle que soit la pression (Suvorovs, 2007; Wilson *et al.*, 2000).

Soufflage Peu d'expériences ont été réalisées avec un soufflage d'oxygène à la surface du métal en combustion. Les quelques études disponibles ne mentionnent que des vitesses relativement faibles par rapport aux vitesses de gaz qui peuvent être rencontrées dans les cas réels d'accident.

McIlroy et Zawierucha (1989) ont utilisé un dispositif du nom de « *flow tester* », principalement conçus pour étudier le comportement en combustion d'alliages à faible pression et/ou faible pression partielle d'oxygène. L'utilisation d'un soufflage n'a donc ici pour objectif que d'assurer le renouvellement de l'oxygène au niveau de la zone de combustion à ces faibles pressions. Ils ont cependant constaté une augmentation de l'inflammabilité (diminution de la pression seuil) de l'acier au carbone, et dans une moindre mesure du 316L avec des flux d'oxygène de l'ordre de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ à des pressions de 4, à 35,5 bars sur des barreaux de 3,2 mm de diamètre (McIlroy et Zawierucha, 1989). Il est cependant à prévoir que les effets du soufflage soient beaucoup plus spectaculaires pour des flux de l'ordre de ceux qui existent dans des canalisations d'oxygène en service par exemple.

Des essais, réalisés plus tard à vitesses de flux plus élevées sur de l'acier 316L, ont montré l'influence complexe du soufflage sur la combustion d'aciers au chrome. Forsyth *et al.* (2003) ont réalisé des essais de combustion de tubes et de barreaux de 316L avec et sans soufflage à des pressions de 34 à 100 bars. Ils ont exploré une gamme de vitesses de 0 à 60 m.s^{-1} , et constatent deux types de comportements différents selon la gamme de vitesses. De 9 à 15 m.s^{-1} , le seuil de pression d'allumage est globalement plus faible que celui qui est observé sans soufflage ; en revanche, fait intéressant, les longueurs brûlées augmentent lorsque la vitesse du flux diminue. Au-delà de 15 m.s^{-1} , les auteurs ont cependant observé une forte diminution de la longueur brûlée, ainsi qu'une plus grande difficulté à initier la combustion. Aucun essai réalisé sur les tubes n'a donné lieu à une propagation, semblant montrer qu'un fort rapport surface/volume tendrait à diminuer l'inflammabilité de l'acier inoxydable. Les chercheurs attribuent cette observation à l'augmentation des pertes de chaleur par convection, mais l'explication de ces phénomènes est sans doute plus complexe, et doit faire intervenir la nature particulière des oxydes formés pendant la combustion, ainsi qu'une interaction de type mécanique entre le flux de gaz et le métal en combustion.

Des vitesses d'oxygène encore plus élevées (430 m.s^{-1}) ont été utilisées par Bates *et al.* (1979), pour observer l'effet d'un flux d'oxygène à grande vitesse dans des conditions d'allumage impliquant la rupture des échantillons à 68 bars. Les chercheurs ont montré que la température de démarrage d'un régime auto-entretenu pouvait être considérablement diminuée par l'enlèvement des oxydes et l'exposition de métal frais pour plusieurs aciers inoxydables et aciers au carbone (allumage en deçà de 600 K environ).

II.5.2.c Paramètres liés au métal

Dimension et forme des échantillons Kirschfeld (1960b, 1961a) a montré, rapprochant ses propres travaux de ceux de Harrison et Yoffe (1961), que v_{pr} est inversement proportionnelle au diamètre pour de nombreux métaux, et pour des diamètres de 0,2 mm à 2 mm. Les essais qu'il a également menés sur des rubans repliés selon des formes différentes et de sections différentes d'acier au carbone (0,5%), ainsi que sur des tubes creux, ont montré que la forme des rubans n'influe que peu sur v_{pr} , mais que v_{pr} dépend en revanche directement de la section des rubans, comme il l'avait déjà observé pour les fils (Kirschfeld, 1962).

L'ensemble des recherches qui ont suivi s'accordent sur le fait que v_{pr} augmente quand le diamètre ou la section des échantillons diminue (Benz *et al.*, 1989; Sato, 1989; Sato *et al.*, 1983), et que la pression seuil diminue alors également (Samant *et al.*, 2003). Benz et Stoltzfus (1986) ont attribué la diminution

de v_{pr} lorsque la section augmente à une diminution de l'étendue de la réaction. Ils proposent un modèle qui reproduit cette tendance et concluent, comme [Harrison et Yoffe \(1961\)](#) avant eux, que l'étendue de la réaction ne doit être égale à 1 que pour les diamètres les plus faibles.

Le seuil de pression et la vitesse de propagation varient également considérablement lorsque l'échantillon est poreux ou présente un rapport surface/volume différent ([Janoff et Pedley, 1997](#)). Par ailleurs, [Suvorovs \(2007\)](#) a montré que la forme de la section des échantillons (sections triangulaires, carrées ou cylindres) avait un effet sur la vitesse de propagation à surface de section équivalentes : v_{pr} est plus importante pour les échantillons présentant un rapport de la surface externe sur le volume plus grand (soit dans l'ordre : section triangulaire, carrée, et circulaire). Cet effet de la géométrie sur la vitesse de propagation serait plus évident pour les sections plus grandes ([Suvorovs et al., 2006](#)). [Suvorovs et al. \(2006\)](#) interprètent principalement cette influence par une augmentation de la surface de l'interface liquide-solide, qui entraînerait une plus grande surface de réaction ainsi qu'un plus grand transfert de chaleur au barreau, qui fond, et brûle ainsi plus vite.

Température initiale Des essais de combustion avec préchauffage de barreaux ont été effectués par plusieurs chercheurs, et ont montré une influence de la température initiale de barreaux d'acier doux et d'acier au chrome sur la propagation.

[Sato et Hirano \(1986\)](#) ont préchauffé dans une enceinte sous argon des échantillons d'aciers doux de 3,2 mm de diamètre, puis ont rempli l'enceinte d'oxygène pur à des pressions de 10 à 100 bars. Ils ont trouvé une nette augmentation de v_{pr} en fonction de la température de préchauffage (de 200 à 1 400 K) d'échantillons d'acier doux de 3,2 mm de diamètre. Cet effet était d'autant plus marqué que la pression était élevée. En revanche, des mesures par pyrométrie de la température du liquide en combustion ont montré que le préchauffage ne semble pas influencer de manière significative sur la température du liquide. Les chercheurs ont observé une augmentation de la surface de l'interface solide-liquide lorsque la température initiale augmente. Ils interprètent l'augmentation de v_{pr} avec la température de préchauffage par un changement du taux de transfert thermique de la masse fondue au solide non brûlé causé par ce changement de géométrie de l'interface entre la masse fondue et le métal solide.

[Benz et Stoltzfus \(1986\)](#) ont ponctuellement observé le même phénomène d'augmentation de v_{pr} avec la température initiale du métal sur des barreaux de 316L chauffés à 850 K. Plus récemment, [Engel et al. \(2006\)](#) ont par ailleurs montré que l'augmentation de la température initiale (jusqu'à 1 000 K) entraînait une diminution de la pression seuil de l'acier inoxydable 304L.

Composition du barreau Il semble évident que la composition du barreau sera amenée à jouer un rôle de première importance sur son inflammabilité. La chaleur de combustion du métal ([Lowrie, 1983](#)), mais aussi ses propriétés thermophysiques ([Wilson et Stoltzfus, 2000](#)), ainsi que les caractéristiques des oxydes qu'il forme ([Glassman, 1959](#)) sont en effet les paramètres qui expliquent les différences majeures d'inflammabilité des métaux qui peuvent être observées.

Cependant, la présence d'éléments d'alliage, même en quantités minimales dans les matériaux testés pourrait aussi avoir une influence sur les seuils de pression et sur les vitesses de propagation, et pourraient être responsables dans certains cas de la dispersion des résultats observés entre différents chercheurs ([Tayal et al., 1997](#); [Zawierucha et Ilroy, 1989](#)).

L'acier inoxydable 316L (à très bas taux de carbone) semblerait par exemple avoir une pression seuil plus faible que le 316H (à plus fort taux carbone) ([Forsyth et al., 2003](#)). Ces effets pourraient être liés à des phénomènes de décarburation. De même, l'acier 316 a été trouvé plus résistant que le 304 ([Werley et Hansel, 1997](#)), probablement grâce à la présence de molybdène. D'autres chercheurs ont également observé des différences dans les seuils de pression d'alliages ayant subi des traitements thermiques différents, qu'ils attribuent à l'influence de la microstructure ou à la migration de certaines espèces en surface sur la combustion ([McIlroy et Zawierucha, 1991](#)). D'une manière similaire, l'acier inoxydable semblerait présenter des seuils plus faibles après avoir subi un recuit ([Zabrenski et al., 1989](#)).

II.5.2.d Paramètres liés au dispositif

Plusieurs travaux montrent la grande importance de l'évacuation de la matière fondue et brûlée sur le déroulement de la propagation.

Essais de combustion avec propagation de bas en haut Sato *et al.* (1983) et Hirano et Sato (1993) ont réalisés des expériences dans lesquelles les barreaux sont positionnés verticalement mais l'allumage se faisant à leur extrémité supérieure. Ils ont montré que les vitesses de propagation sont nettement supérieures lorsque la propagation se fait de haut en bas plutôt que de bas en haut, les effets étant beaucoup plus marqué lorsque la pression augmente (facteur 2 sur v_{pr} à 1 bar, supérieur à 3 à 10 bars). Ils ont également pu mettre en évidence deux comportements distincts selon la pression (voir figure II.12). À basse pression (5 bars), le liquide semble assez visqueux, et tombe sous forme de gouttes le long du barreau, par à-coups comparables à ceux qui sont observés en configuration de propagation de bas en haut. À haute pression en revanche (50 bars), le liquide qui coule le long du barreau est beaucoup plus fluide, rapide et offre une surface de contact avec le barreau beaucoup plus grande.

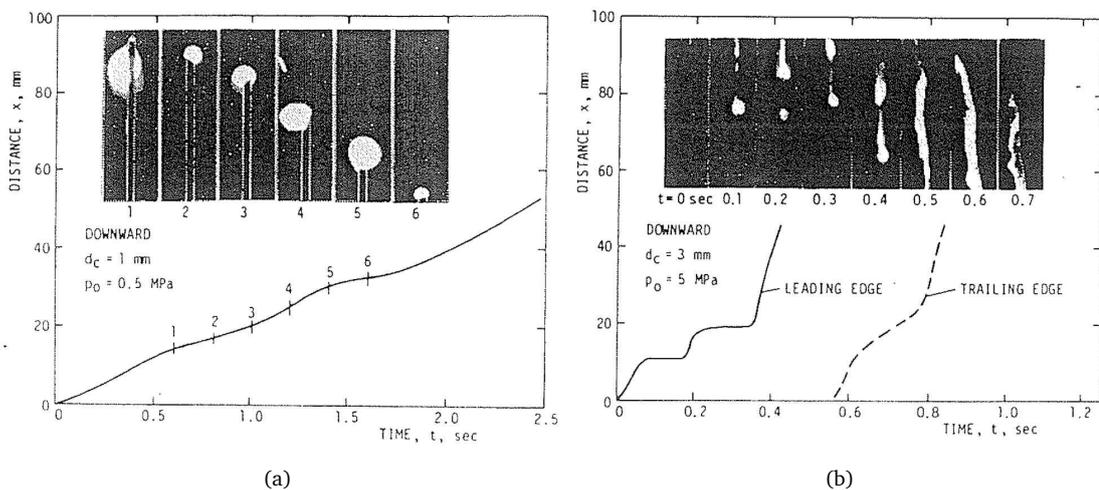


FIGURE II.12: Évolution de la position du front de fusion en fonction du temps en configuration de combustion de barreaux d'acier doux avec propagation de haut en bas (a) à basse pression (5 bars), (b) et à haute pression (50 bars) d'oxygène, d'après Sato *et al.* (1983).

Même dans une configuration de propagation de bas en haut, Zabrenski *et al.* (1989) ont étudié l'effet d'un angle de l'échantillon sur v_{pr} dans le cas de barreaux de 304L, et ont rapporté des effets variables selon la pression, plutôt aggravants aux pressions faibles. Ils suggèrent que la présence de liquide fondu accumulé à l'extrémité sur barreau pourrait favoriser la combustion aux pressions proches du seuil, et au contraire l'inhiber aux pressions élevées.

Essais en gravité réduite De nombreux essais en gravité réduite dans une configuration de propagation de bas en haut ont été réalisés par Steinberg et ses collaborateurs depuis les années 1990 (Steinberg et Benz, 1991; Steinberg *et al.*, 1992b, 1993b; Ward et Steinberg, 2007, 2009). Ces essais ont indubitablement montré que la vitesse de propagation de la combustion était considérablement augmentée en gravité réduite, (d'un facteur 1,5 à 2), même s'il est accepté, d'après toutes les observations vidéos et coupes métallographiques des échantillons après essai que la gravité réduite ne change pas fondamentalement le processus de combustion du fer.

Dans des conditions de gravité réduite, la goutte de métal en combustion qui se forme à l'extrémité inférieure de l'échantillon ne tombe pas périodiquement, mais s'accumule en une boule de métal et d'oxyde fondu de

volume croissant, maintenue par sa tension de surface. L'hypothèse d'une augmentation de la température du bain en combustion, causée par l'accumulation de liquide à l'extrémité du barreau a été envisagée pour expliquer l'augmentation de v_{pr} (Steinberg *et al.*, 1992b), en se basant sur le fait que la luminosité globale du phénomène est plus élevée (Steinberg *et al.*, 1993b). Le fait que la chute périodique des gouttes en gravité normale correspond toujours à une diminution importante de la température de combustion (environ 1 000 K) (Kurtz *et al.*, 1996), semble également indiquer que la température du liquide doit être plus importante en moyenne lorsque le liquide reste à l'extrémité que lorsque les gouttes s'en séparent périodiquement. Ward (2007) a cependant émis des doutes quant au fait qu'une augmentation de température soit le seul phénomène responsable de l'augmentation de v_{pr} . En effet, la forme de l'interface solide-liquide est modifiée considérablement en gravité réduite, ce qui pourrait favoriser le transfert de chaleur de la phase liquide en combustion vers la phase solide et augmenter ainsi la vitesse de propagation du front de fusion (Ward *et al.*, 2006; Ward, 2007; Ward et Steinberg, 2009).

Influence de la mouillabilité d'un échantillon Une expérience intéressante a également été menée par Sato et Hirano (1986) sur des échantillons d'acier doux permettant de mettre en lumière l'importance de l'interface liquide-solide sur la propagation. Ils ont revêtu l'extérieur d'échantillons d'acier doux d'une couche d'or, et ont obtenu des vitesses de combustion 20 % plus grandes. Ils ont attribué ce résultat à la plus grande mouillabilité de l'or qui, faisant remonter le liquide sur le côté, change la surface de l'interface liquide-solide.

II.5.3 Critique de la pertinence des tests standard

Même si les causes de l'initiation des accidents graves sur les systèmes métalliques utilisant l'oxygène sont encore assez obscures, on pense qu'ils pourraient être dus à l'impact sur une surface métallique de particules lancées à grandes vitesses dans le flux d'oxygène. Dans tous les cas, le percement d'une structure sous pression qui peut en résulter entraîne l'engouffrement rapide de grandes quantités d'oxygène au travers de la brèche, sous l'effet de la forte différence de pression existant entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil sous pression. Lorsque la brèche est ouverte, ce flux, agissant aussi bien par enlèvement des produits de combustion que par érosion mécanique, modifie complètement les conditions de propagation. Malheureusement, très peu d'effort ont été faits jusqu'à présent pour intégrer ces aspects dynamiques et géométriques dans des tests standard. En effet, la stabilité artificielle du régime pseudo-stationnaire de propagation obtenue en configuration de bas en haut, bien que permettant d'obtenir des résultats reproductibles, occulte complètement l'influence potentielle de la présence de liquide à haute-température aux abords de la zone de combustion. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au § II.5.2.b, les configurations impliquant un soufflage à forte vitesse ont très rarement été testées.

Le caractère « monodimensionnel » des échantillons habituellement utilisés dans le PIT est également très éloigné des structures réelles qui présentent des surfaces beaucoup plus grandes. Ici aussi, seuls quelques essais de combustion sur des échantillons à géométrie plane ont été réalisés. Slusser et Miller (1983) ont observé le percement et la combustion subséquente d'échantillons de type disque d'épaisseur 3 mm d'acier au carbone et d'acier inoxydable, initiés par une charge pyrotechnique. Un banc de test utilisant des tronçons de canalisation sous pression a également été mis en œuvre au centre de test de Richemont dans les années 1970-1980 ; les résultats obtenus ont été présentés par Dieguez *et al.* (1988). Plus récemment, un dispositif permettant de tester des disques métalliques a été mis en place en Allemagne au BAM (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*) dont les premiers résultats ont été publiés dans (Binder *et al.*, 2006). Cependant, la quantification des résultats obtenus est difficile, et se traduit le plus souvent seulement par une évaluation de la surface de la brèche formée avant extinction.

Certains chercheurs ont déjà exprimé des réserves quant au caractère absolu de la définition actuelle de l'inflammabilité des métaux. Steinberg *et al.* (1989) ont en effet montré que le classement des métaux pouvait être différent selon que le critère d'inflammabilité est compris en terme de pression seuil ou de vitesse d'inflammabilité, et également que le classement est susceptible de changer selon les diamètres des échantillons

testés. Le caractère problématique du choix arbitraire d'une longueur brûlée comme critère de propagation déjà mentionné plus haut est également toujours d'actualité. Il a pourtant été montré que la longueur prise comme référence a des répercussions sur la détermination des pressions seuils (Lynn, 2009). Ainsi, un échantillon qui s'éteindrait après la consommation de la longueur du critère sera quand même considéré comme « brûlé », pouvant conduire à une surestimation de l'inflammabilité d'un alliage. Inversement, le fait que la propagation de la combustion ne fasse que sur quelques centimètres ne permet pas de présager d'éventuels dégâts dans les cas où cette propagation minimale mènerait par exemple au percement d'un appareil sous pression, ou à la destruction d'une pièce maîtresse d'un système.

Par ailleurs, les essais réalisés dans le cadre du PIT sont coûteux et donc généralement réalisés en petit nombre, se révélant souvent statistiquement non significatifs. Suvorovs (2007), en se basant sur des calculs statistiques suggère un minimum de 22 essais par condition pour assurer une certitude suffisante sur la validité des résultats. Comme le suggère Lynn (2009), il paraîtrait même plus raisonnable de ne pas déterminer de seuil fixe de pression, mais plutôt d'utiliser une probabilité correspondant à un « certain niveau de sécurité » en fonction de la pression.

II.6 Schéma global de la combustion des aciers

La section ci-dessous propose d'établir un bilan succinct de l'état actuel de la compréhension de l'allumage et de la propagation de la combustion du fer et de l'acier sous atmosphère d'oxygène.

II.6.1 L'allumage du fer et des aciers

Nous avons vu au § II.4.1 que la température d'allumage d'un métal peut dépendre de nombreux facteurs comme en attestent les écarts importants entre les températures d'allumage rapportées par divers auteurs, de 533 à 1 613 K (voir notamment (Breiter *et al.*, 1977; Grosse et Conway, 1958; Reynolds, 1959)).

Il semble que les principaux facteurs affectant la température d'allumage du fer et des aciers sont : le développement de la couche d'oxyde, et le rapport surface/volume de l'échantillon.

II.6.1.a L'allumage : un équilibre thermique

L'oxyde de fer FeO étant convenablement adhérent à la surface de métal (voir son coefficient de Pilling-Bedworth en table II.3), et peu susceptible de se fissurer, la température de transition T_{trans} du système fer-oxyde à laquelle l'oxyde perd ses propriétés protectrices correspond à la température de fusion du FeO, c'est-à-dire 1 650 K. Cependant, cet oxyde, même en phase solide, est également très peu protecteur de l'oxydation à cause de sa grande perméabilité au fer (Hauffe, 1965). Le fer est donc susceptible de s'oxyder relativement rapidement.

Deux cas de figure peuvent ainsi se présenter lors de l'allumage d'un échantillon de fer :

- lorsque le taux de pertes de chaleur est faible (fort partitionnement et/ou chauffage très rapide), l'échauffement produit par l'oxydation en phase solide est suffisant pour conduire à l'allumage (les gains thermiques excèdent les pertes) qui se produit avant la température de transition, et à une température d'autant plus faible que le rapport surface/volume est important.
- lorsque le taux de pertes de chaleur est fort (échantillon massif), l'allumage ne se produit qu'à la perte des propriétés protectrices de l'oxyde de fer de surface, par fusion de celui-ci.

De nombreux exemples de chacun de ces deux cas peuvent être trouvés dans la littérature. Bolobov (2001) a mis en évidence des températures d'allumage de feuilles d'acier plus faibles d'environ 300 K que celles de matériaux plus massifs, montrant l'effet du rapport surface/volume sur la propension à l'allumage.

Bien que certains chercheurs n'aient pas pu mettre en évidence l'effet d'une variation du taux de chauffage des échantillons (Mellor, 1967), il semble que ce ne soit le cas que pour des taux de chauffage relativement

faibles (10 à 200 K.min⁻¹). En effet, la comparaison déjà mentionnée (voir § II.4.1.b) des résultats obtenus sur des échantillons massifs par von Grosse *et al.* et par Laurendeau *et al.* montre une influence importante du taux de chauffage sur la température d'allumage d'échantillons massifs (Laurendeau et Glassman, 1971). Von Grosse *et al.* ont chauffé préalablement leurs échantillons sous atmosphère inerte puis les ont brutalement exposés à un flux d'oxygène, alors que Laurendeau *et al.* ont chauffé les échantillons progressivement dans une atmosphère d'oxygène jusqu'à l'allumage. Von Grosse *et al.* obtiennent une température d'allumage de 930 K alors que Laurendeau *et al.* trouvent 1 315 K. En effet, les expériences de von Grosse *et al.* se placent dans le premier cas de figure : lorsque les échantillons chauffés sont brutalement exposés un flux d'oxygène, la formation d'oxyde en surface est minimale, le rôle protecteur de la couche d'oxyde est quasiment inexistant, et la rapidité du chauffage ne permet que peu de pertes thermiques par conduction et convection ; ainsi, la température d'allumage correspond à une température critique, plus basse que la température de transition. Dans les expériences de Laurendeau *et al.*, en revanche, une couche d'oxyde épaisse a le temps de se former au cours du chauffage, et la chaleur produite par oxydation peut se dissiper par convection et par conduction dans l'échantillon ; la température d'allumage ne sera atteinte qu'à la température de transition, avec la fusion ou la fissuration de la couche de FeO de surface.

II.6.1.b *Fracture et exposition de métal frais*

Dans leurs travaux, Bolobov (1999); Bolobov *et al.* (1991, 1992); Bolobov et Podlevskikh (2007) ont eux aussi clairement mis en évidence sur le fer et les aciers l'existence d'une transition se produisant au cours du processus d'allumage, lorsque l'oxyde solide protecteur de surface perd ses propriétés protectrices. Bolobov a montré que, dans des conditions d'allumage identiques, la température d'allumage était constante pour le fer (Bolobov, 2001) comme pour les aciers au chrome (Bolobov *et al.*, 1991) dans une gamme de pression de 2 à 200 bars. En effet, l'oxydation du fer et des aciers en phase solide étant limitée par la diffusion, le taux d'oxydation est indépendant de la pression jusqu'à ce que la couche d'oxyde perde ses propriétés protectrices (Kubaschewski et Hopkins, 1962). Selon Bolobov (2001), la couche de FeO qui se forme sur le fer et les aciers au carbone semble perdre ses propriétés protectrices à une température légèrement inférieure à sa température de fusion. En revanche, Bolobov *et al.* (1991) a observé que les aciers inoxydables au chrome perdent leurs propriétés protectrices avec la fusion du métal sous la couche d'oxyde. Les essais réalisés par Reynolds (1959) sur de l'acier inoxydable 430 sous oxygène, à des pressions 1 à 7 bars vont dans le même sens, indiquant une température d'allumage entre 1 622 à 1 639 K.

D'autres recherches, dans lesquelles les échantillons étaient sollicités mécaniquement jusqu'à la rupture sous un flux intense d'oxygène lors de l'allumage, ont montré que la température d'allumage de l'acier inoxydable était considérablement diminuée lorsque le métal frais est exposé au flux d'oxygène (Bates *et al.*, 1979). Bolobov *et al.* ont également réalisé des essais impliquant une sollicitation mécanique des échantillons au moment de l'allumage sur divers métaux (fracture (Bolobov et Podlevskikh, 2007), ainsi que des ondes de choc (Bolobov, 1998)), et ont trouvé que les températures d'allumage étaient considérablement plus faibles dans ces cas, et que par ailleurs elles diminuaient lorsque la pression d'oxygène augmentait, et variaient également selon la nature du gaz oxydant employé (Bolobov et Podlevskikh, 2007).

Il est probable qu'une augmentation de la propension à l'allumage soit également observable dans tous les dispositifs impliquant une fragilisation de la couche d'oxyde (compression adiabatique (Newton *et al.*, 2009; Newton et Steinberg, 2009), friction (Gunaji et Stoltzfus, 1993) ou impact de particules métalliques (Dees *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 1988)).

II.6.1.c *Allumage par laser ou source radiative focalisée*

Plusieurs expériences ont été faites en provoquant l'allumage par focalisation d'une source laser ou d'une source radiative focalisée. Ces techniques permettent en principe de produire un échauffement très localisé et beaucoup plus rapide que ceux qui peuvent être obtenus dans des fours ou par induction. La possibilité offerte par ces méthodes de quantifier parfaitement l'énergie déposée présente également un intérêt scien-

tifique considérable. Par ailleurs, les risques de contamination de l'échantillon à tester par un promoteur pyrotechnique sont écartés.

Les premiers essais ont été réalisés dans les années 1970 par des chercheurs russes dans le cadre de l'étude de l'allumage de divers métaux, en utilisant des lasers CO₂ (Arzuov *et al.*, 1979) et YAG (Kirichenko *et al.*, 1989) de faibles puissances (< 30 W) sur des tôles minces (davantage de travaux du même type sont cités dans (Prokhorov *et al.*, 1990)). Plus tard, des chercheurs de la NASA ont effectué des essais sur des échantillons massifs (cylindres d'environ 5 à 6 mm de diamètre et de hauteur) de divers métaux par focalisation en surface par un laser CO₂ de puissance entre 10 et 600 W (Bransford, 1986, 1985; Bransford *et al.*, 1988a,b; Nguyen et Branch, 1985, 1987). D'autres travaux ont également été menés en utilisant le rayonnement d'une lampe au xénon focalisée émettant dans la gamme de longueurs d'onde 300-1000 nm (avec des intensités de l'ordre du MW.m⁻²) (Abbud-Madrid *et al.*, 1993, 1994; Branch *et al.*, 1992, 1999).

Comme les chercheurs utilisant des méthodes de chauffage traditionnelles, Bransford (1985) a trouvé que la température d'allumage de l'acier inoxydable était indépendante de la pression de 4 à 100 bars, et qu'elle intervenait au moment de la fusion du métal, par effondrement de l'ensemble de l'échantillon métallique sous la couche d'oxyde. Nguyen et Branch (1987) ont eux aussi trouvé que la température d'allumage de l'acier inoxydable 302 était indépendante de la pression de 3 à 50 bars, et se produisait lors de la fusion de l'acier sous l'oxyde.

En ce qui concerne l'acier au carbone, Nguyen *et al.* rapportent que son allumage a été observé à une température légèrement inférieure au point de fusion de l'oxyde; la température d'allumage semble par ailleurs diminuer légèrement (quelques dizaines de kelvins) lorsque la pression augmente de 1 à 70 bars. Abbud-Madrid *et al.* (1994), confirmant ces résultats, ont trouvé une température d'allumage du fer pur de 1 470 K.

Les résultats obtenus dans l'étude de l'allumage du fer et des aciers impliquant des lasers ou des sources focalisées sont très similaires à ceux qui ont été rapportés par ailleurs. Les faibles puissances utilisées, la petite taille des échantillons et les durées d'irradiation de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes rapprochent en effet ces expériences de celles qui impliquent un chauffage par induction et permettent d'expliquer la similitude des résultats obtenus. Des résultats différents pourraient cependant être obtenus avec des intensités lumineuses plus importantes et des temps de chauffe plus courts.

II.6.2 Propagation de la combustion

Deux modèles théoriques existent actuellement pour expliquer le mécanisme de propagation de la combustion sur des échantillons massifs de fer et d'aciers en régime de combustion auto-entretenu : celui de Steinberg *et al.* décrit dans (Steinberg *et al.*, 1997; Wilson et Stoltzfus, 1997) et celui de Hirano *et al.* décrit dans (Hirano et Sato, 1993; Hirano *et al.*, 1983; Sato et Hirano, 1988; Sato *et al.*, 1983). Des schémas résumant chacune de ces théories sont représentés en figure II.13 (a) et (b).

Les deux modèles s'accordent sur le déroulement général des événements suivants :

- adsorption, dissociation et incorporation de l'oxygène à la surface de l'oxyde de fer liquide ;
- transport de l'oxygène dans le liquide jusqu'au lieu de la réaction, à l'intérieur de la goutte ;
- oxydation du fer par l'oxygène à l'intérieur du bain liquide ;
- transfert d'une partie de la chaleur produite jusqu'à l'interface liquide-solide provoquant la fusion de fer non oxydé.

Cependant, il y a désaccord entre les deux équipes au sujet de l'endroit exact où est située la zone de réaction, du mécanisme d'incorporation de l'oxygène et des mécanismes limitant le taux global de propagation. Se basant sur les nombreuses observations des chercheurs montrant des mouvements convectifs intenses dans le liquide en combustion, Hirano *et al.* considèrent que la goutte fondue se compose d'un mélange de métal frais et de métal non oxydé dans lequel des mouvements de convection ont lieu, contribuant au brassage des réactifs et au transfert de chaleur. Selon eux, l'oxydation du fer se produirait plutôt dans la masse du bain d'oxyde ou à proximité de l'interface solide-liquide. Selon Steinberg *et al.* en revanche, la combustion a

II.6. SCHÉMA GLOBAL DE LA COMBUSTION DES ACIERS

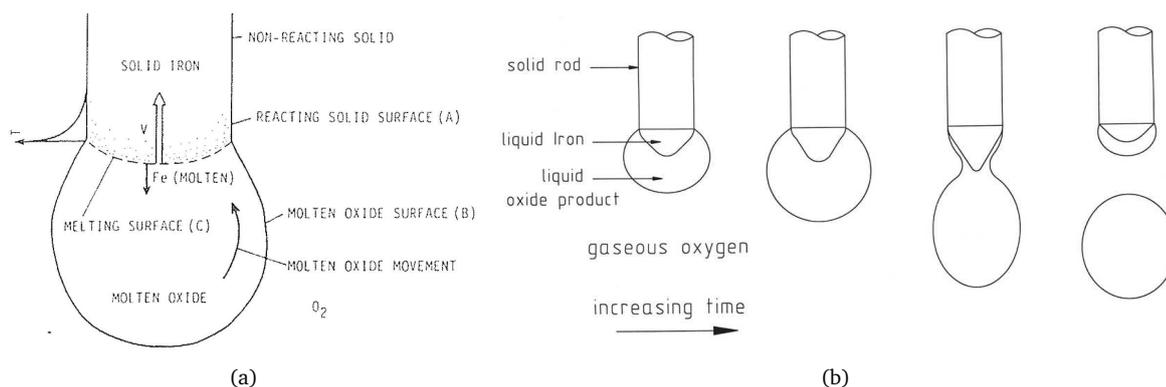


FIGURE II.13: Schémas des modèles physiques de la combustion de barreaux de fer (a) selon Hirano *et al.* (d'après Sato *et al.* (1983)), et (b) selon Steinberg *et al.* (d'après Wilson et Stoltzfus (1997)).

lieu au niveau d'une interface distincte entre le fer liquide non brûlé et l'oxyde de fer liquide contenant un excès d'oxygène, appuyant leur affirmation par des résultats expérimentaux et l'analyse d'échantillons brûlés resolidifiés montrant deux phases séparées coexistant dans le liquide (voir § II.3.3.b).

II.6.2.a Les températures atteintes en surface et dans le bain

Bien que présentant de nombreuses difficultés techniques (voir § III.7), plusieurs tentatives de mesures des températures de surface du bain liquide en combustion ont été réalisées et rapportés dans la littérature. Harrison et Yoffe (1961) ont mesuré la température de surface de fils de fer d'1 mm de diamètre en combustion en utilisant un pyromètre à deux couleurs, évaluant la précision de leur mesure à ± 300 K. Ils ont observé des variations périodiques de la température d'une amplitude d'environ 250 à 350 K, qu'ils ont attribuées à la chute régulière des gouttelettes brûlées. Ils ont également observé une nette augmentation de la température (prise au maximum des variations périodiques) avec la pression d'oxygène, de 2 100 K à 2 bars à 2 400 K à 100 bars avec un maximum absolu mesuré de 2 600 K.

Plus récemment, Sato et Hirano (1986) ont évalué la température de surface de la goutte liquide lors de la combustion de barreaux de 3,2 mm de diamètre en utilisant un pyromètre à deux couleurs. Ils obtiennent une température de surface d'environ 2 700 K à 10 bars, augmentant jusqu'à 3 000 K à 20 bars puis plus doucement jusqu'à 3 200 K à 100 bars. Ils ont cependant montré que, bien que la vitesse de propagation augmente considérablement lorsque les échantillons étaient préchauffés (voir § II.5.2.c), la température de la surface de la goutte en combustion, elle, ne varie pas, quelle que soit la température initiale de l'échantillon (entre 200 et 1 400 K).

Kurtz *et al.* (1996), utilisant un dispositif de pyrométrie spectrale, ont trouvé des températures de surface variant de manière cyclique entre 2 500 K et 4 000 K. Ils ont observé que la température augmente progressivement au cours de l'accumulation de métal liquide à l'extrémité du barreau (propagation de bas en haut), atteignant un maximum au moment où la goutte est sur le point de se détacher ; à son détachement, la température chute d'environ 1 000 K. On peut remarquer que la température adiabatique calculée par les auteurs pour l'oxydation du fer à 16,3 bars serait de 4 200 K ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que les températures maximales qu'ils mesurent.

Ces mesures semblent cohérentes avec les températures connues de fusion et d'évaporation du fer et de l'oxyde de fer. Elles confirment également le fait que le taux de combustion est dépendant, au moins dans une certaine gamme de pression, de la pression d'oxygène.

II.6.2.b L'importance de la convection

Les mesures de températures présentées ci-dessus ont été réalisées pendant le régime cyclique procuré par la configuration de propagation de bas en haut. De nombreuses mesures avaient également été réalisées dans le cadre de la détermination des températures d'allumage des métaux (voir § II.6.1), mais ne fournissaient pas de données au-delà. Une étude intéressante de la température depuis l'allumage jusqu'à la combustion complète d'un échantillon massif d'acier a permis de combler ce manque, publiée d'abord par Ohtani, puis par Sato (Ohtani, 1990; Sato *et al.*, 1995). Les chercheurs ont mesuré par pyrométrie à deux couleurs l'évolution de la température d'un échantillon d'acier au carbone (cylindre de 10 mm de diamètre) au cours de son allumage (chauffage sous argon à environ 1 500 K, puis exposition rapide à l'oxygène) et de sa combustion dans une atmosphère d'oxygène statique à 50 bars (Sato *et al.*, 1995). Ils ont observé que l'entrée brusque d'oxygène est toujours suivie immédiatement par une augmentation importante de la température de surface jusqu'à 3 000 K, voire 4 000 K. Cependant, les chercheurs ont observé que les échantillons pouvaient se comporter de deux manières différentes vis-à-vis de cette augmentation de température. Si la température maximale atteinte était supérieure à 3 200 K, la combustion s'étendait à l'ensemble de l'échantillon en volume, alors qu'en deçà de cette température, l'échantillon refroidissait, et seule une épaisse couche d'oxyde (0,5 mm) pouvait être observée à sa surface des échantillons analysés après essai. L'allumage se produisait toujours de la manière suivante : de très petites taches brillantes apparaissaient en surface (probablement dues à la fusion locale de l'oxyde) puis s'étendaient progressivement à son ensemble.

Bien que les températures de 4 000 K mesurées par Sato *et al.* (1995) à l'allumage semblent un peu excessives compte-tenu de la température connue de dissociation du FeO, leurs résultats indiquent la possibilité de formation d'une couche d'oxyde liquide qui ne « se mélangerait pas » avec le fer situé au-dessous, constituant une barrière protectrice. Les auteurs suggèrent à partir de ces observations que la condition de propagation de la combustion dans ces conditions « statiques » du bain liquide doit être reliée à l'établissement de mouvements de convection dans le bain permettant le mélange du métal frais et de l'oxyde.

En effet, il est clair que, lors de la combustion du fer, impliquant un bain liquide présentant de fortes inhomogénéités de compositions et de températures, ce ne sont plus les forces de flottabilité qui sont à l'origine de la plupart de mouvements de convection. Une preuve de ce fait est notamment fournie par les mouvements de convection qui sont bien visibles dans les nombreuses expériences de combustion du fer en gravité réduite réalisées par Steinberg et Benz (1991). Ces mouvements sont en fait induits par des gradients de la tension superficielle, pouvant résulter de gradients de température ou de concentration à la surface. Cet effet est connu sous le nom d'effet de Marangoni (Guyon *et al.*, 2001). La relation entre la tension de surface et la température peut généralement être approximée par la relation suivante pour des variations de température modérées :

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (1 - b(T - T_0)), \quad (\text{II.19})$$

où γ représente le coefficient de tension superficielle et T_0 est la température ambiante. Le coefficient b , de l'ordre de 10^2 à 10^{-1} K^{-1} , traduit la diminution de l'énergie de surface liée à la diminution de la cohésion du liquide lorsque la température augmente. Le signe de b dépend de la composition de la phase liquide et détermine la direction de l'écoulement. Étant donné la dépendance de γ avec T , l'apparition d'un gradient de température parallèle à la surface d'un liquide fera naître une contrainte tangentielle, provoquant un mouvement dans le liquide le long de cette surface.

Sato *et al.* (1995) ont calculé le nombre adimensionné de Marangoni du système formé par la couche de fer liquide et d'oxyde liquide (un gradient linéaire de tension de surface est supposé entre l'oxyde liquide de surface et le fer fondu à l'interface solide-liquide). En comparant leurs résultats expérimentaux avec les valeurs du nombre de Marangoni dans chaque cas, ils concluent qu'un nombre de Marangoni de 80 au moins doit être atteint pour que l'échantillon brûle en volume au lieu de s'éteindre.

II.6.2.c Mécanisme limitant

Les chercheurs s'accordent généralement sur les principaux phénomènes susceptibles de limiter la réaction globale de propagation de la combustion de barreaux de fer et d'aciers :

- le mécanisme d'incorporation de l'oxygène à la surface de l'oxyde ;
- la diffusion de l'oxygène au-travers de l'oxyde liquide ;
- le transfert de chaleur ;

Auquel il faut ajouter le phénomène suivant, propre au régime de combustion dynamique impliquant de fortes vitesses d'écoulement du liquide en combustion :

- l'approvisionnement en oxygène gazeux à la surface.

Hirano *et al.* (1983) ont calculé pour chacune des trois premières hypothèses la dépendance de la vitesse de propagation en fonction des paramètres (pression, température, diamètre des échantillons). La meilleure correspondance entre les résultats expérimentaux et les taux de combustion calculés a été obtenue lorsque l'étape limitante était supposée être l'incorporation de l'oxygène au niveau de l'interface liquide-oxygène (Hirano *et al.*, 1983, 1984; Sato *et al.*, 1983). En effet, dans leur article, Hirano *et al.* (1983) ont montré que seul le phénomène d'incorporation de l'oxygène en surface permet d'expliquer la proportionnalité de v_{pr} avec $\sqrt{P_{ox}}$ (voir § II.3.2). D'autre part, constatant l'importance des mouvements de convection comme critère déterminant le démarrage de la combustion mis en évidence par Sato *et al.* (1995), et la présence attestée de ces mouvements en régime de combustion auto-entretenu (Sato *et al.*, 1982), ils constatent que la convection doit avoir un rôle majeur dans le transfert de chaleur et dans le transport de l'oxygène à l'intérieur du bain liquide. En conséquence, ils suggèrent que l'approvisionnement en oxygène doit être le mécanisme limitant la propagation.

Benz *et al.* (1989), constatant que le modèle de Hirano *et al.* ne pouvait expliquer l'évolution de la vitesse de propagation en fonction du diamètre des barreaux, ont suggéré que le transfert thermique puisse être le phénomène limitant, selon deux modalités différentes en fonction du diamètre des échantillons. Selon eux, l'augmentation du diamètre du barreau conduit à une diminution du rapport volume brûlé/volume fondu, et, à cause de l'augmentation des volumes globaux, le transfert de chaleur se ferait préférentiellement par conduction. Pour les diamètres les plus faibles, ce rapport serait proche de 1, et la convection serait le mode prépondérant de transfert de chaleur. Un peu plus tard, Steinberg *et al.* ont montré que dans la plupart des conditions de pressions habituellement testées (supérieures à 20 bars), la goutte fondue contient un excès d'oxygène dans le liquide (voir § II.3.3.b), et que le liquide contenant l'oxygène en excès est séparé nettement du fer liquide (Steinberg *et al.*, 1998, 1992a). Ils en avaient conclu que la réaction d'oxydation a lieu au niveau de l'interface entre ces deux phases. L'oxygène étant déjà en excès dans le liquide, ils suggèrent donc, contrairement à Sato *et al.* que le phénomène limitant n'est pas l'incorporation de l'oxygène à la surface de l'oxyde, mais la cinétique de la réaction d'oxydation entre l'oxygène et le fer au niveau de l'interface entre les deux phases.

Plus tard, Steinberg *et al.* (1997) ont fait une analyse dimensionnelle du phénomène de propagation de la combustion, dans le but d'identifier le régime qui contrôlerait le taux de propagation de la combustion des barreaux. Les auteurs cherchaient en particulier à reproduire par le calcul la relation de proportionnalité observée expérimentalement sur des barreaux de fer entre v_{pr} et le diamètre L de l'échantillon à la puissance $-0,7$. En comparant les coefficients globaux de transfert de masse et de transfert de chaleur issus de leur analyse dimensionnelle, ils trouvent que seul le coefficient de transfert de la chaleur entre la surface de réaction et le barreau solide permet de reproduire les tendances observées dans l'expérience, et concluent donc que le transfert de chaleur doit être le mécanisme limitant la propagation. Il faut cependant mentionner que cette analyse ne permet de retrouver que les tendances de v_{pr} observées pour des pressions de plus de 40 bars, et qu'elle se base *a priori* sur l'hypothèse d'une réaction localisée au niveau de l'interface entre le fer liquide et l'oxyde.

Dans la même période, Wilson *et al.* (1997), en considérant le fait que v_{pr} augmente linéairement avec $\sqrt{P_{ox}}$ en deçà de 45 bars, ont identifié un taux fonctionnel de LHHW (voir § II.3.2 susceptible de piloter la réaction. Cependant, constatant un excès d'oxygène dans le bain liquide, même à des pressions plus

faibles que 40 bars, ils identifient les réactions modélisées par le taux de LHHW comme ayant lieu au niveau de l'interface oxyde liquide-fer liquide, identifiant ainsi le mécanisme limitant comme la disponibilité de l'oxygène au niveau de cette interface. Leur modèle donne des résultats cohérents avec l'expérience entre 3 et 100 bars pour des barreaux de 1 mm de diamètres, et entre 3 et 50 bars pour des barreaux de 3,2 mm de diamètre. Cependant, au-delà de ces pressions, la vitesse de propagation n'augmente plus et c'est pour eux le signe que le mécanisme limitant change.

Dreizin (2000) note que les thèses de Steinberg *et al.* et de Hirano *et al.* ne sont pas nécessairement incompatibles, mais pourraient être valables dans des conditions expérimentales différentes. A basses pressions et/ou basse pureté d'oxygène l'incorporation d'oxygène en surface pourrait être limitante, mais à plus haute pression et pureté, le transfert de chaleur deviendrait limitant. Étant donné les variations importantes de géométrie, de composition et de température qui se produisent au cours du processus de propagation par cycles de chute périodique des gouttes qu'ils ont étudié, il serait même possible que le taux limitant varie au cours d'un même test. Par ailleurs, il faut attendre que le mécanisme limitant change de manière considérable lorsque la propagation se fait sous un fort flux d'oxygène. En effet, les travaux de Wells susmentionnés dans le cadre de la recherche sur l'oxycoupage ont clairement montré que pour des vitesses de plusieurs dizaines de $m.s^{-1}$, l'approvisionnement de la surface en oxygène gazeux peut devenir le facteur limitant (Wells, 1955, 1961). D'autre part ses travaux montrent également que dans ces conditions, une grande partie du liquide éjecté n'est pas oxydé, et que le gaz a un effet mécanique déterminant.

II.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une synthèse des connaissances actuelles sur les phénomènes qui se produisent lors de la combustion du fer et des aciers a été esquissée, et ces connaissances ont été situées, quand c'était possible, par rapport aux connaissances existantes sur la combustion d'autres métaux. Nous avons également précisé le vocabulaire qui sera utilisé par la suite tout au long de cette thèse.

La première section introduit des notions générales sur la combustion des métaux. De nombreux métaux sont en effet inflammables dans des environnements enrichis et/ou sous pressions élevées d'oxygène. Leur combustion est qualifiée d'hétérogène, c'est-à-dire impliquant un comburant et un combustible en phases différentes contrairement à la combustion des gaz, qualifiée d'homogène. Cette distinction est cependant insuffisante à rendre compte de la complexité et de la diversité de la combustion des métaux. En effet, une particularité des métaux est de dégager des énergies importantes au cours de leur combustion, et de former des produits généralement stables, en phase vapeur, liquide ou solide qui perturbent à la fois leur allumage et leur combustion en régime stationnaire.

La deuxième section décrit les mécanismes généraux de l'oxydation du fer et des aciers en phases solide, qui précède, et induit habituellement l'allumage. La théorie de Wagner est présentée, décrivant le mécanisme d'oxydation limité par la diffusion des ions dans l'oxyde solide, c'est-à-dire celui qui est le plus communément rencontré dans le cas des métaux sous oxygène à haute température. Les températures caractéristiques des aciers et des oxydes en présence sont données dans cette section.

Après l'allumage, la combustion du fer et de l'acier se produit en phase liquide. La troisième section présente les résultats disponibles dans la littérature au sujet de l'oxydation du fer en phase liquide. Les taux de diffusion de l'oxygène dans le liquide étant de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux du solide, les vitesses de réaction sont beaucoup plus élevées que dans le cas de l'oxydation en phase solide. Il n'y a pas accord entre les chercheurs sur le mécanisme limitant la combustion en phase liquide, ni sur la composition du liquide au cours de la combustion. Le mécanisme limitant pourrait être l'incorporation de l'oxygène en surface, la diffusion des ions dans le liquide ou bien l'approvisionnement de la surface par diffusion de l'oxygène au travers d'une couche d'impuretés gazeuses, selon les conditions (pression, vitesse du flux d'oxygène, température *etc.*) dans lesquelles la combustion se produit. Le diagramme de phases du système fer-oxygène permet de prévoir qu'il existe lors de la combustion du fer en phase liquide deux phases distinctes, dont l'une est plutôt proche du fer pur (pourcentage en oxygène inférieur à 1,6 % en poids), et l'autre est plutôt

proche de l'oxyde de fer liquide (environ 50 % d'oxygène et 50 % de fer. Certaines observations expérimentales montrent que ces deux phases resteraient distinctes au cours de la combustion, ce dont il faudrait tenir compte dans la proposition d'un modèle de combustion du fer en phase liquide.

Une revue des travaux concernant les tentatives de classification des métaux en terme de mécanismes d'allumage et de déroulement de la combustion en conditions adiabatiques est ensuite présentée en section quatre. Ces classifications, basées sur des approches théoriques, et mises en place dans les débuts des recherches sur la combustion des métaux ont pour vocation de constituer un outil pour les ingénieurs, permettant de prévoir l'allumage et le déroulement de la combustion des métaux. Cependant, leurs limitations ont été plusieurs fois mises en évidence depuis, montrant le caractère indispensable des données provenant de l'expérimentation pour parvenir à une classification qui satisferait à la complexité des mécanismes physiques impliqués.

La section cinq établit une synthèse des expériences réalisées jusqu'ici sur le fer pur et les aciers dans le cadre du PIT standard, et en dégage les principaux résultats. L'influence des divers paramètres de l'expérience comme le gaz oxydant, le dispositif, l'échantillon et les paramètres d'allumage est brièvement résumée. Les essais réalisés dans le cadre du PIT n'ont cependant pas pour objectif de parvenir à une compréhension des mécanismes physiques impliqués dans la combustion, mais de définir des limites de pression auxquelles les métaux sont considérés sûrs, c'est-à-dire non-inflammables. Les essais réalisés dans le cadre du PIT sont malheureusement souvent dépourvus d'instrumentation et les résultats ne permettent d'obtenir que peu d'informations scientifiques utiles à la construction d'un modèle théorique.

Un schéma global de la combustion des aciers tel qu'il émane des recherches existantes est ensuite présenté en section six. Les conditions d'allumage dépendent étroitement du bilan local des gains et des pertes thermiques. Deux cas de figure se distinguent, selon la taille des échantillons considérés :

1. Le cas de pertes de chaleur faibles, (partitionnement important) dans lequel l'allumage par auto-échauffement du métal peut se produire en phase solide, à une température qui dépend des pertes thermiques appelée température critique.
2. Le cas de pertes de chaleur importantes (échantillons massifs) dans lequel l'allumage se produit lors de la perte des propriétés protectrices de l'oxyde : l'allumage est piloté par une température de transition.

Deux modèles théoriques divergents existent ensuite pour expliquer le déroulement de la combustion après l'allumage. Le désaccord principal des modèles porte sur le lieu de la réaction, sur la composition du liquide en combustion et sur le mécanisme limitant le processus. Les principaux travaux au sujet des mécanismes limitants sont ensuite décrits.

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre sont décrits les dispositifs et les méthodes expérimentales qui ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. La majorité du travail expérimental a été axé sur des essais de combustion de barreaux métalliques sous oxygène en configuration inversée (voir § I.3), dans le but d'évaluer l'effet des conditions d'irradiation laser et de flux d'oxygène sur l'initiation et la propagation de leur combustion. Ce dispositif est décrit ci-dessous ainsi que la caractérisation précise des impulsions laser et du flux d'oxygène utilisé. D'autres dispositifs annexes utilisés plus ponctuellement pour des mesures complémentaires (mesures d'absorptivité et combustion sous pression statique) ont également été mis en place et sont également présentés, ainsi que les techniques utilisées pour l'analyse des phénomènes au cours de la combustion (visualisation par caméra rapide, spectrométrie et pyrométrie optique) et pour l'analyse des résidus de combustion (analyses métallographiques).

III.1 Échantillons testés

Les échantillons utilisés pour l'ensemble des essais sont des barreaux cylindriques de 3,2 mm de diamètre. Trois matériaux différents ont été choisis, du fer pur (du fournisseur Goodfellow), certifié à 99,99 % de pureté, un acier doux S355J2 et un acier inoxydable 316L. La composition de ces échantillons est détaillée dans les tables III.1 et III.2.

Selon le type d'essais réalisés, la longueur des échantillons était variable. Des barreaux de 25 mm de long ont été utilisés pour les essais de combustion localisée, alors que pour les essais de combustion propagée et auto-entretenue, les barreaux mesuraient entre 45 et 70 mm de longueur. Plusieurs lots d'aciers S355 et 316L ont été utilisés qui présentent entre eux des compositions très similaires (voir table III.2)

Al	B	Cr	Co	Cu	Sn	Ge	Mg	Mn
0,55	2,1	4,9	4	8,8	0,39	2,2	1,1	1,8
Mo	Ni	Nb	Si	Na	Sr	Ta	Ti	W
0,38	1,6	0,16	32	0,3	0,21	<1	0,45	0,29

TABLE III.1: Composition des impuretés en ppm dans des échantillons de fer pur.

	Fe	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	N	Cu	Al
316L 1 ^{er} lot	(bal.)	0,02	0,03	0,03	0,25	1,41	17,03	10,63	2,30	0,00	0,05	0,22	-
316L 4 ^e lot	(bal.)	0,02	0,03	0,03	0,41	1,36	16,67	10,11	2,04	-	0,04	-	-
S355 1 ^{er} -2 ^e lots	(bal.)	0,18	0,02	0,03	0,22	1,06	-	-	-	-	-	-	-
S355 3 ^e lot	(bal.)	0,19	0,01	0,01	0,30	1,36	-	-	-	-	-	-	0,03
S355 4 ^e lot	(bal.)	0,16	0,02	0,02	0,26	1,35	0,12	0,09	0,01	0,02	-	0,25	0,02

TABLE III.2: Composition des échantillons d'acier doux S355 et d'acier inoxydable 316L en pourcentage massique.

III.2 Banc de combustion sous oxygène à pression ambiante

III.2.1 Dispositif

Un schéma du dispositif expérimental est représenté en figure III.1. Les échantillons étudiés sont des barreaux cylindriques de diamètre 3,2 mm et de longueur variable selon les essais (voir § III.1). Ils sont fixés dans un petit mandrin et partiellement placés à l'intérieur d'un tube de verre borosilicaté poli de diamètre intérieur 16 mm et d'épaisseur de paroi 2 mm.

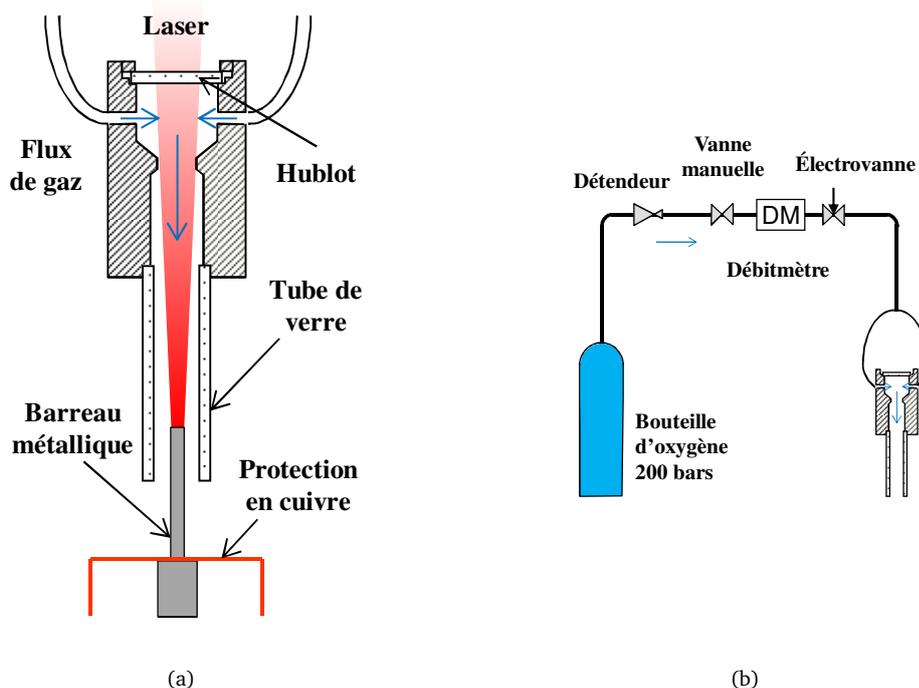


FIGURE III.1: (a) Dispositif de combustion de barreau initiée par laser ; (b) dispositif de contrôle du flux d'oxygène.

Un flux d'oxygène est dispensé à l'intérieur du tube à une vitesse variable. L'approvisionnement en oxygène est assuré par une bouteille munie d'un détendeur pouvant détendre le gaz jusqu'à 50 bars. Une vanne manuelle permet d'ajuster le débit en aval du détendeur. Un débitmètre massique à fil chaud Bronckhorst pour oxygène pouvant opérer jusqu'à 20 bars est utilisé pour mesurer le débit. Une électrovanne permet de couper ou d'autoriser le flux d'oxygène. Le débitmètre est en pratique réglé à quelques bars pour obtenir des vitesses d'oxygène de l'ordre de 1 ou 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, et 20 bars maximum pour obtenir des vitesses dans le tube de 60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans tous les cas, le gaz se détend au cours de son parcours et a atteint une pression proche de la pression atmosphérique dans le tube de verre.

L'extrémité supérieure du barreau est chauffée par le faisceau laser focalisé par un ensemble de lentilles (voir § III.2.2). La tache circulaire de 3 mm de diamètre obtenue a une distribution d'intensité homogène, assurant un chauffage homogène de la surface du barreau.

III.2.2 Le laser

Le laser utilisé tout au long de cette étude est un laser industriel à disques TruDisk 10002, de la marque Trumpf, émettant à la longueur d'onde 1 030 nm. C'est un laser continu de puissance maximale 10 000 W. Il est utilisé couplé dans une fibre multimode de 600 μm de diamètre.

III.2.2.a *Caractérisation spatiale*

Pour toutes les expériences, le faisceau en sortie de la fibre multimode fibre est collimaté et refocalisé par un système de trois lentilles L_1 , L_2 et L_3 de distances focales respectives 200 mm, 650 mm et -1 000 mm. L_1 , L_2 sont corrigées des aberrations et traitées anti-reflet à 1 030 nm, L_3 est une lentille plan-concave non traitée. L'extrémité de la fibre est placée au foyer objet de L_1 de sorte que l'ensemble des lentilles fait l'image l'extrémité de la fibre de $600 \mu\text{m}$ à une distance d'environ 1 000 mm de L_3 . L'image formée a la même répartition spatiale d'intensité homogène que la fibre, et un diamètre de 3,14 mm.

La figure III.2 (a) représente le dispositif utilisé pour caractériser la répartition spatiale d'intensité autour du plan focal. Une caméra Pixelink (pixels carrés de $6,7 \mu\text{m}$ de côté) est placée directement dans l'axe d'un reflet du faisceau sur une lame de verre non-traitée (environ 4% de réflectivité) à 45° , au niveau du plan focal du système de lentilles. Des filtres à densité neutre¹ de valeur 4 et 1 sont placés devant le capteur pour atténuer le faisceau. L'image du faisceau ainsi obtenue est stable sur plusieurs secondes, et ne dépend pas non plus de la puissance du laser.

La répartition d'intensité au plan focal est homogène sur toute la tache (voir les profils présentés en figure III.2 (b)). Les images du faisceau (voir figure III.2 (c)) à des distances comprises entre de 2,5 cm de part et d'autre du plan focal ont été également obtenues et ont montré que la tache focale présente une très bonne homogénéité sur une longueur totale d'environ 1 cm autour du plan focal.

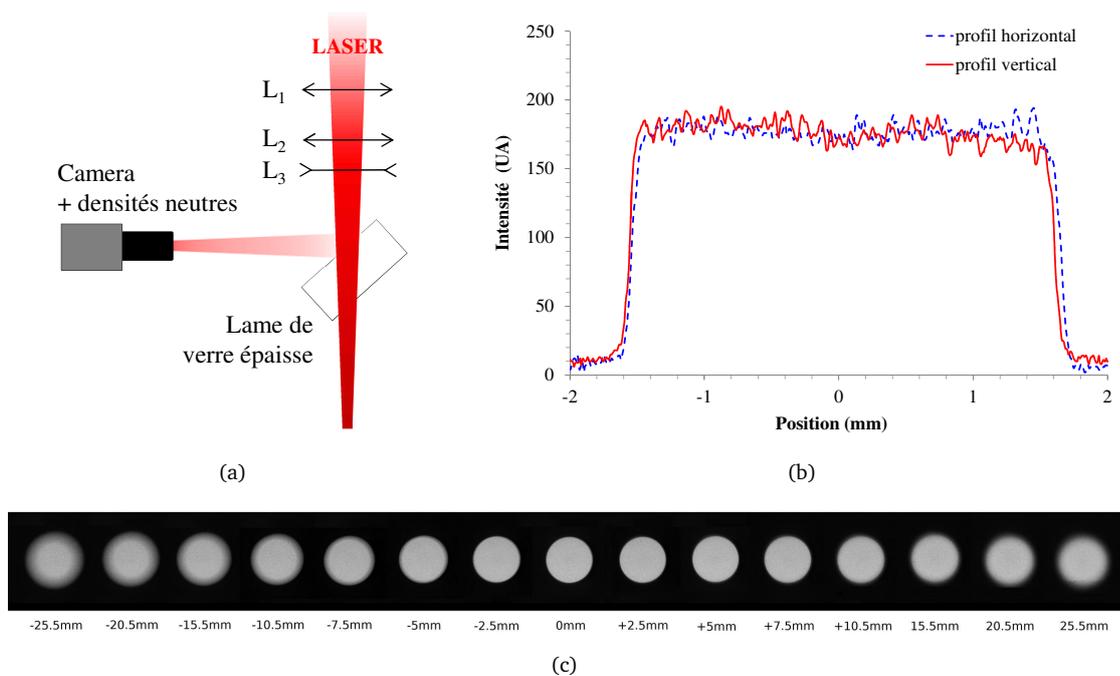


FIGURE III.2: (a) Dispositif de caractérisation spatiale du faisceau autour du plan focal ; (b) répartition d'intensité selon des profils horizontal et vertical du faisceau au niveau du plan focal (0 mm) (c) Répartition d'intensité du faisceau autour du plan focal.

III.2.2.b *Caractérisation temporelle*

La puissance du laser au cours du temps a été caractérisée. Le faisceau est défocalisé dans une sphère intégrante (voir § III.4) et sa puissance mesurée par une photodiode observant dans la sphère.

1. Densité optique : mesure du degré d'opacité généralement exprimé comme le logarithme décimal du rapport de l'intensité de la lumière incidente à l'intensité de la lumière transmise. Un filtre à densité neutre atténue la lumière d'un même facteur à toutes les longueurs d'onde d'une gamme donnée (généralement, visible et proche infrarouge).

CHAPITRE III. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le laser peut délivrer des impulsions d'une puissance de 320 W à 10 000 W. Dans la suite de ce travail, on utilisera parfois une puissance de 180 W. Elle a été obtenue par utilisation d'un filtre à densité neutre étalonné placé sur le trajet du faisceau et transmettant 56 % de la puissance.

La figure III.2 présente l'évolution de la puissance laser réduite en fonction du temps pour 2 kW et 8 kW. Les temps de montée et de descente ne varient que peu avec la puissance laser et ne dépendent pas de la durée de l'impulsion demandée. La durée minimale des impulsions est de 0,3 ms, correspondant à la somme du temps de montée de la puissance et du temps de descente.

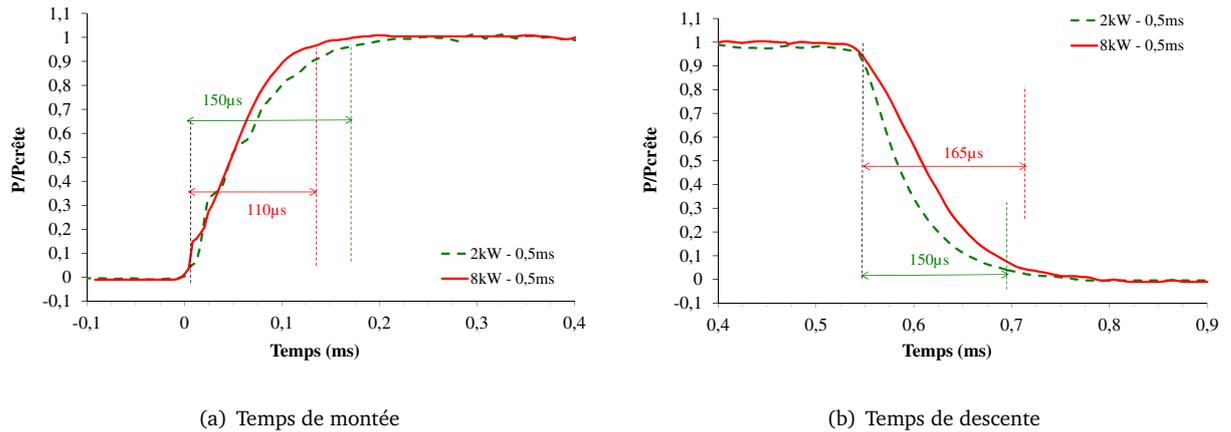


FIGURE III.3: Graphes de l'évolution de la puissance laser pour $P = 2\text{ kW}$ et $P = 8\text{ kW}$.

III.2.2.c Mesure de puissance

La puissance laser arrivant réellement sur l'échantillon (après passage dans la fibre, lentilles et hublot traité utilisés dans le montage final, voir figure III.1 (a) a été caractérisée avec un calorimètre Laser Metrology RLC60 v2.3.

Le constructeur du laser a prévu que la puissance effectivement délivrée par le laser soit supérieure de 5 % à la puissance commandée, afin de compenser les pertes dues à la fibre et aux optiques. On observe effectivement que, d'après la courbe tracée en figure III.4, dans notre cas la puissance sur la pièce est égale à 98,4 % de la puissance commandée. Dans la suite de ce travail, la puissance sur pièce sera supposée égale à la puissance commandée.

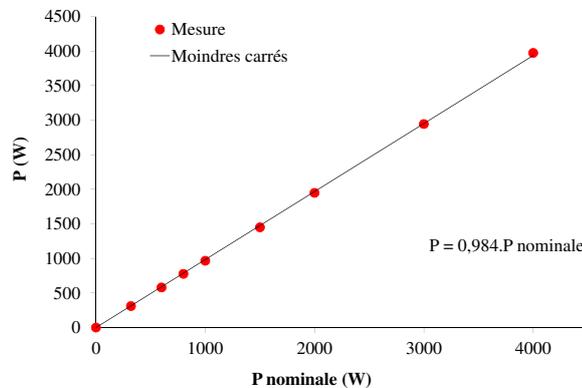


FIGURE III.4: Puissance réelle au niveau de l'échantillon en fonction de la puissance nominale.

III.2.3 L'oxygène et le soufflage

Comme décrit au § III.2.1, le barreau est placé au centre d'un tube de verre de diamètre intérieur 16 mm dans lequel un flux d'oxygène est maintenu constant. La caractérisation précise du débit d'oxygène et du profil de vitesse du gaz dans le tube a été réalisée.

III.2.3.a Vitesse d'oxygène dans le tube

Un tube en U contenant de l'eau est utilisé pour mesurer le profil de vitesse de l'oxygène dans le tube. Le dispositif est décrit en figure III.5. La vitesse v est obtenue à partir de la différence de hauteur totale de l'eau dans chacune des branches du tube en utilisant la formule :

$$v = \sqrt{2P_{dyn}}, \quad (III.1)$$

avec

$$P_{dyn} = (P_m - P_{atm}) = \rho g dH = 1/2 \rho g v^2, \quad (III.2)$$

$$v = \sqrt{2 \rho g dH}. \quad (III.3)$$

La figure III.6 (b) présente les profils de vitesse de l'oxygène à l'intérieur du tube pour trois débits différents. Les vitesses sont assez proches et varient de moins de 20 % dans tous les cas, sur le diamètre du tube.

III.2.3.b Débit moyen d'oxygène

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer le débit d'oxygène dans le tube :

- *Débitmètre massique Bronckhorst* à fil chaud placé en amont (pression max 20 bars) : il délivre une tension proportionnelle au débit massique. À partir de la mesure du débit massique D_m , on calcule le débit volumique D_{vol} par la formule $D_{vol} = D_m/M_{vol}$, M_{vol} étant la masse volumique de l'oxygène.
- *Débitmètre à flotteur* : la mesure du débit volumique Q_v en sortie du tube (pression atmosphérique) corrigée de la pression et tenant compte du gaz utilisé est obtenue par la formule :

$$Q_v = Q_{v0} \sqrt{P \frac{\rho_0}{\rho_1}}, \quad (III.4)$$

où Q_{v0} est le débit indiqué par le débitmètre sans correction, P est la pression dans le tube à flotteur, ρ_0 est la densité du gaz pour lequel le débitmètre à flotteur est étalonné (ici l'air), et ρ_1 est la densité du gaz utilisé (oxygène).

- *Remplissage d'un volume donné* : la mesure du débit moyen est évaluée par mesure du temps de remplissage d'un sac souple, de volume connu.
- *Mesure de la vitesse moyenne d'oxygène dans le tube* : le débit volumique moyen D_{moy} dans le tube a aussi été évalué à partir des vitesses moyennes de l'oxygène dans le tube (voir § III.2.3.a), par la formule :

$$D_{moy} = v_{moy} S P_{atm}, \quad (III.5)$$

où P_{atm} est la pression en sortie du tube (pression atmosphérique), et S est la section intérieure du tube (m^2).

Les résultats obtenus sont présentés en figure III.6 (a) et montrent une bonne correspondance des débits évalués par les quatre méthodes et permettent de valider l'utilisation indifférente de chacune de ces méthodes pour déduire la vitesse ou le débit du gaz dans le tube.

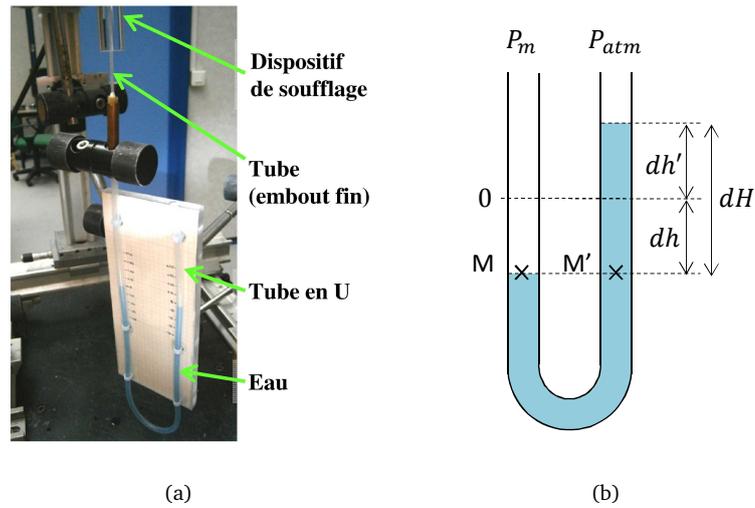


FIGURE III.5: (a) Dispositif de mesure de la pression dynamique ; (b) schéma de principe.

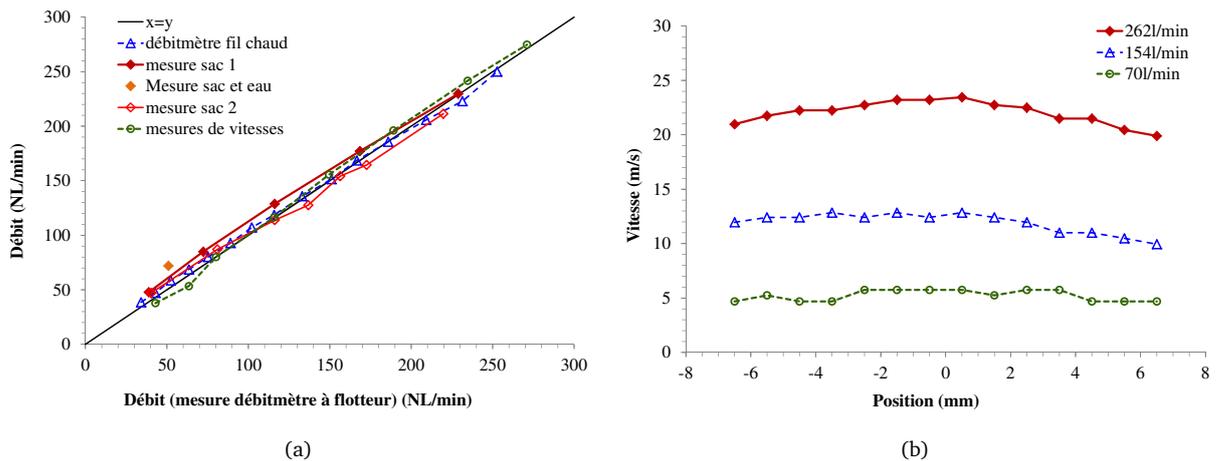


FIGURE III.6: (a) Débit normal d'oxygène mesuré par différents moyens, comparés aux mesures par débitmètre à flotteur (b) Vitesse d'oxygène à l'intérieur du tube de verre en fonction de la position.

III.2.4 Observation par caméra rapide

Deux caméras rapides de la marque Photron ont été utilisées pour l'observation de la combustion des barreaux, dans différentes configurations (vue de profil, vue sous 45° , et sous 60° par rapport à l'horizontale) et différents grossissements au travers du tube de verre :

- La caméra Photron Ultima 1024 avec des capteurs CMOS permet d'atteindre des fréquences d'acquisition allant jusqu'à 4 kHz et un temps d'obturation minimum de $4\mu s$. En pratique, on l'a utilisée à une fréquence maximale de 2 kHz.
- la caméra Photron FASTCAM/APX-RS permettant d'atteindre des fréquences d'acquisition de 100 kHz et un temps d'obturation minimum de $8\mu s$ environ. En pratique, on l'a utilisée avec une fréquence maximale de 30 kHz.

III.3 Banc de combustion sous oxygène sous pression

Une enceinte en Inconel avec un chemisage en cuivre a été mise en place dans le cadre de ce travail. Cette enceinte, dont l’approvisionnement pour le soufflage et la mise sous pression statique est gérée par un panneau de contrôle présenté indépendamment, a un volume interne d’environ 30 l, et peut supporter une pression de 40 bars. Elle est munie de 5 hublots de silice, dont 4 pour l’observation (2 à l’horizontale, et 2 à 45° vers le bas) et un sur le couvercle de l’enceinte pour laisser passer le faisceau laser. Elle permet de réaliser des essais de combustion de barreaux de 3,2 mm ou 6,4 mm sous pression dans la configuration présentée en figure III.1 (a) avec ou sans flux d’oxygène de haut en bas. Elle permet également la réalisation d’essais dans deux configurations différentes qui n’ont pas été utilisées ici, et ne seront donc pas présentées.

En pratique, dans le cadre de ce travail, seule la configuration permettant de réaliser la combustion de barreaux de 3 mm a été utilisée, sans soufflage, et sous une pression maximale de 20 bars. La combustion a été filmée avec la caméra rapide Photron Ultima 1024 utilisée en caméra thermique (voir description de la technique de pyrométrie spectrale 2D monobande en § III.7.2.c).

Le barreau est maintenu dans un mandrin de cuivre (voir figure III.7 (b)) une rondelle de cuivre de 3 mm d’épaisseur entoure le barreau afin d’empêcher l’endommagement du mandrin en cas de propagation de la combustion.

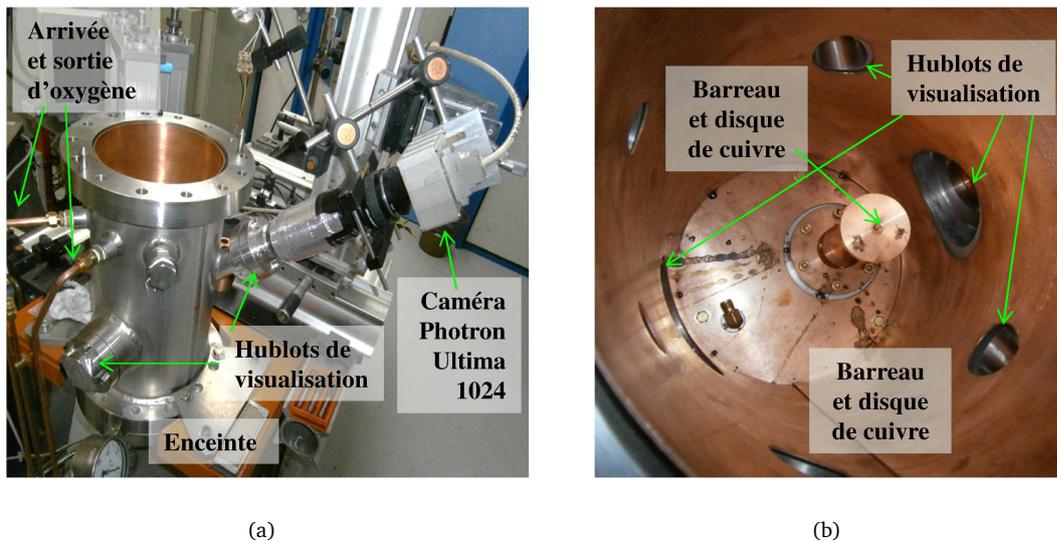


FIGURE III.7: (a) Vue extérieure de l’enceinte pour les tests au barreau sous oxygène sous pression ; (b) vue intérieure.

III.4 Mesures d’absorptivité

Lors de l’irradiation de l’extrémité du barreau par le laser, seule une partie du rayonnement est effectivement absorbé à la surface, le reste du rayonnement étant réfléchi. La mesure du coefficient d’absorptivité A_0 du rayonnement laser par le barreau a été effectuée.

Le coefficient d’absorptivité A_0 de la surface, défini comme le rapport de l’intensité absorbée sur l’intensité incidente ($W.m^{-2}$), dépend du matériau et de sa rugosité, de sa température, de l’angle d’incidence du faisceau, de la longueur d’onde du rayonnement. Le coefficient A_0 est donc susceptible de changer au cours de la combustion à cause de la modification de la géométrie, de la composition du liquide et de sa température.

Cependant, on peut réaliser une mesure globale de l'absorptivité correspondant à notre situation expérimentale, moyennée dans l'espace sur toute la surface d'interaction, mais résolue dans le temps pour les différentes conditions d'irradiation laser.

III.4.1 Dispositif

Le dispositif de mesure de l'absorptivité est représenté en figure III.8 (a). Le barreau est toujours maintenu dans un mandrin à trois mors, recouvert d'une plaque d'obturation revêtue de peinture au BaSO₄. Une sphère intégrante avec revêtement au BaSO₄ est posée par-dessus. L'apport de gaz est assuré tout au long de l'expérience par un léger débit introduit par le haut de la sphère, coaxialement au faisceau laser, suffisant juste à assurer son renouvellement pendant l'expérience. Le faisceau est focalisé sur le barreau comme pour le dispositif décrit en § III.2.1. On mesure le signal réfléchi par le barreau au cours de l'interaction grâce à une photodiode placée au niveau d'un orifice d'observation de la sphère.

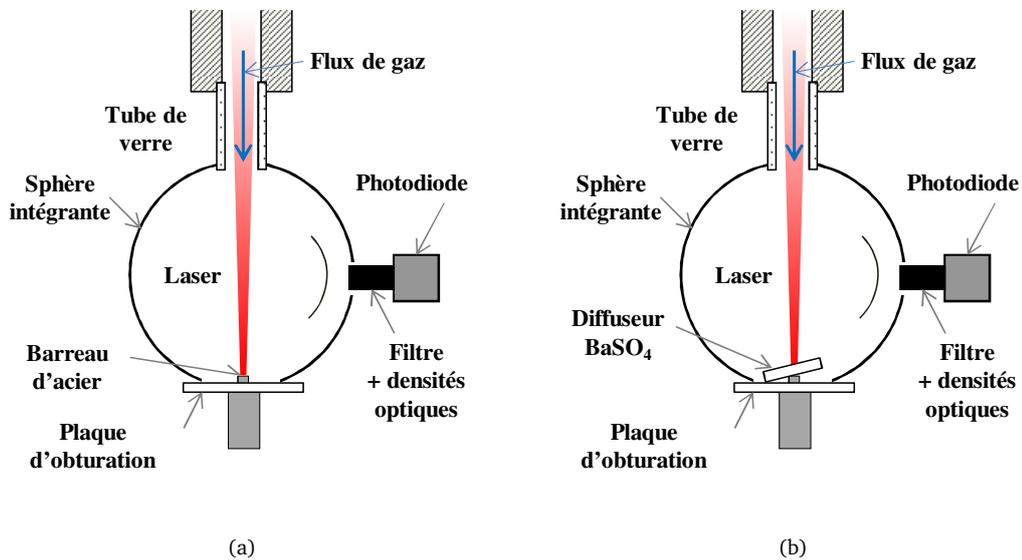


FIGURE III.8: (a) Schéma décrivant le dispositif utilisé afin de mesurer le coefficient d'absorption des barreaux sous argon ; (b) schéma de la configuration d'étalonnage.

III.4.2 Étalonnage et mesure d'absorptivité

L'étalonnage de la sphère est réalisé de la manière suivante (voir dispositif en figure III.8 (b)) : le faisceau est dirigé à l'intérieur de la sphère sur un diffuseur recouvert de peinture au BaSO₄, et orienté à 30° à l'opposé de l'orifice de la photodiode. La réflectivité de cette peinture est d'après le fournisseur de 97%. De plus, grâce aux capacités diffusantes du revêtement, le rayonnement est bien réparti dans la sphère et donne une mesure fiable. On effectue la mesure du niveau de signal de la photodiode en volts, pour plusieurs puissances laser, et cette tension est tracée en fonction de la puissance laser commandée. La linéarité de la réponse de la photodiode sur toute la gamme de puissances étudiée a été vérifiée, et un facteur de calibration k a été déterminé tel que $V_{BaSO_4} = k * 0,97 * P_{in}$, où V_{BaSO_4} est la tension mesurée par la photodiode lors de l'étalonnage, et P_{in} est la puissance laser commandée.

On déduit la valeur de l'absorptivité A_0 de la surface par la formule :

$$A_0 = 1 - (V_{refl} * k / P_{in}), \quad (III.6)$$

où V_{refl} est le signal réfléchi mesuré par la photodiode (V).

III.4.3 Mesure de l'émissivité

Comme l'absorptivité, l'émissivité est une fonction de la longueur d'onde, de la direction, ainsi que de la polarisation et de la température. Elle dépend également de l'état de surface et du matériau.

On considère cependant que :

- *dépendance de la longueur d'onde* : les barreaux métalliques étudiés se comportent comme des corps gris dans la gamme 800-950 nm. Les données provenant de la littérature montrent que c'est bien le cas pour le fer pur entre 800 et 915 nm, où l'émissivité est de 0,36 (voir (Krishnan *et al.*, 1997)) et pour les oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sur la gamme 450-750 nm où l'émissivité reste entre 0,90 et 0,91. Une émissivité globale dans la bande [800-950] nm a donc été déterminée pour tenir compte de ces variations.
- *dépendance de l'angle d'incidence* : L'absorptivité des métaux dépend de l'angle d'incidence à la surface selon la loi de Fresnel (Born et Wolf, 1980)[p. 62], cependant, dans la gamme d'angles [0°-60°], la variation est faible (<5 %). On a par ailleurs vérifié expérimentalement que les niveaux de gris obtenus lors de visualisations d'un barreau à température connue sont les mêmes que la caméra soit placée à 45° de l'horizontale ou à 60°.

L'application de la loi de Kirchhoff nous permet de déduire que :

$$A_{[1030nm,0^\circ]}(T) = \epsilon_{[(800-950nm),(0-60^\circ)]}(T), \quad (III.7)$$

où $A_{[1030nm,0^\circ]}(T)$ est l'absorptivité de la surface à 1 030 nm et à incidence de 10°, et $\epsilon_{[(800-950nm),(0-60^\circ)]}(T)$ est l'émissivité de cet échantillon dans la gamme de longueurs d'onde 800-950 nm et dans une gamme d'angles d'observation de 0 à 60°. Toutes les observations qui seront faites en pyrométrie optique le seront dans un angle compris dans la gamme [0,60°].

III.5 Analyses métallographiques

III.5.1 Observation des échantillons

Pour obtenir une vision globale des échantillons en couleur, un scanner a été utilisé avec une résolution de 3 200 points par pouce. L'utilisation du scanner ne déformant pas l'image a également été utilisée pour la mesure de la position des thermocouples.

Des observations plus fines ont été réalisées grâce à un microscope couleur (champ de l'ordre de 2 mm), ainsi que par un microscope optique Leica Leitz DMRM.

III.5.2 Coupes métallographiques

Des coupes métallographiques des échantillons après test ont été réalisées après enrobage dans une résine transparente coulée à froid. Les échantillons ont été polis grossièrement de sorte à atteindre l'axe du barreau en utilisant des disques abrasifs, puis un liquide diamanté à particules de 3 μm en finition. Une attaque chimique a été réalisée pour révéler leurs microstructures.

Pour l'acier doux S355, le réactif utilisé est un mélange à 2/3 d'acide chlorhydrique, et 1/3 d'acide éthanoïque saturé en acide picrique additionné d'éthanol pendant quelques secondes à température ambiante. Pour l'acier inoxydable 316L, le réactif de Kalling (100 ml d'éthanol, 100 ml de HCl à 32 %, 100 ml d'eau et 4,5 g de $CuCl_2$) a été utilisé pendant 3 secondes à température ambiante.

III.5.3 Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

Un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi 4800 II a été utilisé pour l'observation des échantillons avant et/ou après attaque chimique (observation en électrons rétrodiffusés et électrons secondaires).

Une analyse de la composition chimique qualitative (présence des espèces) et quantitative (proportion atomique) a pu également être obtenue par analyse par spectrométrie X dispersive en énergie (*Energy X-ray Dispersive Spectrometry* ou EDS).

Le principe de l'analyse EDS consiste à analyser l'émission des rayons X résultant de l'irradiation de la cible par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. Les spectres obtenus sont caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans un volume appelé « poire d'interaction » de dimensions de l'ordre du μm^3 . Des informations quantitatives sur la proportion des éléments présents sont fournies par la comparaison des intensités relatives des pics d'émission après étalonnage préalable de l'appareil sur des échantillons purs. Dans notre cas, les échantillons ont été métallisés à l'or avant observation MEB et analyse EDS pour permettre une meilleure évacuation des charges à la surface.

III.5.4 Autres analyses

La seule méthode d'analyse par EDS est cependant insuffisante pour caractériser complètement un matériau. D'autres analyses complémentaires ont été effectuées ponctuellement pour vérification. Quelques analyses complémentaires ont été réalisées par la société Biophy Research au cours de cette thèse sur des résidus d'échantillons après combustion, mettant en œuvre les différentes techniques brièvement décrites ci-dessous.

III.5.4.a Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X, encore appelée ESCA pour « *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* » ou XPS pour « *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* » consiste à analyser en énergie cinétique les électrons émis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X. Cette analyse, réalisée sous vide, permet de déterminer les éléments présents, leurs dosages, mais aussi leurs formes chimiques. L'analyse ne porte que sur la surface de l'échantillon et est limitée à une épaisseur très faible, liée aux longueurs d'ondes des photons émis, de l'ordre de la dizaine de nm tout au plus. Afin de réaliser des analyses plus en profondeur, une abrasion ionique d'une couche de quelques centaines de nm peut être réalisée sous vide, permettant d'accéder à la composition « au cœur » du matériau.

III.5.4.b Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse des formes chimiques à la surface d'un matériau (typiquement sur un volume de $1\ \mu\text{m}^3$) sur des échantillons denses de métaux ou d'oxydes métalliques, pour une longueur d'onde laser de 632 nm). Elle ne nécessite pas de préparation particulière, et peut se faire sous air. Un faisceau laser exciteur est focalisé à la surface du matériau, et l'analyse de la différence de fréquence entre les photons exciteurs et les photons diffusés renseigne sur les liaisons chimiques présentes dans le matériau. Une analyse plus quantitative, mais peu précise des formes présentes peut également être déduite de l'intensité des spectres obtenus.

III.5.4.c Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à observer en transmission sous faisceau d'électrons et sous ultraviolette, une lame très mince (de l'ordre de 100 nm d'épaisseur), la plus transparente possible aux électrons, du matériau analysé. Des informations structurales et morphologiques peuvent être obtenues, ainsi qu'une microanalyse chimique par analyse de la perte en énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy EELS*), par EDS décrite ci-dessus ou par spectroscopie dispersive en longueur d'onde (*Wavelength*

Dispersive X-ray Spectrometry WDS). La nature chimique des phases en présence peut être obtenue, ainsi que sa structure cristalline.

III.6 Spectrométrie

Dans le cadre de l'étude de la combustion en régime forcé, des vapeurs lumineuses ont été observées. Un spectromètre Ocean Optics HR2000+ a été utilisé pour l'observation du spectre d'émission de ces vapeurs.

Ce spectromètre est opérationnel dans la gamme de 200 à 1 100 nm avec une fréquence d'acquisition pouvant aller jusqu'à 500 Hz et une résolution spectrale d'approximativement 0,9 nm. Il utilise un réseau (de pas μm) pour décomposer les longueurs d'onde d'un faisceau de lumière prélevé par fibre optique. Le faisceau diffracté est analysé par une barrette de 2 048 capteurs CCD (*Charged-Coupled Device*) de $14\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$. La sensibilité des capteurs CCD, combinée à l'efficacité du réseau et la transmission de la fibre en fonction de la longueur d'onde, donne une sensibilité optimale dans la gamme 450-750 nm. Les spectres obtenus peuvent être acquis avec une fréquence maximale de 500 Hz, et un temps d'intégration minimal de 1 ms. La procédure d'étalonnage du spectromètre est détaillée en § III.7.2.b.

III.7 Pyrométrie Optique

III.7.1 Introduction

Les nombreux avantages de la pyrométrie optique comme son caractère non-intrusif, sa facilité de mise en œuvre même dans des conditions hostiles, la large gamme de températures accessibles en ont fait une technique largement utilisée dans des domaines très variés.

Appliquée la plupart du temps à des matériaux denses, comme dans l'industrie métallurgique, les procédés laser (soudage (Kraus, 1986), découpe (Onuseit *et al.*, 2011), fabrication directe par projection laser (Carcel *et al.*, 2010) *etc.*), ou la cristallographie (en cellule à haute pression à enclumes de diamant par exemple), la pyrométrie optique est cependant parfois employée dans des milieux semi-transparents, dans les plasmas et même pour déterminer la température de flamme dans la combustion d'un gaz. La pyrométrie optique semble particulièrement adaptée aux environnements fortement oxydants comme dans le cas de la combustion des métaux étant donné les hautes températures atteintes et la violente réaction exothermique qui a lieu. Cependant, l'incertitude au sujet de l'émissivité de l'échantillon observé et de ses variations avec la longueur d'onde, la température, et parfois même l'angle d'émission constitue généralement une source majeure d'incertitude sur la mesure de température. Ces sources d'incertitudes bien qu'importantes, sont pourtant généralement sous-estimées, mal évaluées, voire complètement négligées (Magunov, 2009). De ce point de vue, de brusques changements d'émissivité, liés soit à un changement de composition, soit à un changement d'orientation ou d'état de surface, et le manque de données fiables de l'émissivité de la plupart des oxydes de fer à pression ambiante et au-delà de leur point de fusion, peuvent constituer des obstacles à l'application de la pyrométrie à la mesure de température en combustion.

Deux approches peuvent généralement être distinguées concernant la prise en compte de l'émissivité des surfaces observées. La première approche, la plus simple (pyrométrie à une ou deux couleurs), considère constante l'émissivité ou le rapport des émissivités à deux longueurs d'ondes. Dans ce cas, il faut supposer que cette valeur ou ce rapport ne varieront pas avec la température, sauf si une mesure de l'émissivité en temps réelle est possible (comme dans (Nelson *et al.*, 2003) par exemple). Cette hypothèse, rarement vérifiée en pratique, peut mener à d'importantes erreurs de mesure. Les incertitudes sur la mesure devraient au moins prendre en compte la gamme maximale des variations possibles de l'émissivité en fonction de la température.

À notre connaissance, jusqu'à présent, dans l'étude de la combustion des métaux, seule cette approche a été utilisée. Reynolds (1959) le premier a utilisé un pyromètre monochromatique pour déterminer les tempéra-

tures d'allumage d'échantillons massifs de métaux, sans mentionner de soin particulier dans la détermination de l'émissivité des échantillons ou de calcul de l'incertitude des mesures. [Nguyen et Branch \(1985\)](#) ont mis au point et utilisé un pyromètre infrarouge à deux couleurs pour mesurer la température de différents échantillons d'acier massifs dans la gamme [1000-4000] nm au cours de leur allumage et de leur combustion sous oxygène, et a montré que les mesures étaient en bon accord avec des mesures par thermocouples réalisées simultanément. Puis, [Bransford \(1986\)](#) a également utilisé un pyromètre à deux couleurs en même temps que des thermocouples afin de mesurer la température d'allumage et de combustion d'échantillons massifs de métaux, obtenant un bon accord entre les deux techniques, mais il ne fournit malheureusement pas de données techniques au sujet de son dispositif de pyrométrie, ni ne donne d'évaluation de l'incertitude de ses mesures. [Sato et al. \(1995\)](#) a mesuré la température de surface de barreaux d'acier en combustion avec un pyromètre à 2 couleurs. [Kurtz et al. \(1996\)](#) ont mesuré la température de barreaux en combustion dans le cadre de tests d'inflammabilité standard en utilisant une technique de pyrométrie spectrale ayant mené à des résultats intéressants. Cependant, les incertitudes sur la température ne sont pas déterminées, et les températures sont calculées à partir d'une luminance globale de l'ensemble du barreau. Cette méthode peut mener à une erreur non négligeable, puisque dans ce cas la luminance mesurée par l'appareil est une somme de radiations thermiques provenant de différentes parties du barreau pouvant être à des températures différentes de plusieurs centaines de degrés. [Magunov \(2010\)](#) a montré que, dans ce cas, la température mesurée n'était pas une température moyenne sur l'ensemble de l'échantillon mais plutôt une valeur plus proche des températures maximales.

En revanche, une autre approche, nécessitant l'acquisition de la luminance spectrale pour un grand nombre de longueurs d'onde (pyrométrie multi-longueurs d'onde) ou même d'un spectre quasi-continu (pyrométrie spectrale), permet, par des calculs appropriés, de surmonter le problème du manque de données sur l'émissivité, et même éventuellement de la déterminer, avec ses variations, au cours du procédé.

Le principe général de ces méthodes réside dans le fait que le spectre acquis est le produit du spectre du corps noir et d'une relation particulière supposée entre l'émissivité et la longueur d'onde dans la gamme de mesures considérées (linéaire, polynomiale...), dont les paramètres sont laissés libres et sont susceptibles de varier pour chaque spectre. Étant donnée la forte non-linéarité de la loi de Planck avec la température et la longueur d'onde, il est théoriquement possible de distinguer la part de variation du spectre due à la loi de Planck de celle due aux variations de l'émissivité en utilisant les algorithmes adaptés. Plusieurs exemples de ce genre de méthodes ont été mis en place depuis les années 80 ([Bouriannes et Moreau, 1977](#); [Gardner, 1980](#); [Hunter et al., 1986](#); [Sun et al., 2005](#); [Weberpals et al., 2010](#)). Cependant, ces méthodes n'ont pas, à notre connaissance, été spécifiquement utilisées dans le but de détecter des variations d'émissivité ou de fournir des données quantitatives de l'émissivité d'un objet au cours d'un procédé. Une telle approche peut cependant se révéler très utile dans le cas de l'étude de la combustion des métaux en phase liquide.

Dans ce travail, deux techniques de mesure de température par pyrométrie suivant chacune l'une des deux approches, ont été mises en place. La première technique, qu'on a appelée « pyrométrie 2D à bande spectrale » ou « pyrométrie 2D monobande », utilisant une caméra rapide, fournit des mesures de température résolues dans l'espace et le temps (jusqu'à 4 kHz) mais nécessite la connaissance préalable de l'émissivité des surfaces ainsi que l'hypothèse que cette valeur ne changera pas au cours de l'observation. La deuxième technique, qu'on a appelée « pyrométrie spectrale », utilisant un spectromètre enregistrant le spectre émis par une petite zone de la surface, fournit à la fois une mesure de température et une évaluation de l'émissivité avec une fréquence d'acquisition maximale de 500 Hz.

La table [III.3](#) regroupe les avantages et les inconvénients de chacune des deux techniques. Ces deux techniques, utilisées simultanément, permettront de fournir des informations complémentaires, résolues à la fois dans l'espace et dans le temps sur la température et l'émissivité de manière indépendante.

Un schéma du dispositif expérimental est représenté en figure [III.9 \(a\)](#) et [III.9 \(b\)](#). Le dispositif de combustion ou refusion des barreaux est le même que celui décrit au § [III.2.1](#). Le tube de verre borosilicaté utilisé est transparent aux radiations entre 500 et 1000 nm. Selon les cas, un flux d'argon est dispensé à l'intérieur du tube à un débit d'environ 40 l/min, pour protéger les barreaux de l'oxydation pendant le chauffage, ou au contraire un flux d'oxygène provoquer leur combustion.

	+	-
Pyrométrie 2D monobande (Caméra rapide + filtre passe-bande 800-950 nm)	<ul style="list-style-type: none"> - Cartographie 2D de la température à haute résolution spatiale - Fréquence d'acquisition élevée possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Erreur importante possible selon le choix de l'émissivité moyenne - Sur une même image, pas de distinction possible d'un changement d'émissivité et de température
Pyrométrie spectrale (Spectromètre sur la bande 500-700 nm)	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure de la température indépendante de l'émissivité - Évaluation de l'émissivité au cours du processus - Prise en compte de possibles variations de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde 	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure moyenne sur une zone fixe - Sensibilité importante aux changements géométriques

TABLE III.3: Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des deux techniques de pyrométrie utilisées.

Une caméra rapide de la marque Photron, équipée de capteurs CMOS, pouvant atteindre jusqu'à 4 kHz a été utilisée pour le dispositif de pyrométrie 2D monobande. Deux filtres optiques (passe-bas 950 nm, et passe-haut 800 nm) sont placés devant la caméra afin de n'enregistrer que les radiations thermiques émises dans la bande de 800-950 nm. Des filtres à densité neutre ont été également utilisés afin de pouvoir ajuster la mesure pour différentes gammes de température. L'axe de la caméra est incliné à 45° par rapport à l'axe du barreau.

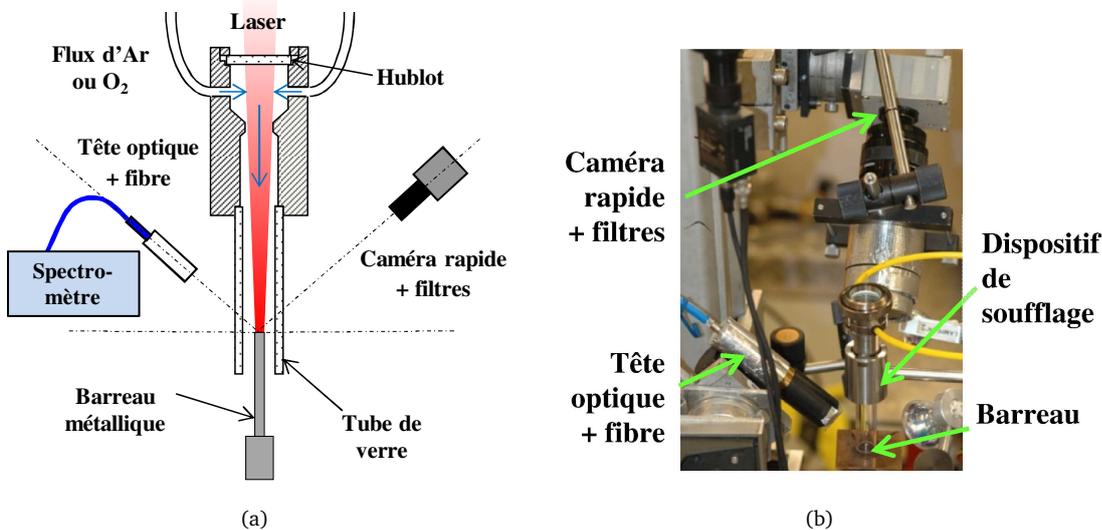


FIGURE III.9: (a) Schéma du dispositif expérimental de pyrométrie optique ; (b) photo du dispositif

Pour le dispositif de pyrométrie spectrale, une tête optique d'imagerie contenant deux lentilles achromatiques (distance focale de 65 et 120 mm) inclinée de 45° par rapport à l'axe du barreau, assure le couplage des radiations émises par une tache de 0,6 mm de diamètre à la surface du barreau dans la fibre optique de diamètre de cœur 1 mm (ouverture numérique de 0,2) connectée au spectromètre Ocean Optics HR2000+ décrit au § III.6. Un laser He-Ne a été utilisé pour aligner les optiques sur l'axe du barreau.

La caméra, le spectromètre et le laser sont déclenchés par le même signal, permettant d'obtenir des données synchrones. Le temps $t = 0$ correspond au début de l'impulsion laser.

III.7.2 Procédure de calibration et calculs

III.7.2.a Rappels théoriques

La figure III.10 représente la luminance spectrale $L_{\lambda,B}$ en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ du corps noir pour différentes valeurs de la température, T , en fonction de la longueur d'onde, λ , calculée en utilisant la loi de Planck :

$$L_{\lambda,B}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_b\lambda T}\right) - 1}, \quad (\text{III.8})$$

où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et k_b est la constante de Boltzmann.

Les gammes de longueurs d'onde utilisées pour chaque technique sont représentées figure III.10. Le spectromètre acquiert des spectres émis par la surface de 500 à 700 nm alors que la caméra rapide acquiert une luminance intégrée sur la bande de 800-950 nm.

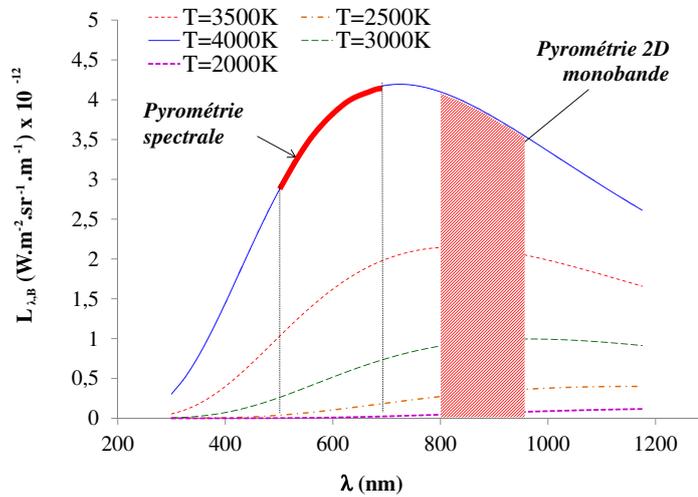


FIGURE III.10: Courbe typique de la luminance spectrale du corps noir en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs températures.

Pour les deux techniques, les capteurs ont été étalonnés en utilisant les points de fusion des matériaux suivants : vanadium V, niobium Nb, tantale Ta et tungstène W. Les températures de fusion T_f et les paramètres m_f et b_f de leur émissivité au point de fusion en fonction de la longueur d'onde extraits de la littérature scientifique tels que $\epsilon(\lambda, T_f) = m_f \lambda + b_f$ sont présentés en table III.4 (voir (Cezairliyan *et al.*, 1993), (Cezairliyan et Müller, 1992), (Müller et Cezairliyan, 1993) et (McClure et Cezairliyan, 1997)) et en figure III.11.

	T_f (K)	λ_x (a)	$m_f \cdot 10^{-4}$	b_f	$\epsilon_{IR}(T_f)$	$\epsilon_{1030nm}(T_f)$
V	2 199 ^(b)	1 430	-0,681 ^(c)	0,387 ^(c)	0,32	0,306
Nb	2 749 ^(d)	850	-1,76 ^(e)	0,456 ^(e)	0,31	0,289
Ta	3 270 ^(f)	840	-1,72 ^(g)	0,492 ^(g)	0,35	0,325
W	3 695 ^(h)	1 300	-1,99 ^(h)	0,532 ^(h)	0,37	0,344

(a) (Ronchi *et al.*, 1992)

(b) (Pottlacher *et al.*, 2007)

(c) (McClure et Cezairliyan, 1997)

(d) (Cezairliyan, 1971)

(e) (Cezairliyan et Müller, 1992)

(f) (Jager *et al.*, 1992)

(g) (Cezairliyan *et al.*, 1993)

(h) (Cezairliyan, 1972)

(i) (Müller et Cezairliyan, 1993)

TABLE III.4: Paramètres de variation de $\epsilon_{\lambda,T_f}(\lambda)$ à T_f pour $510 \text{ nm} < \lambda < 910 \text{ nm}$, émissivité moyenne $\epsilon_{IR}(T_f)$ sur la bande [800-950] nm et $\epsilon_{1030nm}(T_f)$ à 1 030 nm, longueur d'onde λ_x des points X du V, Nb, Ta et W.

La table III.4 reprend également les longueurs λ_x d'après (Ronchi *et al.*, 1992), des points X du V, Nb, Ta et W, définies comme la longueur d'onde reportée par (Price, 1947), à laquelle l'émissivité spectrale est indépendante de la température. Des valeurs $\epsilon_{1030nm}(T_f)$ de l'émissivité ont été extrapolées à 1030 nm ainsi que des valeurs moyennes $\epsilon_{IR}(T_f)$ sur la bande [800-950] nm.

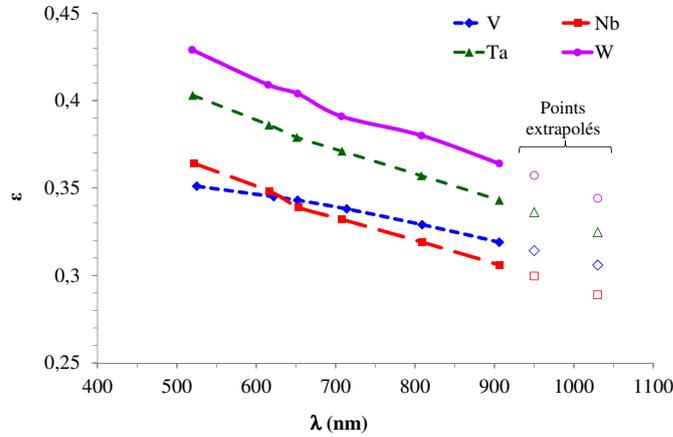


FIGURE III.11: Émissivité de V, Nb, Ta et W à leur point de fusion, en fonction de la longueur d'onde, selon (McClure et Cezairliyan, 1997), (Cezairliyan et Müller, 1992), (Cezairliyan *et al.*, 1993), (Müller et Cezairliyan, 1993).

III.7.2.b Pyrométrie spectrale

Calibration La technique de pyrométrie spectrale utilisée ici prend en compte la dépendance de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde (supposée linéaire) et ses variations lors des changements de température. La température est déduite des spectres acquis par le spectromètre en utilisant un algorithme adapté qui discrimine la part de variation de la luminance spectrale due aux variations de l'émissivité avec la longueur d'onde de celle due à un changement de température. Des mesures simultanées et indépendantes de la température et de l'émissivité sont obtenues, à une fréquence limitée à 500 Hz, et permettent d'obtenir des mesures de température avec une bonne précision malgré une mauvaise connaissance préalable de l'émissivité de l'échantillon.

La sensibilité du spectromètre varie considérablement en fonction de la longueur d'onde et une calibration appropriée a été réalisée. Dans ce but, les luminances spectrales du V, Nb, Ta et du W à leurs points de fusion ont été prises comme référence.

Un facteur de calibration $\eta(\lambda)$, représenté en figure III.12, a été déterminé tel que :

$$\eta(\lambda) = \frac{I(t_{resol}, \lambda)}{\epsilon(\lambda, T_f) L_{\lambda, T_f}}, \quad (III.9)$$

où $I(t_{resol}, \lambda)$ est la réponse du spectromètre (en coups) au temps t_{resol} pendant le plateau de resolidification (voir par exemple sur la figure III.16 (b)).

Le profil de $\eta(\lambda)$ est proche d'une courbe en cloche centrée sur 520 nm, présentant une forte augmentation pour $420 \text{ nm} < \lambda < 520 \text{ nm}$. Les mesures seront limitées à la bande 500-700 nm afin d'éviter cette zone et d'utiliser la plage sur laquelle le spectromètre est le plus sensible ($\eta(\lambda)$ supérieur à 15 % de sa valeur maximale).

La luminance spectrale expérimentale $L_{\lambda, exp}(\lambda)$ de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde peut

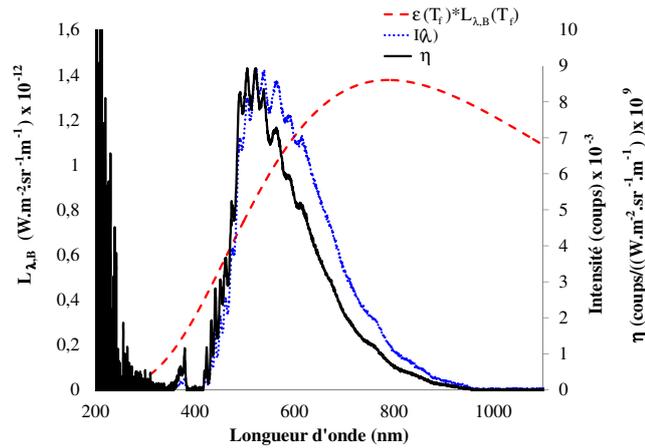


FIGURE III.12: Luminance spectrale théorique du tungstène à son point de fusion, intensité mesurée et facteur de calibration $\eta(\lambda)$ du spectromètre.

ensuite être obtenue à partir de la réponse $I(\lambda)$ du spectromètre en utilisant la formule suivante :

$$L_{\lambda,exp}(\lambda) = I(\lambda)/\eta(\lambda). \quad (III.10)$$

Le processus de calibration a été mené en utilisant les points de fusion de W, Nb, Ta ou V, en utilisant les émissivités appropriées à chaque matériau, et ont donné des résultats très similaires. La figure III.13 présente le rapport de la luminance $L_{\lambda,exp}(\lambda)$ du W, Ta, Nb et V à leurs points de fusion déterminée expérimentalement après calibration du spectromètre au point de fusion du W, sur la luminance attendue calculée à partir de leur émissivité et de leur luminance connue au point de fusion.

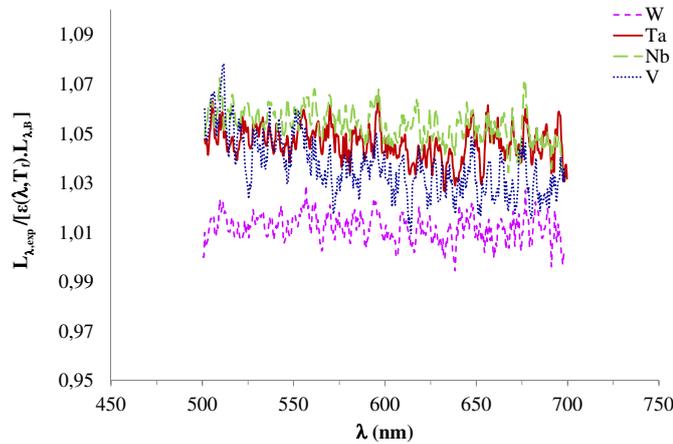


FIGURE III.13: Rapport de la luminance expérimentale du W, Ta, Nb et V à leur point de fusion sur la luminance attendue (calculée à partir des valeurs de l'émissivité extraites de la littérature et de la loi de Planck).

Ce rapport varie très peu sur toute la gamme de longueur d'onde (moins de 4% de variation pour chaque courbe) et le rapport moyen de chaque courbe est compris entre 1,01 et 1,055. Ceci montre que les données d'émissivité présentée à la table III.4 sont en bon accord entre elles, et montre aussi la linéarité de la réponse des capteurs CCD du spectromètre. Ces variations ne peuvent avoir qu'un effet très faible sur la détermination de la température, comme il sera montré lors de l'analyse des incertitudes.

Procédure de calcul Comme il est mentionné auparavant, le spectre expérimental dépend en même temps de la température et de l'émissivité de l'échantillon. La dépendance de l'émissivité en fonction de la luminance a été supposée linéaire, mais sa dépendance en fonction de la température est fortement non linéaire. Il est donc possible de différencier les variations de $L_{\lambda,exp}$ avec λ dues à la température de celles qui sont dues à des variations de l'émissivité : quand l'émissivité augmente, la courbe est multipliée par une fonction linéaire de la longueur d'onde, alors qu'une augmentation de la température mène à une augmentation non linéaire de $L_{\lambda,exp}$ avec la longueur d'onde en même temps qu'à un glissement du maximum d'intensité vers les longueurs d'onde les plus faibles.

Définissons $L_{calc}(\lambda, m, b, T)$ comme le produit $(m\lambda + b) L_{\lambda,B}(\lambda, T)$. Pour trouver la température correspondant à un spectre expérimental, il faut donc déterminer les trois paramètres m , b et T pour lesquels $L_{calc}(\lambda, m, b, T)$ correspond le mieux à la luminance expérimentale. Pour ce faire, l'algorithme de Levenberg-Marquardt (L-M) (voir (Bevington et Robinson, 2003)) a été utilisé, donnant le triplet (m, b, T) qui minimise l'erreur quadratique moyenne EQM entre $L_{\lambda,exp}$ et $L_{calc}(\lambda, m, b, T)$ définie par :

$$EQM(m, b, T) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (L_{\lambda,exp}(\lambda_i) - L_{calc}(\lambda_i, m, b, T))^2}}{N}, \quad (III.11)$$

où λ_i sont les longueurs d'ondes échantillonnées par le spectromètre dans la gamme 500-700 nm. Le processus itératif de L-M a été interrompu quand la différence relative entre deux EQM consécutifs était inférieure à 10^{-8} .

Afin de pouvoir quantifier la qualité de la correspondance ainsi établie, et comparer les qualités obtenues pour différents spectres, on définit un coefficient β d'erreur quadratique réduite tel que :

$$\beta(m, b, T) = \frac{EQM(m, b, T)}{L_{\lambda,exp}(600nm)}. \quad (III.12)$$

Les spectres expérimentaux menant à des coefficients $\beta > 0,1$ ont été considérés trop bruités, et écartés.

L'algorithme nécessite de choisir pour la première itération des valeurs initiales de m , b , et T . Pour vérification, l'algorithme a été appliqué à la luminance de V, Nb, Ta et W à leur point de fusion. Les résultats ont montré que pour des valeurs initiales de m , b , et T raisonnablement proches de leurs valeurs attendues (à 50 % près), l'algorithme de L-M est performant.

La figure III.14 montre un exemple de calcul réalisé par l'algorithme de L-M, ainsi que les valeurs du coefficient pour différentes combinaisons de m et T , b étant toujours choisies pour minimiser β . On observe qu'il n'existe qu'une seule valeur minimale de β , et que l'algorithme est performant pour trouver cet unique minimum. Des résultats similaires sont obtenus en représentant pour différentes combinaisons de b et T , m étant toujours choisies pour minimiser β .

Analyse des incertitudes La figure III.15 (a) montre la luminance théorique du tungstène en fonction de la longueur d'onde calculée à l'aide de l'équation III.8 (sans bruit) et la luminance expérimentale correspondante obtenue avec le spectromètre (avec bruit).

La figure III.15 (b) montre l'évolution du coefficient minimum calculé pour différentes combinaisons de b et T , avec m minimisant β . Les cas avec et sans bruit mènent à des surfaces identiques excepté autour du minimum de β : dans les deux cas, le minimum correspond à la même combinaison de b et T mais il est plus petit dans le cas sans bruit (0,001) que dans le cas avec bruit (0,02). Ces résultats montrent que le bruit du détecteur, proche d'un bruit blanc, n'est pas réellement une source d'incertitude, car il ne change pas la détermination des m , b et T correspondant au minimum. La différence entre les températures déterminées par l'algorithme avec et sans bruit est inférieure à 1 K.

La principale source d'incertitude se trouve dans le processus de calibration. En effet, la calibration du spectromètre a été réalisée en utilisant le spectre expérimental du tungstène à son point de fusion, calculé en multipliant le spectre du corps noir à T_f par l'émissivité du tungstène $\epsilon(\lambda, T_f) = m_f * \lambda + b_f$ fournie par

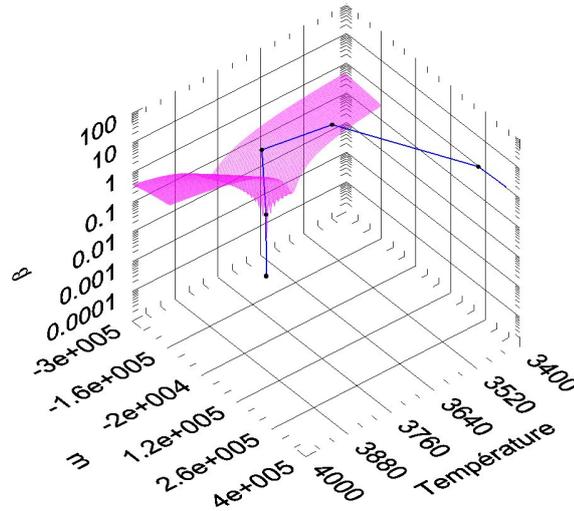


FIGURE III.14: Coefficient minimal, en fonction de m et T (ces valeurs correspondent toujours pour chaque combinaison (m, T) au paramètre b pour lequel β est minimal).

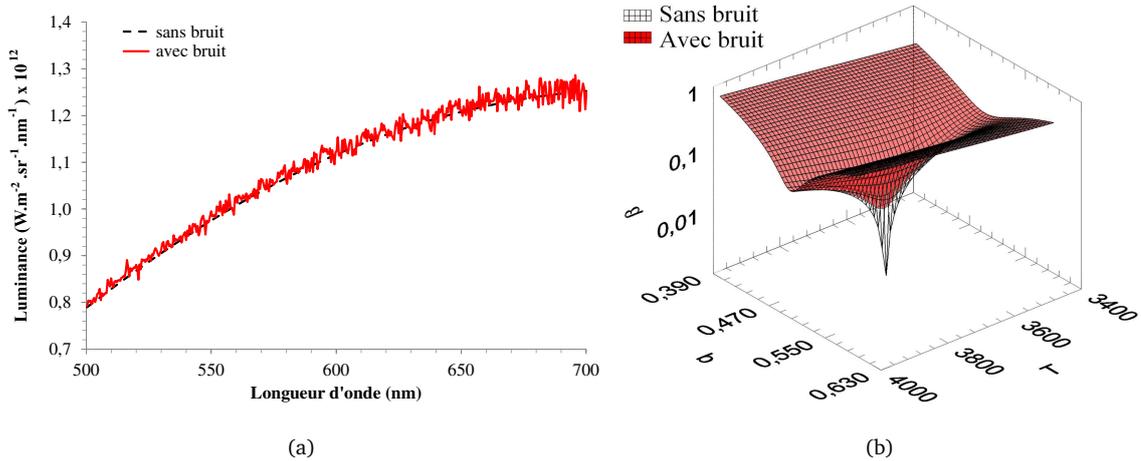


FIGURE III.15: (a) Spectres du tungstène au point de fusion avec et sans bruit ; (b) graphe 3D des coefficients en fonction de b et T dans le cas d'un spectre du tungstène au point de fusion avec et sans bruit.

la littérature (voir table III.4). Il y a ici trois sources d'erreur δm_f , δb_f et δT_f , sur les valeurs respectives de m_f , b_f et T_f prises pour le calcul.

On a évalué les incertitudes sur m_f , b_f et T_f d'après les résultats mentionnés dans (Miiller et Cezairliyan, 1993) et (Cezairliyan, 1972) inférieures respectivement à 20 %, 10 % et 10 K. Les variations relatives $\delta T/T$, $\delta m/m$, $\delta b/b$ et $\delta \epsilon_{moy}/\epsilon_{moy}$ (avec $\lambda_{moy} = m * \lambda_{moy} + b$ et $\lambda_{moy} = 600nm$) engendrées par des erreurs m_f , b_f et T_f sur les valeurs de m , b , et T sont reportés dans la table III.5. Les deux dernières colonnes donnent une évaluation maximale de l'incertitude relative pour m , b , et T obtenue à partir de deux spectres expérimentaux du tungstène à 2 400 K et 3 900 K.

Les résultats de la table III.5 montrent que des erreurs lors de la calibration peuvent mener à des erreurs importantes sur les valeurs de m , et dans une moindre mesure sur les valeurs de b . Cependant, même en additionnant l'effet de ces incertitudes, les variations sur la valeur de T obtenue sont toujours inférieures à 3 % de T (soit 53 et 66 K à 2 400 et 3 900 K respectivement pour le tungstène). Les valeurs de $\delta m/m$ et $\delta b/b$ sont trop élevées pour espérer déterminer m et b avec une précision suffisante, cependant, une évaluation grossière de l'émissivité ϵ_{moy} peut être obtenue avec une incertitude de 12 à 25 %.

	$\Delta m_f/m_f (\pm 20\%)$		$\Delta b_f/b_f (\pm 10\%)$		$\Delta T_f/T_f (\pm 10\text{ K})$		Total(%)	
	2 400 K	3 900 K	2 400 K	3 900 K	2 400 K	3 900 K	2 400 K	3 900 K
$\delta T/T$	1,0	0,4	0,7	1,1	0,6	0,3	2,2	1,7
$\delta \epsilon_{moy}/\epsilon_{moy}$	9,6	2,4	10,5	9,1	5,3	0,2	25,3	11,8
$\delta m/m$	35,6	8,1	46,0	22,5	30,8	0,9	112,0	31,6
$\delta b/b$	11,9	0,5	5,7	3,8	9,3	0,4	26,8	4,7

TABLE III.5: Déviations maximales relatives $\delta T/T$, $\delta \epsilon_{moy}/\epsilon_{moy}$, $\delta m/m$ et $\delta b/b$ résultant des erreurs possibles lors de la calibration.

III.7.2.c Pyrométrie 2D monobande

Calibration Pour la technique de pyrométrie 2D monobande, une caméra rapide équipée d'un filtre passe-bande dans la gamme 800-950 nm a été utilisée. Après calibration des capteurs, la caméra fournit une cartographie en deux dimensions des radiations thermiques de l'échantillon intégrées dans cette bande de longueurs d'onde, à une fréquence d'acquisition allant jusqu'à 4 kHz. Des calculs basés sur la loi de Planck permettent de convertir les niveaux de gris de chaque pixel en température, mais cette technique nécessite une bonne connaissance préalable de l'émissivité moyenne de la zone observée dans la gamme de longueurs d'onde considérée, ainsi que l'hypothèse que cette émissivité ne varie pas ou peu avec la température. Cette supposition est raisonnable dans le cas du V, Nb, Ta et W, la région spectrale considérée étant proche de la longueur d'onde de leurs points X (voir table III.4).

La caméra est sensible à la luminance intégrée de l'échantillon L_R dans la bande de 800 à 950 nm en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$. La luminance intégrée théorique du corps noir $L_B(T)$ dans la gamme 800-950 nm est donnée par intégration de la loi de Planck :

$$L_B(T) = \int_{850\text{nm}}^{950\text{nm}} L_{\lambda,B}(\lambda, T) d\lambda. \quad (\text{III.13})$$

L'expression ci-dessus peut être simplifiée en observant que l'expression suivante est très bien vérifiée sur la plage de température de 2 000 à 5 000 K :

$$L_B(T) = c_0 L_{\lambda_0,B} \text{ avec } c_0 = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ et } \lambda_0 = 875 \text{ nm}. \quad (\text{III.14})$$

De plus, la relation entre L_B et L_R est donnée par la formule :

$$L_R(T) = \epsilon_{IR}(T) L_B(T). \quad (\text{III.15})$$

La variable X est définie par :

$$X = L_R(T) \tau 10^{-D}, \quad (\text{III.16})$$

où τ est le temps d'intégration de la caméra (s) et D est la valeur de la densité neutre du filtre placé devant la caméra.

La linéarité de la réponse des capteurs de la caméra rapide a été vérifiée en mesurant la luminosité d'une cible diffusante (avec un revêtement en BaSO_4), illuminée avec des impulsions laser de puissance croissante. On peut donc déduire qu'il existe une relation entre le niveau de gris N_g (sur 8 bits) et X telle que :

$$N_g = k X + d, \quad (\text{III.17})$$

où k est un facteur d'efficacité optique et d est une constante.

Pour chaque métal (V, Nb, Ta et W), le sommet du barreau est observé en utilisant la caméra dans la gamme 800-950 nm pendant le chauffage par laser et le refroidissement qui s'ensuit. Les paramètres de l'irradiation ont été choisis (puissance et durée d'impulsion) tels que la surface du barreau est totalement fondue, mais

l'épaisseur du bain formé restant assez petite pour garder une surface plate.

La figure III.16 (a) présente des images typiques obtenues dans le cas du chauffage et du refroidissement d'un barreau de tungstène. Une petite discontinuité dans l'émissivité au moment du changement de phase induit un léger changement de luminosité du barreau, indiquant quand le centre du barreau commence à fondre et quand il se solidifie. Au cours de la resolidification, un plateau dans la température, due à la chaleur latente de fusion peut être observé (figure III.16 (b)). Il est plus difficile de détecter ce plateau pendant la fusion à cause du chauffage laser. En conséquence, c'est le plateau de température à la resolidification qui a été utilisé pour la détermination de la luminance de référence.

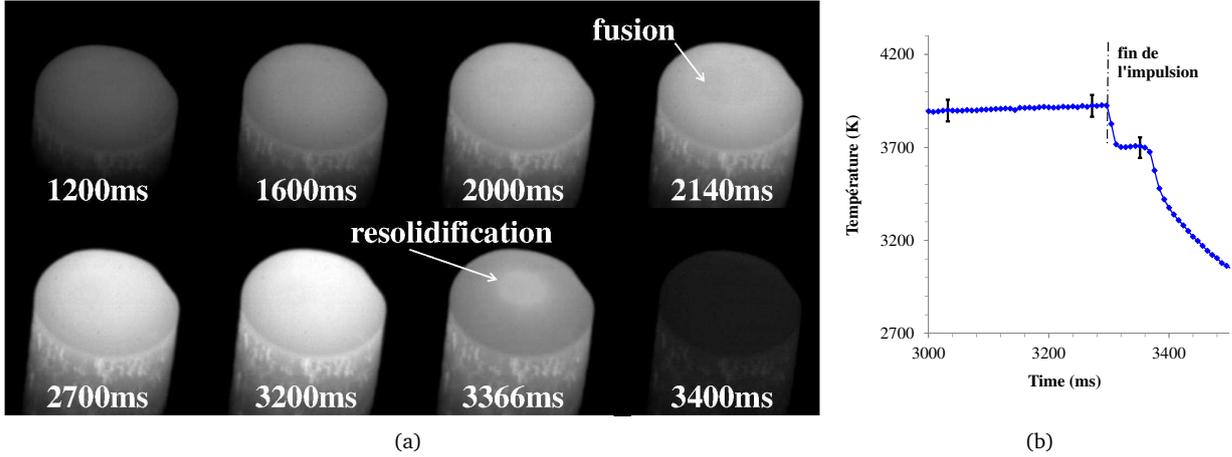


FIGURE III.16: (a) Évolution temporelle des radiations thermiques d'un barreau de tungstène chauffé par laser (1 kW - 3,3 s) observé par caméra rapide ; (b) profil de température lors de la resolidification déterminée par pyrométrie spectrale.

La figure III.17 de N_g en fonction de X est obtenue aux points de fusion de V, Ta, Nb et W et pour différentes combinaisons de τ et D , afin d'obtenir des points répartis de manière régulière sur l'ensemble de la gamme du détecteur. L'incertitude absolue sur la détermination de N_g est estimée à ± 2 , et une incertitude relative sur l'émissivité moyenne de V, Ta, Nb et W au point de fusion (voir table III.4) a été prise égale à 0,02.

La pente $k = 5,19$ et l'ordonnée à l'origine $d = -30,04$ de la meilleure courbe de tendance ont été déterminées en utilisant la méthode des moindres carrés de York, prenant en compte l'incertitude sur X et N_g (York et al., 2004). La valeur négative de D montre que les capteurs ont un seuil d'illumination sous lequel aucune lumière n'est détectée.

Procédure de calcul La relation suivante, obtenue par combinaison des équations III.8, III.14, III.15, III.16 et III.17 permet d'obtenir la valeur de T en fonction de N_g et des paramètres k , d , τ , D et ϵ_{IR} :

$$T = C_2 \ln^{-1} \left(\frac{C_1 k \epsilon_{IR} \tau 10^{-D}}{N_g - d} + 1 \right) \text{ avec } \begin{matrix} C_1 = 2 c_0 h c^2 \lambda_0^{-5} \\ C_2 = h c / (k_b \lambda_0) \end{matrix} \quad (\text{III.18})$$

Analyse des incertitudes Il y a trois sources d'incertitude sur la température : provenant de k , de ϵ_{IR} et de N_g . L'incertitude relative dk/k est calculée en utilisant (York et al., 2004), et vaut 0,036. L'incertitude sur la détermination du niveau de gris dN_g a été prise égale à 2 et $d\epsilon_{IR}/\epsilon_{IR}$ à 0,05 afin de prendre en compte de possibles variations de ϵ_{IR} avec la température.

Considérant la relation linéaire entre L_B , N_g , ϵ_{IR} et k , l'incertitude relative finale sur la luminance L_B du corps noir à la même température que celle du corps observé est donnée par :

$$|dL_B/L_B| = |dN_g/(N_g - d)| + |dk/k| + |d\epsilon_{IR}/\epsilon_{IR}|. \quad (\text{III.19})$$

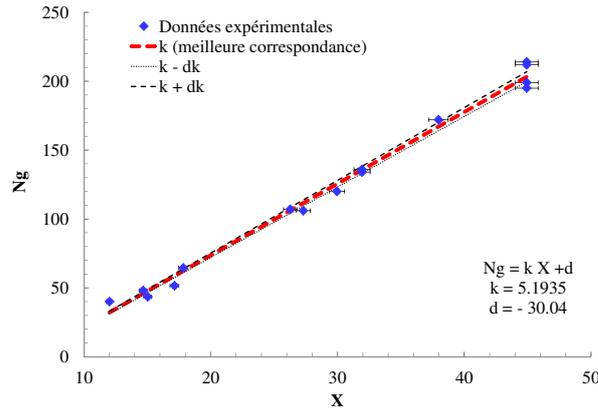


FIGURE III.17: Nuage de points des niveaux de gris N_g en fonction de X pour V, W, Ta et W à leur point de fusion et différents paramètres τ et D , et meilleure correspondance linéaire trouvée par la méthode des moindres carrés d'après la méthode de York et al. (2004)

Par ailleurs, la relation entre T et L_B étant monotone, on peut simplement calculer l'incertitude ($2 dT$) sur T en utilisant la relation suivante :

$$2 dT = |T(L_B + dL_B) - T(L_B - dL_B)|. \quad (\text{III.20})$$

Pour les barreaux de tungstène à 3 700 K et de niobium à 2 600 K, dT vaut respectivement 75 K et 60 K, soit une détermination de T à respectivement $\pm 2\%$ et $\pm 2,3\%$.

III.7.3 Applications

III.7.3.a Utilisation dans des cas à faible variation d'émissivité

Résultats expérimentaux Les figure III.18 (a) et III.18 (b) montrent l'évolution temporelle de la température au cours du chauffage et du refroidissement d'un barreau de tungstène chauffé par laser obtenue par les deux techniques. Les zones grisées correspondent aux mesures de pyrométrie spectrale non-retenues, c'est-à-dire celles pour lesquelles $\beta > 0,1$.

Pour la technique de pyrométrie 2D monobande, la mesure a été effectuée au centre de la surface du barreau sur une tache d'environ 0,5 mm de diamètre. Par ailleurs, la valeur de l'émissivité du W et du V ont été considérées constantes sur toute la gamme des températures mesurées (voir ϵ_{IR} dans la table III.4). Cette hypothèse n'est pas parfaitement justifiée. En effet, bien que la gamme 800-950 nm soit assez proche du point X des matériaux (voir table III.4), les variations d'émissivité avec la longueur d'onde ne sont pas totalement négligeables. Dans le cas du tungstène en particulier, d'après (de Vos, 1954), à 160 K et à 2800 K respectivement, l'émissivité diminue respectivement de 7 et 7,5 % entre 800 et 850 nm seulement.

Les températures déterminées par les deux méthodes sont cependant très similaires et leur écart n'excède pas 100 K à environ 3 920 K, et 60 K à 2 600 K (une différence de moins de 3 %).

Utilisation pour valider un calcul numérique Un modèle numérique simple de transfert thermique dans un barreau métallique chauffé par laser à sa surface sous argon et décrit en détails au § VIII.1 a été réalisé sous le logiciel COMSOL Multiphysics. Les résultats présentés en figure III.19 permettent de fournir un exemple d'utilisation de nos techniques de pyrométrie pour la validation d'un modèle numérique.

L'absorptivité de l'échantillon au rayonnement à 1 030 nm a été prise égale à son émissivité au point de fusion à 1 030 nm (voir table III.4), en utilisant la loi de Kirchhoff, et considérée constante au cours du chauffage.

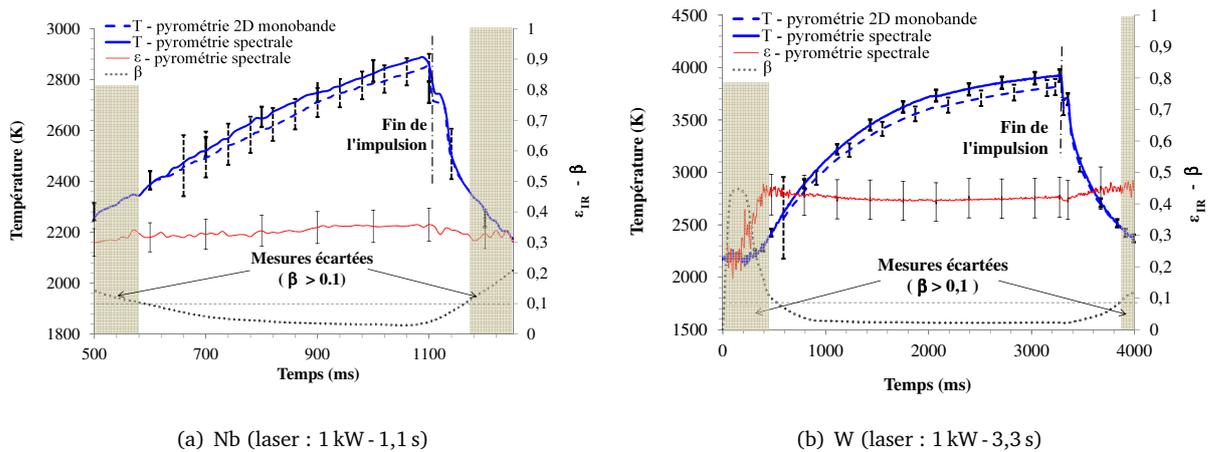


FIGURE III.18: Évolution temporelle de la température au cours du chauffage par laser et du refroidissement, déterminée par les deux techniques et évaluations des émissivités moyennes par pyrométrie spectrale.

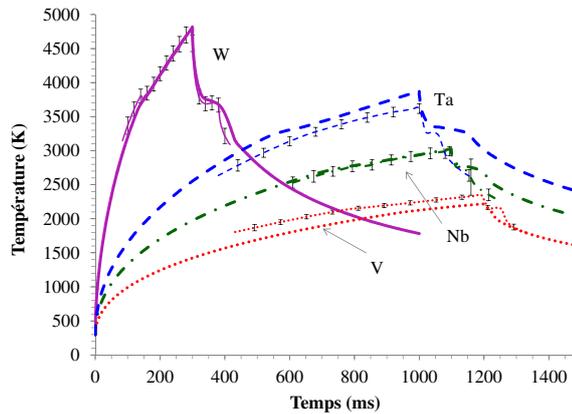


FIGURE III.19: Évolution temporelle de la température au cours du chauffage par laser et du refroidissement déterminée par pyrométrie spectrale (traits fins) et par calcul numérique (traits épais) pour les paramètres d'irradiation laser suivants : W : 3 kW - 0.3 s, Ta : 1 kW - 1.2 s, Nb : 1 kW - 1.1 s, V : 640 W - 1.2 s.

Ces résultats montrent une bonne correspondance du calcul avec les mesures. Le plateau de resolidification n'est pas parfaitement reproduit, ce qui pourrait être dû au fait que les pertes thermiques ont été évaluées assez grossièrement, et d'autres pertes de chaleurs ont pu être négligées.

III.7.3.b Cas d'une émissivité inconnue et variable

Dans le cas de la combustion, l'émissivité peut varier d'une mesure à l'autre, et la surface n'a pas une température homogène comme dans le cas du chauffage par laser sous argon. Les deux techniques de mesure de température ont été appliquées à la combustion de barreaux d'acier doux S355 (0,2 % de C) et de fer pur (plus de 99,99 % de Fe). L'émissivité de la zone observée a été prise égale à 0,7 dans le cadre de la pyrométrie 2D monobande.

Le chauffage mène à la fusion de la surface du barreau. S'ensuit alors une rapide augmentation de la température, à cause du processus de combustion qui se produit dans le liquide. À $t = 100$ ms, une violente ébullition du bain de métal et d'oxyde métallique survient dans le cas de l'acier doux (voir figure III.20 (b)),

alors que dans le cas du fer pur aucune ébullition n'est observée.

Les évolutions temporelles de la température au centre de la surface du barreau déterminée par les deux techniques et l'émissivité au cours du processus de combustion sont représentées en figure III.20 pour la combustion du fer (a) et de l'acier doux (b). Les graphes peuvent être divisés en trois principales régions. Dans la région I, la température augmente jusqu'à approximativement 3 100 K pour le fer pur et l'acier doux, avec une émissivité à peu près constante de 0,7. Dans la région II, la température atteint un plateau dans le cas du barreau de fer pur avec une émissivité inchangée, mais décroît légèrement pour l'acier doux en même temps qu'une forte décroissance de l'émissivité moyenne. Après la fin de l'impulsion laser (région III), la température de surface diminue dans les deux cas et l'émissivité reste stable entre 0,65 et 0,7.

Pour le fer, les deux techniques donnent des résultats très similaires tout au long de la combustion, alors que dans le cas de la combustion de l'acier, un fort désaccord entre les températures obtenues par la pyrométrie spectrale et la pyrométrie monobande est observé, coïncidant avec l'apparition d'une zone sombre au centre de la surface du barreau.

Cette zone sombre a deux causes qui sont réunies simultanément et qui peuvent être distinguées grâce à la pyrométrie spectrale : une décroissance de l'émissivité et une décroissance de la température. Le coefficient β reste faible entre les temps $t=100$ ms et 160 ms, confirmant la bonne correspondance entre les données expérimentales et calculées par l'algorithme de L-M, et le fait que l'émissivité plus faible détectée par la pyrométrie spectrale n'est pas due à un artefact de l'algorithme.

De manière prévisible, la technique de pyrométrie monobande donne en revanche des résultats erronés lors de l'apparition de la zone sombre, car elle ne prend pas en compte le changement d'émissivité de la zone observée et interprète toute décroissance de la luminance comme une décroissance de la température.

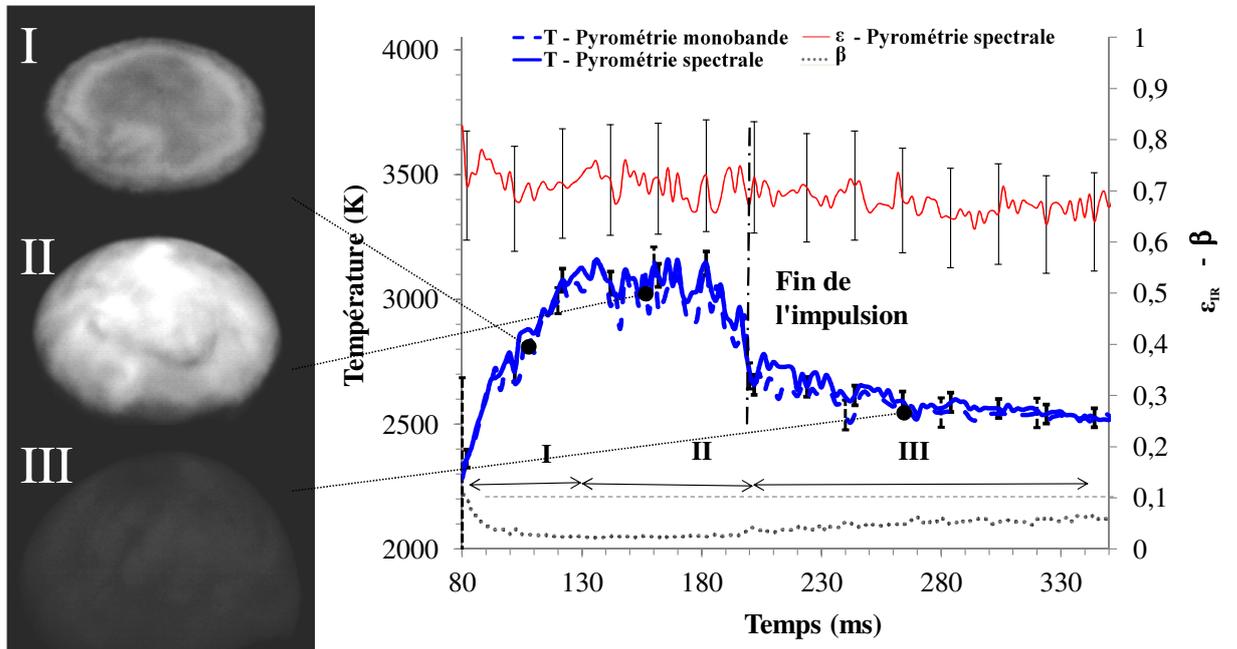
Dans cette configuration particulière, la pyrométrie spectrale montre qu'elle est performante pour détecter et même grossièrement quantifier une forte variation d'émissivité se produisant durant le processus de combustion, et est capable de prendre en compte cette variation pour donner une évaluation correcte de la température.

III.7.4 Conclusion

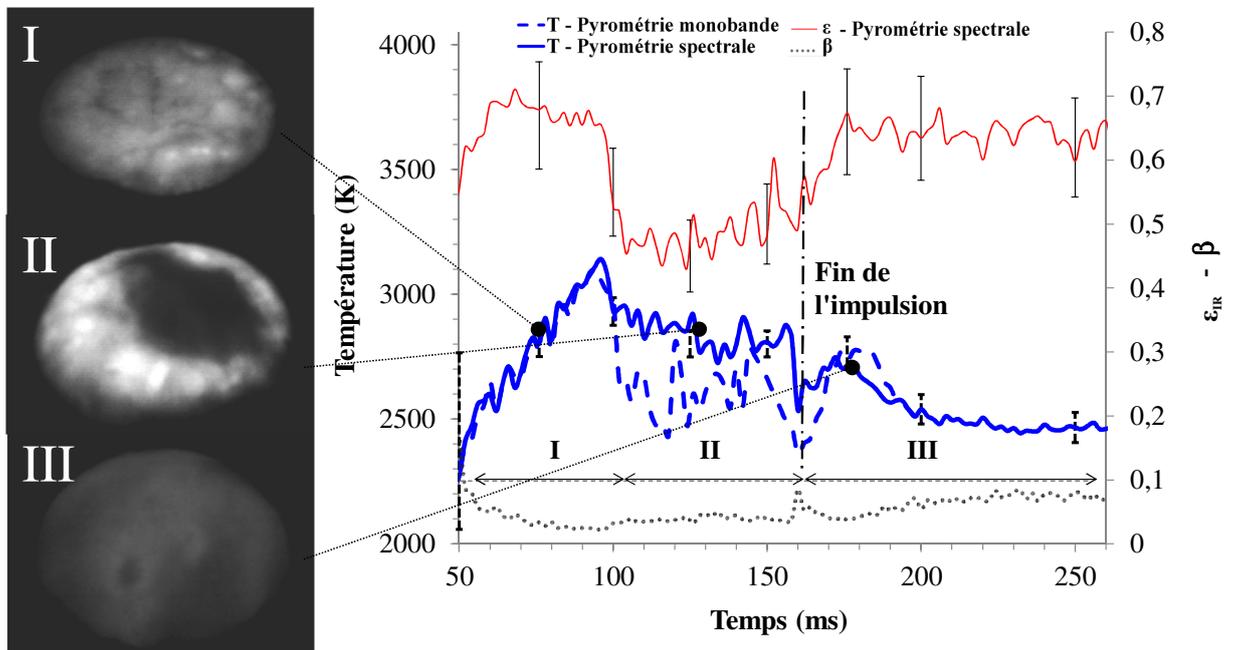
Ce travail a permis de mettre en place deux techniques complémentaires de mesure de température basées sur la pyrométrie optique. L'utilisation de ces techniques est particulièrement intéressante pour l'étude de tous les processus laser, fournissant des mesures résolues spatialement et temporellement, et utilisables dans des conditions hostiles.

Le processus de calibration, basé sur l'utilisation d'une luminance de référence de matériaux purs à leur point de fusion a été expliqué et une analyse des incertitudes a été réalisée. Une comparaison entre les mesures obtenues par les deux méthodes a été faite, pour différents métaux purs et différentes gammes de températures et un bon accord a été trouvé entre elles. Les deux techniques fournissent des mesures de température avec une incertitude d'approximativement $\pm 3\%$ (pyrométrie spectrale) à $\pm 5\%$ (pyrométrie monobande), dans une gamme de températures de 2 000 à 4 000 K.

La technique de pyrométrie 2D monobande permet d'obtenir une vision de la géométrie de l'échantillon au cours du procédé étudié à des fréquences élevées, ce qui est particulièrement utile dans le cas d'un changement rapide de la température. La grande sensibilité de la caméra permet de choisir un temps d'intégration faible et ainsi d'obtenir une très bonne résolution temporelle de la mesure. L'utilisation d'une gamme de longueur d'onde fixe permet d'éviter la problématique de la dépendance de l'émissivité de la longueur d'onde sur cette gamme. Cependant, cette technique requiert une bonne évaluation préliminaire de l'émissivité dans cette gamme et peut se révéler inappropriée dans le cas de changements brutaux de l'émissivité. La pyrométrie spectrale, ne nécessitant pas de connaissances préalables de l'émissivité, a permis, en utilisant l'algorithme de L-M, de déterminer d'une part la température, et d'autre part de donner une bonne évaluation de l'émissivité moyenne de l'échantillon sur la gamme 500-700 nm. Les résultats ont montré que des changements inattendus de l'émissivité de l'échantillon ne perturbaient pas la mesure de température,



(a) Fer pur



(b) Acier doux

FIGURE III.20: Combustion d'un barreau sous oxygène.

contrairement à la technique de pyrométrie monobande.

Introduction aux résultats expérimentaux

Cette courte partie a pour objectif de présenter brièvement le déroulement typique d'un test d'allumage par laser d'un barreau métallique, afin de fournir des repères de compréhension du plan adopté pour la présentation des résultats expérimentaux. En effet, la configuration de propagation « de haut en bas » qui a été adoptée implique un déroulement différent du déroulement classique du PIT tel qu'il est décrit au § I.1.3 et § II.5.1.b.

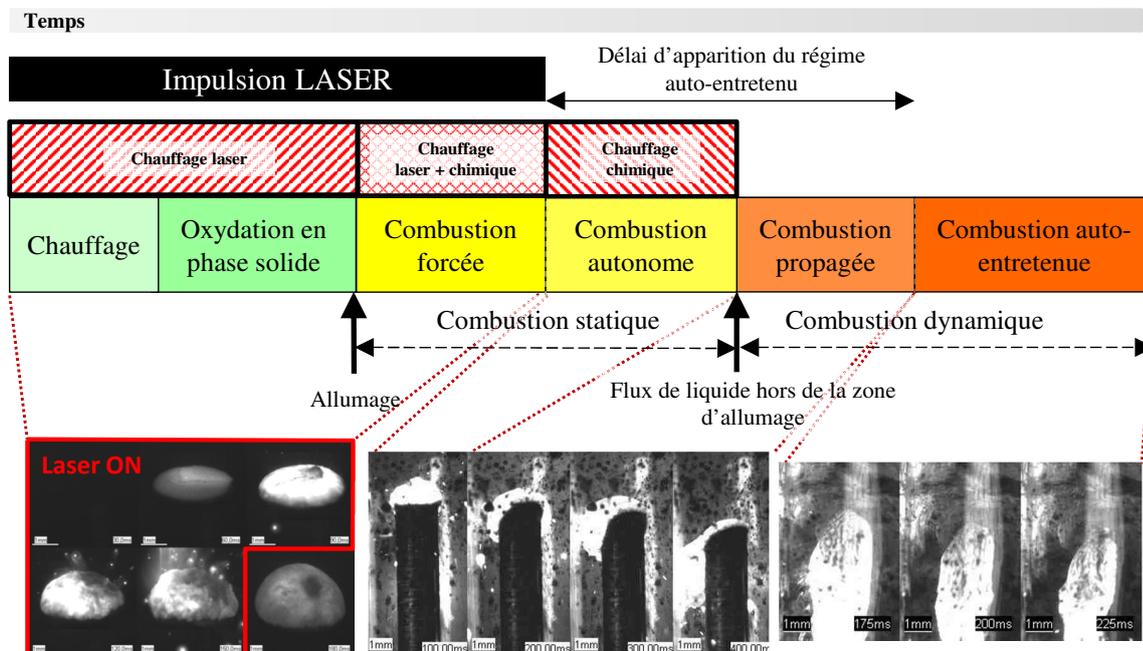


FIGURE IV.1: Schéma du déroulement général de l'initiation par laser et de la propagation de la combustion.

La figure IV.1 présente un schéma générique de ce déroulement pour le fer, l'acier doux ou l'acier inoxydable. Il peut être divisé en trois parties :

La phase d'oxydation qui précède l'allumage et l'allumage Pendant cette phase, l'extrémité du barreau est chauffée par le laser, puis subit une oxydation en phase solide jusqu'à ce que l'allumage survienne, caractérisé par une brusque élévation de température due à l'augmentation rapide de la vitesse de réaction exothermique d'oxydation à la surface.

La phase de combustion statique Elle est caractérisée par le fait que la combustion reste localisée dans un volume relativement petit de métal et d'oxyde liquide, au sommet du barreau. Néanmoins, ce volume liquide

CHAPITRE IV. INTRODUCTION AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

peut être le siège d'ébullition, de mouvements de convection et du métal frais peut s'y ajouter par fusion de métal solide situé sous la couche liquide. Il est divisé en deux sous-parties : le régime de *combustion forcée* pendant lequel le laser continue à chauffer la surface et le régime de *combustion autonome* pendant lequel seule la combustion contribue à fournir la chaleur nécessaire pour entretenir la combustion.

La phase de combustion dynamique Dans cette phase, la combustion, par suite d'un écoulement de liquide hors de sa zone de réaction initiale (par gravité, à cause d'une pression dynamique du gaz, *etc.*) se propage, modifiant considérablement la géométrie générale du système, la surface de la zone de réaction, et la surface de l'interface solide liquide. Si les conditions extérieures de pression, de température, de flux d'oxygène le permettent, la combustion se poursuivra jusqu'à la consommation totale du barreau quelle que soit sa longueur : c'est le régime de *combustion auto-entretenu*, sinon elle s'interrompra.

Après l'allumage, la combustion est susceptible de s'éteindre à tout moment dans les phases de *combustion autonome* et *propagée* ; en revanche, dans les phases de *combustion forcée* et *auto-entretenu*, l'apport de chaleur est toujours suffisant pour maintenir une température assez élevée pour que la combustion se produise.

Les trois chapitres qui suivent présenteront les résultats expérimentaux qui ont été obtenus dans l'étude des trois phases ci-dessus.

Allumage

Dans cette section, nous allons décrire les étapes générales se succédant lors de l'allumage d'un barreau métallique par laser dans la configuration de propagation de bas en haut qui a été décrite en § III.2.1. Cette description se fera en trois étapes. Dans la première partie, l'oxydation induite par laser sera étudiée ; dans une seconde partie, nous décrirons l'allumage de l'acier doux S355 et du fer pur et dans une troisième partie, l'allumage de l'acier inoxydable 316L.

V.1 Oxydation induite par laser

Lors de l'allumage d'un barreau métallique par laser, le faisceau focalisé en surface chauffe d'abord l'échantillon sans qu'un changement de son aspect ne se produise. L'augmentation de la température de surface provoque ensuite rapidement une augmentation du taux d'oxydation en phase solide. Pendant cette phase précédant l'allumage, nous avons observé la surface par caméra rapide et effectué des mesures de température par thermocouples le long du barreau et par pyrométrie optique en surface pour plusieurs puissances laser, correspondant à des intensités incidentes de 2,2 à 500 MW.m⁻² (180 W à 4 kW). Nous avons également suivi l'évolution de l'absorptivité de la surface au rayonnement laser, et des analyses métallurgiques ont été effectuées sur les échantillons oxydés.

V.1.1 Oxydation en phase solide

La figure V.6 présente des vues de dessus et de côté de barreaux d'acier doux et d'acier inoxydable après une impulsion laser de durée proche du seuil d'allumage. Les images entourées en rouge sont celles pour lesquelles de l'oxydation en phase liquide a été observée, le laser ayant été arrêté juste avant l'allumage. Les échantillons non-entourés n'ont subi qu'une oxydation en phase solide.

On constate que la surface de l'acier doux ayant subi une oxydation en phase liquide est couverte d'une couche gris foncé, alors que les échantillons qui n'ont subi qu'une oxydation en phase solide présentent une couche bleu-gris plus claire. Sur les côtés du barreau, là où le chauffage est moins important, d'autres couleurs, du bleu au brun-paille sont visibles. Dans le cas de l'acier inoxydable, diverses couleurs sont présentes jusqu'à la formation de liquide, (voir encadré rouge, où la surface a subi un début de combustion) à partir duquel l'oxyde formé paraît gris-brun sombre.

En effet, lorsqu'une couche d'oxyde à la surface du métal est suffisamment fine, les interférences de la lumière réfléchi aux interfaces oxyde-métal et oxyde-air peuvent produire des couleurs variées. Les couleurs obtenues peuvent fournir des informations quantitatives sur l'épaisseur des couches atteintes ([Kubaschewski et Hopkins, 1962](#), p. 182).

À haute température, l'acier doux et le fer pur forment une couche d'oxyde relativement peu protectrice (voir § II.2.2). D'après la théorie de Wagner, sa croissance est donc plutôt rapide. De 850 à 1 650 K, elle est constituée de trois couches superposées de FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃, du métal à la surface. Au-delà, et jusqu'à 1 730 K, elle est formée de deux couches de Fe₃O₄ et Fe₂O₃. [Goossens et al. \(2006\)](#) ont calculé d'après les constantes optiques des deux couches supérieures (beaucoup plus fines que la couche de FeO) qu'il existait des épaisseurs caractéristiques à partir desquelles la couleur se stabilise en une teinte gris foncé, ne résultant plus que de l'absorption. Ces épaisseurs sont respectivement de 285 et 1 365 nm pour le Fe₃O₄ et le Fe₂O₃.

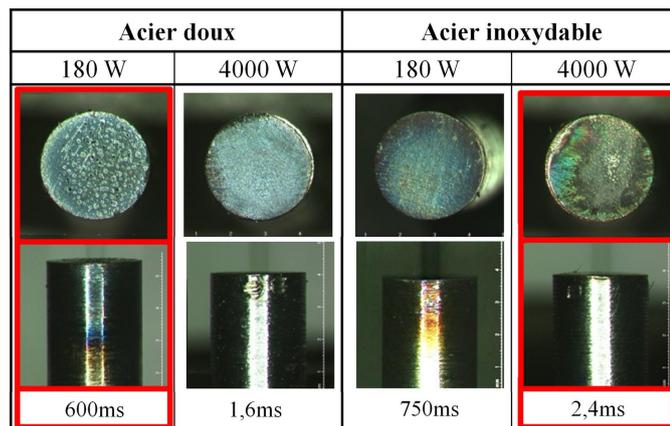


FIGURE V.1: Formation d'oxyde en phase solide avant allumage de barreaux d'acier doux et acier inoxydable pour des irradiations laser de 180 W et 4000 W (encadrés rouge : fusion partielle en surface).

La couleur de l'oxyde formé en phase solide (4 kW - 1,6 ms) est nettement plus claire que celle de l'oxyde beaucoup plus épais qui s'est formé en phase liquide (180 W - 600 ms), il semble donc que la couche d'oxyde formée en phase solide n'ait pas encore atteint ces épaisseurs au moment de l'allumage. Les couleurs du bleu au brun-paille, visibles sur le côté de l'échantillon entouré de rouge révèlent la présence de couches de 46 à 72 nm seulement (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 182).

En ce qui concerne l'acier inoxydable, comme l'ont montré Li *et al.* (2009), l'oxyde en phase solide qui se forme pour des irradiations par laser courtes est plutôt de l'oxyde de chrome, alors que pour des irradiations plus longues, une structure en duplex se forme. Des couleurs interférentielles peuvent être observées dans ces deux cas sur l'acier inoxydable jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant, les aciers au chrome sont connus pour former en surface une couche d'oxyde très protectrice, il est donc probable que ces couches soient globalement plus fines à puissance laser identiques que celles qui se forment sur le fer et l'acier doux.

Des coupes métallographiques des échantillons oxydés en phase solide ont été réalisées et observées au MEB mais aucune mesure n'a cependant pu être faite des épaisseurs des couches d'oxydes de surface pour l'acier doux ou pour l'acier inoxydable. Il semble, que les couches formées soient largement inférieures au micron dans les deux cas.

V.1.2 Oxydation lors de l'allumage

Des coupes métallographiques des échantillons de la figure V.6 pour lesquels un début d'allumage avait été observé (encadrés en rouge) ont également été effectuées, et observées au microscope optique et au MEB. Des analyses EDS, complétées par des analyses micro-Raman ont également été menées afin de connaître la composition des zones observées.

V.1.2.a Acier doux

Les figures V.2 (a) à (d) représentent les résultats d'analyse d'un échantillon d'acier doux dans le cas où un début d'allumage local a semblé se produire à la surface et qu'on a laissé refroidir. Ce début d'allumage se traduit par l'apparition et la disparition rapide à la surface de points lumineux. Ce phénomène sera discuté plus bas, en § V.2.1.b. L'aspect de la surface (figure V.2 (b)) est différent de celui qui peut être observé lorsque ces points brillants ne sont pas encore apparus (voir figure V.6 à 4 kW par exemple) : la surface est nettement plus foncée, et des petits « cratères » sont visibles, correspondant aux endroits où les points brillants étaient observables. Une coupe métallographique après attaque chimique (voir figure V.2 (c)), montre que

l'acier non oxydé a été affecté thermiquement sur environ 0,5 mm d'épaisseur, et a donc vraisemblablement dépassé la température de 840 K. Les coupes observées au MEB (voir figure V.2 (a)) présentent deux zones bien distinctes : une couche de 5 à 10 μm environ, peu adhérente et fissurée, à la surface de la matrice métallique. Il est difficile de déterminer si la décohésion de cette couche est survenue avant ou pendant le refroidissement, voir même pendant la préparation des échantillons. Les analyses EDS détectent la présence homogène de 40 % d'oxygène et 60 % de fer dans la couche de surface, alors que dans la matrice, du fer pur avec 1 % de manganèse sont trouvés. Une analyse par micro-Raman a cependant révélé que la couche de surface est composée d'un mélange de magnétite et d'hématite qui devraient donner respectivement des compositions entre 40 % et 43 % de fer et entre 60 et 57 % d'oxygène. Les valeurs peu précises données par l'analyse EDS permettent cependant malgré tout d'affirmer que la couche de surface est homogène en composition, contrairement à ce qui est ordinairement observé dans le cas de l'oxydation en phase solide.

Comme il a été mentionné plus haut, des coupes de barreaux exposés au laser pendant un temps insuffisant pour que les taches brillantes apparaissent (voir figure V.6 pour 4 kW - 1,6 ms) n'ont pas permis d'observer une couche d'oxyde, ni au microscope optique, ni au MEB, la coupe étant probablement trop fine pour être observée quand elle se forme en phase solide. En revanche, la couche épaisse, fissurée et mal adhérente semble correspondre à de l'oxyde de fer formé en phase liquide.

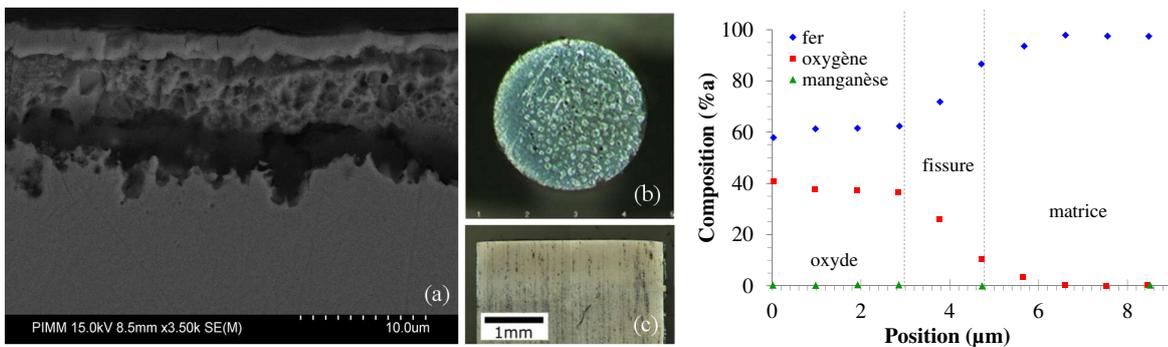


FIGURE V.2: Observation d'un barreau d'acier doux après irradiation laser de 180 W - 600 ms : (a) images MEB de la surface du barreau en coupe ; (b) vue de dessus de la surface oxydée ; (c) vue en coupe au microscope optique ; (d) analyse EDS le long d'une ligne perpendiculaire à la couche.

V.1.2.b Acier inoxydable

Les figures V.3 (a) à (c) représentent les résultats d'analyse d'un échantillon d'acier inoxydable dans le cas où une zone brillante liquide a apparu et où le laser a été arrêté juste après. Sur la partie de la surface qui a subi l'allumage, une couche d'oxyde apparaît distinctement (zone grise et brillante sur la figure V.3 (b) et couche plus sombre sur la figure V.3 (c)). Cette couche, observée après attaque chimique au MEB (figure V.3 (a)) est régulière et adhérente à la matrice métallique, bien que présentant des porosités. L'analyse EDS (voir figure V.3 (d)) indique une composition homogène de 47 % d'oxygène, 28 % de chrome et seulement 21 % de fer et 1 % de nickel dans cette couche ainsi qu'une composition de l'acier non oxydé de 70 % de fer, 20 % de chrome et 9 % de nickel, correspondant à la composition de l'acier donnée par le fournisseur (voir § III.1). Un très léger appauvrissement en chrome de l'acier est observable sur 5 à 7 μm sous l'oxyde. Les analyses micro-Raman ont décelé la présence de FeCr_2O_4 dans la couche d'oxyde, certaines zones dénotant également la présence de Fe_3O_4 .

De manière similaire à ce qui a été observé pour l'acier doux, la couche d'oxyde n'a pu être observée en coupe lorsqu'aucune zone liquide n'est apparue en surface, probablement trop fine pour être observée. Comme pour l'acier doux, il existe une interface bien nette entre l'oxyde formé en phase liquide et la matrice métallique non fondue, chacune de ces deux phases étant de composition homogène.

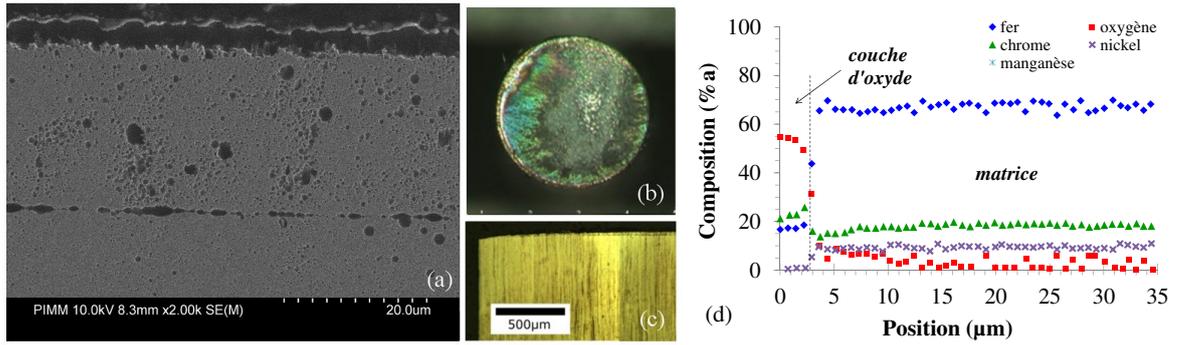


FIGURE V.3: Observation d'un barreau d'acier inoxydable après irradiation laser de 4 kW - 2,4 ms : (a) images MEB de la surface du barreau en coupe ; (b) vue de dessus de la surface oxydée ; (c) vue en coupe au microscope optique ; (d) analyse EDS le long d'une ligne perpendiculaire à la couche.

V.1.3 Absorptivité de la surface au cours de l'oxydation

L'épaississement d'une couche d'oxyde modifie l'absorptivité de la surface du barreau dans une grande gamme de longueurs d'onde, expliquant l'aspect plus foncé des surfaces oxydées. Des mesures ont été réalisées pour connaître l'évolution temporelle de l'absorptivité au cours de l'oxydation induite par laser, pour différentes conditions d'irradiation (voir dispositif présenté en § III.4). En effet, ces variations d'absorptivité provoquent des variations de la quantité de chaleur transmise au barreau, qui doivent être prises en compte pour déterminer l'énergie totale effective utilisée pour l'allumage. Des observations par caméra rapide des échantillons en cours de chauffage ont été réalisées séparément et seront comparées avec les mesures d'absorptivité.

V.1.3.a Augmentation de l'absorptivité

Les figures V.4 (a) et (b) présentent l'évolution typique de l'aspect de la surface de barreaux d'acier doux et d'acier inoxydable au cours du chauffage. Pour chacun des deux matériaux, la même succession d'images peut être retrouvée pour toutes les puissances laser, mais sur des durées différentes. L'acier doux et le fer se distinguent nettement de l'acier inoxydable. Pour l'acier doux et le fer aucun changement en surface n'est perceptible jusqu'à l'apparition rapide d'une couche foncée (à $t = 10$ ms sur la figure V.4 (a)). Pour l'acier inoxydable en revanche, le ternissement de la surface est continu (l'accroissement de la luminosité sur les dernières images de la figure V.4 (b) est dû aux radiations thermiques du barreau chauffé).

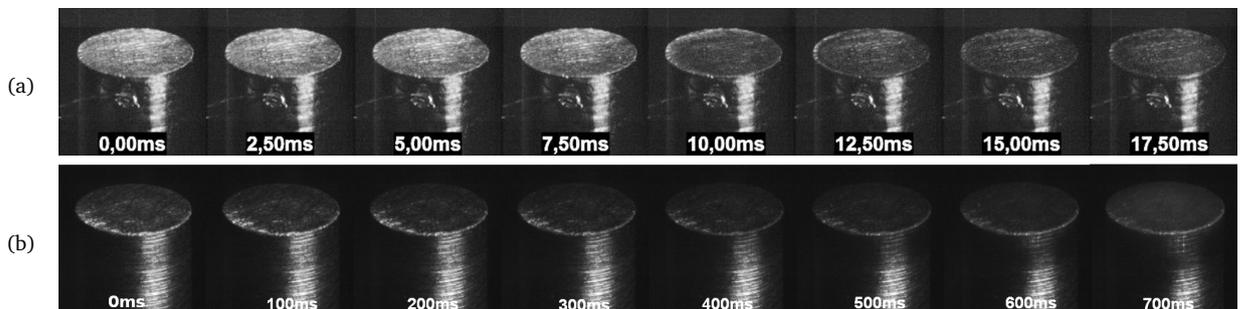


FIGURE V.4: Formation d'oxyde en surface d'un barreau en cours de chauffage par laser sous oxygène : (a) acier doux 1 kW ; (b) acier inoxydable 180 W.

Cet assombrissement visible à l'œil nu se traduit également par une nette augmentation de l'absorptivité de la surface (figure V.7). Pour les deux aciers, l'absorptivité à 1030 nm aux premiers instants du chauffage a

été évaluée entre 45 et 55 % selon les cas. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle qui est habituellement rapportée dans la littérature pour le fer pur. Dausinger et Shen (1993) rapportent en effet une émissivité à 1 030 nm d'environ 30 % à 35 % selon la température. Cependant, lors des expériences menées dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été volontairement dépolis par traitement par papier abrasif à gros grain, alors que Dausinger et Shen utilisaient des échantillons polis, ce qui peut expliquer la légère augmentation observée. La rugosité d'une surface augmente en effet son absorptivité (Sugioka *et al.*, 2010, p. 106). Pour les deux aciers, l'absorptivité augmente ensuite pour atteindre la valeur maximale d'environ 75 %. Ces valeurs correspondent assez bien aux valeurs disponibles dans la littérature concernant le fer oxydé. Seibold *et al.* (2000) ont en effet mesuré dans des conditions similaires (irradiation du fer pur par un laser à 1 064 nm sous oxygène) une absorptivité croissante entre 870 et 1 648 K de 40 % à 70 % environ. Dans leurs études sur l'oxydation induite par laser à 1 053 nm de feuilles d'acier doux, Iordanova et Antonov (2008) ont calculé, en se basant sur le modèle de Prokhorov *et al.* (1990) que l'absorptivité d'une surface d'acier à 1 053 nm passe de 0,4 à 0,9 environ lorsque la couche d'oxyde atteint une épaisseur de 0 à 400 nm.

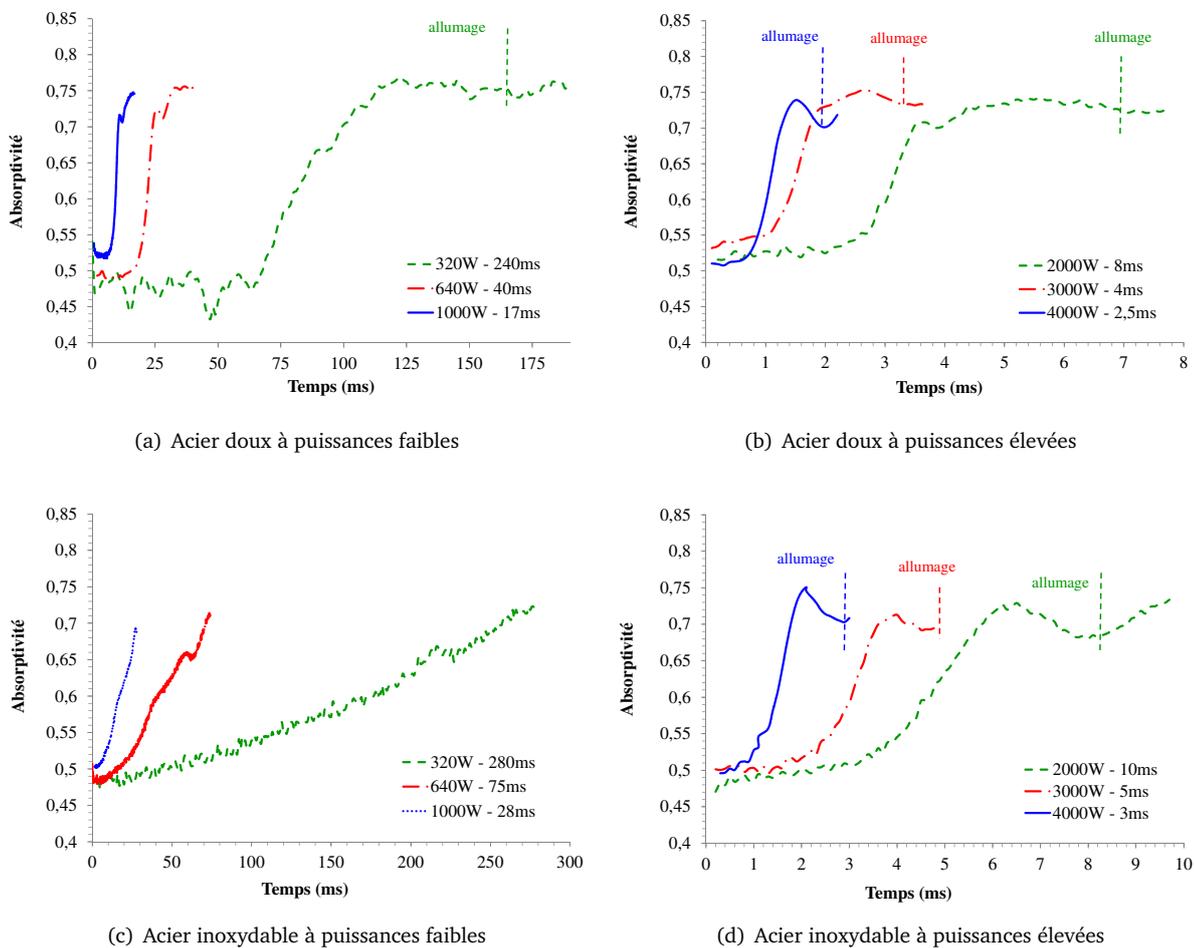


FIGURE V.5: Absorptivité de la surface d'un barreau pendant l'allumage.

En figures V.7 (a) et (b) on peut voir l'augmentation de l'absorptivité de l'acier doux au cours du chauffage par laser pour différentes puissances. Pour les puissances faibles (figure V.7 (a)) comme pour les puissances élevées, aucune augmentation de l'absorptivité n'est perceptible jusqu'à une augmentation rapide (la durée de la période d'augmentation est à peu près proportionnelle à la puissance laser). Pour l'acier inoxydable en revanche, l'augmentation de l'absorptivité est progressive et quasi-linéaire avec le temps, quelle que soit la puissance laser. Ainsi, contrairement à ce qui a pu être observé par d'autres chercheurs étudiant les variations

d'émissivité du fer au cours de l'oxydation (del Campo *et al.*, 2008), nous n'avons pu mettre en évidence des oscillations de l'absorptivité au cours du chauffage, ni pour l'acier doux, ni pour l'acier inoxydable. Bien que certaines variations dans les courbes d'absorptivité aient été observées (voir par exemple la diminution pour l'acier doux à 2 kW, 1 kW et 640 W juste après l'augmentation et pour l'acier inoxydable, la légère augmentation sur la pente des courbes à 640 W, 1 kW et 320 W), il est probable que dans notre cas, les couches formées se forment de manière trop inhomogène et sur une surface trop rugueuse pour que ce phénomène soit clairement visible.

V.1.3.b Corrélations entre la température et l'oxydation

Pour certaines mesures d'absorptivités, des mesures de température par thermocouples de type K ont été réalisées simultanément en trois points, sur le côté des barreaux à des distances de 0,5 à 3 mm de la surface. La figure V.6 montre un exemple des résultats obtenus, accompagnés de résultats de calculs réalisés sous le logiciel COMSOL. Le modèle 2D axisymétrique utilisé (voir § VIII.1) permet d'obtenir, par résolution de l'équation de la chaleur, la température au niveau de la position des thermocouples d'un barreau d'acier doux irradié par laser en surface.

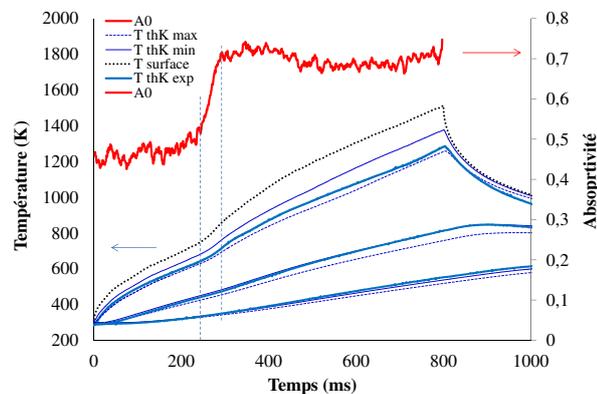


FIGURE V.6: Évolution de la température mesurée par thermocouples sur le côté d'un barreau d'acier doux (à 0,41 - 1,53 - 3,13 mm de la surface) et de l'absorptivité de surface au cours du chauffage par laser (180 W - 800 ms).

Les courbes de la figure V.6 montrent les valeurs de température calculées au niveau des limites inférieure (température minimale) et supérieure (température maximale) de la position de la jonction du thermocouple (de dimension environ $500\ \mu\text{m}$). L'évolution de l'absorptivité mesurée au cours du temps a été prise en compte dans le modèle, ainsi que les paramètres thermophysiques de l'acier dans la gamme de température considérée. Le calcul donne des résultats en assez bonne adéquation globale avec les mesures : les valeurs expérimentales des températures des trois thermocouples suivent dans tous les cas assez bien les courbes minimales et maximales calculées. Il est donc probable que la température de surface calculée (en pointillés noir) soit elle aussi correcte. On remarque que la température au niveau des thermocouples augmente légèrement au moment de l'augmentation de l'absorptivité, à cause de l'accroissement de la chaleur absorbée en surface ; ce phénomène est également bien reproduit par le calcul. On peut déduire de ces comparaisons du calcul et des mesures que, dans le cas de l'acier doux, l'augmentation rapide d'absorptivité intervient lorsque la température de surface atteint environ 840 K. La même observation a pu être faite pour les puissances supérieures, même si cette température tend légèrement à augmenter lorsque la puissance augmente (jusqu'à 1 000 K environ à 4 kW). Cette augmentation rapide de l'oxydation du fer à 850 K est cohérente avec les données sur la cinétique d'oxydation du fer qui ont été rapportés dans la littérature (Davies et Birchenall, 1951; Gemma *et al.*, 1990). En effet, le taux d'oxydation du fer augmente rapidement à 840 K, température à laquelle le FeO devient stable et contribue à former des couches plus épaisses (voir § II.2.2.a).

En revanche, aucune température similaire n'a pu être trouvée pour l'acier inoxydable : son oxydation se traduit par une augmentation progressive de l'absorptivité, quasi-linéaire au cours de l'irradiation.

V.1.4 Absorptivité moyenne avant l'allumage

Pour l'acier inoxydable et pour l'acier doux, l'énergie qui est nécessaire à l'apparition d'une oxydation visible en surface (couleurs interférentielles) a été tracée en même temps que l'énergie qui est nécessaire à la survenue de l'allumage (voir figures V.7 (a) et (b)). Ces énergies décroissent quand la puissance augmente ce qui s'explique facilement par le fait que, pour les puissances faibles, davantage de pertes thermiques se produisent pendant le chauffage, particulièrement par conduction dans le barreau. Globalement, les énergies nécessaires pour l'allumage de l'acier inoxydable et l'acier doux suivent la même tendance en fonction de la puissance. Les énergies nécessaires pour allumer l'acier inoxydable sont cependant en moyenne 1,5 fois plus élevées que pour l'acier doux.

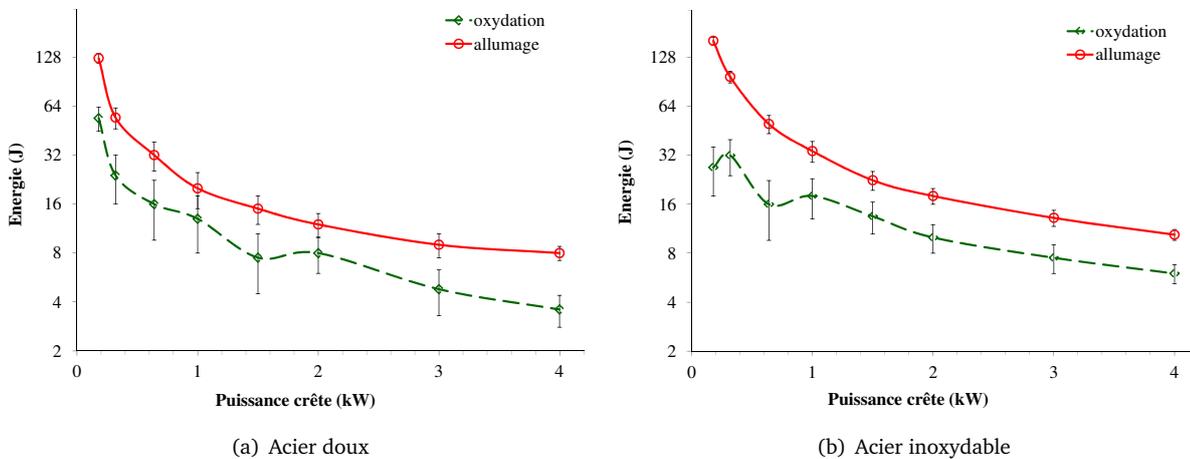


FIGURE V.7: Énergie incidente nécessaire à l'apparition d'oxydation visible à la surface et à l'allumage pour un barreau.

Les absorptivités de l'acier doux et de l'acier inoxydable ont été moyennées sur la durée qui précède l'allumage pour différentes puissances. Les résultats sont représentés dans la table V.1. Malgré les durées différentes nécessaires à produire l'allumage, les valeurs moyennes de l'absorptivité pendant ces durées sont assez proches. Ces résultats nous permettent de calculer, pour toutes les puissances, la proportion d'énergie réellement absorbée à la surface : les valeurs de 0,67 et de 0,60 seront prises respectivement pour l'absorptivité de l'acier au carbone et du fer, et pour l'absorptivité de l'acier inoxydable dans la phase qui précède l'allumage.

P(kW)	Acier doux		Acier inoxydable	
	Durée (ms)	A ₀	Durée (ms)	A ₀
0,32	170	0,67	304	0,56
0,64	50	0,67	78	0,58
1	20	0,69	34	0,58
2	6	0,68	9	0,63
3	3	0,64	4,5	0,59
4	2	0,66	2,5	0,62

TABLE V.1: Absorptivités moyennes de la surface d'un barreau d'acier doux et d'acier inoxydable pendant la durée qui précède l'allumage en fonction de la puissance.

V.2 Allumage de l'acier doux et du fer pur

Au cours de l'irradiation laser, la surface de l'échantillon augmente jusqu'à atteindre sa température d'allumage, à laquelle le taux de réaction en surface augmente brusquement, coïncidant avec l'apparition d'une zone très lumineuse. L'allumage a été observé en utilisant une caméra rapide ; des mesures de température de surface ont été effectuées au cours de l'allumage, et une explication des phénomènes menant à l'allumage pour l'acier doux, le fer et l'acier inoxydable est proposée.

V.2.1 Observations

V.2.1.a L'allumage et l'apparition de liquide

Des observations par caméra ont permis de déterminer que, quelle que soit la puissance, l'allumage du fer et de l'acier doux se produit de la manière suivante : après une période de chauffage lent par laser pendant laquelle la surface est solide, une zone lumineuse beaucoup plus chaude se forme à la surface. Cette zone lumineuse correspond clairement à la formation de liquide, visible d'après la disparition de la structure granuleuse de la surface (voir figure V.8 (a), à $t = 702$ ms). A faible puissance, cette zone apparaît d'abord au centre puis s'étend à toute la surface. A forte puissance en revanche, à cause du faible gradient surfacique de température, le liquide apparaît de manière plus homogène sur la surface du barreau d'acier doux, sous forme d'une couche très fine (voir figure V.8 (b)). Aucun allumage n'a été observé pour l'acier doux ou pour le fer pur lorsque le laser est arrêté avant l'apparition de liquide en surface.

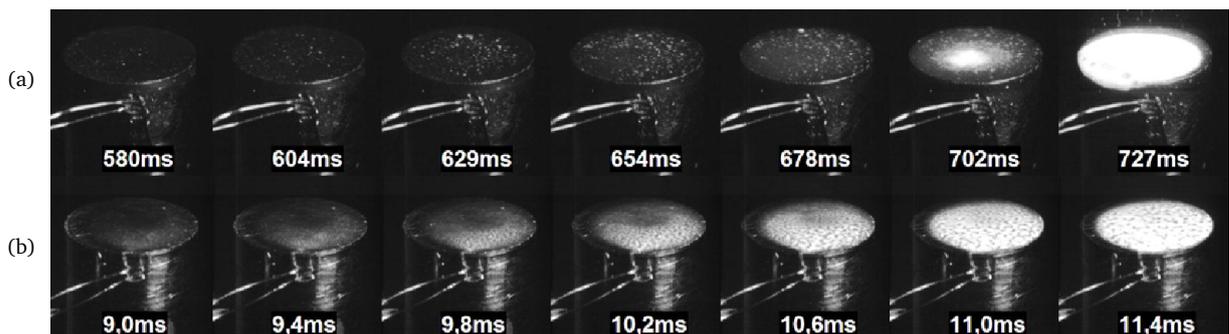


FIGURE V.8: Observation de la surface par caméra au moment de l'allumage de l'acier au carbone pour les puissances (a) 180 W ; (b) 1 500 W.

V.2.1.b Différences entre le fer et l'acier doux avant l'allumage

Certaines différences peuvent cependant être notées entre l'allumage du fer et de l'acier doux à basse puissance laser. Pour l'acier doux, il se forme au cours du chauffage de petits points brillants sur la surface sombre d'oxyde, apparaissant et disparaissant très rapidement. Des observations très similaires sur l'allumage de l'acier doux ont été rapportées par [Sato et al. \(1995\)](#). Ils ont en effet observé l'allumage d'échantillons d'acier doux massifs chauffés en volume, et mentionnent l'apparition de points brillants en surface avant l'allumage. Ils considèrent qu'en ces points, beaucoup plus chaud que le reste de la surface de l'échantillon, la combustion a déjà lieu. De plus, une observation attentive révèle que ces zones lumineuses minuscules sont de petites bulles de liquide disséminées sur la surface solide et qui éclatent après un certain temps (voir figure V.8 (a)).

Ce phénomène semble particulier à l'acier doux, et il n'a pas pu être observé dans nos travaux pour le fer pur par exemple. La décarburation de l'acier doux pourrait être responsable de ces phénomènes qui ne sont vraisemblablement pas attribuables à la rugosité des échantillons. En effet, rien de tel n'a été observé sur des échantillons de fer pur ou d'acier inoxydable de rugosité comparable (voir figure V.10). Par ailleurs, à

forte puissance et faible durée d'impulsion, ces points lumineux ne sont plus visibles, (voir figure V.8 (b)) mais ne se produisent que pour des durées longues d'irradiation à faible puissance. Il est connu que la décarburation de l'acier dans des conditions isothermes d'oxydation en phase solide est responsable de la formation d'une couche d'oxyde moins adhérente que celles qui se forme sur du fer pur (Kubaschewski et Hopkins, 1962, p. 231) (voir aussi § II.2.2.a). Il est probable que les microfissures et poches formées pendant la phase d'oxydation qui précède l'allumage engendre de multiples points d'allumages par la fusion très localisée du métal et de l'oxyde. La formation de CO gazeux à partir du carbone dans ces points liquides serait responsable de l'observation des petites bulles, qui s'éteignent rapidement, probablement à cause de l'effet inhibant du CO et de l'impossibilité d'approvisionnement de la bulle en métal frais.

Les observations métallographiques présentées en § V.1.2.a confirment cette hypothèses. L'observation de la surface montre clairement de petits cratères qui sont les traces des bulles. Les coupes métallographiques montrent une couche homogène en composition et mal adhérente d'environ $10\mu\text{m}$. Cette épaisseur est clairement beaucoup plus importante que les épaisseurs qui se forment habituellement en phase solide pendant des durées d'irradiation ne dépassant pas 1 s, qui doivent être de $1\mu\text{m}$ tout au plus. Son homogénéité laisse également penser qu'elle n'a pas été produite par formation classique en phase solide lors de laquelle trois couches superposées de FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ se forment.

V.2.1.c Différences entre le fer et l'acier doux à l'apparition de liquide

Par ailleurs, l'aspect de la zone de liquide centrale présente également des différences perceptibles pour l'acier doux et pour le fer pur. Les figures V.9 (a) et (b) montrent la formation de liquide dans des conditions de faible puissance laser. Dans le cas du fer pur, le liquide se présente sous la forme d'une tache lumineuse homogène, qui s'étend sur la surface. Au moment où le liquide atteint les bords du barreau, on remarque clairement un détachement de liquide provenant des côtés, plus sombre et qui reflue vers le centre. Ce liquide plus sombre ne se dissout pas immédiatement dans la masse lumineuse mais s'y incorpore progressivement, au fur et à mesure que des mouvements de convections se produisent dans le liquide. Pour l'acier doux, le liquide semble d'emblée moins homogène, avec des zones plus foncées nombreuses dans une « matrice » de liquide clair. Cette texture reste visible même après que la tache s'est étendue à toute la surface. Les larges mouvements convectifs du bord vers le centre observés pour le fer pur ne sont pas observables, mais des mouvements plus limités semblent exister dans les inhomogénéités du liquide.

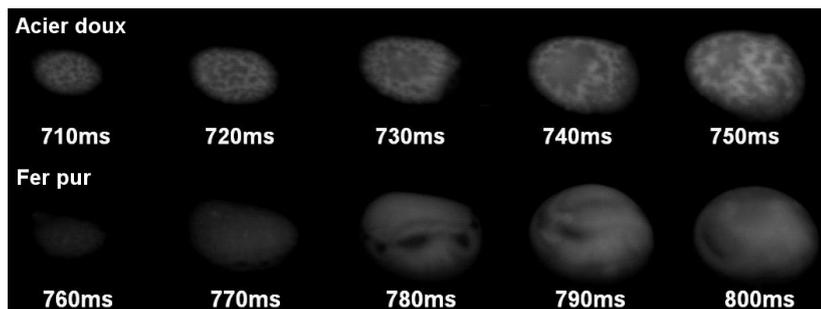


FIGURE V.9: Images infrarouges (800-950 nm) de la surface d'un barreau au moment de l'allumage par chauffage laser ($P = 180\text{ W}$) pour l'acier doux et le fer pur.

Ici aussi, le contenu en carbone de l'acier doux semble responsable de ces différences. Bien qu'elles ne soient pas visibles sur les images de la figure V.9, de petites éjections de métal peuvent être observées avec une atténuation moins importante (voir figure V.10). Ces éjections indiquent vraisemblablement que la décarburation a déjà lieu dès les premiers instants de la combustion. D'après le modèle proposé par Sun (2006) (voir § II.3.5), les petites étincelles sont caractéristiques de la décarburation qui se produit dans la couche superficielle d'un bain liquide ou dans une fine couche comme celle qui est observée ici.

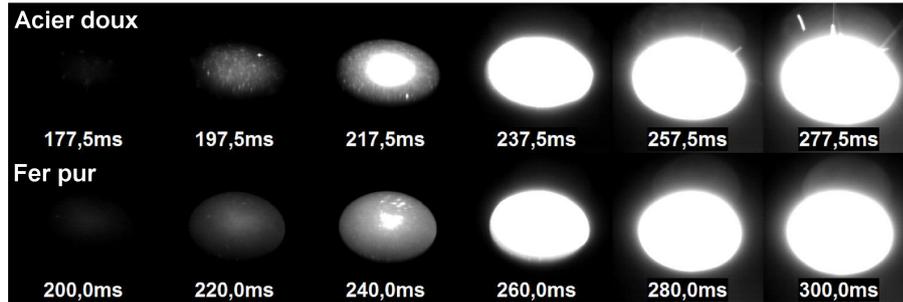


FIGURE V.10: Images infrarouges (800-950 nm) de la surface d'un barreau au moment de l'allumage par chauffage laser ($P=320W$) pour l'acier doux et le fer pur.

V.2.2 Évolution de la température pendant l'allumage

L'apparition de liquide a été suivie par pyrométrie 2D monobande lors de l'allumage d'un barreau d'acier doux (voir figure V.11). Ces images montrent très clairement que le liquide se forme à environ 1 800 K. Cette apparition de liquide peut être rapprochée de la légère diminution d'absorptivité qui a été observée lors de l'allumage de l'acier doux et du fer (voir figure V.7). Seibold *et al.* (2000), dans leurs expériences susmentionnées sur le fer pur ont également observé une diminution de l'absorptivité de 70 à 60 % environ lorsque la température passe de 1 650 à 1 900 K. En effet, entre 1 650 K et 1 900 K, le fer et ses oxydes fondent ou se décomposent (voir table II.1). La diminution d'absorptivité pourrait être d'abord attribuée à une diminution de la rugosité causée par l'apparition de liquide, puis à la présence de métal non oxydé exposé rapidement à la surface. Comme nous, Seibold et al. observent une nouvelle augmentation de l'absorptivité après la fusion jusqu'à 70 % de 1 900 K à 2 300 K (voir figure V.7), correspondant vraisemblablement à l'oxydation du liquide formé.

Nous n'avons cependant pas pu observer de liquide avant 1 800 K environ, malgré la fusion du FeO à 1 650 K. Ceci doit être mis en relation avec la composition de la couche d'oxyde de surface. D'après les observations présentées en § V.1.2.a, au moment de l'allumage de l'acier doux, il existe déjà une couche d'oxyde solide homogène épaisse de $10\mu m$ ou plus, formée de magnétite (l'hématite se dissocie à partir de 1 730 K), qui ne fond qu'à 1 870 K. Dans le cas du fer, qui ne présente pas de phénomène localisé de fusion avant l'allumage, la couche d'oxyde est formée de deux couches superposées de FeO et de Fe₃O₄.

Dès la formation de liquide, la température croît très rapidement, et le détecteur est saturé presque immédiatement. Des images très similaires ont pu être obtenues pour le fer pur, mais le chauffage de la surface est plus homogène, et les « granulosités » de la figure V.12, correspondant aux points lumineux déjà mentionnés plus haut ne sont pas observées (voir figure V.11).

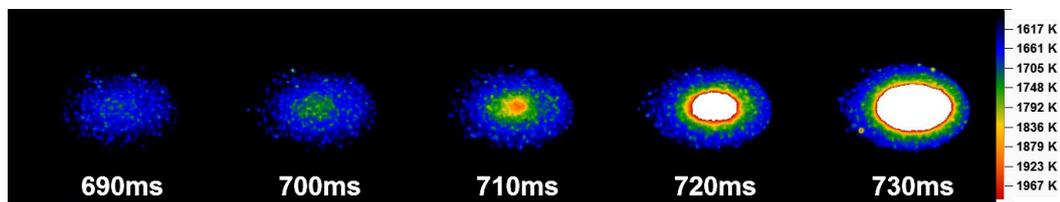


FIGURE V.11: Images thermiques de la surface d'un barreau d'acier doux au cours de l'allumage par chauffage laser ($P = 180W$).

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la température sur des durées plus longues, les mesures de températures de la surface ont été moyennées sur une tache d'environ 0,5 mm de diamètre au centre des barreaux, et pour plusieurs réglages du dispositif de mesure de pyrométrie monobande (voir § III.7.2.c), afin d'obtenir des mesures avec une dynamique totale de plus de 2 500 K. Les courbes obtenues ont ensuite été mises bout à bout ; pour cela, un léger décalage temporel a éventuellement été appliqué. Pour les mesures par pyrométrie,

l'émissivité a été prise constante et égale 0,75. Les courbes de la figure V.12 montrent l'évolution temporelle de la température lors de l'allumage pour le fer pur et pour l'acier doux. Un décalage temporel de -26 ms a été appliqué à la courbe du fer afin de faire correspondre l'allumage sur les deux courbes. Les courbes peuvent être nettement découpées en 3 parties. Dans la première partie, l'allumage n'a pas encore eu lieu, la surface s'échauffe avec un taux assez stable, ici à environ $5,3 \text{ K.ms}^{-1}$. Le changement de pente, à environ 1700 K ($t = 215 \text{ ms}$) détermine le moment de l'allumage. La température augmente encore linéairement dans la deuxième partie, mais beaucoup plus rapidement, (ici environ 141 K.ms^{-1}) et sur une durée beaucoup plus courte. La courbe change alors encore de pente, pour suivre une troisième portion de droite, de pente proche de celle de la première.

On peut remarquer que, malgré les différences qui ont été observées au § V.2.1.c au niveau de la surface liquide pour l'acier doux et le fer pur, les deux courbes du fer et de l'acier doux sont presque parfaitement superposables. Il semble que la décarburation en phase liquide qui se produit pendant les premiers instants de l'allumage n'a pas d'influence sur la quantité de réactions qui se produisent dans le liquide.

On remarque cependant que l'apparition de points lumineux dans le cas de l'acier doux se traduit par les légères variations de la température moyenne dans la phase de chauffage qui précède l'allumage ; ces variations sont inexistantes dans le cas du fer pur, pour lequel ces points lumineux n'ont pas été observés. Mis à part ces légères différences, les taux de chauffage sont identiques ; on considérera donc par la suite que tous les résultats obtenus pour l'allumage de l'acier doux sont également valables pour le fer pur.

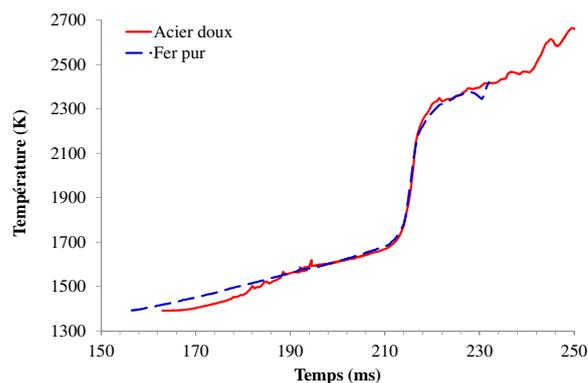


FIGURE V.12: Évolution temporelle de la température au moment de l'allumage. ($P = 320 \text{ W}$).

V.2.3 Mécanisme d'allumage de l'acier doux

V.2.3.a Allumage contrôlé par une température de transition

L'évolution de la température de surface de l'acier doux a été tracée pour plusieurs puissances laser de 180 W à 2000 W (voir figures V.13 (a), (b) et (c)). A toutes les puissances, le découpage des courbes en trois parties reste vrai. Dans un premier temps, la surface s'échauffe avec un taux assez stable, en rapport avec la puissance du laser. Comme le montrent les courbes de la figure V.13 (c), la transition entre la première et la deuxième partie se fait toujours à environ $1700 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$, quelle que soit la puissance laser incidente.

Cette température, proche de la température de fusion du fer et de ses oxydes correspond dans notre cas à une température de transition au sens défini par Mellor *et al.* (voir § II.4.1.b) (Mellor, 1967). Nous sommes donc, même pour des intensités absorbées jusqu'à 190 MW.m^{-2} (2 kW), dans le cas de figure décrit en § II.6.1.a, des « taux de pertes de chaleur forts », pour lequel l'allumage ne se produit qu'à la perte des propriétés protectrices de l'oxyde. La température de fusion des oxydes de fer étant proche de la température de fusion du fer, la perte des propriétés protectrices de l'oxyde se fait presque en même temps que la fusion du métal. Or si la perte des propriétés protectrices de l'oxyde accélère le taux d'oxydation, il est très

probable que l'apparition de métal liquide non oxydé en surface l'augmente encore davantage. En effet, les expériences menées par *Emi et al. (1974)* (voir § II.3.2) ont clairement montré que la rapidité d'absorption de l'oxygène par un bain de fer fondu, et même par un bain couvert d'oxyde liquide fondu est beaucoup plus importante que celle qui pourrait être observée à la surface du fer solide. Cependant, la proximité temporelle des deux événements ne permet de voir que deux portions de droite se croisant lors de l'allumage, l'un avant, et l'autre après l'apparition de liquide.

Dans notre cas, aucun allumage des barreaux d'acier doux et de fer pur n'a pu être obtenu lorsque la source laser est arrêtée avant l'apparition de liquide. En revanche, l'apparition de liquide en surface a toujours entraîné l'allumage. La température d'allumage est donc dans notre cas 1 700 K environ. Cette valeur est supérieure aux valeurs les plus élevées rapportées dans la littérature scientifique (voir § II.6.1).

Ceci indique que :

- la couche d'oxyde qui se forme pendant la phase de chauffage qui précède l'allumage maintient ses propriétés protectrices jusqu'à 1 700 K environ, quelle que soit l'intensité absorbée entre 17 et 190 MW.m⁻² (180 W et 2 kW incidents) ;
- les pertes de chaleur par conduction dans le barreau sont plus importantes que l'apport de chaleur par oxydation en phase solide, et empêchent l'allumage avant l'apparition de liquide.

Ces résultats ne sont pas surprenants compte tenu du fait que tous les chercheurs ayant étudié la température d'allumage du fer et de l'acier doux (y compris ceux qui ont utilisé des sources laser ou radiatives focalisées) ont chauffé les échantillons entièrement en volume, limitant par là les pertes de chaleurs par conduction. Dans notre cas en revanche, seule la surface est chauffée, et l'ensemble de l'échantillon est à température ambiante ; les pertes de chaleurs sont donc beaucoup plus importantes.

V.2.3.b Chauffage pendant la phase qui précède l'allumage

Les résultats de la figure V.13 peuvent être interprétés de la manière suivante en termes d'apport de chaleur :

- pendant la première partie, la surface est chauffée par le laser seul ;
- lors de l'allumage, la source de chaleur produite par l'oxydation du liquide s'ajoute au laser ;
- pendant la troisième partie, lorsque le volume de liquide augmente, la source de chaleur chimique diminue (cet aspect sera discuté au § VI).

Le modèle simple de transfert de chaleur mentionné en § V.1.2.b a été appliqué aux cas de la figure V.13, en appliquant une absorptivité de la surface de 40 % en deçà de 850 K, et 76 % au-delà. L'évolution temporelle de la température de surface d'un barreau d'acier doux au cours du chauffage laser a été calculée pour plusieurs puissances. Sur la figure V.14 (a), les vitesses de chauffe calculées juste avant que la surface n'atteigne 1 650 K sont tracées (pointillés bleus) avec les valeurs expérimentales correspondantes (trait plein bleu). Les vitesses de chauffe calculées ne correspondent pas aux vitesses mesurées : elles sont nettement sous-estimées par le modèle, les valeurs calculées étant presque exactement les valeurs expérimentales divisées par 2. Par ailleurs, le même modèle a été appliqué pour les résultats expérimentaux de la figure V.14 (b). Comme pour les résultats de la figure V.6, le modèle donne une assez bonne évaluation des températures au niveau des thermocouples ; en revanche, il sous-estime considérablement la température de surface lorsque celle-ci dépasse 850 K. En effet, sur cet échantillon, la fusion a été observée en surface à 160 ms, alors que le modèle indique une température de surface de 1 250 K seulement.

Le fait que les températures au niveau des thermocouples soient assez bien reproduites par le modèle, mais pas les températures de surface, nous permet de supposer que l'erreur ne vient pas seulement du fait que l'énergie dégagée par l'oxydation en phase solide a été négligée. Si c'était le cas, cette source de chaleur additionnelle contribuerait, comme le laser, à chauffer l'ensemble du barreau, par conduction ; or la température au niveau des thermocouples est approximativement bien reproduite par le modèle. De plus, un calcul simple permet d'évaluer la quantité de chaleur Q_{ox} qui serait dégagée par l'oxydation d'une couche de 10 μm de fer en surface :

$$Q_{ox} = V \rho \Delta H_{1600K}^0 / M_{Fe} \quad (V.1)$$

V.2. ALLUMAGE DE L'ACIER DOUX ET DU FER PUR

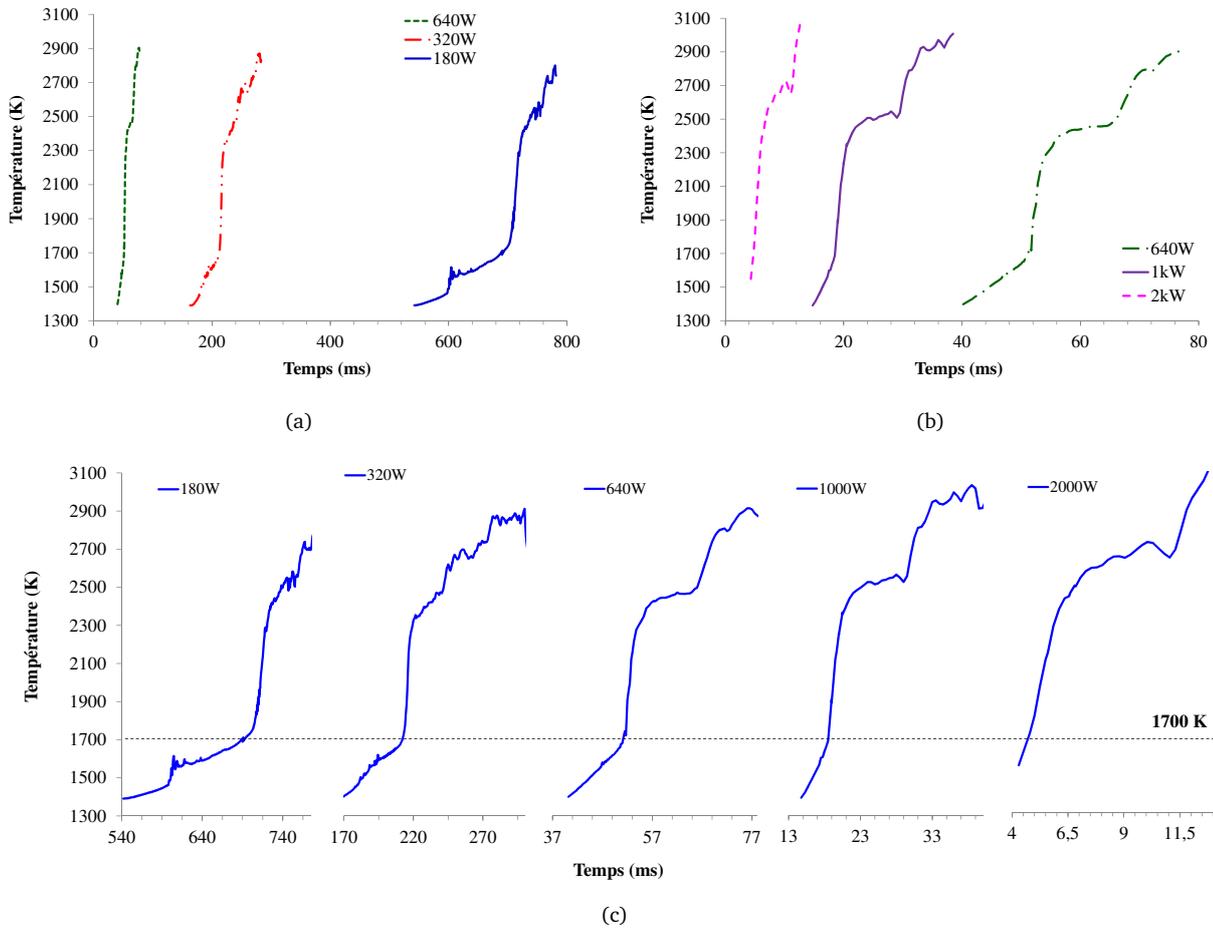


FIGURE V.13: Évolution de la température par pyrométrie monobande au cours de l'allumage de l'acier doux pour les (a) puissances basses (b) hautes (c) pour toutes les puissances.

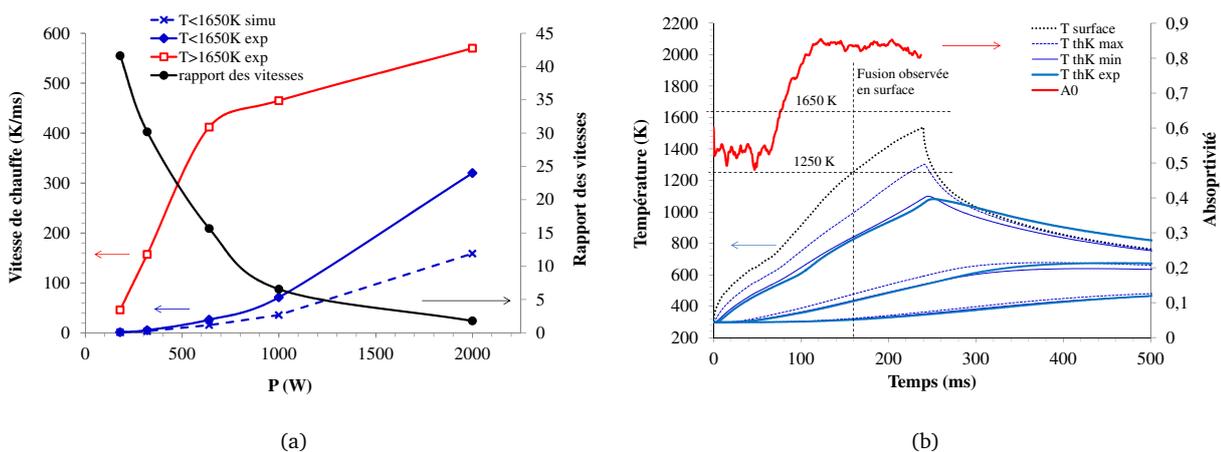


FIGURE V.14: (a) Vitesse de chauffage avant et après l'allumage en fonction de la puissance laser incidente ; (b) températures expérimentales et calculées en surface et sur le côté d'un barreau d'acier doux (thermocouples à 0,36 - 1,79 - 3,61 mm de la surface) au cours du chauffage par laser (320 W - 240 ms).

où ρ est la masse volumique de l'acier doux (7874 kg.m^{-3} (Lide, 2007)), V est le volume du métal oxydé, environ égal à 8.10^{-11} m^3 pour une couche de $10 \mu\text{m}$, $\Delta H_{1600\text{K}}^0$ est l'enthalpie de formation du FeO à partir du dioxygène gazeux et du fer solide à 1600 K ($352,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Wilson *et al.*, 1997)), et M_{Fe} est la masse molaire du fer, de $0,056 \text{ kg.mol}^{-1}$. D'après ce calcul, Q_{ox} vaut environ 4 J . Si cette chaleur est dégagée pendant 100 ms par exemple (cas probable à la puissance 320 W), la puissance dégagée par la réaction ne serait que de 40 W , ce qui ne représente que 17% de la puissance du laser absorbée par l'oxyde.

Il semble qu'une autre cause d'erreur dans le modèle provienne du fait que la croissance d'une couche d'oxyde réfractaire, en plus de modifier l'absorptivité de la surface, modifie très localement les propriétés thermophysiques du matériau et donc le transfert de chaleur de la surface au barreau. En effet, comme le montre la table V.2, le FeO a une conductivité thermique k_{th} , une capacité calorifique c_p et une densité ρ plus faible que le métal, tous ces facteurs pouvant induire un chauffage plus rapide de la surface. Le fait que la couche d'oxyde soit éventuellement mal adhérente au métal est susceptible d'augmenter encore cet effet, les transferts de chaleurs de l'oxyde vers la matrice métallique étant diminués par la couche d'air entre le métal et l'oxyde.

	S355		Oxyde de fer	
	valeur	T (K)	valeur	T (K)
c_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	720 ^(a)	850 K	65 ^(c)	-
k_{th} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	35 ^(a)	850 K	3,3 ^(d)	1 143
ρ (kg.m^{-1})	7 685 ^(a)	850 K	5 240 ^(b)	298 K

(a) (s-o)

(c) FeO, (Gronvold *et al.*, 1993)

(b) (Wilson *et al.*, 1997)

(d) à $1\,143 \text{ K}$, d'après Herring *et Hill* (2005)

TABLE V.2: Propriétés thermophysiques du fer et de l'oxyde Fe_3O_4 .

Cependant un modèle incluant la formation d'une couche d'oxyde et le dégagement de chaleur associé est difficile à mettre en place, car il suppose que la cinétique de croissance de l'oxyde est bien connue. Or il est probable que les constantes cinétiques rapportées dans la littérature ne puissent plus du tout s'appliquer dans les conditions fortement anisothermes dans lesquelles se forme cette couche, comme il est montré au § II.2.3.b.

V.2.3.c Chauffage après l'apparition de liquide

Après l'apparition de liquide en surface, les taux de chauffage augmentent considérablement. La courbe rouge en trait plein de la figure V.14 (a) montre l'évolution du taux de chauffage après allumage en fonction de la puissance laser. On peut remarquer :

- que le rapport des taux de chauffe après et avant l'allumage diminue rapidement avec la puissance, c'est-à-dire que la part d'énergie attribuable au laser dans le chauffage de la surface tend à augmenter avec la puissance ;
- que le taux de chauffage après allumage augmente avec la puissance laser, d'abord rapidement, puis beaucoup plus lentement à partir de 640 W .

L'explication de ces phénomènes peut être donnée par le fait que la combustion du métal en phase liquide est un phénomène qui se produit *en volume* (voir § II.3). Ainsi, une augmentation de l'intensité laser en surface revient à augmenter le flux d'énergie transmis au barreau, et donc à augmenter rapidement le volume de liquide formé. Cependant, la quantité de volume formé est difficile à prévoir de manière exacte, étant dépendante de la puissance du laser et de la conductivité thermique dans le barreau, mais aussi de la quantité de réaction qui ont lieu dans ce volume liquide, qui contribuent aussi à produire du nouveau liquide. La quantité de réactions dans le liquide dépend du mécanisme qui limite la réaction pendant l'allumage. La diffusivité très importante de l'oxygène dans le bain de fer liquide fondu laisse penser que l'ensemble de ce volume réagit très rapidement, et pourrait n'être limité que par la cinétique de réaction, mais cela pourrait ne plus être le cas à très fortes vitesses de chauffe, où le transfert de chaleur et l'apport de métal frais par fusion pourrait devenir limitant. De plus, à partir de 640 W , il semble que le taux de chauffe après allumage croît

beaucoup plus lentement. Ceci suggère un changement du mécanisme limitant l'apport de chaleur d'origine chimique pendant l'allumage quand la puissance augmente : l'incorporation d'oxygène en surface pourrait devenir limitante à forte puissance. Une étude de l'allumage à plusieurs niveaux de pression pourrait fournir des données complémentaires à ce sujet.

De manière générale, on constate que pendant la phase d'allumage, la part d'énergie d'origine chimique dans le chauffage est plus importante que celle du laser, sur toute la gamme des puissances incidentes de 180 W à 2 000 W. Cependant, à partir d'une intensité absorbée de $190 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ (2 kW incidents), les différences de pentes entre les deux premiers tronçons deviennent difficiles à mettre en évidence. Ce fait montre qu'au-delà de 2 kW, la contribution du laser devient comparable ou supérieure à celle du chauffage chimique.

V.3 Allumage de l'acier inoxydable

V.3.1 Observations générales

L'allumage de l'acier inoxydable 316L a été étudié pour plusieurs puissances, et se révèle plus complexe que celle de l'acier doux et du fer pur. De plus, son déroulement varie selon la puissance laser utilisée.

V.3.1.a Puissances faibles

Comme le montrent les images des figures V.15 (d) et (e), aux puissances les plus faibles, l'allumage de l'acier inoxydable se traduit par l'apparition d'une couche d'oxyde solide devenant de plus en plus épaisse et plissée au cours du temps. Cette couche s'échauffe d'abord au niveau des crêtes. Lorsque l'ensemble de la couche d'oxyde s'est échauffée, il apparaît, à cause de légers mouvements et de dislocations par endroits qu'elle recouvre du métal liquide. À 180 W, malgré les déformations et le volume de liquide sous-jacent semblant important, la couche d'oxyde solide ne présente pas de rupture apparente, comme si chaque déformation ou fissure occasionnait une « réparation » rapide, jusqu'à ce qu'elle fonde (voir figure V.15, à $t = 1200 \text{ ms}$). Sa fusion s'étend alors rapidement à l'ensemble de la surface, et des mouvements de convection mélangent l'oxyde fondu avec le liquide qui était présent au-dessous. À 320 W, la couche plissée apparaît toujours, mais elle est bientôt fracturée en divers endroits, avant que le liquide sous-jacent ait atteint un volume important. Le liquide exposé au niveau des ruptures de l'oxyde devient alors rapidement beaucoup plus lumineux que la couche solide, indiquant un chauffage important dans ces zones. Le liquide s'étend alors à toute la surface.

V.3.1.b Puissances élevées

Au-delà de 640 W (figure V.15 (c)), et jusqu'à 2 kW (figure V.15 (a)), l'allumage est très différent. Aucune couche d'oxyde plissée ne peut être observée, mais une tache lumineuse correspondant à la formation de liquide se forme au centre et s'étend rapidement à toute la surface, comme pour l'acier doux et le fer pur. La température dans le liquide semble relativement homogène, et aucune éjection de particule du bain n'a été observée.

V.3.2 Évolution de la température pendant l'allumage

Les figures V.16 (a) et (b) représentent la température de la surface au niveau des creux et des crêtes de la couche d'oxyde froissée, pour une irradiation à basse intensité (320 W). Comme le montre la figure V.16 (a), avant la formation de cette couche froissée, la température est relativement homogène à la surface, et légèrement plus élevée au centre du barreau. Lorsque cette couche froissée apparaît, les crêtes chauffent plus rapidement que les creux, et l'écart de température entre eux augmente au fur et à mesure que cette couche paraît s'épaissir. Ce phénomène se produit au moment où la surface atteint la température d'environ 1 700 K. Lorsque les crêtes atteignent 1 900 K leur température augmente alors rapidement jusqu'à 2 300 K environ,

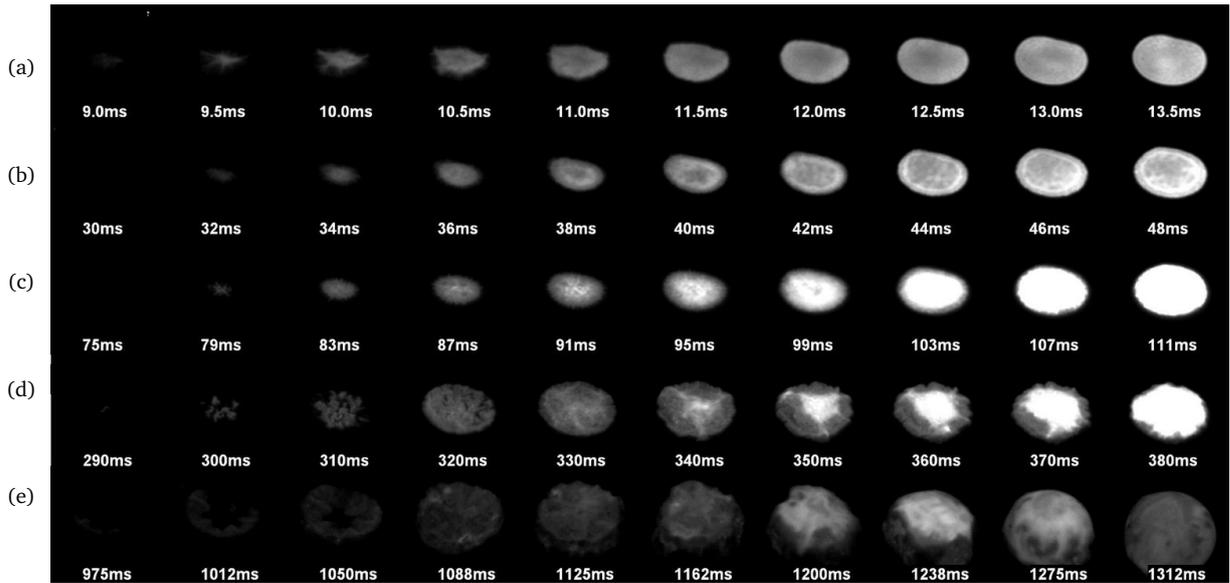


FIGURE V.15: Images infrarouges (800-950 nm) de la surface d'un barreau d'acier inoxydable au moment de l'allumage pour un chauffage par laser de puissance : (a) 2 kW ; (b) 1 kW ; (c) 640 W ; (d) 320 W et (e) 180 W.

et l'écart de température entre les creux et les crêtes est alors maximal. A 2 300 K, les crêtes semblent fondre et l'oxyde froissé se disloquer par morceau sur une couche de liquide sous-jacent.

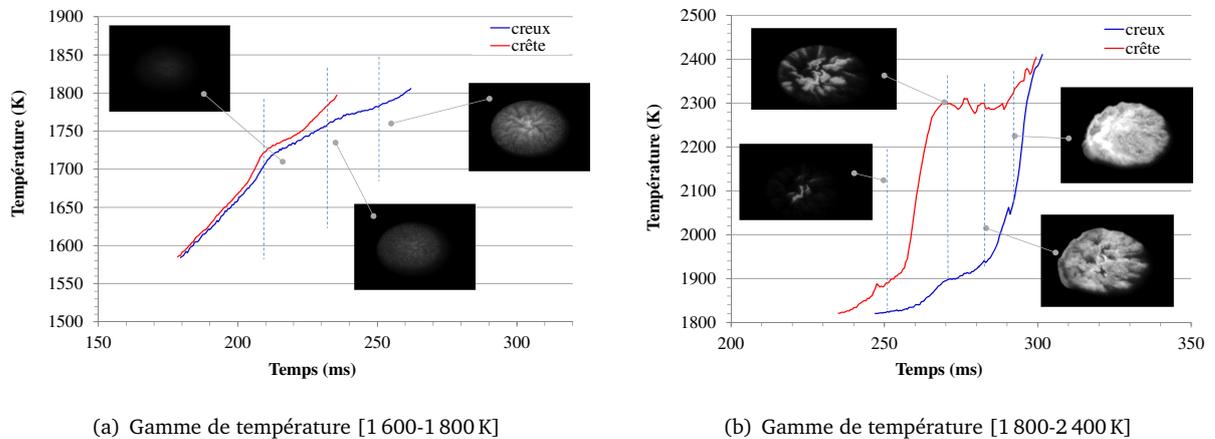


FIGURE V.16: Évolution de la température par pyrométrie monobande au cours de l'allumage de l'acier inoxydable par laser à 320 W et images infrarouges (800-950 nm) correspondantes.

Les graphes des figures V.17 (a), (b) et (c) montrent également l'augmentation de température en surface, mais cette fois moyennée sur une zone de 0,5 mm de diamètre au centre de l'échantillon, au moment de l'allumage de barreaux d'acier inoxydable pour différentes puissances du laser. Comme ceux de la figure V.16, ces graphes montrent bien l'existence de 3 températures particulières dans l'allumage de l'acier inoxydable :

- À 1 700 K environ, une légère variation de la température accompagne l'apparition d'une couche plissée.
- À 1 900 K, c'est l'allumage défini par une augmentation rapide du taux de chauffage.
- À 2 300-2 400 K, on observe un plateau de température au moment où la couche d'oxyde solide en surface fond.

V.3.3 Mécanisme d'allumage de l'acier inoxydable

En rapprochant les températures relevées ci-dessus des températures caractéristiques de l'acier inoxydable et de ses oxydes (voir table II.1), on peut proposer une explication de la séquence des phénomènes qui se produisent lors de l'allumage de l'acier inoxydable.

L'oxyde se formant en surface de l'acier inoxydable de 1 070 à 1 520 K est principalement composé d'un mélange de chromite $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$ et de magnétite Fe_3O_4 se formant sur une couche de FeO contenant des inclusions de chromite (voir le schéma au § II.2.2.b (Moreau, 1953)). La température de 1 700 K en surface correspond approximativement à la fusion de l'acier inoxydable, mais aussi à la fusion de la couche de FeO sous-jacente. A cette température, l'oxyde perd donc son appui mécanique sur le métal et devient flottant, et c'est à cette température qu'une croissance importante de l'oxyde est observée, de plus en plus plissé. Le ratio de Pilling-Bedworth de la chromite est en effet connu pour être important (> 2 , voir § II.4.1.b), c'est-à-dire que l'oxyde qui se forme aura tendance à engendrer des contraintes, surtout lors d'une croissance rapide, induisant la formation de plissements. À partir de ce moment, sous l'influence du laser, les crêtes des plissements chauffent légèrement plus rapidement que les creux, étant mieux isolées thermiquement que celles-ci. D'après l'évolution relativement faible de la température entre 1 700 K et 1 900 K, il semble que l'oxyde conserve ses propriétés protectrices, malgré les plissements, probablement grâce aux capacités réparatrices des oxydes qui se forment très rapidement dans les fissures.

À 1 900 K en revanche, une nette augmentation de la température peut être observée, malgré le fait que la couche d'oxyde semble toujours solide. Cette température est approximativement la température de fusion du Fe_3O_4 . Comme le montre le schéma au § II.2.2.b, le Fe_3O_4 entre dans la composition de la couche d'oxyde la plus en surface. La fusion du Fe_3O_4 pourrait rendre la couche de surface poreuse, permettant ainsi à du métal liquide non-brûlé de monter à la surface. En s'oxydant au contact de l'oxygène, ce métal frais provoquerait l'augmentation locale rapide de température observée jusqu'à 2 300-2 400 K environ. A cette température, les observations par caméra montrent clairement que l'oxyde solide fond. D'après les données de la table II.1, cette température semble bien correspondre à la fusion du FeCr_2O_4 solide et probablement poreux resté en surface après la fusion du Fe_3O_4 . Les graphes de la figure V.17 montrent en effet un plateau de température qui pourrait être dû à la chaleur latente de fusion de la chromite. Après cette température, toutes les espèces sont en phase liquide.

Le mécanisme d'allumage de l'acier inoxydable est, comme celui du fer pur et de l'acier doux, contrôlé par des températures de transition. Cependant, à cause de la présence de plusieurs oxydes aux points de fusion différents, l'allumage se produit en trois étapes : d'abord la fusion de métal liquide sous l'oxyde, puis la fusion de l'hématite en surface rendant la couche de chromite poreuse, puis la fusion de la chromite poreuse. La température d'allumage de l'acier inoxydable, définie au sens d'une augmentation rapide de la température de surface est la température de fusion de l'hématite, soit environ 1 900 K, ce qui explique la similarité des énergies laser nécessaires à l'allumage de l'acier au carbone et de l'acier inoxydable.

Cette valeur est plus importante que celle qui a été rapportée dans la littérature (voir § II.6.1), la plupart des auteurs mentionnant une température d'allumage égale à la température de fusion de l'acier inoxydable, soit 1 700 K environ (Bolobov *et al.*, 1991; Bransford, 1985; Nguyen et Branch, 1987; Reynolds, 1959), l'allumage procédant par effondrement de la structure de l'échantillon, qui provoque la rupture de l'oxyde. La grande importance du caractère protecteur de la couche d'oxyde en surface a en effet été rapportée plusieurs fois dans la littérature : Bates *et al.* (1979) et Bolobov et Podlevskikh (2007) ont observé une diminution très importante des températures d'allumage après fracture des échantillons.

Cependant, tous ces chercheurs chauffaient les échantillons *en volume*, alors que, dans notre cas, la couche de liquide formée est assez faible pour permettre la tenue mécanique de la couche d'oxyde dans la gamme de températures entre 1 700 K et 1 900 K, ce qui expliquerait notre observation d'une température d'allumage à une température aussi élevée que 1 900 K.

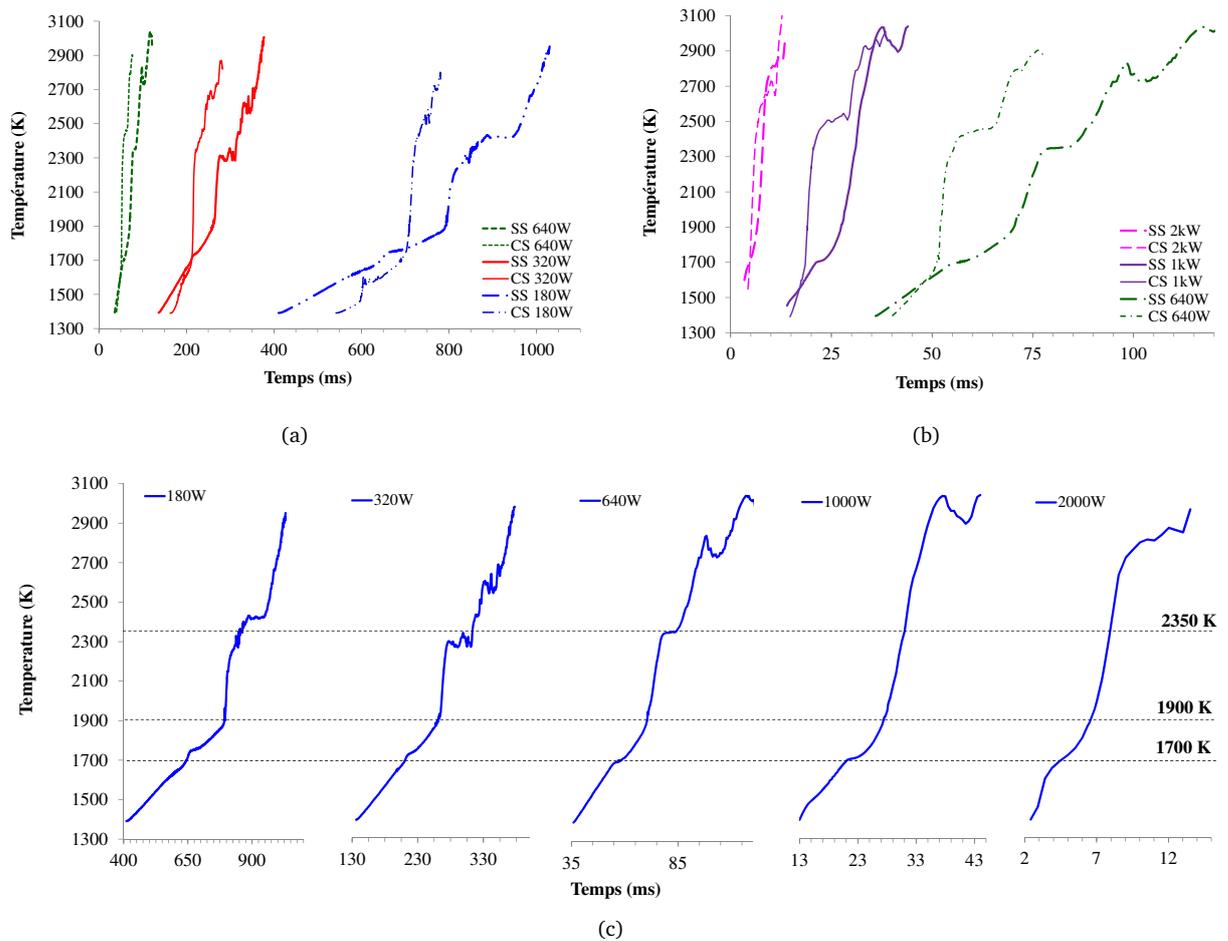


FIGURE V.17: Évolution de la température par pyrométrie monobande au cours de l'allumage de l'acier inoxydable pour les puissances (a) basses ; (b) hautes ; (c) pour toutes les puissances.

V.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'allumage par laser du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable ont été décrits dans une gamme d'intensités incidentes de 22 à 500 MW.m⁻².

Pendant la phase qui précède l'allumage, l'acier doux, le fer et l'acier inoxydable subissent une oxydation en phase solide de leur surface sur une épaisseur de l'ordre du micromètre tout au plus. La formation d'oxyde en surface se traduit par une augmentation de l'absorptivité à 1030 nm de 0,45-0,4 à 0,75 environ pour le fer comme pour l'acier inoxydable. Une émissivité de 0,75 environ a également été mesurée sur les oxydes en phase liquide.

Dans le cas du fer et l'acier doux, la formation d'oxyde se produit rapidement à partir du moment où la surface atteint environ 850 K, alors que l'acier inoxydable forme une couche dont l'absorptivité croît quasi-linéairement au cours du chauffage. Les énergies nécessaires à l'allumage de l'acier doux et de l'acier inoxydable diminuent quand la puissance laser augmente, à cause de la limitation des pertes d'énergie par conduction. À toutes les puissances, l'énergie nécessaire à l'allumage de l'acier inoxydable est approximativement égale à 1,5 fois celle de l'acier doux. L'absorptivité moyenne de l'acier doux pendant la phase qui précède l'allumage est de 0,6 et celle de l'acier inoxydable de 0,65.

L'allumage du fer et de l'acier doux se produisent suivant le même mécanisme : la fusion du métal et de ses oxydes, causant simultanément une perte des propriétés protectrices de l'oxyde et une exposition de

métal liquide non oxydé, qui sont responsables d'une augmentation très importante du taux de réaction à la surface. L'allumage du fer et de l'acier doux est contrôlé par une température de transition, vers $1\,750 \pm 50\text{ K}$ à partir de laquelle l'allumage se produit toujours, quelle que soit la puissance laser.

Avant l'allumage, le chauffage de la surface est principalement dû à la puissance laser, et augmente avec la puissance de manière cohérente avec les lois connues gouvernant le transfert thermique. Lorsque la puissance augmente, le chauffage de la surface se fait simultanément par l'énergie de la réaction chimique dans le volume de liquide formé en surface, et par la source laser. L'énergie chimique contribuant au chauffage pendant l'allumage augmente très rapidement avec l'intensité laser avant 60 MW.m^{-2} (intensité absorbée) puis beaucoup plus doucement jusqu'à 190 MW.m^{-2} . À cette intensité laser absorbée, l'énergie apportée par la combustion est du même ordre de grandeur ou inférieure à celle du laser.

L'allumage de l'acier inoxydable est aussi contrôlé par une température de transition, indépendante de la puissance laser, d'environ $1\,900\text{ K}$, correspondant à la fusion du Fe_3O_4 qui entre dans la composition de la couche d'oxyde solide de surface. Avant cette température, l'oxyde de surface garde des propriétés protectrices efficaces contre l'oxydation malgré la fusion du métal sous-jacent. Après cette température, un oxyde solide contenant du chrome reste présent à la surface mais il n'est pas protecteur et n'empêche pas l'allumage ; cet oxyde fond à son tour vers $2\,350\text{ K}$.

Combustion statique

Les travaux de Sato *et al.* d'une part et de Steinberg *et al.* d'autre part ont permis d'avancer deux hypothèses divergentes concernant les mécanismes limitant la combustion dans un régime de propagation cyclique de bas en haut comme celui du PIT. Les travaux de Steinberg *et al.* plus récents, semblent montrer que le liquide est composé de deux phases distinctes, une phase de fer non oxydé et une phase d'oxyde saturé en oxygène, et que la réaction de combustion se déroule à leur interface. Pour appuyer leurs hypothèses, Steinberg *et al.* se fondent principalement sur des mesures de pression et sur des observations de coupes d'échantillons trempés. Cependant, peu de données d'observations du bain liquide en fusion sont disponibles, qui seraient susceptibles de renseigner sur les phases effectivement en présence pendant la combustion.

Dans cette section, nous allons décrire le processus de combustion se produisant après la phase d'allumage, lorsqu'elle reste localisée dans un petit volume de métal et d'oxyde liquides à l'extrémité du barreau. Dans une première partie, le déroulement général de ce processus sera décrit dans le cas du fer pur : les mesures de température de surface, des visualisations par caméra rapide et des coupes métallographiques des résidus de combustion permettront de décrire les caractéristiques principales de ce régime de combustion statique et de proposer une explication des phénomènes observés. Une seconde et une troisième partie seront consacrées respectivement aux cas de l'acier doux et de l'acier inoxydable : les phénomènes particuliers à la combustion de chacun d'eux seront exposés et analysés. Une quatrième partie traitera du phénomène de dissociation qui a parfois été observé pendant la combustion forcée¹ exclusivement. Enfin, une cinquième partie sera dédiée aux conclusions de ce chapitre.

VI.1 Fer pur

VI.1.1 Description des résultats

VI.1.1.a Propagation ou extinction

Pendant la phase qui suit l'allumage, le barreau entre dans un régime de combustion lors duquel deux sources de chaleur coexistent dans le liquide en combustion : la source laser, localisée en surface, et la source chimique de combustion à la surface et à l'intérieur du liquide. Dans ce régime forcé, l'extinction est impossible : l'énergie apportée par le laser étant toujours supérieure aux pertes par conduction, radiation et convection, elle assure toujours la fusion de métal frais dont l'oxydation se produit plus ou moins rapidement selon ses possibilités de contact avec l'oxygène.

À l'arrêt du laser, seule la source de chaleur chimique demeure, et deux cas de figure peuvent se présenter : la puissance provenant des réactions chimiques est suffisante pour assurer la fusion de métal frais qui entretiendra la *combustion autonome*, ou bien elle est insuffisante, et un refroidissement progressif du liquide en combustion se produira, menant à l'*extinction*.

Les figures VI.1 (a) et (b) montrent respectivement des exemples de cas d'extinction et de combustion autonome sur du fer pur après l'arrêt du laser pour une puissance de 640 W. Dans les deux cas, une diminution de température du bain liquide en combustion se produit à la fin de l'impulsion laser. La température continue de diminuer jusqu'à l'*extinction* (figure VI.1 (a)), ou bien s'arrête à une température stable, à laquelle se

1. C'est-à-dire quand le laser chauffe la surface pendant la combustion.

CHAPITRE VI. COMBUSTION STATIQUE

poursuit la combustion, en régime *autonome*. Ainsi, des mouvements de convection dans le liquide peuvent être observés en surface ; leur vitesse ne varie pas considérablement avec l'arrêt du laser, et sont de l'ordre de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$, d'après une estimation réalisée par observation des mouvements apparents de surface sur les films.

Pendant les régimes de combustion forcée et autonome, la combustion reste localisée dans un volume assez petit de métal et d'oxyde fondu se maintenant au sommet du barreau grâce aux forces de tension de surface. Lorsque le volume de liquide en combustion atteint une dimension suffisante pour que la gravité provoque un écoulement de liquide hors de sa zone de réaction initiale, le barreau entre dans le régime de propagation, dont le début peut être observé sur la figure VI.1 (b), à partir des temps $t > 500 \text{ ms}$.

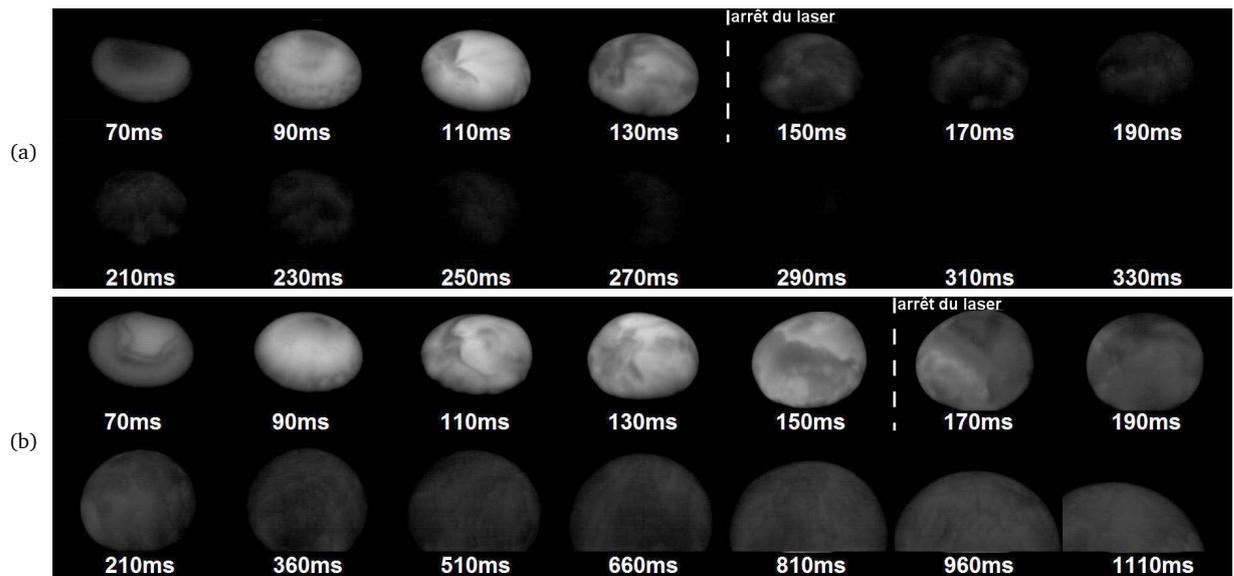


FIGURE VI.1: Images infrarouges (800-950 nm) d'un barreau de fer pur en combustion statique (640 W) pour des durées d'impulsion laser : (a) de 130 ms menant à l'extinction ; (b) de 150 ms menant à la combustion autonome, puis à la propagation (contraste modifié).

VI.1.1.b Description générale pour plusieurs puissances laser

Le régime de combustion forcée du fer a été réalisée pour des puissances incidentes de 180 à 4 000 W. La durée des impulsions laser à chaque puissance a été fixée juste en deçà ou proche des seuils de propagation, c'est-à-dire des durées à partir desquelles le système passe du régime de combustion statique au régime de propagation.

La description faite au paragraphe précédent reste globalement valable pour toutes les puissances, comme le montrent les images de la figure VI.2. Aux puissances élevées cependant, les températures de surface du liquide sont plus élevées pendant le régime de combustion forcée, et l'écart de température entre la surface avant et après l'arrêt du laser est plus important. Les mouvements de convection visibles à la surface restent de l'ordre de $0,05$ à $0,15 \text{ m.s}^{-1}$. Les films obtenus ne permettent pas de déterminer une influence de la puissance sur la vitesse des mouvements de surface : dans tous les cas, les inhomogénéités de surface sont difficiles à suivre et changent de direction continuellement.

En revanche, pour les puissances au-delà de 1,5 kW (voir figures VI.2 (e) et (f)), on observe pendant le régime de combustion forcée l'apparition d'une vapeur lumineuse en même temps qu'une homogénéisation très nette de la luminosité de la surface, signe d'une homogénéisation de la composition et de la température du liquide.

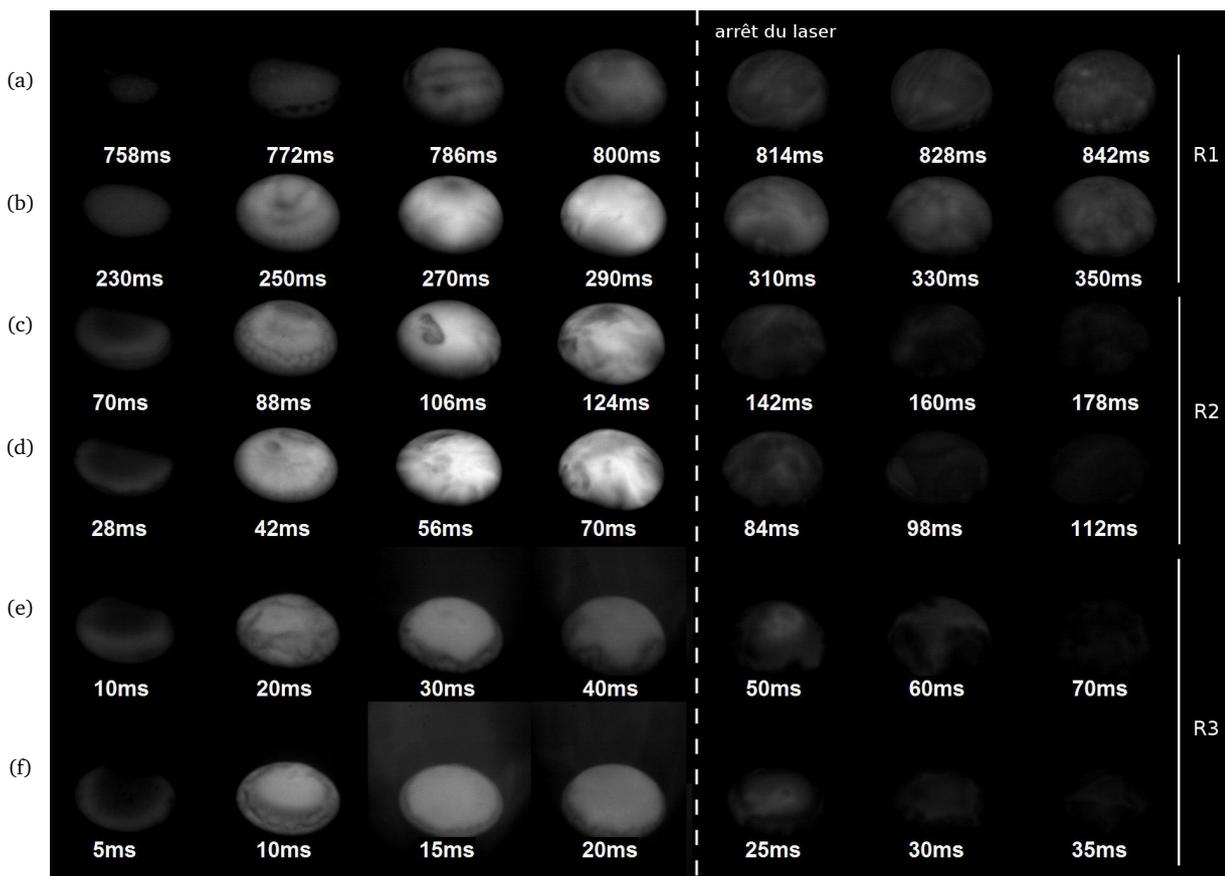


FIGURE VI.2: Images infrarouges (800-950 nm) d'un barreau de fer pur en combustion forcée et autonome : (a) 180 W - 800 ms (b) 320 W - 300 ms (c) 640 W - 130 ms (d) 1 kW - 70 ms (e) 2 kW - 40 ms (f) 3 kW - 20 ms – (les différents réglages de la caméra sont indiqués par les lettres R1 à R3).

VI.1.1.c Régime de combustion forcée

Grâce aux deux techniques de pyrométrie optique décrites en § III.7, la température de surface du liquide en combustion a pu être suivie tout au long de la combustion statique, pour plusieurs puissances laser et durées d'impulsions. Grâce à la technique de pyrométrie spectrale, les émissivités moyennes sur la zone d'analyse, (d'environ 0,6 mm de diamètre), ont été évaluées au cours du temps. Les inhomogénéités de composition apparentes sur les images des figures VI.1 et VI.2 se traduisent par des fluctuations de l'émissivité de 0,8 à 0,6 environ, autour d'une émissivité moyenne de 0,7 (figure VI.12 (b)). Ces fluctuations ne peuvent pas être attribuées à des artefacts ou à un bruit dû à l'appareil de mesure. En effet, les courbes de l'émissivité obtenues dans le cadre de la calibration du dispositif de pyrométrie spectrale, sur des métaux purs, présentent très peu de variations (voir figures III.19 (a) et (b)).

Effets de la puissance Les figures VI.3 (a) et (b) présentent l'évolution temporelle de la température de surface au centre de la goutte de liquide en combustion à des puissances de 180 à 4000 W obtenue par pyrométrie spectrale, pour des durées d'impulsion juste supérieures au seuil de propagation. L'émissivité, non représentée sur les graphes présente des variations similaires à celles qui sont visibles en figure VI.12 (b), indépendamment de la puissance.

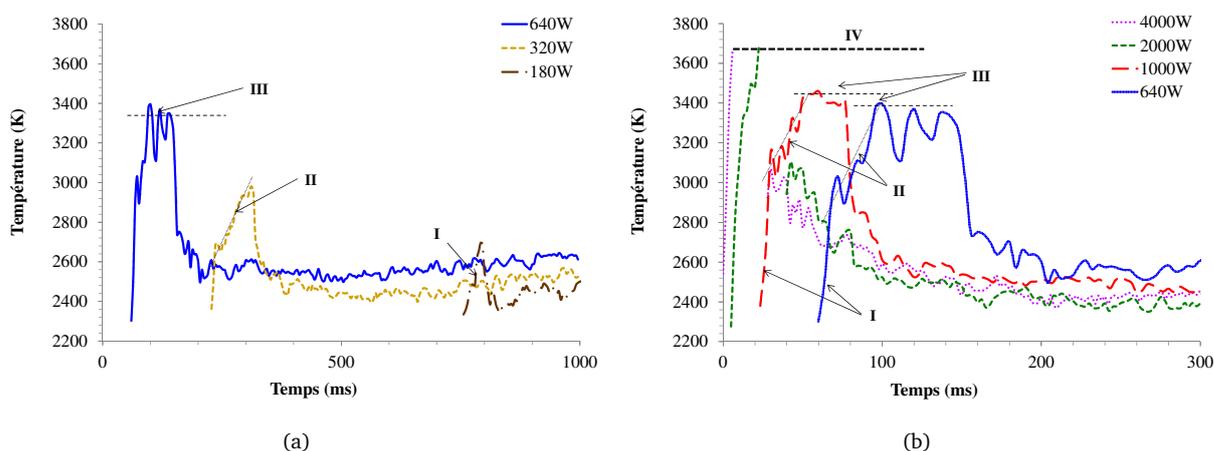


FIGURE VI.3: Évolution de la température de surface du fer pur en combustion par pyrométrie spectrale pour plusieurs puissances et pour les durées d'impulsion laser au seuil de propagation : (a) puissances faibles : 180 W - 800 ms, 320 W - 320 ms, 640 W - 150 ms ; (b) puissance fortes : 640 W 150 ms, 1 kW - 80 ms, 2 kW - 40 ms, 4 kW - 25 ms.

On peut clairement distinguer 4 étapes différentes dans l'évolution de la température au cours du temps pendant le régime de combustion forcée (voir figure VI.4) :

- **Étape I** : allumage. Elle correspond à l'augmentation la plus rapide de température. Son étude a été faite en détail au chapitre V.
- **Étape II** : diminution de la vitesse de chauffe à partir d'une température T_c dépendant de la puissance laser (voir table VI.1). Sur les films, ce changement de la vitesse de chauffe apparaît au moment où le liquide atteint les bords de la surface, que le volume de liquide commence à croître et qu'apparaissent des mouvements de convection (voir figure VI.4 (a)). La transition entre les étapes I et II ne peut plus être distinguée clairement au-delà de 1,5 kW. À 180 W également, l'étape I se confond avec l'étape II.
- **Étape III** : stagnation de la température à une température T_s . Le passage à cette étape se traduit sur les films par l'apparition rapide de zones plus sombres à la surface de la goutte de liquide. Ces zones sombres se déplacent et se mélangent à la surface à la vitesse d'environ $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir figure VI.4 (b)). Le volume de liquide est toujours important lors du passage à cette étape, et la température moyenne de surface

stagne à une température T_s croissant avec la puissance, entre 3 300 et 3 620 K (voir table VI.1) Aucune vapeur n'est visible malgré ces températures de surface élevées. Comme l'étape II, l'étape III ne peut être clairement mise en évidence au-delà de 1,5 kW, où elle se confond avec les étapes I et II.

- **Étape IV** : formation de vapeur à partir de 3 700 K Le passage à l'étape IV n'a pu être observé que pour les puissances supérieures à 1,5 kW, quelle que soit la durée des impulsions laser. De la vapeur devient visible sur les films. Simultanément, la température de surface atteint un plateau à 3 700 K, quelle que soit la puissance laser. La densité de la vapeur augmente cependant avec la puissance. Lorsque la surface atteint 3 700 K, la luminosité de la surface s'homogénéise entièrement et les mouvements de convection, ne sont plus visibles (voir figure VI.4 (c)).

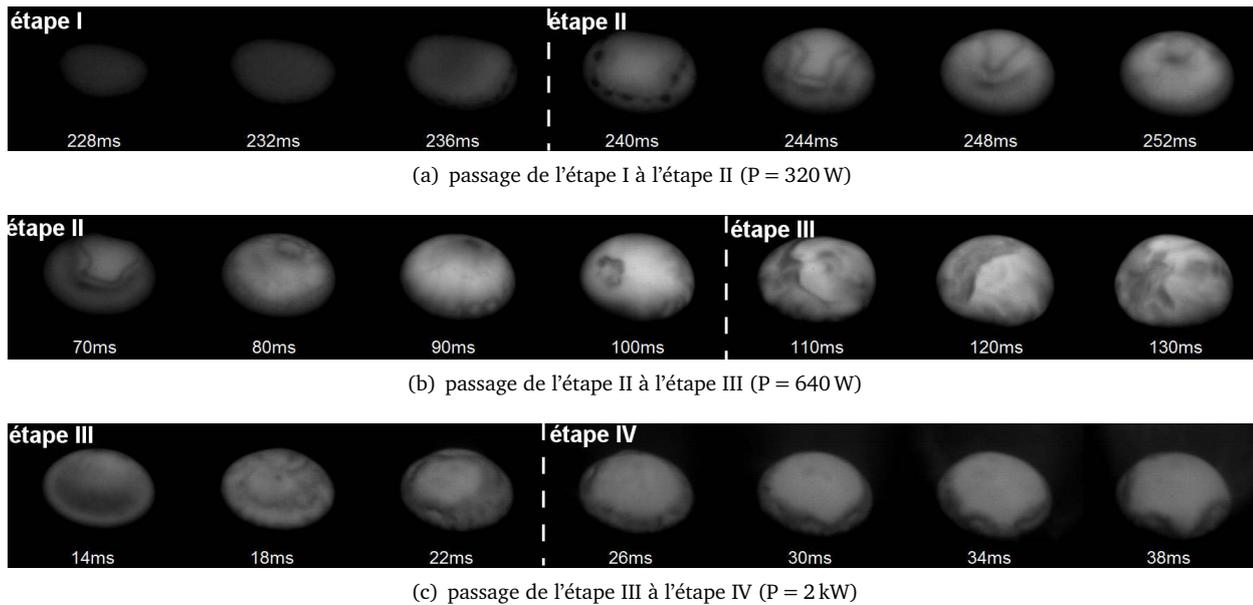


FIGURE VI.4: Images infrarouges (800-950 nm) d'un barreau de fer pur en combustion forcée.

P(W)	T_c (K)	T_s (K)
180	-	-
320	2680	-
640	2900	3300
1000	3150	3400
1500	3240	3620
2000	3300	-
4000	-	-

TABLE VI.1: Températures caractéristiques T_c et T_s pour différentes puissances laser.

Effets des durées de l'impulsion laser L'évolution de la température de surface a été suivie au cours du temps par pyrométrie spectrale pour plusieurs durées du régime de combustion forcée. Les graphes des figures VI.5 (a) et (b) montrent les résultats obtenus pour les puissances 320 et 1 000 W, choisies respectivement pour représenter les puissances faibles et fortes. On constate d'abord que les résultats sont assez reproductibles sur les portions de courbes communes, et que les températures atteintes après l'arrêt du laser, lorsque le régime de combustion autonome démarre sont également similaires, aux alentours de 2 400 K, quelle que soit la puissance laser et la durée d'impulsion. Pour les deux puissances, la forte augmentation linéaire de température correspondant à l'allumage déjà mise en évidence au § V.2.3.a est suivie par une évolution linéaire plus lente (passage de l'étape I à l'étape II). À 320 W, la température n'atteint jamais plus

de 3 000 K, et le passage de l'étape II à l'étape III ne se produit pas, alors qu'à 1 kW l'étape III intervient à 3 400 K environ, et se prolonge jusqu'à l'arrêt du laser.

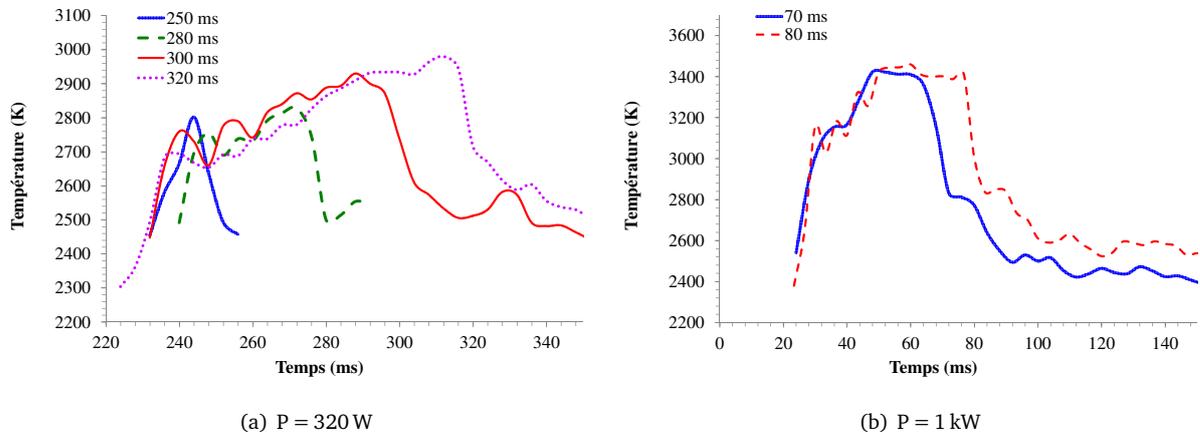


FIGURE VI.5: Évolution temporelle de la température de surface lors de la combustion du fer pur en régime forcé pour des durées d'impulsion laser croissantes.

VI.1.1.d Régime de combustion autonome

Température Lorsque le laser s'arrête, seule la source de chaleur chimique reste. Les courbes de température de surface des figures VI.3 et VI.5 montrent que, quelle que soit la puissance et la durée de l'impulsion, après l'arrêt du laser, la température chute toujours à une valeur d'environ 2 400 à 2 500 K. De même, la durée d'établissement de ce régime de combustion autonome varie peu avec la puissance laser lorsque l'impulsion utilisée correspond au seuil d'énergie induisant la propagation, et se situe autour de 20 ms. Par ailleurs, comme il apparaît sur les images de la figure VI.1 (b), pendant toute la phase de combustion autonome, si l'extinction n'a pas lieu, cette température de 2 400 K reste assez stable jusqu'au démarrage de la propagation.

Pendant le régime de combustion forcée, les mouvements des phases claires et sombres à la surface ne semblent pas avoir de direction particulière. Des zones sombres se forment (comme au $t = 106$ ms de la figure VI.2 (c) par exemple) et se dispersent ensuite de manière aléatoire. Après l'arrêt du laser en revanche, au fur et à mesure que la combustion autonome se poursuit, la taille caractéristique des zones claires et foncées diminue et leur forme change pour prendre la forme de petites « cellules » plus claires réparties sur la surface et délimitées par de fines couches de liquide plus foncé. Leur taille est de l'ordre de la centaine de microns comme le montrent les images de la figure VI.1 (b), (à partir des temps $t > 210$ ms). Ces cellules atteignent la surface au centre de la boule de liquide et s'étirent en se déplaçant vers les bords ; elles semblent constituer des unités dans lesquelles des mouvements de convection ont lieu, en plus des mouvements qui ont lieu dans l'ensemble du liquide.

Refroidissement Pendant toute la durée de la combustion du fer pur, même lorsque de la vapeur est visible, et à toutes les puissances, aucune ébullition ne se produit dans la masse du bain, ni en surface. Lors du refroidissement, en revanche, lorsque le volume de liquide était important, une ébullition est généralement observée.

Les figures VI.6, VI.7 et VI.8 montrent des vues de profil d'échantillons après extinction spontanée. Lorsque le volume de liquide formé est faible pendant le régime de combustion forcée (320 W - 250 ms et 3 kW - 20 ms), le phénomène n'est généralement pas observable de l'extérieur. En revanche, dans tous les cas où le volume de liquide formé pendant le régime de combustion forcée était important (320 W - 300 ms et 2 kW - 40 ms),

il se traduit par l'éclatement de grosses bulles pendant le refroidissement, (voir figure VI.8) qui donnent une forme irrégulière aux échantillons resolidifiés (voir figures VI.6 (a) et (b), et figure VI.7 (b)). On peut remarquer que, même lorsque l'échantillon semble lisse en surface, il existe des porosités à l'intérieur de l'oxyde qui montre que des bulles de gaz se sont bien formées (figure VI.7 (a)).

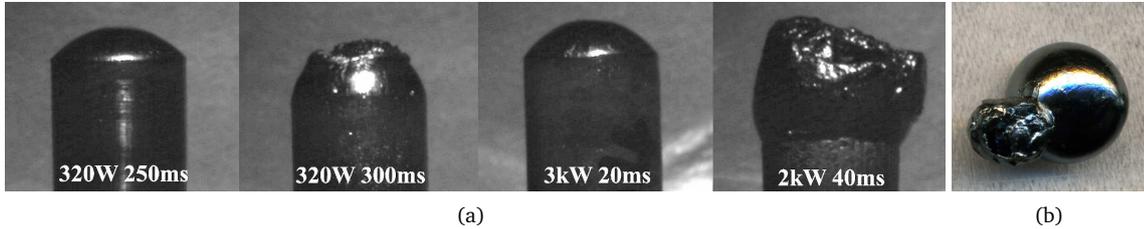


FIGURE VI.6: (a) Barreaux de fer pur après extinction spontanée pour des puissances basse (320 W) et élevée (2 kW), pour des cas de volumes fondus faible et important ; (b) résidu de combustion propagée éteinte par contact sur du cuivre

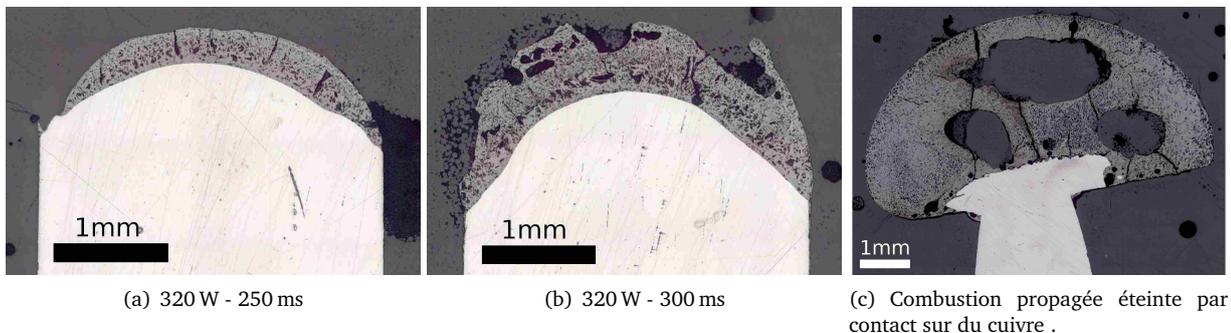


FIGURE VI.7: Coupes métallographiques de barreaux après extinction spontanée, sans attaque chimique.



FIGURE VI.8: Images infrarouges (800 - 950 nm) d'un barreau de fer pur lors de son refroidissement (laser : 320 W - 300 ms).

VI.1.2 Discussion sur le déroulement de la combustion du fer pur

L'ensemble de ces résultats permettent de dégager un schéma global de la combustion du fer pur initiée par laser, illustré par la figure VI.9.

Combustion forcée Lors de l'apparition de métal liquide, l'allumage qui se produit se caractérise par une augmentation très importante de la vitesse de réactions à la surface ; la température et la composition de la surface semblent homogènes pendant cette étape. Il est difficile de déterminer expérimentalement la composition du bain liquide au moment de l'allumage ; cependant, les valeurs assez élevées de l'émissivité mesurées par pyrométrie spectrale (voir figure VI.12), ainsi que de l'absorptivité au moment de l'allumage (voir § V.1.3.a) semblent démontrer que le liquide en surface est oxydé. En effet, des mesures d'émissivité ont

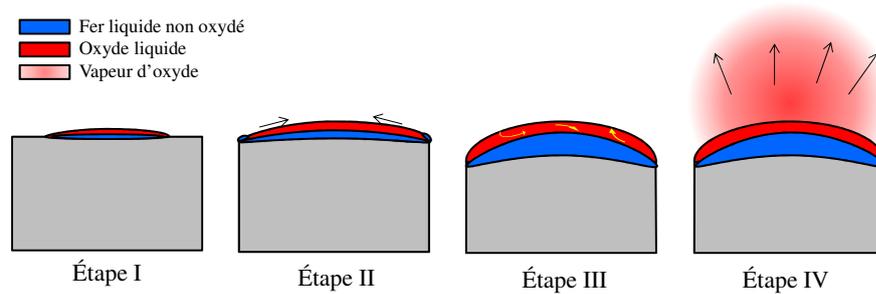


FIGURE VI.9: Schéma de la combustion du fer pur en régime forcé.

été réalisées séparément par la méthode de pyrométrie spectrale sur des résidus de combustion resolidifiés, chauffés par laser de nouveau jusqu'à leur fusion : l'émissivité obtenue est bien d'environ 0,7. Le fer liquide non oxydé a, quant à lui, une émissivité beaucoup plus faible, aux environs de 0,35 dans l'infrarouge proche à ces températures (Krishnan *et al.*, 1997).

Néanmoins, la vitesse de chauffe très importante qui est mesurée pendant l'allumage montre que l'oxyde de fer liquide permet cependant une incorporation importante de l'oxygène, comme dans la première phase de l'expérience d'Emi *et al.* (1974). La couche d'oxyde liquide très fine en surface n'est donc vraisemblablement pas saturée en oxygène pendant l'allumage.

Comme le montre la comparaison des figures VI.7 (a) et (b), la couche d'oxyde qui couvre le fer liquide semble croître au cours de la combustion forcée .

Au moment du passage à l'étape II, des zones liquides plus sombres apparaissent, semblant naître sur les bords du barreau. À cause de la forme convexe de la surface du liquide, le chauffage de la surface par le laser n'est pas homogène, et des gradients de température sont générés en surface. Ces gradients sont responsables, par effet Marangoni (voir § II.6.2.b), des larges mouvements de convection visibles sur toute la surface à partir de l'étape II. Les mouvements de convection entraînent le liquide plus sombre des bords vers le centre où il semble se dissoudre progressivement dans l'ensemble de l'oxyde. Ce liquide plus sombre pourrait être de l'oxyde de fer moins oxydé, comme représenté en figure VI.9.

Le passage à l'étape II correspond également à une diminution importante de la vitesse de chauffe. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- L'extension de la zone fondue jusqu'aux bords du barreau provoque immédiatement l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche liquide, et ainsi la diminution du rapport de la surface de l'interface oxygène-liquide sur le volume liquide. Or, l'épaisseur de la couche liquide influe directement sur les transferts de chaleur et sur la diffusion de l'oxygène dans le bain liquide, les ralentissant.
- Indépendamment du volume du liquide, tout le fer liquide en surface se combine avec l'oxygène, qui atteint un seuil de saturation. Le changement de la vitesse de chauffe observé correspond au changement de régime observé par Emi *et al.*, lorsque le taux d'absorption de l'oxygène en surface chute très rapidement.

L'étape III est caractérisée par une stagnation de la température à une valeur T_s croissant avec la puissance laser. Dans tous les cas, le volume formé est important, et un régime « stationnaire » semble atteint, où la chaleur dégagée par la combustion et celle qui est apportée par le laser compensent juste les pertes par conduction et convection.

Simultanément, des zones sombres apparaissent, émergeant en divers points de la surface. Des fluctuations assez importantes de l'émissivité tout au long de la combustion (entre 0,5 et 0,95) sur le graphe de la figure VI.12 (b) pourraient rendre compte du passage de ces zones alternativement claires et foncées dans le champ d'observation du spectromètre. Cependant, malgré la faible valeur du paramètre β^2 , l'imprécision de

2. Le paramètre β indique la précision de la mesure, voir sa définition à l'équation III.12. Une faible valeur de β est caractéristique

la mesure de l'émissivité ($\pm 25\%$, d'après les valeurs déterminées au § III.7.2.b) ne permet pas de conclure de manière définitive sur les valeurs de l'émissivité des différentes zones en surface. La zone d'analyse mesure par ailleurs la luminance d'une zone d'environ 0,6 mm de diamètre, et la fréquence maximale de 500 Hz est trop faible pour résoudre totalement les variations qui sont visibles sur les films.

Une observation attentive montre d'une part que ces zones sont liquides, et d'autre part qu'elles remontent à la surface depuis l'intérieur. Ces zones se mélangent ensuite à l'ensemble du liquide sous l'effet des mouvements de convection en se dissolvant, de manière similaire à ce qui a été observé pour les phases sombres visibles lors du passage de l'étape I à l'étape II.

La composition de ces zones sombres est difficile à déterminer. En effet, il semble peu probable que les différences de luminosités entre ces zones soient seulement dues à des gradients de température, étant donné les durées pendant lesquelles elles restent distinctes (plusieurs dizaines de millisecondes) : la source laser, chauffant l'ensemble de la surface tendrait à réduire rapidement ces gradients, à moins que ces zones ne soient continuellement approvisionnées depuis l'intérieur du liquide, ce qui ne semble pas être le cas d'après les films.

Les différences de luminosité correspondent donc à des gradients de composition et donc d'émissivité : le liquide sombre a une émissivité plus faible que le liquide clair. Néanmoins, il ne peut s'agir de fer pur, pour plusieurs raisons :

- L'émissivité de la surface reste élevée lors de leur apparition en surface.
- On observe une stagnation de la température de surface, contrairement à ce qu'on attendrait dans le cas où du fer liquide non-oxydé entre en contact avec de l'oxygène (cas de figure de la phase d'allumage).
- Les températures T_s qui sont atteintes en surface pendant l'étape III sont toujours supérieures à la température de vaporisation du fer pur (de 3343 K voir table II.1), et varient de 3300 à 3700 K selon les puissances (voir table VI.1). Aucune vapeur n'a cependant pu être observée sur les films obtenus pendant l'étape III ; en revanche, de la vapeur apparaît lorsque la surface atteint 3700 K. Il n'existe donc plus de fer pur en surface, mais le liquide en surface a un point d'ébullition ou de dissociation de 3700 K (voir table II.1), ce qui semblerait indiquer qu'il s'agit de FeO liquide.

On peut remarquer par ailleurs que, malgré la difficulté pour mettre en évidence l'interface entre le fer liquide et solide sur des coupes métallographiques d'échantillons de fer pur, certains signes évidents sur les coupes (voir par exemple la forme de la zone non oxydée sur la figure VI.7 (c)) montrent qu'il existe, pendant la combustion, une couche de liquide de fer non oxydé. Son épaisseur n'a pas pu être déterminée, mais elle est située en dessous de l'oxyde liquide, et s'en distingue nettement.

Il semble donc que les zones de luminosités différentes en surface ne peuvent correspondre qu'à de l'oxyde liquide (phase L_2 du diagramme de phase), plus ou moins riche en oxygène.

L'étape IV de dissociation, qui ne peut être observée qu'au-delà de 1,5 kW, quelle que soit la durée de l'impulsion laser, sera décrite et analysée en détail au § VI.4.

Combustion autonome Lors de l'arrêt du laser, le liquide entre dans une phase de combustion autonome pendant laquelle seule l'énergie chimique issue de la combustion contribue à la fusion du métal frais. La température chute alors rapidement dès la fin de l'impulsion laser jusqu'à la température de 2400 K environ, à laquelle la combustion se poursuit en régime autonome au sommet du barreau. Au moment de l'arrêt du laser, l'aspect de la surface change progressivement, les mouvements de convection ralentissent, semblant moins désordonnés. Les gradients de température diminuent en effet considérablement à l'arrêt du laser, réduisant la convection induite par effet Marangoni.

Lorsque l'extinction survient et que le liquide en combustion refroidit, une ébullition a pu être observée dans le cas des volumes liquides importants. Étant donnée la pureté du fer utilisé, il est impossible qu'un effet de décarburation soit en cause. Cette ébullition peut cependant être rapprochée du dégagement d'oxygène au

d'une bonne correspondance du spectre mesuré avec la courbe de Planck à la température T déterminée par l'algorithme, et donc d'une mesure précise.

cours du refroidissement mis en évidence par Steinberg *et al.* au cours du refroidissement Steinberg *et al.* (1998, 1992a) (voir aussi § II.3.3.b) En effet, selon Steinberg *et al.*, une partie du bain liquide contiendrait pendant la combustion un excès d'oxygène (par rapport aux proportions stœchiométriques du Fe_2O_3 ou du Fe_3O_4). Lors du refroidissement, l'oxyde liquide se solidifie sous forme d'un mélange de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 et l'oxygène en excès est dégagé sous forme gazeuse, provoquant les bulles observées.

Dans nos expériences, le phénomène n'a été observé que pour des volumes plutôt importants, indépendamment de la durée du régime de combustion forcée, ce qui semble indiquer que pour des volumes faibles, le refroidissement est trop rapide pour que les bulles éclatent à la surface et restent emprisonnées dans le liquide (voir les nombreuses porosités dans l'oxyde solide de la coupe de la figure VI.7 (a)).

VI.2 Acier doux

L'acier doux S355 qui a été étudié dans le cadre de cette thèse ne diffère du fer pur que par 0,2% de carbone et environ 1% de manganèse ; les différences de leurs comportements en combustion sont cependant considérables. Dans une première section, les principaux résultats observés seront reportés, en combustion forcée et en combustion autonome. Un schéma descriptif sera ensuite proposé dans une deuxième section, qui permettra de proposer des explications des résultats observés.

VI.2.1 Description des résultats

VI.2.1.a Combustion forcée

Les figures VI.10 (a) à (f) montrent le déroulement de la combustion forcée et le début de la combustion autonome de barreaux d'acier doux pour plusieurs puissances laser de 180 W à 4 kW, et pour des durées d'impulsion proches du seuil de propagation. Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre V, le liquide qui se forme lors de l'allumage de l'acier au carbone ne semble pas parfaitement homogène, contrairement au fer pur. Par ailleurs, une observation avec atténuation minimale de la caméra permet de distinguer une très faible ébullition dès les premiers instants de l'allumage, favorisée par les puissances importantes.

À 180 W, une ébullition en volume n'a pas pu être observée avant la propagation de la combustion (figure VI.10 (a)), cependant, à partir de 320 W, la faible ébullition de surface est finalement suivie par une ébullition dans la masse du liquide en combustion (figure VI.10 (b)). Les bulles de taille considérable qui se forment, d'abord au centre du liquide puis sur toute la surface explosent, laissant apparaître une phase liquide plus sombre et distincte de la phase claire de surface. L'ébullition est à l'origine de l'expulsion de gouttelettes de métal en combustion hors du liquide. Plus la puissance est importante, plus cette ébullition en masse se produit rapidement, et plus l'ébullition et les éjections de matière sont violentes.

À partir de 640 W, l'éjection de gouttelettes est accompagnée d'émission de vapeur, seulement visible autour des gouttelettes. La vapeur devient de plus en plus lumineuse et dense lorsque la puissance augmente, ainsi que la masse des gouttelettes liquides éjectées. L'ébullition observée dans le cas de la combustion de l'acier doux se distingue très clairement du dégazage observé lors de l'extinction de la combustion du fer pur décrite au § VI.1.1.d, comme il peut être constaté d'après les comparaisons des images des figures VI.8 et VI.10. De plus, le premier phénomène est favorisé par une augmentation de la puissance, et donc de la température, alors que le deuxième ne se produit au contraire que lors du refroidissement.

À partir de 2 kW, l'existence de deux phases distinctes et apparemment non miscibles peut être observée dès l'allumage : de petites phases lumineuses, dans lesquelles on peut repérer une très fine ébullition, surnagent à la surface d'une autre phase liquide, plus sombre et sans bulles (voir figure VI.10 (e) et (f)). Les phases lumineuses ne parviennent cependant pas à couvrir entièrement la surface, comme c'est le cas pour les puissances inférieures ou égales à 1 kW, et les phases sombres restent partiellement exposées pendant tout le régime de combustion forcée. En revanche, à l'arrêt du laser, la couche plus claire se reforme progressivement à partir des bords et finit par recouvrir entièrement la surface avant la resolidification (voir figure VI.12(g)).

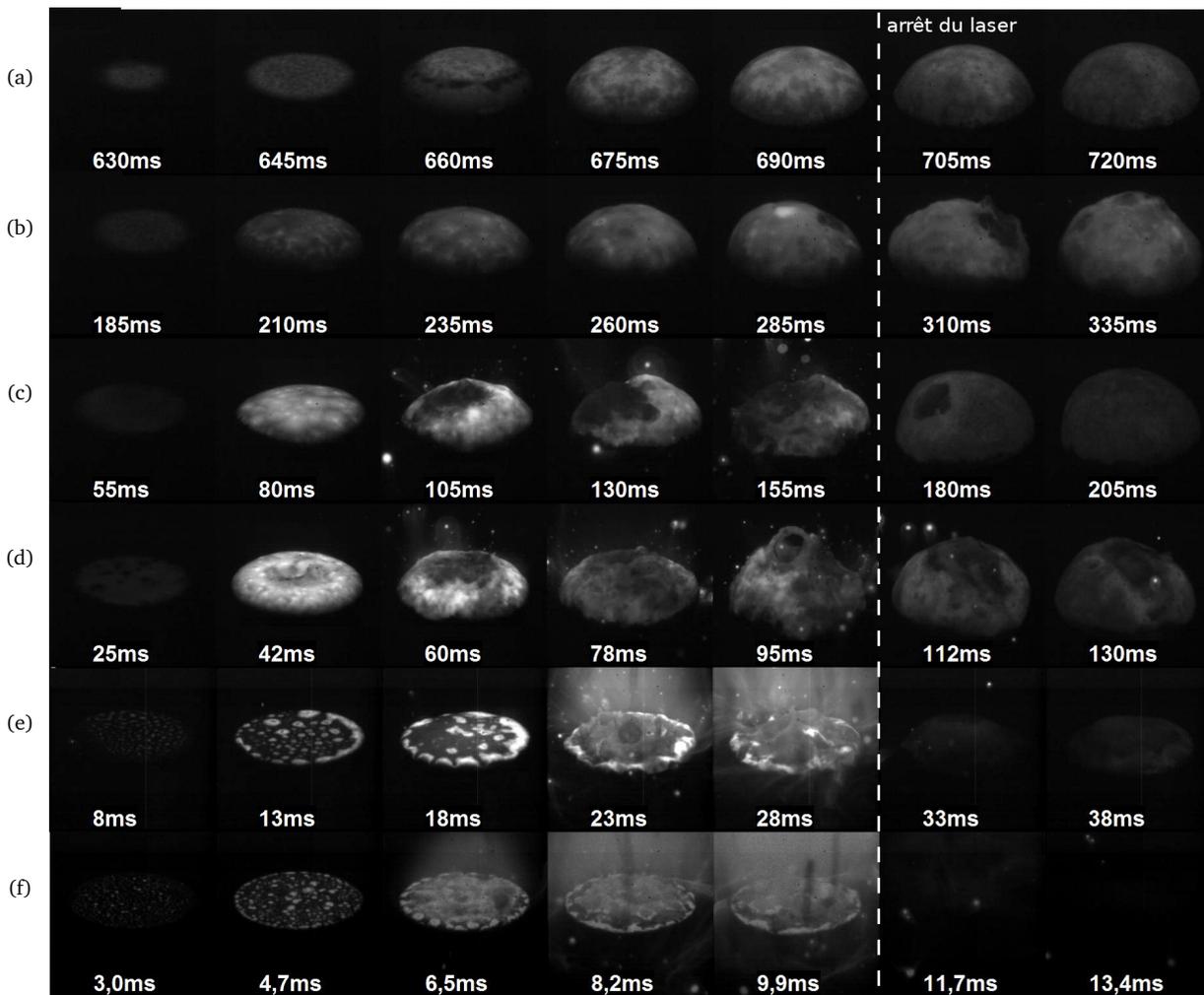


FIGURE VI.10: Images de combustion forcée d'un barreau d'acier doux sous oxygène : (a) 180 W - 700 ms ; (b) 320 W - 300 ms ; (c) 640 W - 160 ms ; (d) 1 kW - 100 ms ; (e) 2 kW - 30 ms ; (f) 4 kW - 10 ms. – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire (atténuation variable selon les puissances).

VI.2.1.b Combustion autonome

Le phénomène d'ébullition du bain qui se poursuit après l'arrêt du laser permet de mettre en évidence la complexité de la composition chimique du liquide en combustion. En effet, même si des inhomogénéités de composition ont déjà pu être mises en évidence dans la couche de surface dans le cas du fer pur, il est impossible d'accéder à la composition de l'intérieur de la boule liquide pendant la combustion. Dans le cas de l'acier doux en revanche, les remous provoqués par l'ébullition exposent l'intérieur du liquide. La présence de deux phases liquides distinctes et non miscibles qui étaient suspectée d'après les coupes de la figure VI.7 est ainsi clairement mise en évidence au cours même de la combustion.

Les figures VI.11 (a) à (f) montrent différents phénomènes qui ont pu être observés après l'arrêt du laser dans le cas de l'acier doux.

Comme pour le fer pur lors du passage de l'étape I à II, le détachement de *phases liquides sombres du bain liquide* peuvent parfois être observées (figure VI.11 (a)). Ces phases sombres, bien que liquides, ne se mélangent pas immédiatement à l'ensemble du liquide en combustion, mais s'y dissolvent progressivement.

À l'arrêt du laser, surtout lorsque le volume de liquide est important, l'explosion des bulles de gaz associées au régime de combustion forcée s'interrompt, et laisse place à la formation d'une mousse aux bulles de plus en plus grosses, qui n'éclatent pas immédiatement en surface et induisent un gonflement parfois très important du volume liquide (figures VI.11 (b) et (d)).

Lorsque le refroidissement se poursuit, les bulles cessent de se former et celles qui étaient présentes éclatent, de sorte que le liquide resolidifié ($t = 900$ ms) ne contient presque plus de gaz, seulement quelques traces des bulles en surface. Dans d'autres cas, lorsque le refroidissement est rapide (puissances élevées, sans préchauffage du barreau), la mousse se resolidifie sans retomber.

Sur la figure VI.11 (c), l'accumulation d'une phase liquide très sombre se produit à la surface d'une bulle de gaz. La phase sombre s'accumule au centre et semble tomber sous l'effet de la gravité sous la forme d'une pointe dirigée vers le bas. Lorsque la bulle éclate ($t = 716$ ms), du métal frais, plus clair et probablement plus chaud est instantanément apporté à la surface.

Le même phénomène a parfois pu être observé sur les bulles de plus petit diamètre, sans toutefois que les conditions de son apparition aient clairement pu être mises en évidence. Sur les images de la figure VI.11 (d), par exemple, au fur et à mesure du gonflement des bulles ($t = 450$ ms) le liquide noir s'accumule à leur sommet et devient de plus en plus distinct, tombant sous l'effet de la gravité vers le bas, lui donnant une forme pointue ($t = 500$ ms). Au moment de la resolidification, cette phase noire en surface se rétracte et se fige de plus en plus au sommet des bulles ($t = 600$ ms).

Sur la figure VI.11 (e), après l'arrêt du laser, l'éclatement des bulles de gaz cesse assez rapidement, et une fine mousse se forme à la surface dont les bulles augmentent progressivement de volume. Cependant, deux zones se distinguent rapidement en surface : la couche de mousse, formée de liquide contenant de minuscules bulles de gaz qui surnage sur une zone centrale, sombre et sans bulle, qui ne semble pas s'échauffer très rapidement malgré le contact avec l'oxygène. Progressivement, la mousse à l'extérieur couvre bientôt toute la surface.

Une configuration similaire se retrouve sur les images de la figure VI.11 (f). La couche de fine mousse qui recouvre la surface s'ouvre à partir du temps $t = 400$ ms pour laisser paraître du liquide légèrement plus sombre, homogène et sans bulle au temps $t = 420$ ms. Le bain liquide s'effondre ensuite sur le côté du barreau vers l'arrière, ce qui provoque l'apparition, sous la couche de liquide homogène, d'une autre phase liquide encore plus sombre et clairement non miscible à celle qui est située au-dessus.

La figure VI.11 (g) montre la surface du liquide après une impulsion laser de forte puissance, ayant donné lieu à une forte évaporation. À l'arrêt du laser, seule la phase sombre est présente en surface, puis, 6 millisecondes après l'arrêt du laser, la couche plus claire commence à se former en divers points de la

surface, et les mouvements de convection du liquide repoussent ces îlots plus clairs vers les bords, qui s'accumulent progressivement jusqu'à couvrir toute la surface.

VI.2.1.c La température du bain

Des mesures de températures par pyrométrie optique ont été réalisées lors de la combustion de l'acier doux, comme lors de la combustion du fer pur. L'évolution de la température de surface est différente de celle mesurée dans le cas du fer pur. Si l'évolution de la température lors de l'allumage de l'acier doux est identique à celle du fer au début de la combustion, elle s'en distingue lors de l'apparition de l'ébullition (comparer les figures VI.12 (a) et (c) à partir de $t = 90$ ms).

Par ailleurs, l'apparition de l'ébullition coïncide avec :

- une baisse de température de plusieurs centaines de degrés (à $t = 100$ ms environ, figure VI.12 (c)) ;
- une baisse de l'émissivité de la surface de 0,7 à 0,4 environ (figure VI.12 (d)), alors même que le laser continue à chauffer la surface.

Bien que le paramètre β de la mesure ait tendance à augmenter pendant cette période d'ébullition intense, la diminution de l'émissivité est bien réelle, et ne peut pas être considérée comme un simple artefact. En effet, sur le même graphe, par exemple (à partir de 210 ms sur la courbe 640 W - 160 ms), une diminution de l'émissivité est également mesurée, associée à une augmentation du paramètre β . Il est probable que ceci soit un artefact dû à la déformation progressive du bain liquide. Cependant, l'augmentation de β est dans ce cas plus importante, pour une diminution de l'émissivité pourtant plus faible (de 0,7 à 0,55 seulement).

Lorsque le laser s'arrête, il a pu être constaté que la température du liquide lorsque le laser s'arrête descend à environ 2 400 K ou 2 500 K pour toutes les puissances, comme dans le cas du fer pur.

VI.2.1.d Coupes métallographiques

Des coupes métallographiques et diverses observations ont été faites sur les échantillons ayant subi une combustion puis s'étant éteint spontanément pour deux conditions extrêmes d'irradiation laser : irradiation lente à basse puissance (180 W - 700 ms) et irradiation rapide à puissance élevée (4 kW - 10 ms).

Irradiation lente à basse puissance Les figures VI.13 (a) à (e) montrent les analyses au microscope optique et au MEB, ainsi que les analyses EDS d'une coupe de barreau d'acier doux après combustion, extinction spontanée et refroidissement à température ambiante. Les observations ont été faites après attaque chimique, puis, sans attaque, après repolissage de la surface. Les analyses EDS ont été faites sans attaque après repolissage de la surface.

On peut constater que la couche d'oxyde resolidifié en surface se présente sous la forme d'une matière sombre et d'aspect homogène. Elle est peu adhérente à la couche de métal fondu resolidifié et présente de nombreuses porosités. Deux types de porosités sont visibles : certaines très nombreuses et petites, de formes anguleuses de l'ordre du micron ou moins, sont réparties sur l'ensemble de la couche, sauf à proximité immédiate de la matrice métallique, et d'autres, moins nombreuses, rondes et plus grandes (de quelques dizaines de microns typiquement). En dessous de cette couche d'oxyde resolidifié, on peut identifier, sur les échantillons avec attaque chimique (figure VI.13 (b), avec attaque), la présence d'une couche d'acier doux fondu resolidifié ou « zone fondue » (ZF), qui se distingue de la couche inférieure par une structure différente, à grains allongés et plutôt grands, perpendiculaires à la surface, indiquant que le refroidissement a probablement été assez lent. Sous le métal fondu resolidifié, les coupes métallographiques avec attaque révèlent également que le métal présente une « zone affectée thermiquement » (ZAT) sur environ 1,5 mm d'épaisseur.

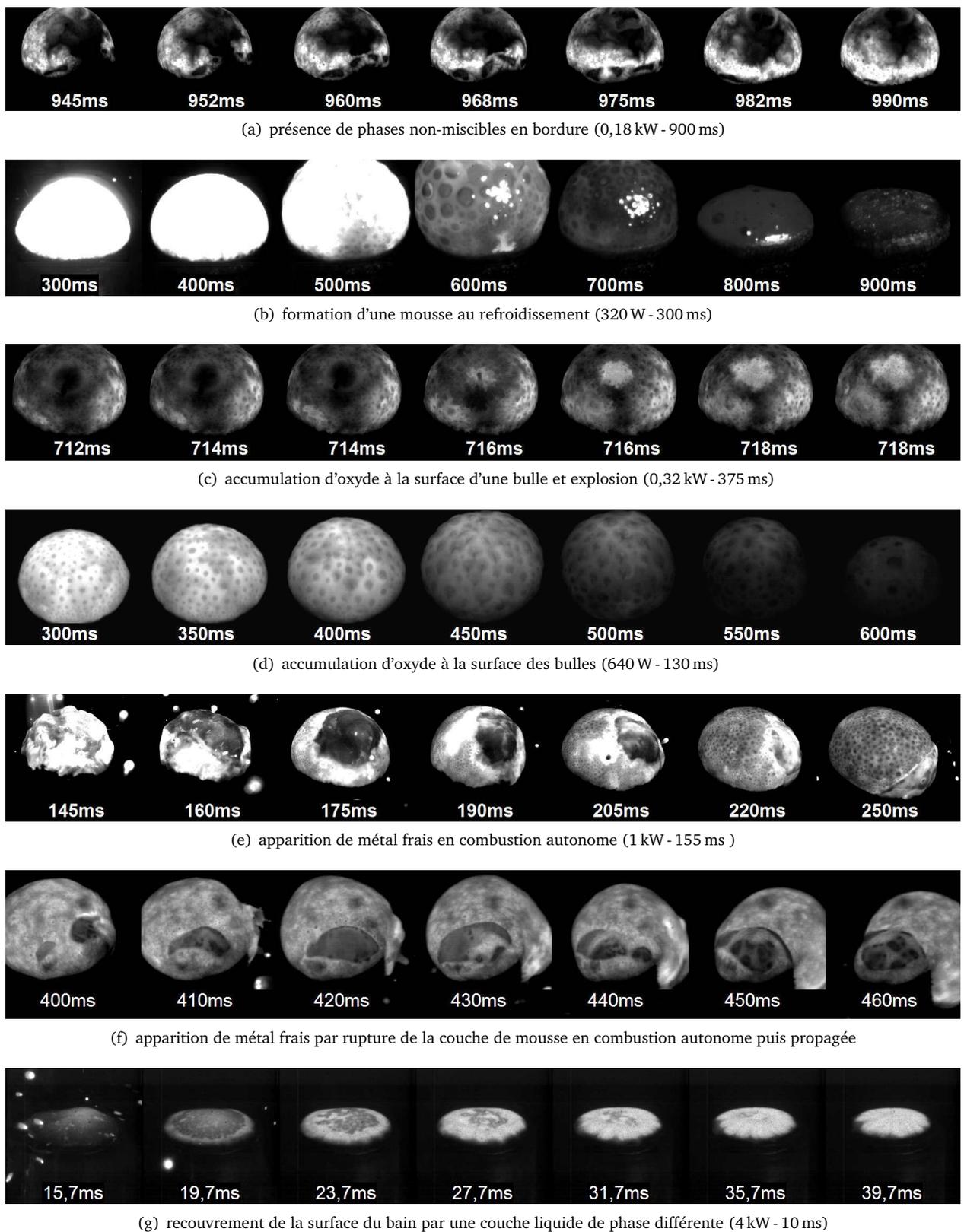


FIGURE VI.11: Images en combustion autonome d'un barreau d'acier doux – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire.

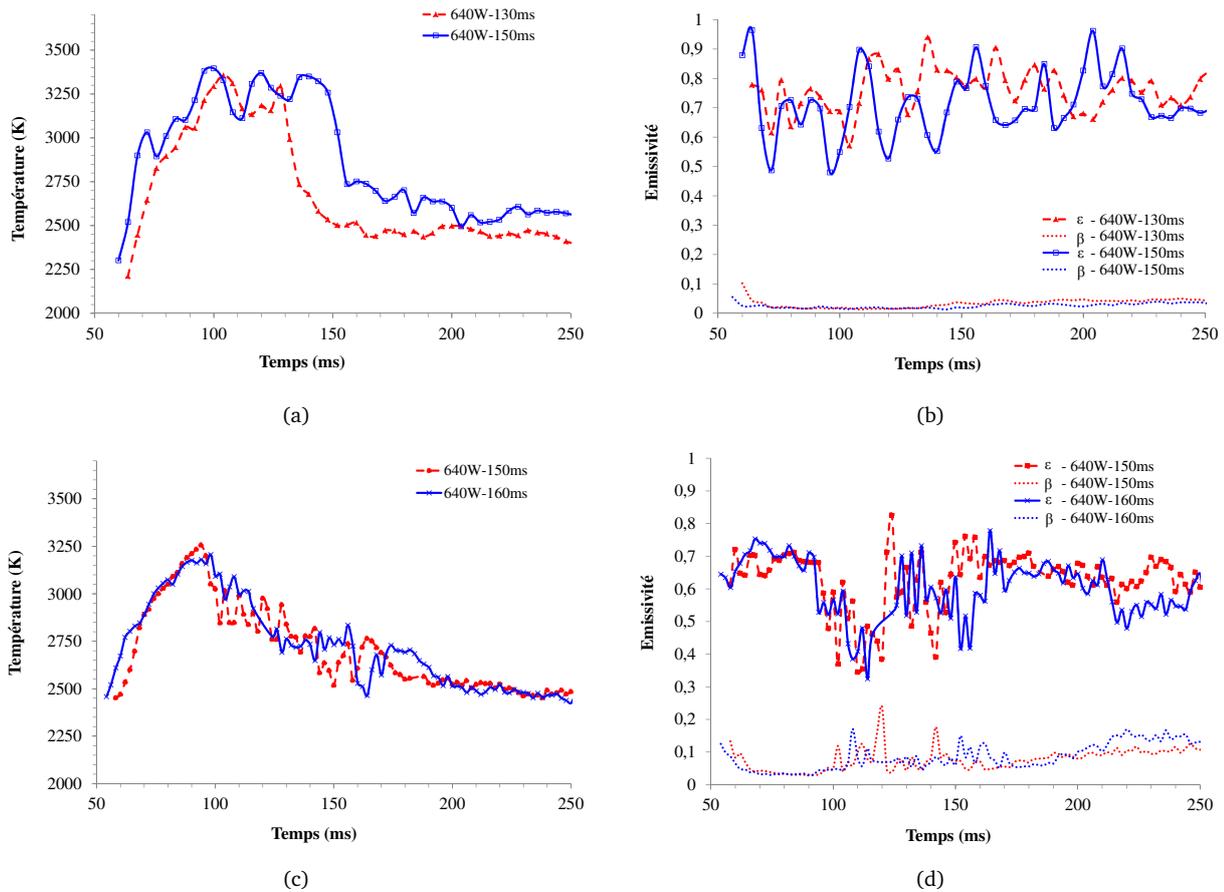


FIGURE VI.12: (a) Évolution de la température de surface du fer pur en combustion ; (b) évolution de l'émissivité et du coefficient de qualité β de la mesure correspondants ; (c) température de surface de l'acier doux ; (d) émissivité et β correspondants.

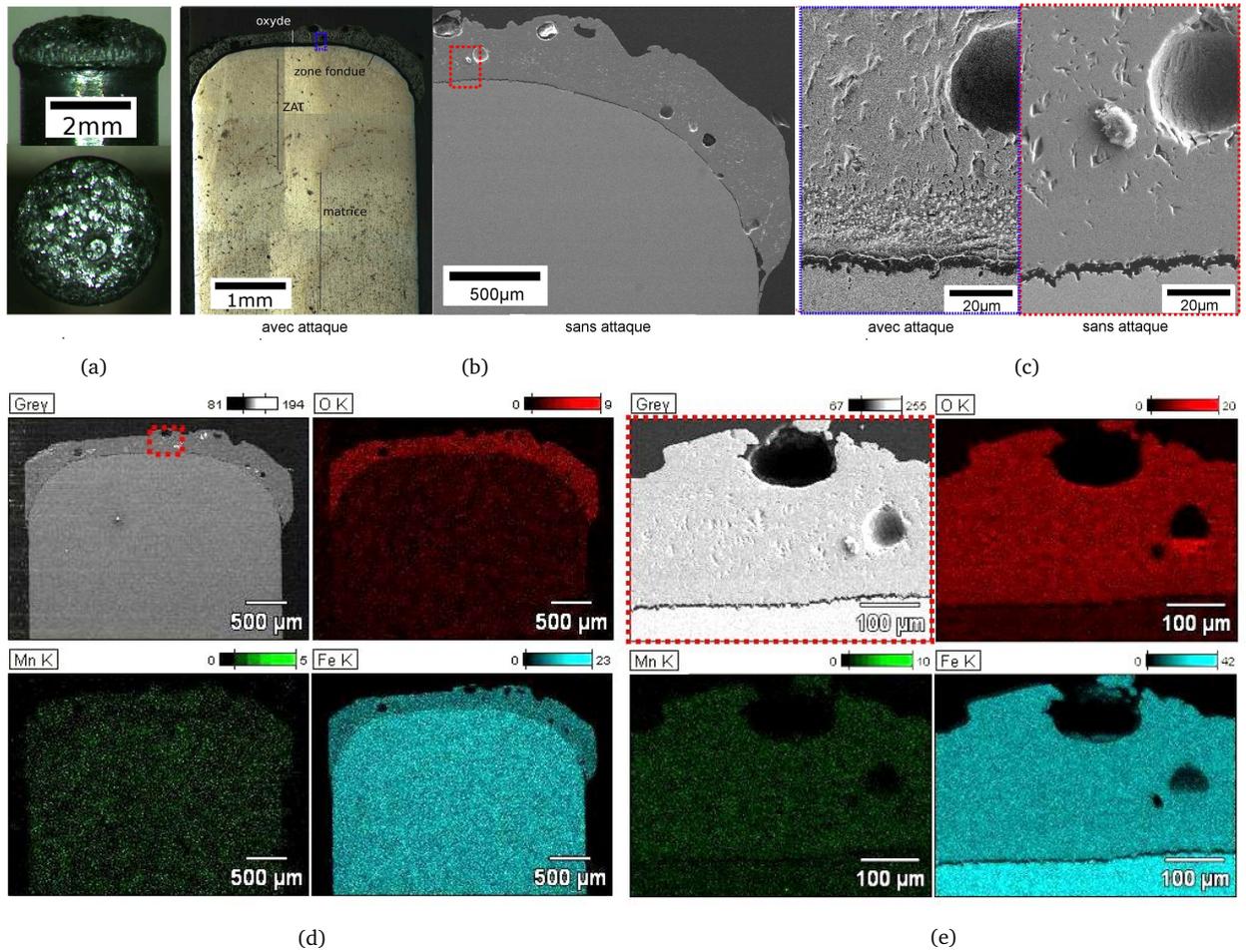


FIGURE VI.13: Analyse d'un échantillon d'acier doux après extinction (180 W - 700 ms) : (a) vues de dessus et de profil (b) ; vues globales au microscope optique après attaque chimique et en coupe au MEB sans attaque chimique ; (c) vues au MEB des coupes à l'interface oxyde-acier non oxydé (b) ; (d) analyse EDS sur la coupe globale ; (e) analyse EDS sur une vue grossie.

Les analyses EDS réalisées sur la même coupe (sans attaque chimique) (figures VI.13 (d) et (e)) révèlent que la couche d'oxyde de surface est bien de composition homogène, et donnent des proportions atomiques d'oxygène, de fer et de manganèse respectives de 43, 56 et 1 %. Des analyses micro-Raman ont cependant conclu à la présence majoritaire de magnétite Fe_3O_4 dans cette couche, dont les spectres caractéristiques ont été détectés. Des analyses TEM ont également été menées sur un échantillon mince de la couche d'oxyde resolidifiée de surface : des pourcentages atomiques de fer et d'oxygène composant cette couche entre 56,1 et 60,4 ont été mesurés pour l'oxygène, et entre 39,6 et 43,9 pour le fer. Ces proportions peuvent être celles d'un mélange de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 .

Il semble d'après les analyses micro-Raman et TEM que les mesures de composition par EDS ne sont pas très précises. Elles donnent cependant une idée qualitative vraisemblablement correcte de l'homogénéité et des valeurs approximatives de composition sur une cartographie en coupe.

Une zone d'une vingtaine de microns d'épaisseur, située juste au-dessus de l'acier fondu non oxydé et dans la couche d'oxyde, présente après attaque chimique des caractéristiques structurales différentes du reste de la couche (figure VI.13 (c)). Cependant, d'après les analyses EDS, cette zone ne présente aucune différence de composition particulière par rapport au reste de la couche d'oxyde, et ces modifications sont donc probablement liées à une resolidification plus rapide, car plus proche du métal.

Irradiation rapide à puissance élevé Les mêmes analyses ont été faites sur un échantillon d'acier doux allumé par laser en utilisant une impulsion de puissance élevée et de durée plus courte (4 kW - 10 ms). La forme extérieure de l'échantillon est plutôt pointue, et sans bulles de gaz emprisonnées dans l'oxyde en surface.

Les échantillons obtenus pour des irradiations lente et rapide présentent des caractéristiques communes. Dans le cas de l'irradiation rapide, on retrouve comme pour l'irradiation lente, une couche d'oxyde resolidifié sur une couche d'acier non oxydé resolidifié, puis une ZAT, et enfin la matrice métallique non affectée thermiquement. Une couche de transition peut être observée dans la couche d'oxyde après attaque chimique, à l'interface avec la ZF dans les deux cas. Là aussi, cette couche ne peut pas être détectée sans attaque chimique (voir figure VI.14 (d)), et sa composition est identique à celle de l'oxyde (voir figure VI.14 (e)), seule sa microstructure doit donc être différente.

Cependant, les coupes métallographiques obtenues dans le cas de l'irradiation rapide diffèrent en plusieurs points de celles obtenues en irradiation lente :

- La ZAT est beaucoup plus petite (environ $500\mu\text{m}$), et de forme concave, révélant un chauffage plus important dans l'axe du barreau.
- La ZF a une épaisseur de 200 à $500\mu\text{m}$ selon les zones, avec une interface solide-liquide assez irrégulière. Comme le montre la figure VI.14 (c), la structure de la ZF est fine, ce qui indique que le refroidissement a dû être rapide. Une observation attentive au MEB (figure VI.14 (c)) permet d'observer une ligne nette entre la ZF, dans laquelle de minuscules porosités (de l'ordre du micron) sont visibles, et la ZAT sous-jacente qui en est exempte.
- La couche d'oxyde liquide resolidifié est beaucoup plus fine et plus adhérente ; elle ne présente pas de grosses porosités de l'ordre de la dizaine de microns.

VI.2.2 Discussion sur le déroulement de la combustion de l'acier doux

Les résultats présentés ci-dessus mettent clairement en évidence des différences importantes dans le processus de combustion statique entre l'acier doux et le fer pur. Dans cette section, des éléments d'interprétation de ces différences sont proposés.

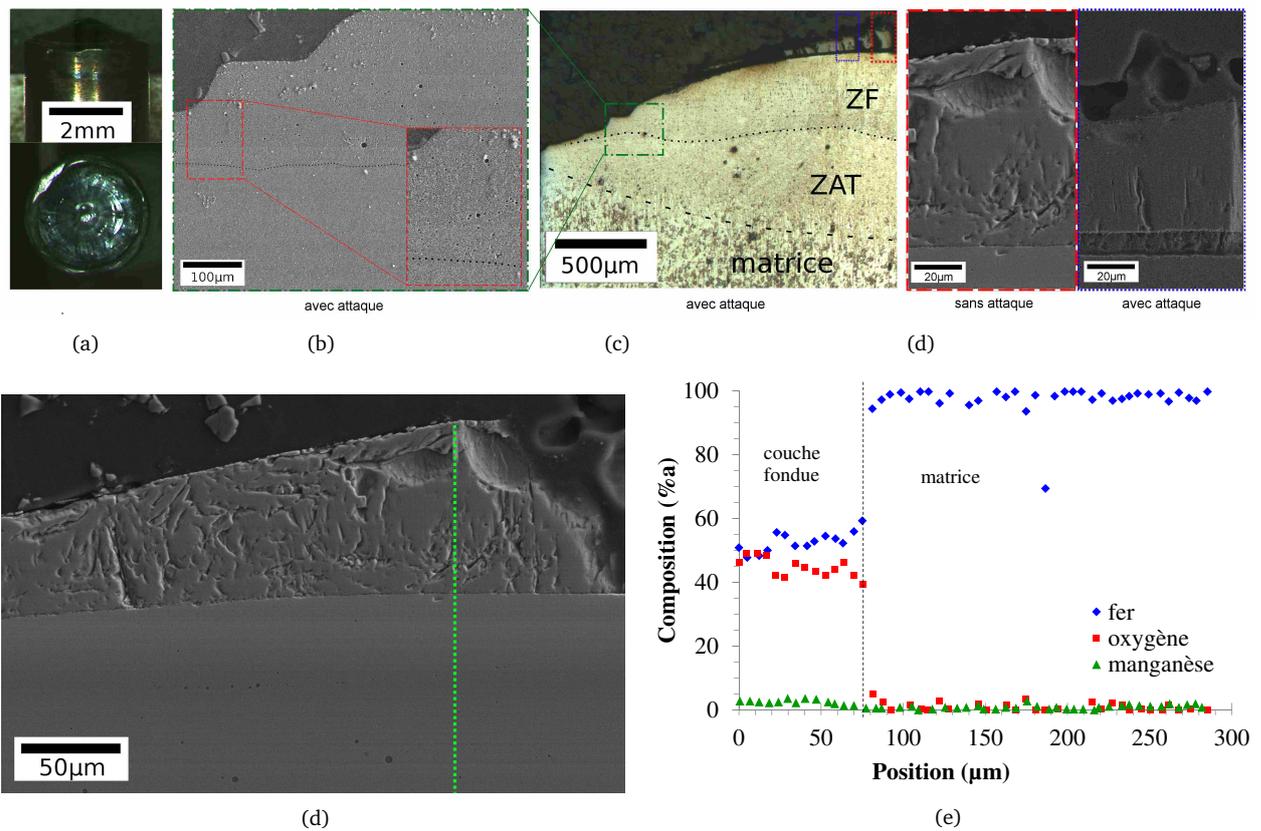


FIGURE VI.14: Analyse d'un échantillon d'acier doux après extinction (4 kW - 10 ms) : (a) vues de dessus et de profil ; (b) vues en coupe après attaque chimique ; (c) vues au MEB et microscope optique après attaque chimique ; (d) vue grossie au MEB de (c) ; (e) vue MEB en surface et ligne d'analyse ; (f) analyse EDS sur la ligne d'analyse de (e).

VI.2.2.a La décarburation

La forte ébullition qui a été observée pendant le régime de combustion forcée (figure VI.10), comme dans le régime de combustion autonome (figure VI.11) n'est pas observée dans le cas du fer pur, et doit donc être attribuée à la présence de carbone dans le bain liquide.

Dans l'industrie métallurgique, il est en effet connu que l'oxyde de fer FeO en phase liquide est réduit par le carbone s'ils sont présents dans un même bain liquide, menant à la formation de CO (voir § II.3.5) selon la réaction :



La décarburation de l'acier AISI 1018³ pendant sa combustion dans une atmosphère d'oxygène à des pressions entre 0,4 et 4 bars a en effet déjà été observée par Branch *et al.* (1992), se traduisant par une intensité de la réaction semblant plus importante, et accompagnée d'éjections de gouttelettes de liquide. Ces phénomènes n'ont pas été observés par les chercheurs lors de la combustion du fer pur.

Ce phénomène, appelé « décarburation », est à la fois responsable :

- des minuscules éjections visibles à l'allumage (voir figure V.9) ;
- de la violente ébullition dans la masse du liquide pendant le processus de combustion de l'acier au carbone (voir figures VI.10) ;
- de la formation d'une mousse très volumineuse dans le liquide lors du refroidissement (voir figure VI.11 (b), (d) et (e)).

Sun (2006); Sun *et al.* (1999), ont en effet observé chacun de ces phénomènes successivement en étudiant la décarburation de gouttelettes d'acier doux dans une atmosphère d'oxygène. L'interprétation des observations de Sun *et al.* (voir § II.3.5) peut être transposée aux observations qui ont été faites pendant la combustion de l'acier doux :

- Lors de l'allumage, l'oxygène est présent sous forme d'oxyde de fer liquide dans une fine couche de surface, et une décarburation superficielle se produit, responsable de la formation de très petites bulles n'ayant pas la possibilité de grossir à cause du volume de liquide réduit et de la grande fluidité de l'oxyde de fer liquide (Miyamoto et Maruo, 1991). Ces petites bulles explosent en projetant des gouttelettes de liquide.
- Lorsque le volume du bain liquide augmente, de l'oxyde de fer se retrouve plus en profondeur à l'intérieur du liquide, et les bulles se forment dans la masse, remontent en grossissant et explosent à la surface. La chaleur apportée par le laser permet de maintenir le liquide en surface à une température aux environs de 3 000 K ou plus, à laquelle l'oxyde liquide est très fluide, ce qui permet l'éclatement des bulles de gaz au fur et à mesure de leur formation.
- Après l'arrêt du laser, la température diminue rapidement jusqu'à 2 400 K environ, température à laquelle se poursuit la combustion autonome. La diminution de température est sans doute responsable d'un changement dans les propriétés hydrodynamiques du bain. Ces changements expliqueraient que les bulles n'exploient plus en surface mais se multiplient et *deviennent de plus en plus volumineuses*, malgré une diminution probable du taux de décarburation due au refroidissement et à la consommation progressive du carbone. Un calcul simple permet de calculer que la décarburation d'un volume d'acier doux liquide peut donner naissance à plus de 200 fois son volume de CO à 2 000 K⁴ ; ainsi, même un taux de décarburation très faible à température ambiante serait suffisant à provoquer le gonflement observé.

VI.2.2.b Les effets de la décarburation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'ébullition causée par la décarburation n'a pas d'impact mesurable sur la température de surface lors de l'allumage : les températures de surface du fer et de l'acier

3. La composition de l'acier AISI 1018 est proche de celle du S355 : 0,15 à 0,20 % de carbone, 0,60 à 0,90 % de manganèse, 0,04 % maximum de phosphore et 0,05 % maximum de soufre.

4. Soit V_{CO} le volume de CO gazeux pouvant être produit pour un volume V_{ac} d'acier solide, alors : $V_{CO}/V_{ac} = 0,2 * V_m * \rho_{ac}/100 * M_C \approx 200$, où V_m est le volume molaire du CO à 2 000 K (en appliquant la loi des gaz parfaits on aurait $V_m \approx 153 \text{ l.mol}^{-1}$), ρ_{ac} est la masse volumique de l'acier doux (7874 kg.m^{-3} (Lide, 2007)), et M_C est la masse molaire du carbone de 12 g.mol^{-1} .

doux sont identiques. Au contraire, lors de la combustion statique elle a une influence importante, qui se traduit de plusieurs manières, certaines favorables à la combustion, d'autres défavorables. Ces influences antagonistes sont exposées synthétiquement dans la table VI.2.

Nous avons vu que l'explosion de grosses bulles de CO a pour conséquence immédiate une diminution de l'émissivité et de la température de surface au cours du régime de combustion forcée, qui est vraisemblablement causée par l'exposition à la surface de métal non oxydé, à l'intérieur du liquide. La surface est alors très perturbée, ce qui pourrait provoquer un accroissement de l'absorptivité de la surface au rayonnement laser par réflexions successives sur les irrégularités. Cependant, cet effet est probablement très atténué par la diminution d'absorptivité⁵ de la surface.

L'exposition de métal non oxydé à la surface est un phénomène qui pourrait favoriser considérablement la combustion, plaçant le système dans une configuration proche de l'allumage, où du fer non oxydé est en contact direct avec de l'oxygène gazeux. Néanmoins, le métal frais exposé à la surface ne subit pas immédiatement d'augmentation de température (voir figure VI.12 (c)), ce qui montre que l'oxygène n'est pas en contact direct avec celui-ci lors de l'explosion des bulles. En effet, le monoxyde de carbone délivré par les bulles de gaz à la surface a probablement un effet inhibiteur sur la combustion : en diluant l'oxygène en surface, il empêche l'oxydation rapide du métal non oxydé.

Les mouvements dans le bain liquide causés par l'ébullition provoquent des transferts de matière beaucoup plus importants que ceux qui pouvaient être observés par simple convection dans le cas du fer pur. Ces mouvements devraient favoriser la combustion en permettant le transport de matières, et donc le mélange des réactifs dans le liquide, ainsi qu'en accroissant les taux de transfert thermique, permettant une fusion de métal frais plus rapide.

Cependant, la diminution du volume liquide causée par l'éjection de particules, en favorisant le transfert de chaleur, pourrait également contribuer à favoriser la combustion. Cependant, ces éjections ont également pour conséquence de provoquer des pertes de chaleur. Par ailleurs, les particules éjectées, ainsi que la vapeur produite par leur chauffage rapide, interceptant le faisceau, conduisent à une diminution de l'intensité laser irradiant la surface du liquide.

À l'arrêt du laser, la décarburation se traduit par la formation d'une mousse très volumineuse. La formation de cette mousse n'a que des effets inhibant la combustion. La présence d'une grande densité de bulles de gaz diminue en effet considérablement la possibilité de transfert de chaleur des zones de réaction situées plus proche de l'approvisionnement en oxygène vers l'interface liquide-solide. Les mouvements de liquide à l'intérieur de la mousse sont limités et nécessitent des parcours plus longs. Par ailleurs, la faible densité globale de cette mousse a un fort effet mécaniquement stabilisateur du liquide à l'extrémité du barreau, l'empêchant de verser d'un côté ou de l'autre, et donc de propager la combustion.

VI.2.2.c La composition du bain

Dans le cas de l'acier doux, deux phases liquides non miscibles ont été identifiées sur les enregistrements vidéos, et qu'elles restent présentes pendant toute la durée de la combustion.

Séparation du liquide en deux phases distinctes La première phase visible, assez claire, et dans laquelle on peut voir apparaître des bulles de gaz de tailles variables, est vraisemblablement constituée d'oxyde liquide, plus ou moins riche en oxygène. Cette phase pourrait être identifiée à la phase liquide L₂ du diagramme de phase du système fer-oxygène (voir figure II.4). L'ébullition qui s'y produit confirme encore l'idée qu'elle contient de l'oxyde de fer liquide, la décarburation se produisant par réduction du FeO selon la réaction VI.1.

La deuxième phase, plus foncée, apparaît en surface dans trois cas :

5. En appliquant la loi de Kirchhoff (voir § III.4.3), on peut assimiler les valeurs de l'émissivité mesurées par pyrométrie spectrale (voir § VI.2.1.c) aux valeurs de l'absorptivité de la surface aux rayonnements à des longueurs d'onde proches.

	Phénomène	Favorise la combustion	Inhibe la combustion
Combustion statique	Explosion de bulles de CO	- Exposition de métal frais provenant de l'intérieur du volume liquide à la surface - Augmentation de la surface d'exposition du rayonnement laser	- Effet diluant des dégagements de CO sur l'oxygène - Diminution de l'absorptivité de la surface, de composition plus proche du fer liquide non oxydé.
	Remous	- Transport de matière et transfert de chaleur accrus.	
	Éjections de particules	- Diminution du volume liquide	- Pertes de chaleur par perte de masse - Perte de chaleur par interception du faisceau par les gouttelettes et par la formation de vapeur
Combustion autonome	Formation d'une mousse		- Diminution du taux de transfert de chaleur - Diminution des transferts de matière - Stabilisation du volume liquide

TABLE VI.2: Tableau synthétique des effets contradictoires potentiels de la décarburation sur la combustion pendant les régimes de combustion forcée et autonome.

- soit à cause des remous provoqués par l'ébullition (figures VI.11 (c) et (d)), qui permettent son exposition directe à la surface,
- soit à cause d'une élimination partielle de la phase d'oxyde liquide, lors de l'effondrement de la goutte liquide sur le côté du barreau (figure VI.11 (f))
- soit après une impulsion laser puissante causant la dissociation/vaporisation totale de la couche claire ; celle-ci se reforme ensuite progressivement à la surface de la zone sombre (figure VI.11 (g)).

Cette phase sombre est vraisemblablement constituée de fer liquide non oxydé, appelée L_1 sur le diagramme de phase. Les mesures d'émissivité de cette phase sombre lors de l'explosion des bulles ont en effet montré que cette phase a une émissivité beaucoup plus faible que la phase claire, d'environ 0,4, et proche de celle du fer liquide (Krishnan *et al.*, 1997).

Les coupes métallographiques confirment l'interprétation qui est faite ci-dessus au sujet des deux phases du bain liquide en combustion : il s'agirait donc des deux phases identifiées L_1 et L_2 sur la diagramme de phase du système fer-oxygène.

La composition exacte de la phase d'oxyde liquide de surface pendant la combustion est cependant difficile à déterminer. Les diagrammes de phase disponibles ne fournissent en effet plus d'information au-delà de 2 000 K. Par ailleurs, les pointillés, qui ont été prudemment tracés entre les régions du diagramme notées « L_1+L_2 », « L_2 » et « L_2+O_2 » sur la figure II.4 (b), montrent l'incertitude au sujet des données disponibles. On peut juste supposer que ces deux phases existent jusqu'à 3 700 K.

Influence des conditions d'irradiation La répartition de la ZAT, de la ZF non oxydée et de la couche d'oxyde varie considérablement selon les conditions d'irradiation laser utilisées pour provoquer le régime de combustion forcée. La table VI.3 et la figure VI.15 présentent respectivement les épaisseurs des différentes couches, et un schéma de leur disposition, à faible puissance, et à forte puissance laser.

À faible puissance, l'ensemble du barreau chauffe davantage, la durée de la combustion forcée est plus longue

et la proportion de fer oxydé en surface du liquide est importante. Pour une irradiation rapide et intense au contraire, la couche d'oxyde plus réduite indique que l'oxydation est restée localisée en surface. Les images de la combustion autonome, puis du refroidissement du liquide à 4kW - 10ms (voir figure VI.11 (g)), montrent en effet que, 5 ms après l'arrêt du laser, la phase sombre n'est pas couverte d'une couche d'oxyde liquide, mais qu'elle se reforme en une fine couche.

	ZAT (mm)	ZF (mm)	Oxyde (mm)
180 W - 700 ms	1,61	0,13	0,26
4 kW - 10 ms	0,59	0,49	0,06 à 0,13

TABLE VI.3: Épaisseurs des différentes couches observées sur les coupes d'acier doux après extinction spontanée.

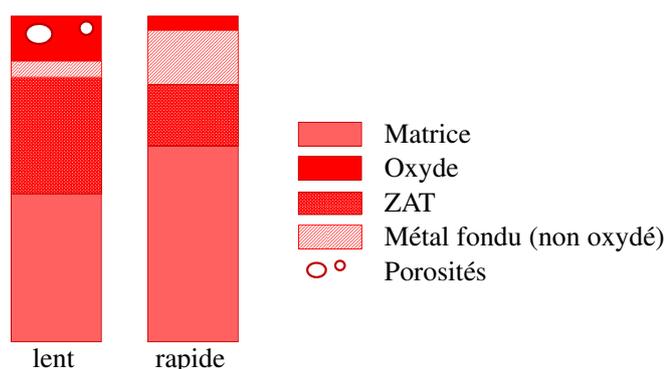


FIGURE VI.15: Schémas de la répartition des phases liquides pendant la combustion de l'acier doux, selon les conditions d'allumages.

VI.3 Acier inoxydable

L'acier inoxydable, bien que composé en majorité de fer, contient 18 % de chrome, 10 % de nickel et environ 2 % de molybdène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des oxydes différents des oxydes de fer sont susceptibles de se former pendant la combustion, modifiant son déroulement. Dans cette section, sa combustion en régime statique est décrite, commentée, et des explications des phénomènes observés seront proposées.

VI.3.1 Description des résultats

VI.3.1.a Combustion forcée

Observations générales Les figures VI.16 et VI.19 montrent la combustion statique et autonome de l'acier inoxydable à des puissances de 180 W à 4 kW.

À 180 W, la croûte d'oxyde solide qui se forme avant l'allumage est assez épaisse. Sa fusion totale dure plus de 200 ms après l'allumage. Le volume de liquide est alors important et chute bientôt le long du barreau (figures VI.16 (a) à (c)).

À partir de 320 W, la couche d'oxyde solide de surface, plus fine, se fissure avant de fondre entièrement (voir figure V.10). Lorsque le liquide commence à croître en volume, des mouvements de convection apparaissent à la surface, provenant du centre vers les bords, entraînant l'accumulation d'une sorte d'écume. Cette écume

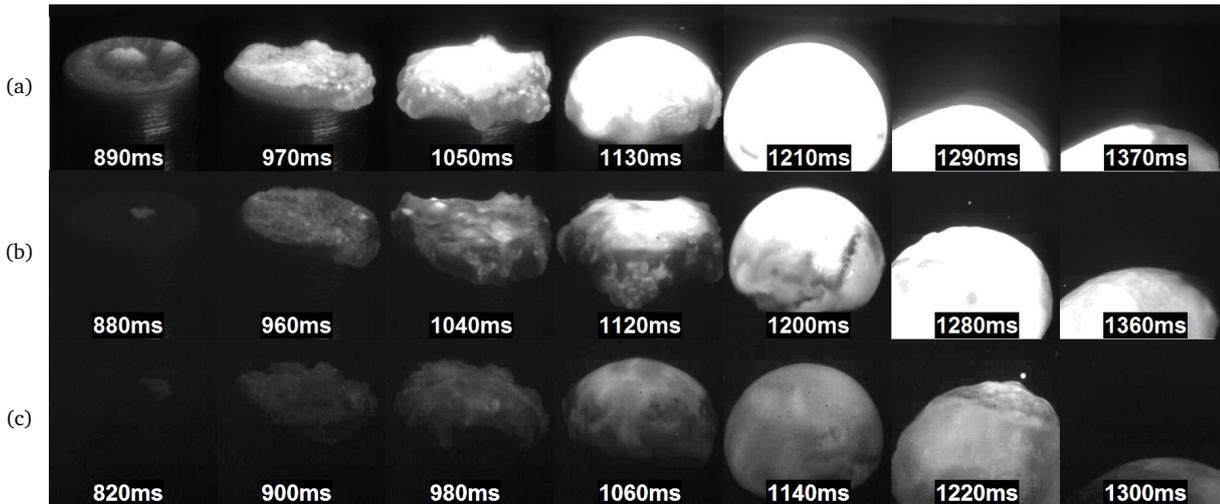


FIGURE VI.16: Images de combustion d'un barreau d'acier inoxydable pour une impulsion laser de 180 W et durée 1 300 ms pour différents filtrages optiques : (a) faible (b) moyen (c) fort – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire.

qui se forme à la surface semble être constituée d'une phase liquide distincte, et légèrement plus claire (voir aux temps $t = 360$ ms, 97 ms, 50 ms et 7 ms des figures VI.19 (a) (b), (c) et (d)).

Par ailleurs, une ébullition peut être observée dans le bain à toutes les puissances laser. Cette ébullition se limite à l'explosion ponctuelle de quelques bulles à 180 (figure VI.16 (c), $t = 1220$ ms) et 320 W (figure VI.19 (a) à $t = 40$ ms), alors qu'elle devient considérable, remuant l'ensemble du bain liquide à partir de 640 W (figures VI.19 (b) (c), et (d)).

Cette ébullition induit l'éjection de quelques particules, qui, passant dans le faisceau laser, chauffent, et se vaporisent partiellement (figure VI.19 (b), $t = 131$ ms). Indépendamment de l'ébullition, de la vapeur apparaît, émanant de la surface du liquide à partir de la puissance laser 1 kW, augmentant en densité et en luminosité avec la puissance (figures VI.19 (b), (c), et (d)).

Températures de surface La température de surface au cours de la combustion statique de l'acier inoxydable a été évaluée par pyrométrie spectrale pour une puissance laser de 320 W. La surface présente des variations importantes d'émissivité (figure VI.18 (a)). Ces variations peuvent être mises en relation avec des changements visibles à la surface sur la figure VI.18 (b)).

Dans le chapitre V, la cause de l'allumage avait déjà été identifiée comme les fusions successives du FeO (1 650 K), de l'acier (1 648 à 1 676 K), et du Fe_3O_4 (1 870 K), qui entrent dans la composition de la couche de surface. Leur fusion fragilise la couche de chromite FeCr_2O_4 solide, permettant la diffusion d'acier liquide frais jusqu'à la surface qui, en s'oxydant rapidement, est à l'origine de la rapide augmentation de température qui caractérise l'allumage.

La particularité de l'acier inoxydable est que, même après l'allumage, des éléments solides peuvent toujours être observés à la surface. Comme le montrent les figures VI.18 (a) et (b), lorsque la surface atteint 2 300 K, une nouvelle fragilisation de la couche de surface est visible, correspondant à une stagnation momentanée de la température. Lorsque la température dépasse 2 300 K, la couche d'oxyde de surface ne paraît plus froissée comme lors des étapes précédentes, cependant, les fissures qui se produisent à sa surface (voir figure VI.18 (b), des temps $t = 285$ ms à 305 ms) montrent qu'elle possède encore des caractéristiques solides. Une nouvelle diminution de la vitesse de chauffe peut alors être observée (de $t = 300$ ms à $t = 315$ ms) pendant lequel une zone liquide apparaît clairement au centre de la surface. Cette zone liquide s'étend ensuite progressivement jusqu'au bord (de $t = 315$ ms à $t = 340$ ms).

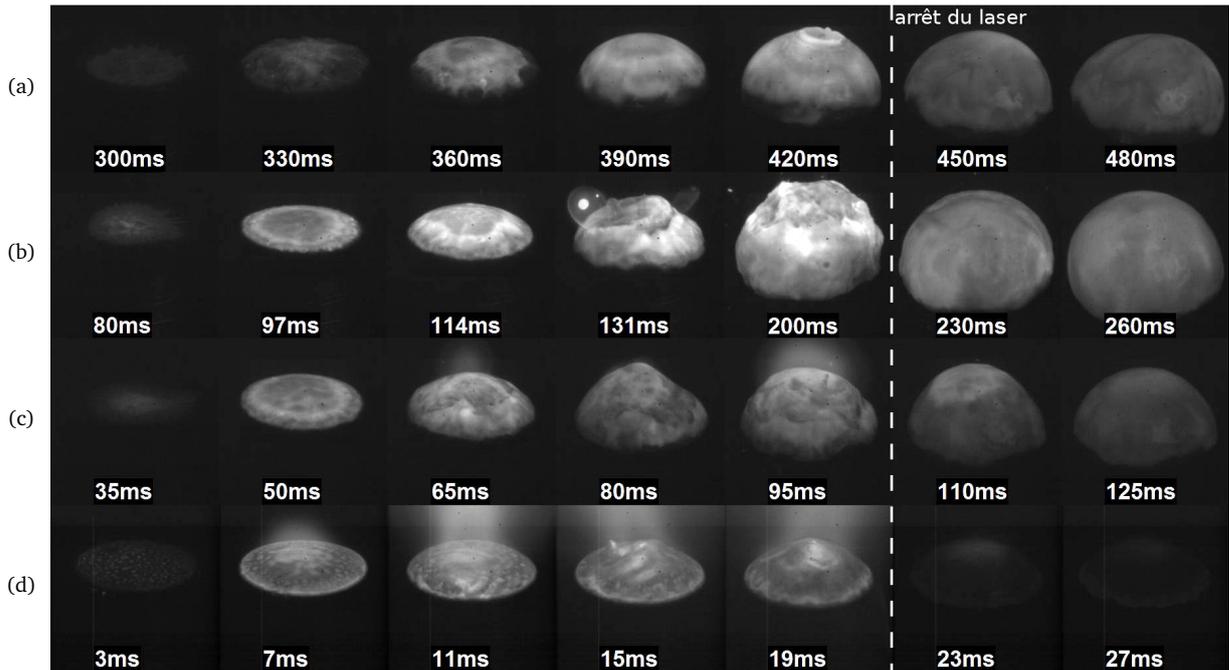


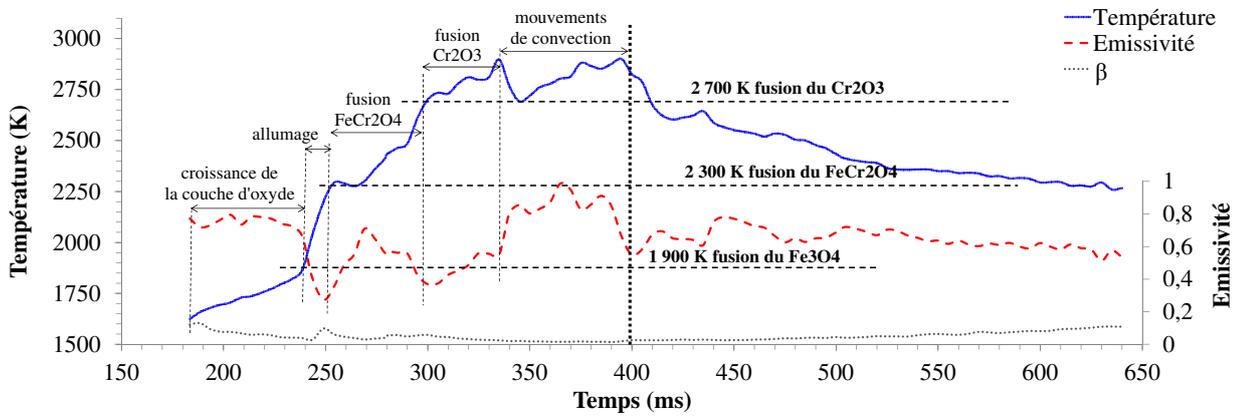
FIGURE VI.17: Images de la combustion forcée et autonome de l'acier inoxydable pour (a) 0,32 kW - 420 ms (b) 0,64 kW - 200 ms (c) 1 kW - 10 ms (d) 4 kW - 20 ms.

Au temps $t = 345$ ms, une zone liquide se distingue au centre. Une observation attentive montre que des mouvements de convection sont à l'origine de cette zone, formée par la remontée à la surface du liquide sous-jacent. La surface semble alors couverte de deux liquides différents : l'un au centre provenant des profondeurs du bain liquide, et une autre, plus immobile et surnageant sur les bords. Lorsque le laser s'arrête, les mouvements de convection cessent et la deuxième zone recouvre l'ensemble du liquide.

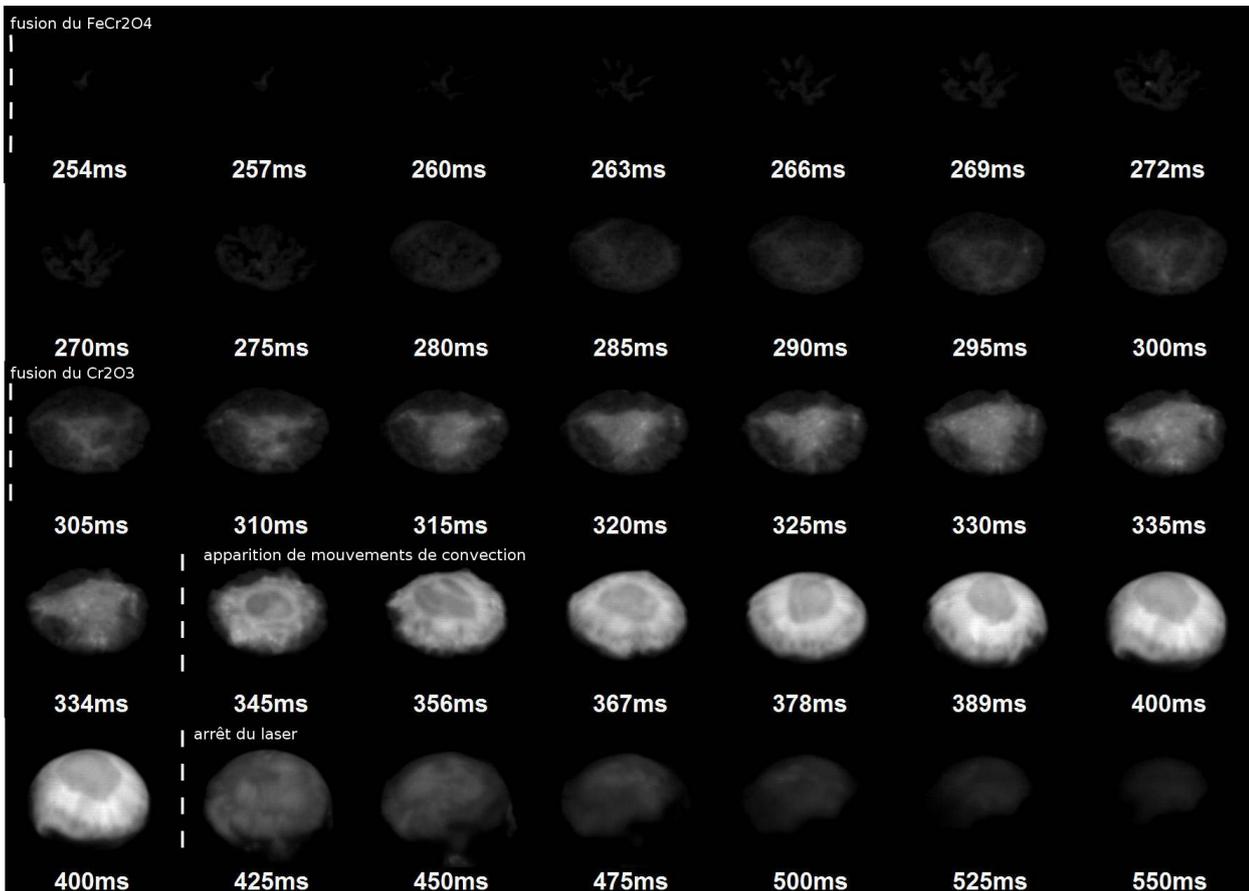
L'interprétation suivante, reposant sur les températures caractéristiques des oxydes susceptibles d'être présents (voir table II.1) peut être proposée pour expliquer ces observations :

- avant l'allumage, la surface est recouverte d'une couche d'oxyde solide de chromite FeCr_2O_4 et de magnétite Fe_3O_4 , reposant sur une couche de wüstite FeO contenant des inclusions de chromite, selon le schéma proposé par Moreau (1953) (voir figure II.2) ;
- l'allumage est produit à 1 900 K par la fusion de la magnétite de la couche de surface, rendant celle-ci poreuse et perméable à l'acier liquide sous-jacent qui entre en contact avec l'oxygène en surface ;
- lorsque la surface atteint 2 300 K, la couche poreuse de chromite commence à son tour à fondre ; sa fusion se traduit par la disparition de la structure froissée de la couche de chromite, qui laisse place à une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 solide ;
- à 2700 K cette couche fond et se fissure, laissant apparaître du Cr_2O_3 liquide aux interstices ;
- lorsque le volume liquide commence à croître, des mouvements de convection causés par l'effet Marangoni font remonter de l'acier liquide non oxydé à la surface, repoussant la couche de Cr_2O_3 liquide sur les bords ;
- à l'arrêt du laser, ces mouvements cessent, et la couche de Cr_2O_3 liquide recouvre la surface.

Émissivité de la surface Les fortes variations d'émissivité qui sont observées pendant la combustion statique semblent confirmer que la surface subit des changements de phase et/ou de composition chimique pendant l'évolution de sa température. Le peu de données disponibles dans la littérature scientifique au sujet des émissivités des oxydes de fer et de chrome et de leur variation avec la température rend difficile un rapprochement exact de ces variations avec la présence supposée des espèces en présence. Par ailleurs, les changements ne se produisent pas de manière homogène sur la surface ; la zone d'observation du spectromètre de 0,6 mm de diamètre ne permet donc qu'une mesure moyennée à un temps donné. Les explications



(a) Évolution de la température et de l'émissivité de la surface mesurées par pyrométrie spectrale



(b) Images infrarouges correspondantes (800-950 nm)

FIGURE VI.18: Barreau d'acier inoxydable en combustion statique (320 W - 400 ms) – les données de (a) et (b) ont été obtenues lors du même essai.

suivantes peuvent cependant être avancées :

- Lors de la croissance de la couche d'oxyde solide, l'émissivité est plutôt forte, aux environs de 0,75.
- Une première chute d'émissivité se produit lors de l'allumage, jusqu'à 0,3 environ, qui pourrait être causée par la remontée de métal frais à la surface de la couche poreuse de chromite.
- Lorsque la surface atteint environ 2 300 K, la fusion de la couche de FeCr_2O_4 serait la cause d'une nouvelle exposition à la surface de métal frais, faisant chuter l'émissivité de nouveau, qui s'oxyde progressivement pendant la fusion du Cr_2O_3 , expliquant la remontée de l'émissivité.
- L'apparition de mouvements de convection en surface entraîne la remontée à la surface d'une phase liquide ayant une forte émissivité. À l'arrêt du laser, cette phase liquide est couverte par la couche d'oxyde de chromite liquide, et l'émissivité redevient de l'ordre de 0,6-0,7.

Contrairement aux résultats obtenus dans le cas de l'acier doux, les mesures d'émissivité de l'acier inoxydable pendant la combustion forcée correspondent mal avec les mesures d'absorptivité à 1 030 nm présentées au § V.1.3.a (figure V.7 (c)) :

- L'absorptivité augmente pendant la croissance de l'oxyde, alors que l'émissivité, elle, est constante.
- L'absorptivité décroît de manière négligeable pendant l'allumage, alors que la diminution d'émissivité détectée par le pyromètre spectral est importante.

Ces divergences n'ont pas trouvé pour l'instant d'explication satisfaisante.

Ébullition du bain en combustion Malgré la complexité des variations ci-dessus, elles sont reproductibles, et peuvent aussi être retrouvées pour différentes conditions laser d'allumage, comme le montrent les figures VI.19 (a) et (b).

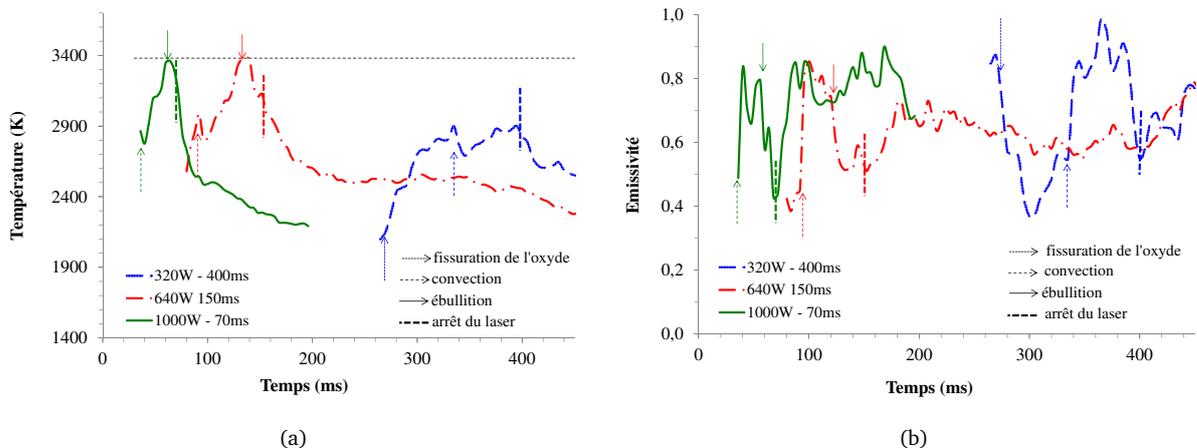


FIGURE VI.19: Évolution de la température (a) et de l'émissivité (b) de surface de l'acier inoxydable en combustion forcée pour diverses puissances laser.

Comme le montrent les images de la figure VI.19, une ébullition du liquide en combustion est clairement visible pendant la combustion forcée de l'acier inoxydable à partir de 640 W ; ce phénomène semble favorisé par les puissances élevées. Il est intéressant de constater que cette ébullition dans la masse du liquide se produit lorsque la surface atteint environ 3 400 K. Ses conséquences sur le déroulement de la combustion statique sont d'ailleurs très similaires à celles qui avaient été notées dans le cas de la décarburation de l'acier doux : une diminution simultanée de la température et de l'émissivité.

VI.3.1.b Combustion autonome

Allumage, combustion autonome et extinction Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'allumage est causé par la perte des propriétés protectrices de la couche d'oxyde qui recouvre la surface, à 1 900 K

environ. L'augmentation de température qui s'ensuit, visible par exemple aux temps 950, 800 et 825 ms des figures VI.20 (a), (b) et (c), ne suffit cependant pas à entraîner l'apparition d'un régime de combustion autonome, ni même la fusion de la couche d'oxyde solide.

Dans le cas de la figure VI.20 (a), par exemple, le laser est maintenu jusqu'à l'allumage, qui se produit alors que la couche d'oxyde de surface reste solide. Dès que le laser est interrompu, la surface commence à refroidir. On observe des reprises locales de la combustion par endroits, laissant deviner que de l'acier liquide est présent sous l'oxyde solide et réussit par moments à diffuser jusqu'à la surface. Ces reprises s'interrompent cependant spontanément.

La prolongation de l'impulsion laser jusqu'à la fusion de l'oxyde ne permet pas non plus d'assurer le démarrage du régime de combustion autonome. Dans le cas de la figure VI.20 (b), par exemple, le laser est arrêté à 1 000 ms ; immédiatement, l'oxyde liquide commence à se resolidifier et à refroidir.

Même dans le cas de la figure VI.20 (c), où l'impulsion laser est prolongée jusqu'après la chute du liquide sur le côté du barreau ($t = 1\,200$ ms environ), on devine sur la droite du liquide une zone d'oxyde resolidifié, où la combustion s'est éteinte.

Ces observations montrent qu'un régime de combustion autonome peut difficilement s'établir dans le cas de l'acier inoxydable, sous pression atmosphérique d'oxygène en tout cas. L'établissement d'un régime de combustion autonome nécessite apparemment que la température du bain liquide se maintienne à une température supérieure au-delà du point de fusion des oxydes inhibant la combustion.

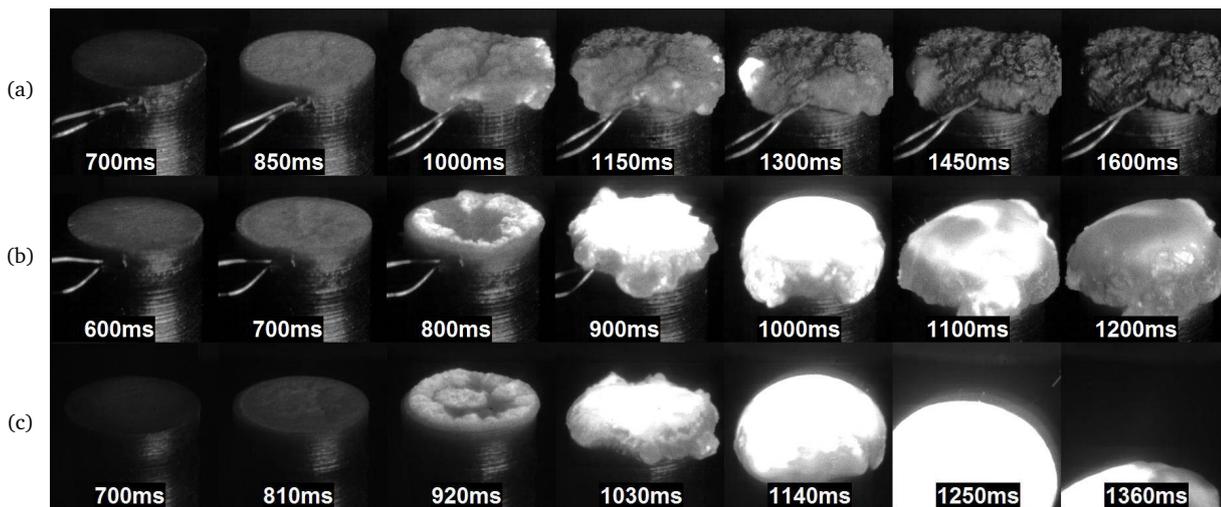


FIGURE VI.20: Images de combustion d'un barreau d'acier inoxydable pour une impulsion laser de 180 W : (a) 950 ms : extinction avant la fusion de l'oxyde ; (b) 1 000 ms : extinction après fusion de l'oxyde ; (c) 1 300 ms : propagation – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire.

Viscosité du bain liquide en refroidissement La figure VI.21 montre trois exemples d'explosion de bulles. En figures VI.21 (a) et (b) l'explosion se produit juste au moment de l'arrêt du laser ; les images montrent un bain très fluide en surface, à une température qui doit être aux environs de 2 900 K et 2 800 K respectivement, d'après les mesures de température. En figure VI.21 (c) en revanche, le liquide paraît au contraire plus visqueux. Lorsque le laser s'arrête, des bulles continuent à se former dans le bain liquide, bien qu'à un taux moins important.

Extinction et rallumage La combustion de l'acier inoxydable se distingue de celle du fer pur et de l'acier doux par le fait que les barreaux allumés sont susceptibles de subir un début d'extinction puis de se rallumer

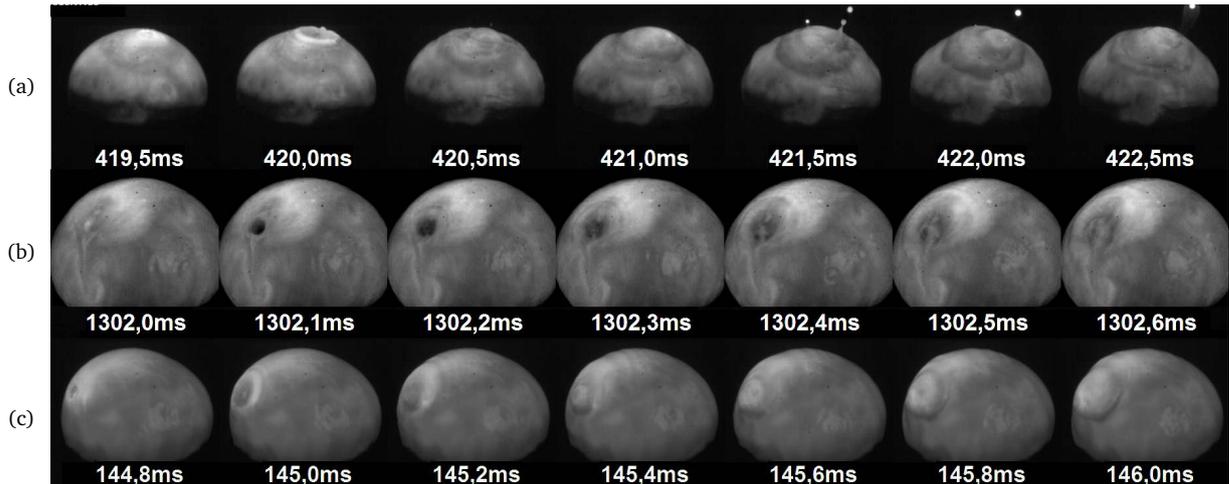


FIGURE VI.21: Images de combustion d'un barreau d'acier inoxydable en combustion autonome : (a) au moment de l'arrêt du laser (320 W - 420 ms) ; (b) au moment de l'arrêt du laser (180 W - 1 300 ms) ; (c) 45 ms après l'arrêt du laser (1,5 kW - 100 ms) – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire.

sans apport extérieur d'énergie. Les images de la figure VI.22(b) montrent un barreau d'acier inoxydable, qui, 1 seconde après l'arrêt du laser, refroidit de plus en plus jusqu'à ce qu'une bonne partie du bain liquide soit resolidifiée en surface.

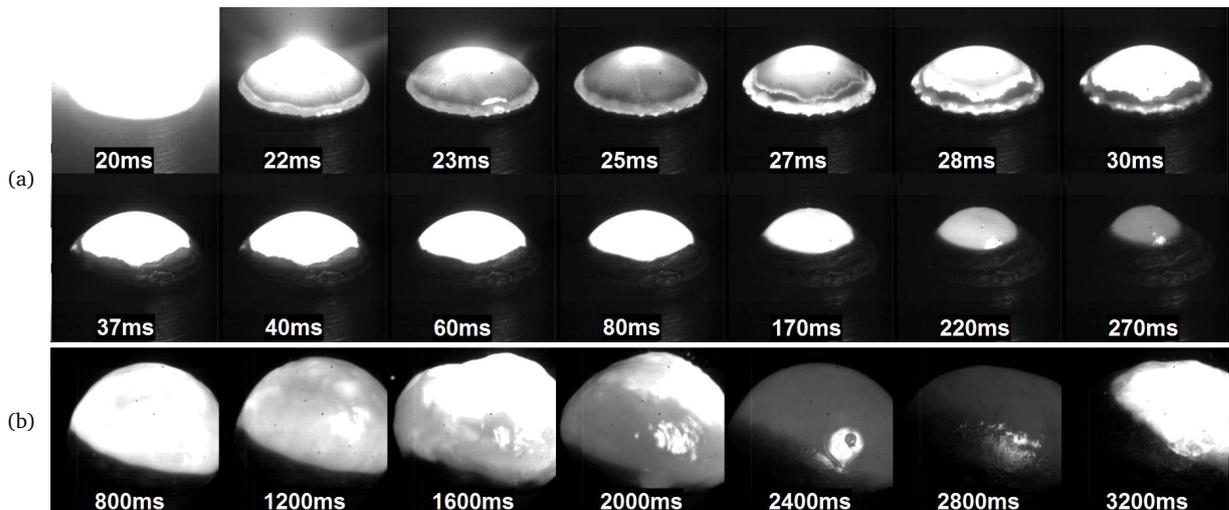


FIGURE VI.22: Images de l'extinction et de la reprise de la combustion barreau d'acier inoxydable (a) 4 kW - 20 ms : chauffage de la surface au moment de la solidification (b) 1,5 kW - 75 ms : début d'extinction et rallumage tardif d'un barreau d'acier inoxydable – caméra observant dans le visible avec éclairage halogène complémentaire.

Au temps $t = 3$ s environ, la zone qui était restée liquide se met de nouveau à chauffer rapidement. Ce phénomène peut mener à la fusion de métal frais, qui, lorsque son volume est suffisant, entraîne une chute du métal liquide et ainsi la combustion peut continuer de nouveau pendant une nouvelle période de temps. Un phénomène similaire peut être observé à puissance élevée (figure VI.22 (a)) : après l'arrêt du laser, la surface du liquide en combustion commence à refroidir pendant les cinq premières millisecondes, puis, alors qu'une couche d'oxyde solide commence à se former sur ses bords, le liquide recommence à chauffer au centre jusqu'à ce qu'enfin l'oxyde solide recouvre la majorité de la surface, et que le liquide refroidisse à

nouveau.

VI.3.2 Coupes métallographiques

Comme pour l'acier doux, des coupes métallographiques et des analyses ont été faites sur les échantillons d'acier inoxydable ayant subi un allumage et s'étant éteints spontanément, à puissance faible, et à puissance élevée.

Irradiation lente à faible puissance Les différentes analyses menées sur un échantillon allumé à 180 W pendant 700 ms sont regroupées en figures VI.23(a) à (g).

L'observation des vues en coupe révèle quatre zones distinctes :

- une *couche d'oxyde* présentant de nombreuses porosités de plusieurs dizaines de microns de diamètre, fissurée dans la masse ainsi qu'à l'interface avec le métal non-oxydé ;
- une *zone présentant un fort remaniement de la structure et des signes de fusion*, comme la présence d'inclusions rondes d'oxyde, ainsi qu'une déplétion en chrome ;
- une *épaisse ZAT* de forme convexe ;
- la *matrice du métal* non affectée thermiquement.

Les analyses EDS qui ont été réalisées sur l'échantillon (figures VI.23 (e) et (g)) montrent que la couche d'oxyde en surface est riche en oxygène et en chrome, pauvre en fer, et quasiment dépourvue de nickel et de molybdène. Au contraire, la zone située juste en dessous de la couche d'oxyde présente une déplétion en chrome (14% au lieu de 18%), et un taux plus élevé de fer (74% au lieu de 70%). Les inclusions d'oxyde (voir figures VI.23 (e) et (c)) dans la zone de déplétion en chrome ont la même composition que l'oxyde en surface ; leur forme arrondie indiquent d'une part que le métal qui se trouve sous l'oxyde a bien été fondu, et d'autre part que la phase d'oxyde liquide et de métal liquide ne sont apparemment pas miscibles.

Les analyses micro-Raman qui ont été faites en trois points de l'épaisseur de l'oxyde indiquent la présence de chromite FeCr_2O_4 et de magnétite Fe_3O_4 . Des analyses complémentaires à la surface de l'oxyde solide par micro-Raman révèlent seulement la présence de magnétite et d'hématite à la surface.

Irradiation rapide à puissance élevée Les mêmes analyses ont été réalisées sur un échantillon allumé à 4 kW pendant 10 ms. Elles sont regroupées en figures VI.24 (a) à (f).

Contrairement au cas précédent, la couche d'oxyde est remarquablement faible, entre 5 et $20\ \mu\text{m}$, parfois même plus fine (figure VI.24 (c)).

Les mêmes phases non miscibles peuvent être retrouvées sur les coupes : une phase d'oxyde riche en chrome et en oxygène, et appauvrie en fer et en nickel d'une part, et une phase d'acier présentant des signes de fusion (inclusions sphériques d'oxyde, changement de microstructure révélée par l'attaque chimique). La ZF se distingue clairement, et aucune ZAT n'est visible. Des inclusions sphériques d'oxyde peuvent être trouvées dans la ZF (figures VI.24 (c) et (d)), indices de remous importants qui sont en effet visibles sur les films (figures VI.19 (c) et (d)). Aucune déplétion en chrome n'a pu être mesurée dans la ZF, probablement à cause de la faible quantité d'oxyde en surface, et de la rapidité de refroidissement.

La ZF est nettement concave au niveau de l'interface liquide-solide, au centre, signe que des mouvements de convection dans l'acier fondu non oxydé ont eu lieu, dirigés des bords vers le centre, puis du centre vers le bas.

Les analyses micro-Raman qui ont été faites en trois points de l'épaisseur de l'oxyde indiquent la présence de chromite FeCr_2O_4 .

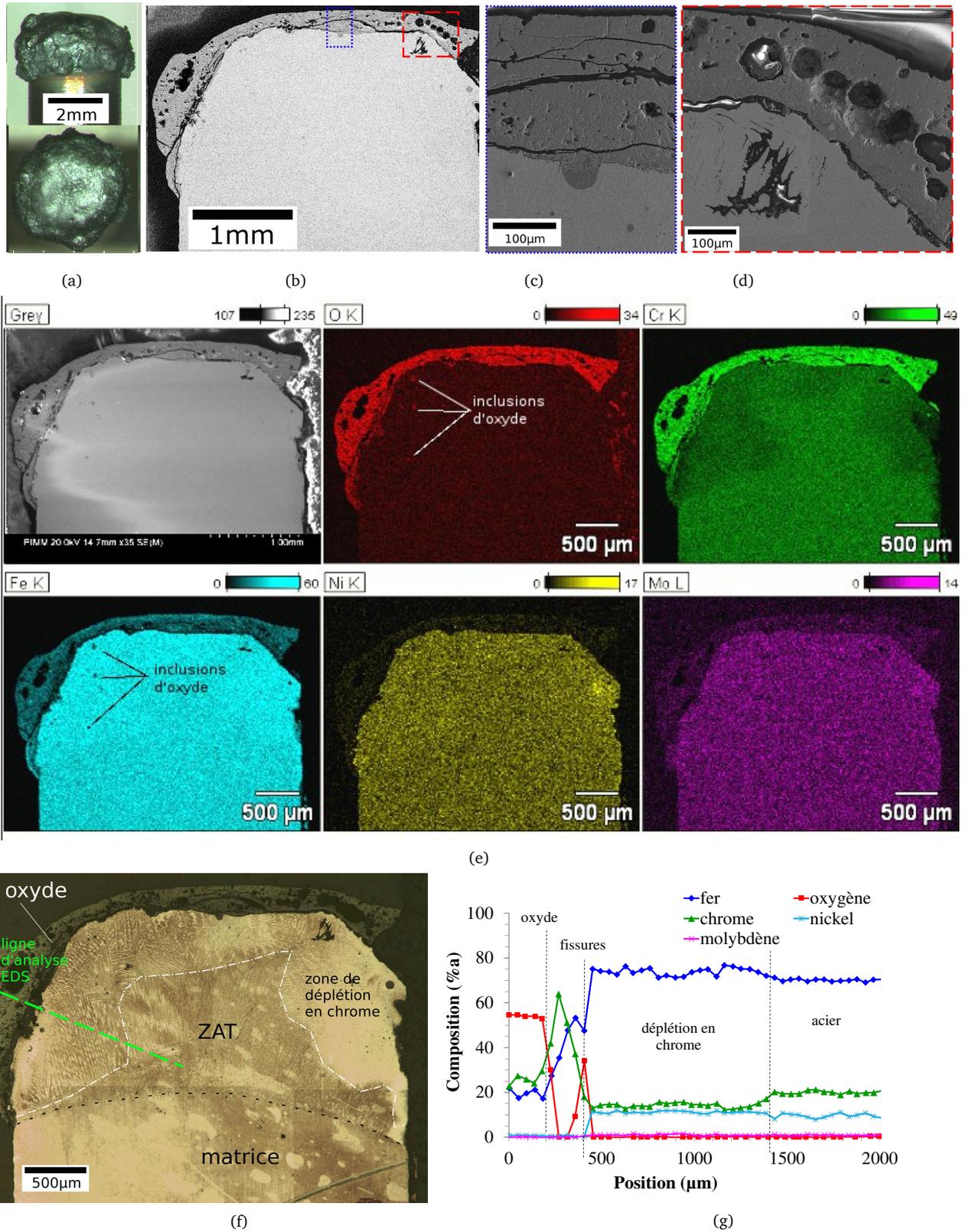


FIGURE VI.23: Analyse d'un échantillon d'acier inoxydable après extinction (180W - 1 100 ms) : (a) vues de dessus et de profil ; (b) vues globales en coupe MEB avant attaque chimique ; (c et d) vues en MEB grossies à l'interface oxyde-acier non oxydé ; (e) analyse EDS globale de la coupe ; (f) observation au microscope optique de la coupe attaquée ; (g) analyse EDS sur une ligne (voir tracé en (g)).

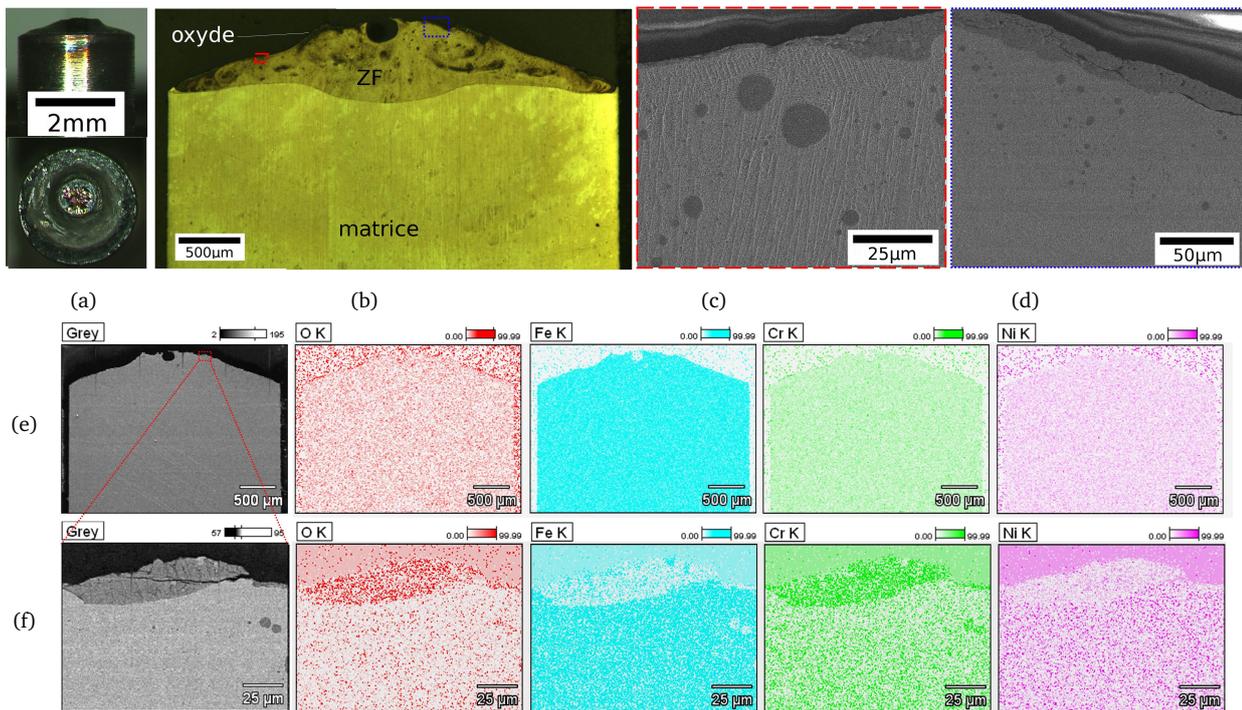


FIGURE VI.24: Analyse d'un échantillon d'acier inoxydable après extinction (4 kW - 10 ms) : (a) vues de dessus et de profil ; (b) vues globales en coupe au microscope optique après attaque chimique ; (c) inclusions d'oxyde proche de la surface par MEB avant attaque chimique ; (d) couche d'oxyde en surface par MEB sans attaque chimique ; (e) analyse EDS sur l'ensemble de la coupe ; (f) analyse EDS sur une vue grossie en surface.

VI.3.3 Discussion sur le déroulement de la combustion de l'acier inoxydable

Les observations décrites ci-dessus permettent de proposer un schéma concernant le déroulement des phénomènes mis en jeu lors de la combustion statique de l'acier inoxydable. Le comportement de l'oxyde de fer et de chrome qui se forme à l'allumage et pendant la combustion y joue un grand rôle.

Composition du liquide en combustion Tout comme pour l'acier doux, on constate que, pendant la combustion, deux phases liquides peuvent être distinguées, et ces phases ne sont pas miscibles de sorte que l'une surnage sur l'autre sans se mélanger.

La première phase liquide est apparemment composée d'oxyde de fer et de chrome, mais ne contient quasiment pas de nickel ni de molybdène. Elle refroidit en surface sous forme de chromite FeCr_2O_4 et de magnétite Fe_3O_4 . Cette couche d'oxyde liquide, même très fine, protège très efficacement de l'oxydation l'acier liquide sur lequel elle se trouve, de l'oxydation. En effet, les oxydes de chrome sont bien connus pour leur capacité protectrice contre l'oxydation, en très fines couches solides sur les aciers inoxydables, les coefficients de diffusion de l'oxygène y étant très faibles (voir § II.2.2.b, et (Kubaschewski et Hopkins, 1962)[p. 236]). Nos observations montrent que ces propriétés se conservent vraisemblablement en phase liquide.

Néanmoins, la formation de ces oxydes nécessite en proportion davantage de chrome que celui qui est présent dans l'acier inoxydable. Ce phénomène de migration du chrome est bien connu, et se produit déjà, bien que sur des couches plus fines lors de l'oxydation à haute température en phase solide de l'acier inoxydable cite[p. 136]B-Kubaschewski-1962. Dans notre cas, l'ensemble de l'acier fondu sous la couche d'oxyde présente une déplétion en chrome, ce qui doit être attribué à l'augmentation importante de la mobilité des espèces lors de leur passage en phase liquide.

L'ébullition qui se produit dans le liquide à toutes les puissances, en particulier aux puissances élevées est difficile à expliquer. Ce phénomène n'est pas un phénomène de surface, de dissociation des oxydes ou de vaporisation de certaines espèces par exemple. Si elle était due à la vaporisation d'une des espèces constituant le liquide, elle devrait s'effectuer préférentiellement en surface, car la source de chaleur principale est à la surface du liquide. Or cette ébullition se produit dans la masse du bain. En cela elle est plutôt comparable à la décarburation observée sur l'acier doux. Le taux de carbone du 316L (0,02 % environ, voir tableau III.2), bien que dix fois plus faibles que celui de l'acier doux, permettrait, d'après le même calcul que celui qui a été effectué au § VI.2.2.a, de donner naissance à 20 fois le volume d'acier liquide correspondant, et pourrait expliquer cette ébullition.

Comme dans le cas du fer et de l'acier doux, la diminution de la température qui suit l'arrêt du laser amène le liquide à moins de 2500 K. À cette température, la chromite se solidifie en surface, empêchant l'établissement d'un régime de combustion autonome ou d'un régime de propagation. Le métal qui reste liquide sous l'oxyde peut néanmoins, à cause de ruptures de l'oxyde ou d'un écoulement de métal par exemple, être à l'origine d'une reprise de la combustion, qui s'arrêtera rapidement à cause du même processus de solidification de la chromite en surface.

Influence des conditions d'irradiation La figure VI.25 présente schématiquement une vue en coupe d'un barreau en combustion dans des conditions d'irradiation lente à faible puissance, et rapide à puissance élevée.

Lorsque le régime de combustion forcée peut être maintenu suffisamment longtemps, comme dans le premier cas, la couche de chromite peut atteindre une épaisseur de plusieurs centaines de microns. Il existe alors sous cette couche d'oxyde une importante couche d'acier fondu non oxydé. La couche d'oxyde, pour se former, prélève par diffusion une partie du chrome présent dans l'acier fondu. La durée d'irradiation et de la combustion étant d'environ une seconde, le barreau est chauffé sous la ZF, et une ZAT se forme.

Lors d'une irradiation rapide, l'oxyde solide n'a pas le temps de se former en phase solide, et ne se forme qu'en phase liquide. L'oxyde liquide apparaît sur les films sous la forme d'un liquide plus clair qui se forme

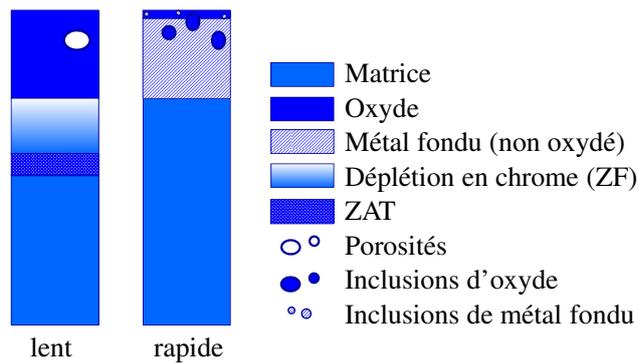


FIGURE VI.25: Schémas de la répartition des phases liquides pendant la combustion de l'acier inoxydable, selon les conditions d'allumages.

à la surface. Le régime de formation de vapeur qui s'ensuit contribue probablement à amincir encore plus cette couche de surface, qui ne mesure que quelques microns par endroits.

La violence de l'ébullition qui se produit à puissance élevée provoque localement la pénétration de gouttelettes et d'oxyde dans la ZF, alors qu'à faible puissance, les seules traces de l'ébullition après resolidification sont constituées par de grosses porosités présentes dans la couche d'oxyde.

VI.4 La dissociation

Dans certaines conditions d'irradiation à forte puissance (à partir de 1,5 kW dans le cas du fer pur et de l'acier doux, et 1 kW pour l'acier inoxydable), de la vapeur est émise par la surface de liquide en combustion. Dans cette section, les phénomènes observés sont décrits, puis une tentative d'explication en est donnée.

VI.4.1 Observations

Fer pur L'émission de vapeur n'a pas été observée pour le fer pur sur les spectres, ni sur les vidéos, à des puissances incidentes inférieures à 1,5 kW (190 MW.m⁻² incidents). Au-delà de cette puissance, on note simultanément la modification des spectres enregistrés par le spectromètre, et par l'observation de vapeur lumineuse s'élevant de la surface.

L'apparition de vapeur coïncide avec un net changement d'aspect de la surface, dont la luminosité devient très homogène, quelle que soit la durée de l'impulsion laser (figure VI.26 (a)). Aucune ébullition de l'ensemble du liquide ne peut être observée. Au contraire, la surface ne semble présenter aucun remous : les irrégularités visibles sur les bords de la zone liquide sur la figure VI.26 (a) conservent leur forme pendant des durées de 3 ms environ (entre les temps $t = 16$ et 19 ms).

Aucun signe de vapeur n'a pu être observé sur les spectres ni sur les vidéos dans les cas du fer pur lorsque la température de surface est inférieure à 3 700 K, malgré le fait que la température d'ébullition du fer est d'environ 3 343 K seulement (Kubaschewski et Hopkins, 1962). Ceci montre qu'à des températures entre 3 343 K et 3 700 K, et malgré les apparentes inhomogénéités en surface :

- Il n'existe pas de fer non oxydé en surface du liquide.
- La température dans la phase de fer liquide située sous l'oxyde reste toujours inférieure à 3 343 K (vaporisation du fer).

En revanche, à partir de 3 700 K, de la vapeur apparaît toujours sur les films et des raies apparaissent simultanément sur les spectres. Or, la température connue de dissociation du FeO suivant la réaction $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{O}$ (voir tableau II.1) est de 3 678 K. Ainsi, nous pouvons déduire que la couche de surface est probablement

composée, au moins en grande partie d'oxyde de fer FeO, et que l'apparition de vapeur est causée par sa dissociation.

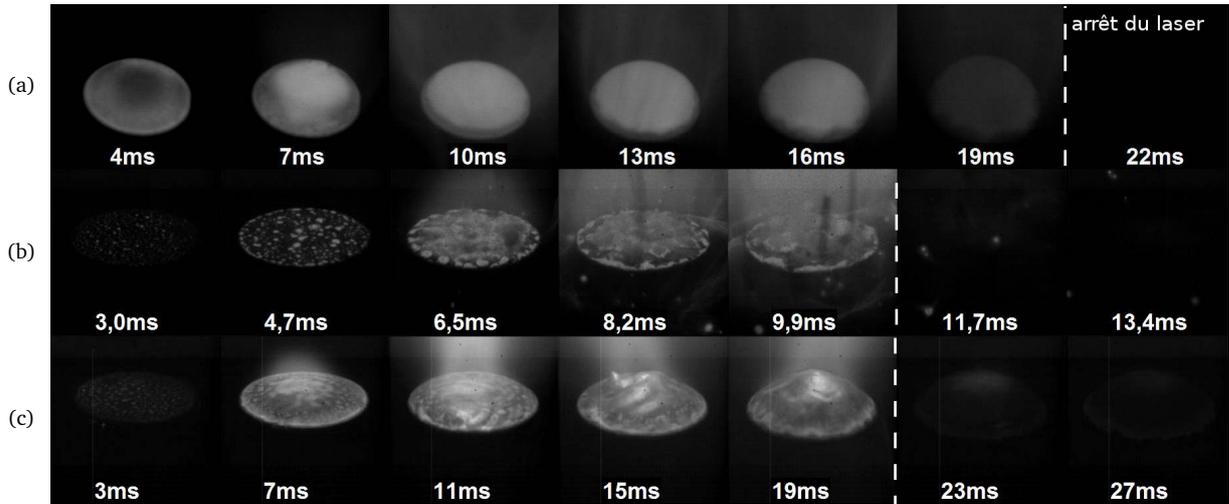


FIGURE VI.26: Vapeurs apparaissant pendant la combustion statique forcée d'un barreau (a) de fer pur : 4 kW - 20 ms (b) d'acier doux : 4 kW - 10 ms (c) d'acier inoxydable 4 kW - 20 ms.

Acier doux De la vapeur apparaît dans le cas de l'acier doux à partir de 640 W environ (voir figure VI.10). Jusqu'à 1,5 kW, la vapeur est causée seulement par le chauffage rapide des gouttelettes éjectées dans le faisceau, et elle reste localisée autour de ces gouttelettes. Au-delà de 1,5 kW, la vapeur émane de l'ensemble de la surface du bain liquide, comme pour le fer pur.

Cependant, comme le montrent les images de la figure VI.26 (b), quand la vapeur est très intense, la luminosité de la surface ne devient pas totalement homogène comme dans le cas du fer. On observe une disparition progressive de la phase liquide plus claire (voir par exemple entre les temps $t = 6,5$ ms et $t = 8,2$ ms). À l'arrêt du laser, la surface n'est plus recouverte de la couche d'oxyde claire ; au contraire, celle-ci commence seulement à se reformer 5 ms après l'arrêt du laser (voir figure VI.11 (g)).

Les coupes métallographiques de la figure VI.14 confirment cette analyse : à forte puissance laser, la surface d'acier liquide resolidifié et non oxydé est seulement couverte d'une mince couche d'oxyde, celle qui s'est reformée entre l'arrêt du laser et la resolidification.

Acier inoxydable Lors de la combustion de l'acier inoxydable, la vapeur apparaît à partir de 1 kW seulement, indépendamment d'une ébullition en masse du liquide, lorsque la surface atteint 3 400 K environ. Comme pour l'acier doux, la formation de vapeur s'accompagne de la disparition des phases claires à la surface du liquide, qui se reforme après l'arrêt du laser, induisant un nouvel échauffement de la surface (figure VI.22 (a)).

VI.4.2 Spectres d'émission de la vapeur

Lorsque la vapeur apparaît sur les films pendant la combustion forcée de l'acier doux et de l'acier inoxydable, le spectromètre dirigé vers la zone de combustion détecte de nombreuses raies superposées au spectre du corps noir (respectivement en figures VI.27 (a) et (b), en trait plein). Les mêmes spectres ont été acquis lorsque le spectromètre observait la vapeur seule, horizontalement, à environ 1 mm au-dessus de la surface en combustion, ce qui prouve que les spectres observés sont bien des spectres d'émission, et pas des spectres d'absorption par la vapeur du rayonnement thermique émis par la surface.

Des expériences ont été conduites séparément pour observer avec le même spectromètre le spectre d'émission de la vapeur produite par l'irradiation intense d'acier doux et d'acier inoxydable liquide par laser, sous couverture gazeuse d'argon (figures VI.27 (c) et (d), trait plein, respectivement). Les raies connues du fer I ont été tracées sur le même graphe. L'intensité relative des raies, extraites de (S-N, 2008) a été intégrée sur 1 nm afin de pouvoir être comparée aux intensités des raies des spectres acquis par notre spectromètre de résolution spectrale 0,9 nm environ (figure VI.27 (c), traits pointillés). Dans le cas de l'acier doux, les principales raies connues du fer se retrouvent sur les spectres, avec des intensités comparables aux raies expérimentales. Dans le cas de l'acier inoxydable, certaines raies du fer I ont pu être identifiées, ainsi que quelques raies, moins intenses, du chrome I. Aucune raie connue du nickel I ou du molybdène I n'a été trouvée.

Les spectres émis lors de la combustion forcée de l'acier doux et de l'acier inoxydable sont très différents des spectres d'émission de raies pouvant être observés dans une vapeur de corps purs excités (S-N, 2008). Ils sont caractérisés par des bandes larges composées de nombreuses raies rapprochées, particulièrement nombreuses et visibles sur la gamme de longueur d'onde de 500 à 700 nm.

VI.4.2.a Spectres d'émission pendant la combustion forcée et raies atomiques.

VI.4.2.b Identification des raies

Cas de l'acier doux Des spectres très similaires à ceux que nous avons observés pendant la combustion ont en revanche été trouvés par West et Broida (1975), dans des conditions expérimentales pourtant très différentes des nôtres (figure VI.27 (a) en traits pointillés).

L'expérience de West et Broida consistait à vaporiser du fer pur par chauffage de fer liquide dans un creuset. La vapeur obtenue était ensuite diluée et refroidie dans un gaz neutre à environ 700 K, puis apportée dans une zone où elle réagissait avec un gaz oxydant (O_2 , O_3 , N_2O ou O , issu d' O_2 soumis à une décharge électrique). De manière assez surprenante, les auteurs n'ont pas observé de spectres mesurables lorsque le gaz oxydant était l'oxygène diatomique O_2 ; en revanche, l'utilisation de l'oxygène atomique O , de l'oxyde nitreux N_2O , et surtout de l'ozone O_3 , ont produit des spectres intenses identiques à celui qui est reproduit en figure VI.27 (a) (traits pointillés). Les auteurs distinguent clairement les spectres qu'ils ont obtenus de ceux qui peuvent être observés par excitation sélective d'une vapeur de FeO par laser à diverses longueurs d'onde (« photoluminescence »). Ils attribuent les premiers à la réaction de combustion qui se produit dans la flamme lumineuse qu'ils observent par ailleurs, menant à la formation de FeO dans des états électroniquement excités, qu'ils appellent « chimiluminescence ».

La correspondance des spectres de West et Broida et de ceux que nous avons obtenus pendant la combustion forcée à forte puissance laser est très bonne ; seul le niveau du fond continu⁶ diffère. De manière assez intéressante, les raies d'émission du fer I ne peuvent pas être détectées sur nos spectres. Il semble donc que le fer monoatomique n'existe pas à l'état excité dans la vapeur, ou alors en proportion négligeable.

Cas de l'acier inoxydable Batanov *et al.* (2008), lors d'une expérience de formation de plasma à partir de poudre de CrO_3 soumise à une décharge micro-onde, ont trouvé des spectres très similaires aux spectres que nous avons enregistrés pendant la dissociation sous combustion forcée de l'acier inoxydable.

L'expérience de Batanov *et al.* consistait à placer une poudre de CrO_3 (particules de 200 μm de diamètre environ) entre deux plaques de quartz d'épaisseur 1 mm et de 8 cm de diamètre. La décharge micro-onde produisait entre ces plaques sur un diamètre de 4 cm selon la normale à la surface. Les spectres obtenus pendant la décharge (voir figure VI.27 (b) en traits pointillés) contiennent une ligne spectrale forte des atomes de chrome (520,6 ; 520,63 et 520,8 nm), ainsi que des pics larges, que les auteurs désignent comme des bandes moléculaires qu'ils n'ont pas identifiées. En utilisant le niveau moyen du spectre auquel s'ajoutent les raies, ils ont déterminé que la température du plasma devait être comprise entre 2 000 K et 3 000 K.

6. Ce niveau continu peut être attribué dans notre cas aux radiations du corps noir émises par le métal chaud sous la vapeur.

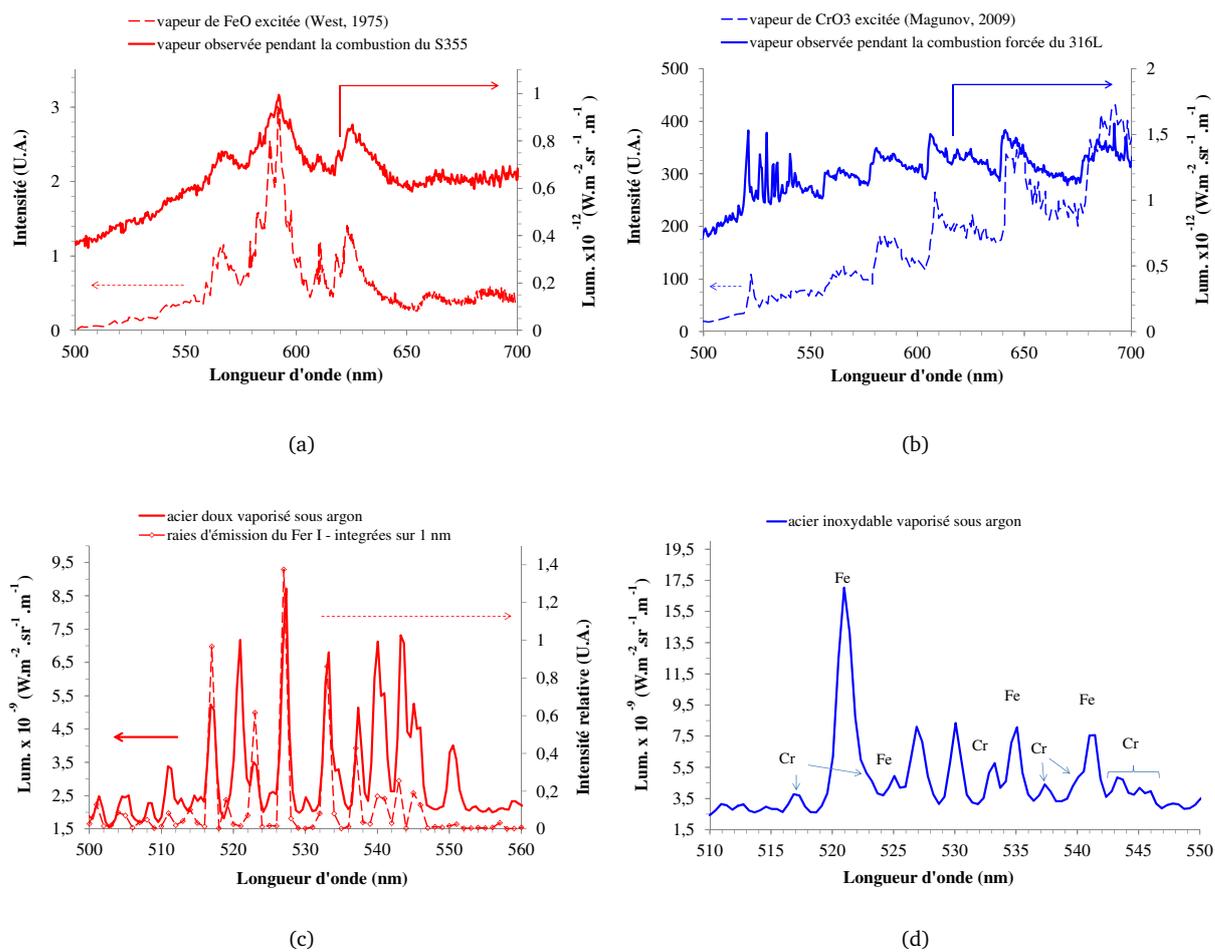


FIGURE VI.27: Spectres expérimentaux obtenus pendant le combustion forcée (a) de l'acier doux (b) de l'acier inoxydable ; spectres expérimentaux obtenus pendant la vaporisation sous argon (c) de l'acier doux (d) de l'acier inoxydable.

Dans notre cas, en suivant la même méthode, le fond continu, dont le maximum est déplacé vers les faibles longueurs d'onde, indique des températures plus élevées que dans l'expérience de Batanov *et al.*.

Selon Batanov *et al.*, la décharge micro-ondes provoque dans le CrO_3 des transformations chimiques : ils supposent que des oxydes inférieurs sont formés dans un état excité, tels que CrO_2 , Cr_2O_3 et d'autres, qui sont responsables de ces bandes d'émission.

Les spectres que nous avons obtenus sont très similaires à ceux qui ont été rapportés par Batanov *et al.* Les raies atomiques du chrome I entre 520,6 et 520,8 nm sont visibles, et encore plus intenses que ceux détectés par Batanov *et al.* D'autres raies sont présentes de 520 nm à 540 nm, qui étaient très faibles sur la courbe de Batanov *et al.* Ces raies n'ont pas pu être identifiées, principalement à cause de la faible résolution de notre spectromètre.

VI.4.3 Discussion sur la dissociation observée pendant la combustion forcée

VI.4.3.a Cas du fer pur

La figure VI.28 propose un schéma du déroulement de l'apparition de vapeur en combustion forcée.

Lors de la combustion forcée du fer, lorsque la puissance laser est suffisante, la température de surface peut atteindre environ 3 700 K. À cette température, l'oxyde de fer⁷ liquide qui est présent en surface se dissocie, c'est-à-dire que les liaisons entre le fer et l'oxygène se cassent pour donner des atomes de fer et d'oxygène ; ainsi, toute l'énergie apportée par la combustion est immédiatement consommée pour la dissociation des molécules de FeO en surface, l'enthalpie de dissociation du FeO selon la réaction $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{O}$ étant égale à son enthalpie de formation selon la réaction $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow \text{FeO}$. Cependant, il faut remarquer que, dans ces conditions, toute l'énergie apportée par le laser est en excès. Une petite partie est dissipée par les pertes (radiatives, convectives,...), mais une autre partie sert probablement à la vaporisation des espèces non oxydées, qui s'oxydent en phase gazeuse, ce qui explique pourquoi la densité de la vapeur augmente lorsque la puissance augmente, alors même que la température de surface stagne.

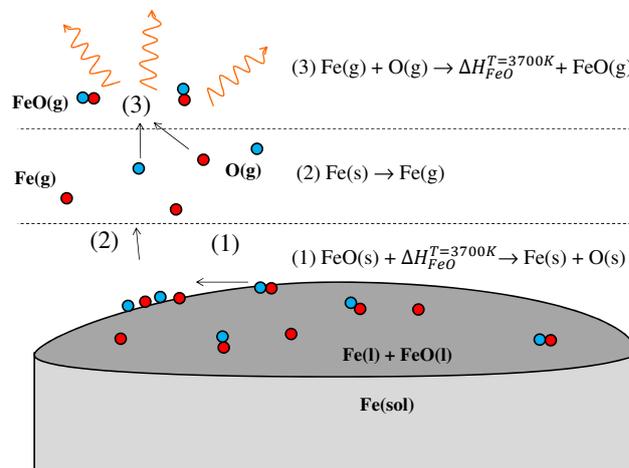


FIGURE VI.28: Schéma de la dissociation du liquide en régime de combustion forcée.

À cause de la température très élevée à laquelle a lieu ce processus, le fer et l'oxygène ne restent pas à la surface du liquide, mais quittent la surface sous forme d'atomes excités de fer et d'oxygène monoatomiques gazeux. Le fer excité, entouré d'atomes d'oxygène et de molécules de dioxygène, subit alors une combustion

7. L'oxyde de fer FeO sera pris ici dans les formules pour simplifier. On a vu en réalité que, pendant la combustion, des formes ioniques contenant une plus forte proportion d'oxygène pouvaient exister dans le liquide (voir § II.3.3.b et VI.1.1.d).

en phase gazeuse, aboutissant à la formation d'un gaz de molécules de FeO excité. La réaction entre le fer et l'oxygène en phase gazeuse doit être rapide et complète, étant donné qu'aucune des raies atomiques du fer pur (pourtant intenses dans les gammes 510 à 550 nm et 630 à 670 nm) n'a pu être retrouvée dans les spectres.

L'énergie dégagée par la réaction est emmagasinée *dans les molécules* sous forme d'énergie vibrationnelle et d'énergie rotationnelle. Le passage de ces états excités à des niveaux d'énergie inférieurs donne lieu à des émissions de rayonnements de longueurs d'onde plus nombreuses et plus rapprochées que celles des rayonnements émis par des *atomes* excités, pour lesquels l'énergie est exclusivement stockée sous forme de niveaux électroniques distincts. La vapeur de FeO formée émet ainsi un spectre présentant des bandes moléculaires d'émission, auquel s'ajoute un fond continu (corps noir) lié à sa température. L'émission de radiations du FeO par retour à un niveau non excité diminue son énergie. Par ailleurs, à cause de sa faible densité, la vapeur de FeO n'absorbe pas l'énergie du faisceau laser, ce qui permet au FeO de rester stable dans la vapeur sans se dissocier de nouveau.

VI.4.3.b Généralisation aux cas de l'acier doux et de l'acier inoxydable

Les températures de surface et les spectres observés dans le cas de l'acier doux sont identiques à ceux du fer pur. Cependant, lorsque de la vapeur apparaît, leurs surfaces ne présentent pas le même aspect (comparer les figures VI.26 (a) et (b) par exemple). Alors que la surface du fer pur est complètement homogène, la surface de l'acier inoxydable montre encore deux phases distinctes, des phases claires réparties en surface d'une phase plus foncée. Par ailleurs, la phase claire tend à disparaître au cours du temps dans le cas de l'acier doux alors que ce n'est pas le cas dans le cas du fer pur. Aucune explication ne permet pour l'instant d'expliquer cette différence. Cependant, ceci pourrait signifier que, dans le cas de l'acier doux, la couche d'oxyde pourrait devenir de plus en plus fine à cause de la dissociation de l'oxyde en surface, jusqu'à ce que de l'acier non oxydé soit finalement exposé à la surface et même vaporisé. Si c'était le cas, la température de la surface pendant l'apparition de vapeur devrait diminuer jusqu'à la température de vaporisation du fer. Ceci n'a malheureusement pas pu être confirmé ou infirmé, étant donné la difficulté de mesurer la température du liquide par pyrométrie lorsque des raies apparaissent sur les spectres.

Le même schéma peut probablement être généralisé au cas de l'acier inoxydable. Les réactions d'oxydation qui se produisent en phase gazeuse sont apparemment différentes de celles qui se produisent dans le cas du fer. En particulier, aucune des bandes d'émission du FeO excité ne peut être retrouvée sur les spectres. Au contraire, les spectres correspondent presque parfaitement à ceux qui ont été décrits par Batanov *et al.* dans un plasma qui ne contenait que les éléments chrome Cr et oxygène O. Seule la présence d'un groupe de raies intenses entre 510 et 550 nm évoque la présence de fer excité. Il est possible que la couche d'oxyde liquide de surface ne contienne que peu de fer ou d'oxyde de fer, comme en témoignent les coupes métallographiques, ou que le chrome vaporisé s'oxyde préférentiellement au fer en phase vapeur.

VI.4.3.c Dissociation et température adiabatique

L'apparition de vapeur décrite ci-dessus n'a pu être observée que dans des conditions très particulières de combustion forcée, nécessitant l'apport d'une source d'énergie extérieure, constituée par le laser ; il ne pourrait se produire dans le cadre d'un régime de combustion auto-entretenu.

En effet, les calculs de la température adiabatique de combustion du fer à un bar réalisés par Steinberg *et al.* (1992c); Wilson *et al.* (1997), donnent une température de 3 400 K seulement, ce qui est insuffisant pour provoquer la dissociation du FeO. De plus, dans le cadre de l'étude de la combustion d'échantillons massifs, les pertes de chaleur ne peuvent être négligées et la température maximale atteinte doit encore être inférieure à 3 400 K.

VI.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les régimes de combustion statique du fer, de l'acier doux, et de l'acier inoxydable ont été décrits. Ce régime se décompose en deux parties : le régime de combustion forcée dans lequel le laser et les réactions d'oxydation contribuent ensemble au chauffage du liquide en combustion, et le régime de combustion autonome, après l'arrêt du laser, lorsque la seule source de chaleur est constituée par l'oxydation du liquide.

Fer pur

La mesure de la température de surface du fer en régime de combustion forcée ainsi que son observation par caméra rapide ont permis de dégager différentes étapes, pendant lesquelles la vitesse de réactions d'oxydation dans le liquide, le volume et la composition chimique du liquide varient. Un résumé de ces différentes phases et des explications proposées peut être fait la manière suivante :

- Pendant l'allumage, la fine couche de liquide formée en surface s'oxyde très rapidement, entraînant une augmentation très rapide de la température de surface.
- Lorsque la fine couche de liquide atteint les bords, le volume de liquide augmente, composé de deux couches superposées : l'une de fer liquide non oxydé en dessous, et l'autre d'oxyde liquide à concentration variable en oxygène (suggérées par des inhomogénéités de luminosité en surface) au dessus. L'augmentation du volume de liquide modifie les conditions de transfert thermique, et occasionne un ralentissement de l'augmentation de la température de surface.
- L'établissement de mouvements de convection dans la couche d'oxyde liquide de surface, par l'homogénéisation thermique et chimique qu'elle entraîne, induit ensuite l'établissement d'une sorte de « régime stationnaire » pendant laquelle la température de surface stagne entre 3 300 et 3 620 K selon la puissance laser.

L'ébullition visible lors de l'extinction des échantillons présentant un volume important d'oxyde, ainsi que la présence de nombreuses porosités sur les coupes métallographiques dans la couche d'oxyde de surface montre sans ambiguïté que l'oxyde liquide présente au cours de la combustion un excès d'oxygène comparé aux formes stœchiométriques de la magnétite et de l'hématite.

Acier doux

L'acier doux, malgré une différence mineure de composition par rapport au fer pur, présente des caractéristiques très différentes de celui-ci pendant la combustion statique. L'ébullition causée par la décarburation de l'acier liquide provoque à la fois une diminution de la température de surface, un brassage considérable du liquide en combustion, et des éjections de matière qui inhibent la combustion en régime de combustion forcée. Après l'arrêt du laser, cette décarburation est à l'origine du gonflement de l'ensemble du liquide, qui forme alors une mousse volumineuse à l'extrémité du barreau. Ici aussi, la décarburation a un effet inhibiteur sur la combustion, empêchant la formation de métal frais par limitation des transferts de chaleur et des transferts de matière, ainsi que par la stabilisation du liquide à l'extrémité du barreau.

L'ébullition causée par la décarburation permet de mettre en évidence « visuellement » deux phases liquides distinctes et non miscibles lors de la combustion de l'acier doux, dont l'existence était déjà fortement indiquée par les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la combustion du fer pur. La corrélation entre les observations faites sur les films et l'analyse des coupes métallographiques des échantillons éteints permet d'identifier :

- une phase liquide claire en surface, plutôt riche en oxydes, qui semble être le lieu de la combustion et dans laquelle se forme les bulles de CO, (qui pourrait être identifiée à la phase L_2 du diagramme de phase du système fer-oxygène) ;
- une phase plus sombre, composée d'acier non oxydé, (qui pourrait être identifiée à la phase L_1).

Dans les cas de l'acier doux et du fer, il s'établit à l'arrêt du laser un régime de combustion autonome, auquel le liquide brûle sans l'apport d'énergie complémentaire par le laser. Les résultats de nos travaux ont montré

que ce régime de combustion autonome s'établissait pour le fer et pour l'acier doux en environ 20 ms, et qu'il était caractérisé par une température du liquide entre 2 400 et 2 500 K. Selon les cas, ce régime de combustion autonome est susceptible de donner lieu à une extinction spontanée ou à une propagation.

Acier inoxydable

La combustion de l'acier inoxydable présente également des différences importantes par rapport à la combustion du fer pur. L'observation de variations importantes d'émissivité, corrélées à des changements d'apparence du liquide, indique que différents changements de phase et/ou de composition chimique produisent en surface pendant la combustion en régime forcé de l'acier inoxydable. Une interprétation de ces changements peut être résumée de la manière suivante :

- Après l'allumage, qui se produit à 1 900 K, il existe une couche de chromite FeCr_2O_4 poreuse à la surface, qui reste solide mais non protectrice jusqu'à 2 300 K.
- La fusion de la chromite se traduit par une liquéfaction partielle de la surface qui conserve cependant des propriétés mécaniques partiellement solides (d'où la fissuration de cette couche parfois visible), qui pourraient être dû à la présence d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , existant en phase solide jusqu'à 2 700 K.
- À 2 700 K, toute la surface est couverte de liquide, et des mouvements de convection naissent, ramenant à la surface une phase liquide de nature non identifiée, ce qui produit simultanément une baisse de la température de surface.

Comme pour l'acier doux, les observations des vidéos ont permis d'observer deux phases distinctes en surface pendant la *combustion forcée*, dont l'existence semble confirmée par les coupes métallographiques :

- une couche d'oxyde en surface, plus riche en chrome mais moins riche en fer, nickel et molybdène que l'acier liquide ; d'après les analyses réalisées sur les coupes métallographiques, il pourrait s'agir de la chromite liquide ;
- une couche d'acier inoxydable fondu non oxydé sous-jacente, pouvant présenter une déplétion en chrome plus ou moins importante selon la durée pendant laquelle elle reste en contact de la phase d'oxyde liquide de surface.

Nous avons montré que le régime de combustion autonome statique ne peut jamais être réellement observé dans le cas de l'acier inoxydable sous pression atmosphérique d'oxygène. En effet, à l'arrêt du laser, la température du liquide diminue jusqu'à 2 400 K environ, température à laquelle la chromite se solidifie, protégeant efficacement le métal liquide sous-jacent de l'oxydation, et s'opposant à la propagation. L'acier inoxydable peut apparemment continuer à brûler après l'arrêt du laser, mais suivant un mode particulier, caractérisé par des cycles de ralentissement et de reprise de la combustion au gré de la rupture ou de la formation de la couche de chromite solide.

Les conditions d'allumage par laser influent sur le déroulement de la combustion statique. Une impulsion laser de faible puissance et de durée importante (typiquement 180 W - 1 s) induit un chauffage de la masse du barreau par conduction plus important, indiquée par la formation d'une ZAT épaisse sous la ZF, phénomène qui n'est pas observé pour les impulsions laser de forte puissance et de durée courte (typiquement 4 kW - 10 ms). Une durée plus importante de la combustion forcée et autonome provoque également une oxydation plus complète du métal liquide et des rapports volume fondu/volume brûlé plus élevés.

L'utilisation d'un laser pour initier la combustion de fer, d'acier doux et d'acier inoxydable permet, lorsque la puissance dépasse certains seuils, d'observer la formation de vapeur. Cette vapeur résulte de la dissociation des oxydes liquides en surface. Les atomes dissociés de fer ou de chrome qui s'échappent de la surface s'oxydent ensuite en phase gazeuse, pour reformer une vapeur de molécules d'oxydes excitées, qui ont été mises en évidence par l'observation de spectres caractéristiques. Ce phénomène est cependant exclusivement dû à l'important apport d'énergie en surface par laser, et ne peut se produire spontanément au cours de la combustion autonome, qui se déroule à environ 2 400 K à pression atmosphérique d'oxygène.

Combustion dynamique

Dans le cadre du test PIT standard, peu d'attention a été donnée à la présence de liquide en combustion le long d'un barreau, et à l'influence d'un flux de gaz sur celui-ci. En effet, même dans les rares cas où un flux d'oxygène a été ajouté à ce dispositif, qu'il soit faible (McIlroy et Zawierucha, 1989) ou fort (Forsyth *et al.*, 2003), le flux d'oxygène ne peut jouer qu'un rôle mineur dans la configuration du PIT. La goutte qui se détache périodiquement contient une part importante de l'énergie qui pourrait contribuer grandement en réalité à l'aggravation des dégâts lors de l'initiation de la combustion dans des conditions accidentelles. L'étalement du liquide par le jet de gaz, la mise à jour de métal frais par cette action mécanique de surface pourraient en effet favoriser la propagation de la combustion, et méritent donc d'être étudiées dans le un cadre expérimental approprié. C'est dans ce but que le dispositif expérimental utilisé dans ce travail a été modifié (voir § III.2.1). L'allumage se fait au niveau de la partie supérieure du barreau et la propagation se fait de haut en bas, le liquide en combustion coulant le long de l'échantillon. Il permet également d'étudier l'influence d'un soufflage d'oxygène de vitesse variable de 1 à 60 m.s⁻¹, dans la direction du barreau et dans le sens de la propagation de la combustion.

Ce chapitre traite de l'étude de la propagation de la combustion dans la configuration de haut en bas, et de l'influence de la vitesse de flux d'oxygène, et des conditions d'irradiation par laser sur son déroulement. La première partie concerne les résultats obtenus sur le fer pur et l'acier doux, et la seconde partie, ceux obtenus sur l'acier inoxydable. Dans chaque partie, les résultats seront présentés, et une explication des phénomènes sera proposée. Enfin une conclusion du chapitre reprendra les points importants.

VII.1 Note sur la méthodologie

De nombreux essais ont été réalisés dans le cadre de l'étude la combustion dynamique du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable. Trois paramètres ont été étudiés : la vitesse du flux d'oxygène, la puissance de l'impulsion laser, et sa durée. Quelques essais complémentaires ont également été réalisés avec chauffage préalable des échantillons.

Deux principaux types d'essais peuvent être distingués :

- Les essais consistant à faire varier systématiquement la durée des impulsions. Ceux-ci permettent d'une part de trouver le seuil d'énergie incidente nécessaire à l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenu pour un couple puissance laser-vitesse d'oxygène donné, et d'étudier d'autre part la propagation en régime de combustion forcée.
- Les essais consistant à étudier l'effet de la vitesse d'oxygène ou de la puissance laser seuls sur la propagation, en se plaçant dans chaque cas juste au-dessus du seuil d'énergie nécessaire à l'établissement de la propagation auto-entretenu pour les conditions de vitesse ou de puissance considérées.

La combustion a été observée par caméra thermique dans la gamme 800-950 nm, permettant de réaliser des cartographies 2D de la température pendant la propagation. Le dispositif de pyrométrie spectrale a également été utilisé, mais les mesures qu'il fournit sont limitées aux premiers stades de la combustion car la zone d'analyse est fixe et localisée à la surface supérieure de l'échantillon.

Dans ce travail la *vitesse de propagation* a été définie comme la vitesse de régression de l'extrémité supérieure du barreau en combustion de haut en bas. Il faut cependant remarquer que le front de fusion ne se propage pas horizontalement mais que sa surface augmente et devient considérablement inclinée au cours de la

propagation. Ainsi l'évolution temporelle de la position de la surface observée ne peut pas être mise en correspondance directe avec une masse de métal fondu, ni avec une masse de métal oxydé.

VII.2 Acier doux et fer pur

L'ensemble des résultats présentés dans cette section ont été principalement obtenus sur des barreaux d'acier doux. Les résultats obtenus sur des barreaux de fer pur sont explicitement mentionnés comme tels.

VII.2.1 Description des résultats

VII.2.1.a Observations générales

La *propagation* est l'extension de la combustion hors de la zone de réaction initiale. Celle-ci se produit par le déplacement du liquide en combustion.

Lorsque le flux d'oxygène est faible, le volume de liquide impliqué dans le démarrage de la propagation est important et c'est la chute de la goutte le long du barreau qui semble être à l'origine du démarrage de la propagation (voir figure VII.2 (a)). En revanche, quand la vitesse du flux d'oxygène augmente, le volume de liquide à la surface lors du démarrage de la propagation est de plus en plus faible, et c'est l'*éjection* du liquide par le souffle d'oxygène qui semble à l'origine du démarrage de la propagation (voir figure VII.2 (b)).

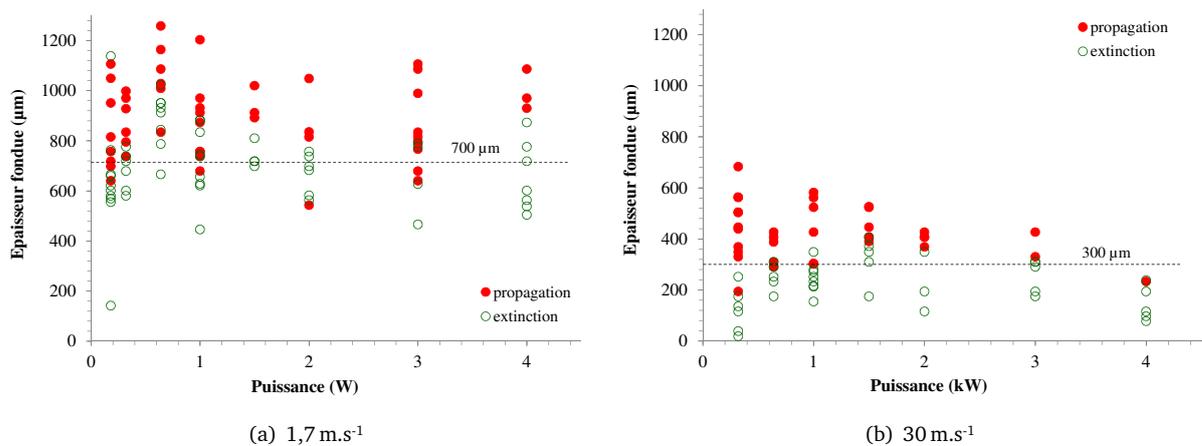
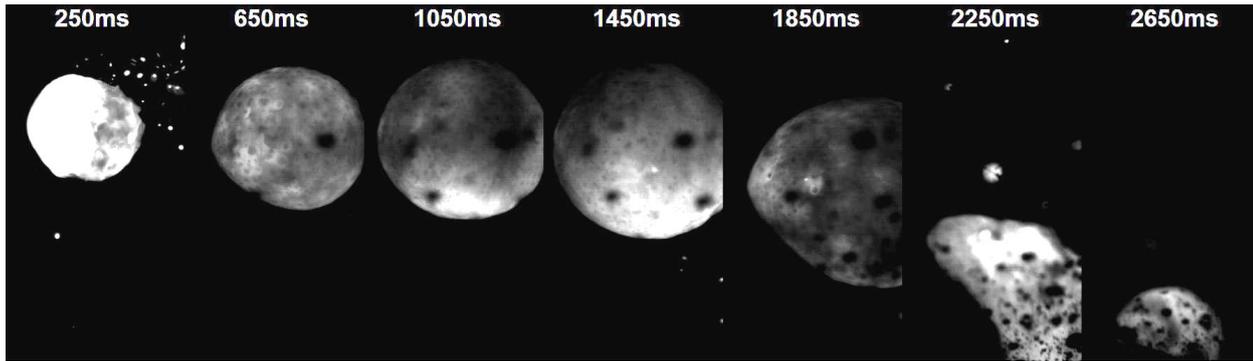
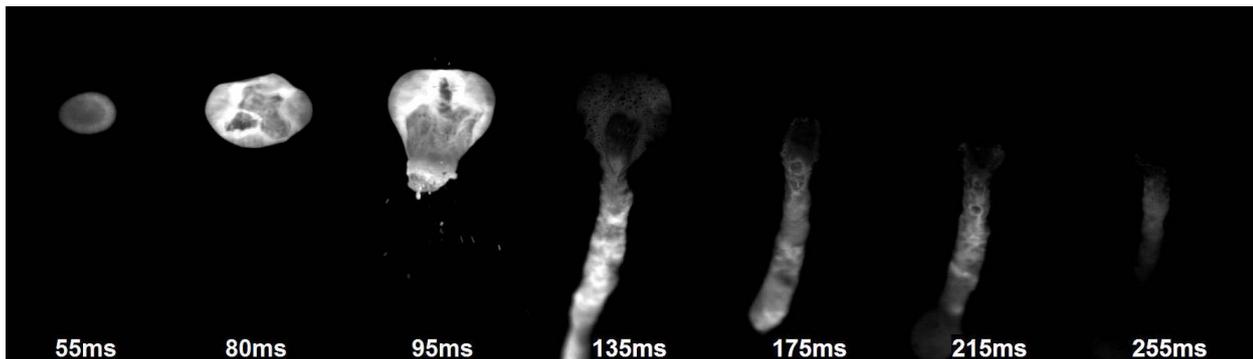


FIGURE VII.1: Corrélation de l'allumage et de l'extinction de barreaux d'acier en fonction de l'épaisseur fondue et de la puissance.

Cette implication du volume du liquide en surface est confirmée par des mesures de l'épaisseur d'acier fondu à la fin de l'impulsion laser dans le cas de nombreux essais pour des puissances et des durées d'impulsion différentes. Cette épaisseur peut être directement reliée au volume de liquide formant une goutte à l'extrémité du barreau. Les figures VII.1 (a) et (b) présentent les épaisseurs fondues de tous les essais selon qu'ils ont donné lieu à une propagation ou à une extinction après l'arrêt du laser pour des vitesses d'oxygène de 1,6 m.s⁻¹ (figure VII.1 (a)) ou 30 m.s⁻¹ (figure VII.1 (b)). La répartition des points montre que :

- l'épaisseur fondue nécessaire à la propagation auto-entretenu diminue nettement quand la vitesse d'oxygène augmente : à 30 m.s⁻¹ par exemple, l'épaisseur fondue nécessaire se situe entre 0,2 et 0,4 mm (figure VII.1 (b)), alors qu'à 1,66 m.s⁻¹, elle est comprise entre 0,6 et 1 mm (figure VII.1 (a)) ;
- les résultats sont assez dispersés, surtout pour les flux faibles, mais aucune influence nette de la puissance sur l'épaisseur fondue ne se dégage.

(a) Propagation ($1,7 \text{ m.s}^{-1}$ – 640 W - 230 ms)(b) Extinction (30 m.s^{-1} – 640 W - 100 ms).FIGURE VII.2: Images infrarouges (800-950 nm) de la propagation de la combustion d'un barreau d'acier doux – vue oblique à 60° de l'horizontale.

VII.2.1.b Extinction, propagation et combustion auto-entretenu

Dans le cas de l'acier doux et du fer pur avec soufflage lent ($\leq 10 \text{ m.s}^{-1}$), aucun essai n'a donné lieu à une extinction du barreau après la propagation, c'est-à-dire que, lorsque le liquide tombe sur le côté du barreau, il mène toujours au régime de combustion auto-entretenu, et donc à la destruction totale du barreau, comme dans le cas de la figure VII.1 (a).

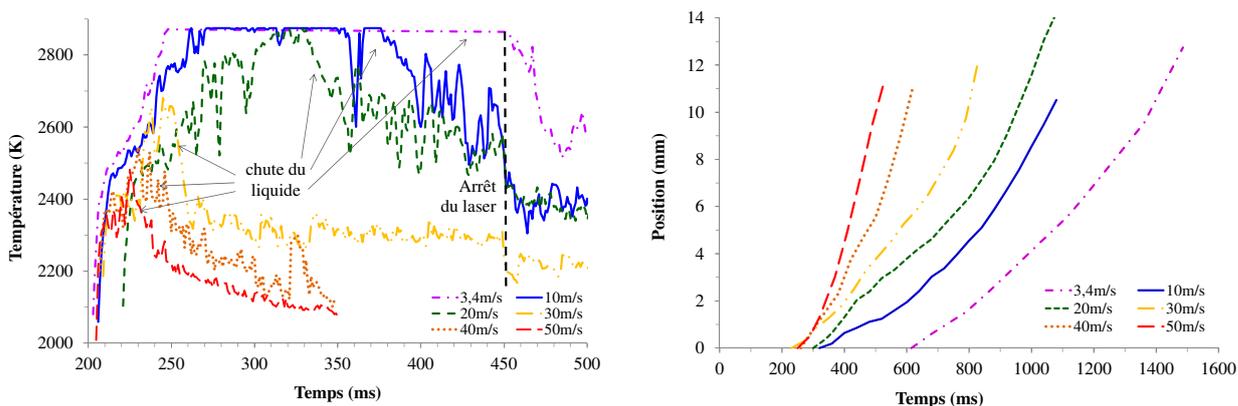
En revanche, pour des vitesses d'oxygène supérieures ou égales à 20 m.s^{-1} , il a parfois (rarement) pu être observé une extinction après un début de propagation, c'est-à-dire que la combustion propagée n'a pas donné lieu à une combustion auto-entretenu (voir par exemple la figure VII.1 (b)). Sur l'ensemble des essais, les extinctions se sont produites seulement à des vitesses d'oxygène supérieures ou égales à 20 m.s^{-1} , et pour des puissances laser supérieures ou égales à 640 W, et des impulsions courtes. Cependant, il faut noter que, dans tous ces cas d'extinction après propagation, une durée d'irradiation plus importante permet toujours de provoquer la combustion auto-entretenu, et, comme nous le verrons au § VII.2.1.d, cette durée supplémentaire est d'autant plus importante (en proportion de la durée initiale) que la puissance est élevée.

VII.2.1.c Combustion dynamique en régime forcé

Influence de la vitesse d'oxygène Nous avons étudié l'influence de la vitesse du flux d'oxygène en régime de combustion forcée sur la propagation et sur la température de surface. Les figures VII.3 (a) et (b) montrent l'évolution de la température de surface au point supérieur d'un barreau d'acier doux et de sa position pour des vitesses d'oxygène de $3,4 \text{ m.s}^{-1}$ à 50 m.s^{-1} .

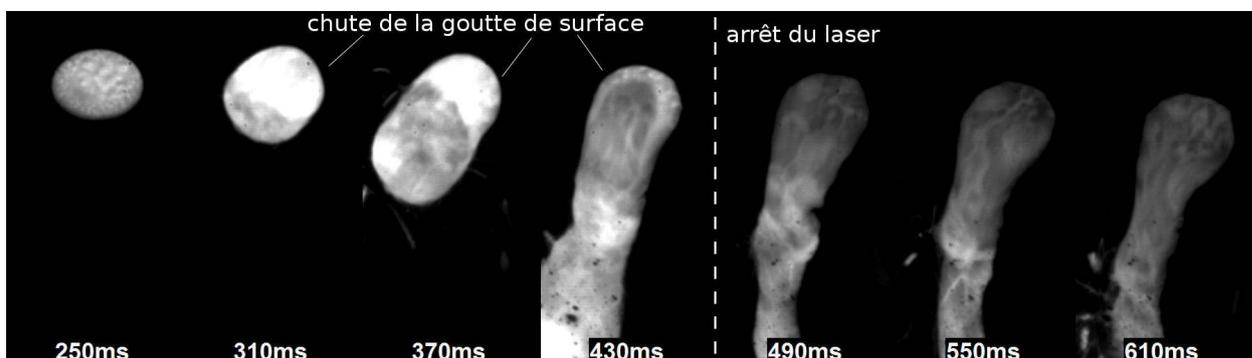
Plusieurs résultats importants peuvent être déduits de ces courbes :

- Lorsqu'un flux d'oxygène souffle à la surface, il ne modifie pas la phase d'allumage.

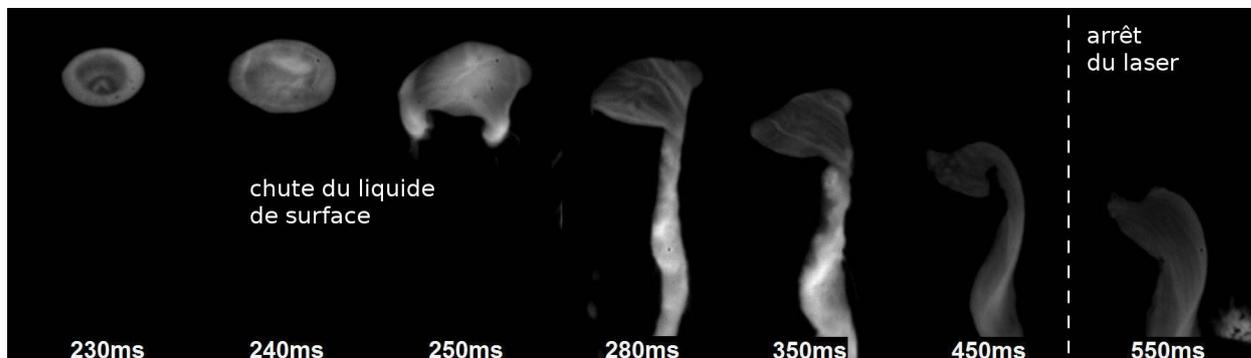


(a) Évolution temporelle de la température

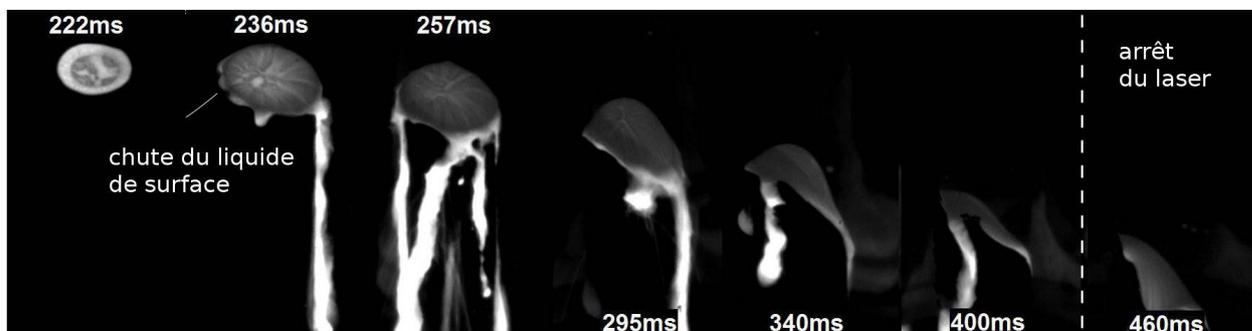
(b) Évolution temporelle de la position du sommet



(c) propagation pour un flux d'oxygène de $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



(d) propagation pour un flux d'oxygène de $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



(e) propagation pour un flux d'oxygène de $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

FIGURE VII.3: Effet de la vitesse du flux d'oxygène sur la propagation de la combustion d'un barreau d'acier doux allumé par laser (320 W - 450 ms) – (différents réglages de la caméra).

- La phase de combustion forcée statique précédant la propagation est légèrement modifiée par le flux d'oxygène, dans le sens d'une légère diminution de la température de surface.
- Le démarrage de la propagation (indiquée sur le graphe par la mention « chute du liquide »), correspond toujours à une diminution considérable de la température de surface, même en régime de combustion forcée.
- La température de la surface au cours de la propagation diminue quand la vitesse d'oxygène augmente.
- La chute du liquide survient plus rapidement lorsque la vitesse d'oxygène augmente ; en particulier à partir de 30 m.s^{-1} , la chute de la goutte survient beaucoup plus tôt qu'à 20 m.s^{-1} .

Les résultats ci-dessus peuvent être corrélés avec les mesures de la position du front de fusion au cours du temps, présentés en figure VII.3(b) :

- La vitesse d'avancée du front augmente pendant la propagation.
- Elle augmente également avec la vitesse du gaz.

Les résultats ci-dessus montrent que, dans le régime de combustion forcée, alors que le laser fournit encore en surface une énergie qui s'ajoute à l'énergie dégagée par combustion, il existe une nette influence du flux d'oxygène, qui tend à faciliter l'évacuation du liquide, à diminuer la température de surface et à augmenter de la vitesse de régression du barreau.

Influence de la durée des impulsions selon la vitesse d'oxygène Afin de déterminer la part de l'influence de l'impulsion laser d'initiation sur la propagation, nous avons effectué des essais pour différentes durées d'impulsion, pour une vitesse d'oxygène faible (10 m.s^{-1}), et pour une vitesse élevée (50 m.s^{-1}). Les mesures de température de surface et de l'évolution de la position du sommet du barreau en fonction du temps sont présentées en figures VII.4 (a) à (f).

Plusieurs résultats peuvent être déduits de ces essais :

- Comme dans le cas des résultats présentés au paragraphe précédent, la température de surface est globalement plus importante pour une faible vitesse d'oxygène que pour une vitesse élevée, aussi bien lors de la propagation en régime forcé, que lors de la propagation en régime auto-entretenu (comparer les courbes des figures VII.4 (a) et (c)).
- Malgré la présence du laser en surface, la chute ou l'éjection du liquide hors de la zone de combustion statique est marquée par une diminution de température, aussi bien à 10 m.s^{-1} qu'à 50 m.s^{-1} .
- À basse vitesse d'oxygène, la température de surface en régime forcé augmente de nouveau après la chute du liquide, pour rediminuer progressivement ; à forte vitesse en revanche, la température ne fait que diminuer après l'éjection du liquide.
- À l'arrêt du laser, la température de surface diminue lorsque la puissance de l'impulsion est de 1 kW, mais elle n'est pas perceptible lorsque la puissance est de 180 W (voir figures VII.4 (a), (c), (e)).
- La température du liquide lors de la propagation après l'arrêt du laser est assez stable, de 2 300 à 2 400 K pour 10 m.s^{-1} , et de 2 050 à 2 150 K pour 50 m.s^{-1} , et indépendante de la durée de l'impulsion d'allumage.
- La température à l'arrêt du laser semble plus dépendante de l'avancement de la propagation, c'est-à-dire des modifications géométriques du barreau qu'elle entraîne (voir par exemple la parfaite correspondance des courbes de température à l'arrêt du laser de la figure VII.4 (c), qui suivent exactement l'évolution de la température en régime auto-entretenu de la courbe à 1 kW - 100 ms), que de la durée de l'impulsion laser comme telle.
- À basse vitesse d'oxygène, une impulsion laser prolongée tend à augmenter nettement la vitesse de régression du barreau (figure VII.4 (a)), alors qu'à vitesse élevée, la durée des impulsions laser n'a pas d'effet mesurable sur la vitesse de régression (figure VII.4 (b)).

Par ailleurs, la vitesse du liquide le long du barreau a été mesurée d'après les films, et s'est révélée être identique avant l'arrêt du laser (combustion forcée) et après (propagation auto-entretenu). En revanche, une nette augmentation de la vitesse du liquide est mesurable lorsque la vitesse d'oxygène augmente (tableau VII.1).

Pour résumer les résultats ci-dessus, on peut dire qu'une augmentation du flux d'oxygène est à l'origine

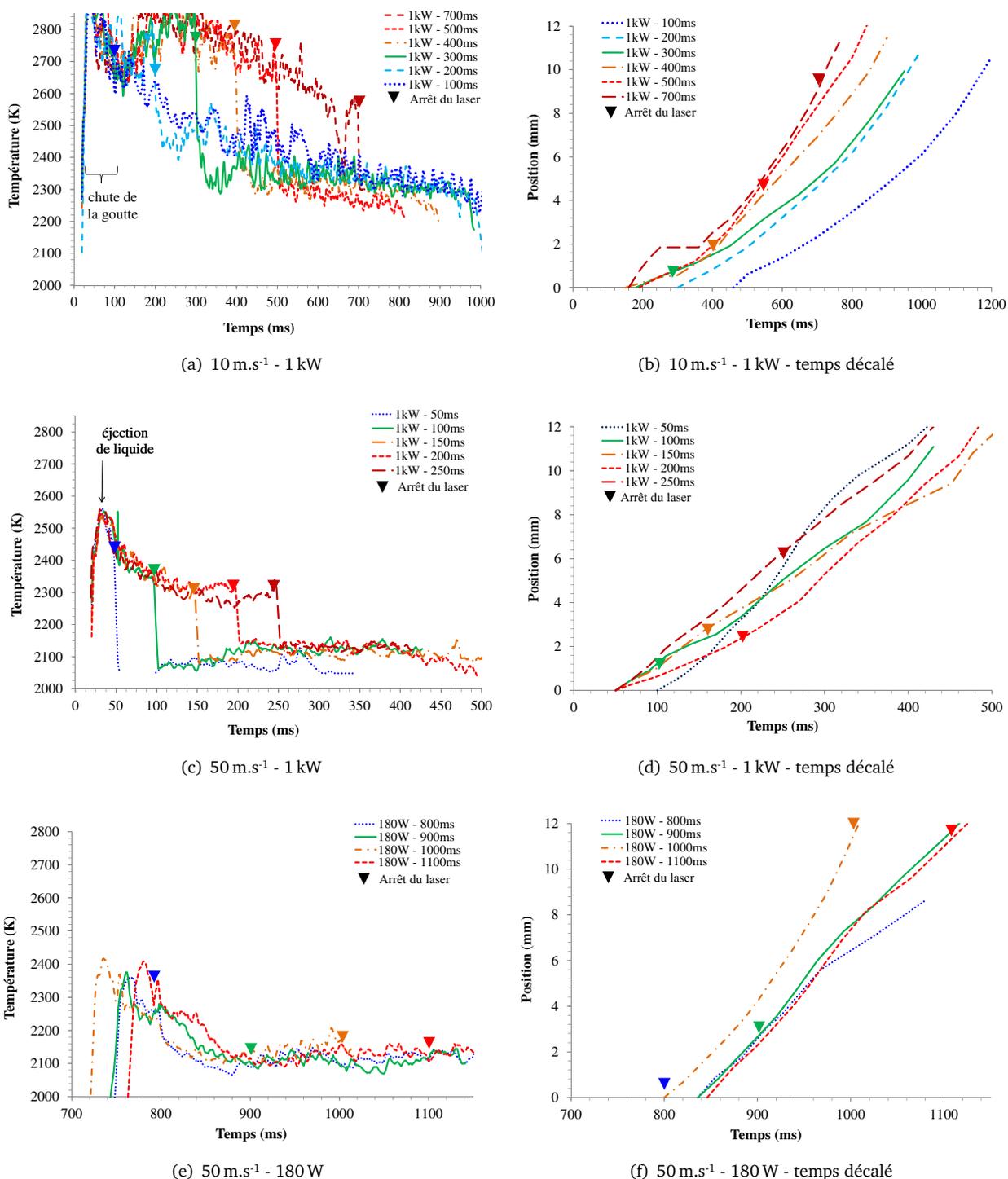


FIGURE VII.4: Effet de la durée des impulsions en régime de combustion forcée sur l'acier doux, allumé par laser – évolutions temporelles de la température et de la position du sommet du barreau.

Vitesse d'oxygène (m.s ⁻¹)	Vitesse du liquide (m.s ⁻¹)
10	0,3 à 0,6
50	1 à 2

TABLE VII.1: Vitesse de l'écoulement de liquide au sommet du barreau pendant la propagation, et vitesses d'oxygène correspondantes.

d'une augmentation de la vitesse d'éjection du liquide et donc d'une augmentation de la quantité de pertes de matière liquide au cours de la propagation. Ces pertes de liquide en combustion se traduisent par une augmentation de la vitesse de régression du barreau et une diminution de la température de surface du liquide.

Par ailleurs, ces résultats montrent également que, pour les vitesses d'oxygène plutôt faibles, il est possible d'observer un effet de l'impulsion laser d'allumage sur la vitesse de propagation, alors que cet effet n'est pas mesurable aux plus fortes vitesses d'oxygène.

VII.2.1.d Allumage au seuil de propagation auto-entretenu

Les résultats présentés ci-dessus montrent que, dans certaines conditions réunies de flux d'oxygène lent et d'impulsion laser longue, les conditions d'allumage peuvent influencer sur la propagation. Ces essais comportent en effet une phase plus ou moins longue de combustion forcée, où la source laser de chaleur s'ajoute à la source de chaleur d'origine chimique. Les essais qui suivent visent au contraire à réduire au maximum la part d'énergie transmise par laser au barreau, afin de déterminer si, dans des conditions correspondant au seuil d'allumage minimal, la puissance laser peut encore avoir une influence sur la propagation.

Ces essais ont ainsi été réalisés pour toutes les conditions du tableau VII.2, en prenant dans chaque cas la durée de l'impulsion laser d'allumage minimale qui induit une propagation auto-entretenu. Nous appellerons cette durée le « seuil de propagation auto-entretenu ».

	180 W	320 W	640 W	1 kW	1,5 kW	2 kW	3 kW	4 kW
1,7 m.s ⁻¹			Fig. VII.5(a)					Fig. (b)
10 m.s ⁻¹	Fig. VII.5(c)					Fig. VII.5(a)		
20 m.s ⁻¹								
30 m.s ⁻¹				Fig. VII.6(a)			Fig. VII.6(b)	
40 m.s ⁻¹			Fig. VII.6(c)					
50 m.s ⁻¹								Fig. VII.6(d)
60 m.s ⁻¹	Fig. VII.7(a)		Fig. VII.7(b)					

- Vapeur en surface pendant l'impulsion laser
- Propagation continue sans reformation d'oxyde solide
- Propagation avec reformation d'oxyde solide à l'arrêt du laser

TABLE VII.2: Phénomènes observés lors du déroulement de la combustion de l'acier doux selon la puissance et la vitesse d'oxygène.

Combustion forcée et propagation auto-entretenu Nous avons d'abord constaté que le déroulement qualitatif de la propagation auto-entretenu est identique pour toutes les puissances laser d'allumage : il est caractérisé par l'écoulement de liquide en combustion, alimenté par la fusion sous-jacente de métal frais. La surface du liquide en mouvement présente des inhomogénéités de composition se traduisant par la présence

de deux phases différentes semblant non miscibles, très semblables aux phases liquides qui ont déjà été observées au § VI.2.1 et dont la composition a déjà été discutée au § VI.2.2.c.

En revanche, la phase de combustion forcée qui précède la propagation varie avec la puissance. Ils ont été étudiés en détail au § VI.2.1 (a), (b), (c), pour une vitesse d'oxygène de $1,7 \text{ m.s}^{-1}$: l'intensité de l'ébullition due à la décarburation augmente avec la puissance, et de la vapeur apparaît à partir de $1,5 \text{ kW}$. Ici aussi, les mêmes tendances sont observées ; cependant, l'augmentation de la vitesse du gaz s'accompagne :

- d'une réduction de l'ampleur de l'ébullition causée par la décarburation (comparer par exemple les figures VII.5 (a) et VII.5 (d))
- d'une disparition de la vapeur (à 10 m.s^{-1} par exemple, la vapeur n'est plus visible qu'à 4 kW , et au-delà de 20 m.s^{-1} , elle n'est plus observable du tout).

Ces phénomènes doivent être mis en relation avec :

- la diminution visible du volume de liquide ;
- la diminution de la température du liquide.

En effet, la diminution du volume pouvant se maintenir à la surface s'oppose à l'accumulation de matière et de chaleur dans la goutte. Par ailleurs, les mesures de températures présentées au § VII.2.1.c et celles qui vont suivre montrent qu'une diminution de la température de surface accompagne toujours l'augmentation de la vitesse du flux d'oxygène. Or nous avons vu (§ VI.2.1.a) que les volumes d'oxyde liquide important et les températures élevées favorisaient l'apparition d'une ébullition de décarburation intense, donc, qu'une diminution du volume et de la température inhibe *a contrario* l'ébullition. De plus, les mesures montrent que la température de surface n'atteint jamais le point de dissociation de l'oxyde pour des flux supérieurs à 10 m.s^{-1} , ce qui explique l'absence de vapeur.

Effets combinés du flux d'oxygène et de la puissance de l'impulsion d'allumage au cours de la propagation auto-entretenu L'ensemble des essais peut se diviser en deux grandes catégories :

- Les essais à faibles flux ($\leq 20 \text{ m.s}^{-1}$), illustrés par les figures VII.5 (a) à (d) :

Dans tous les cas, la propagation mène à la combustion auto-entretenu. La propagation ne se fait jamais de manière symétrique par rapport à l'axe du barreau, cependant on peut distinguer deux comportements différents selon la vitesse d'oxygène.

À très faible flux ($1,7 \text{ m.s}^{-1}$), comme dans le cas des figures VII.5 (a) et (b), on observe une tendance du liquide à descendre le long du barreau en « tournant » autour de celui-ci, particularité qui avait déjà été observée à basse pression d'oxygène et sans soufflage par Sato *et al.* (1983) (voir § II.5.2.d). De plus, la continuité de l'écoulement du liquide est parfois interrompue lorsque la goutte tombe sur le côté ; une nouvelle goutte s'accumule à l'extrémité avant de tomber de nouveau, éventuellement d'un autre côté, donnant l'impression d'une propagation par à-coups.

Aux flux entre 2 et 20 m.s^{-1} , comme pour les figures VII.5 (c) et (d), après la chute de la goutte, l'écoulement est continu et asymétrique, aboutissant progressivement à l'érosion du barreau d'un seul côté, formant une pente de plus en plus abrupte.

- Les essais à flux élevés ($> 20 \text{ m.s}^{-1}$), illustrés par les figures VII.6 (a) et figures VII.6 (b) à (d), et VII.7 (a) et (b) :

Lorsque le flux d'oxygène augmente, la propagation se fait de plus en plus symétrique : le liquide éjecté se sépare en canaux de plus en plus nombreux et de plus en plus fins, mieux répartis autour du barreau. Par ailleurs, lorsqu'on se place au seuil de propagation auto-entretenu, deux possibilités se présentent. Lorsque la puissance de l'impulsion d'allumage est plutôt faible, la propagation devient auto-entretenu dans tous les cas dès l'arrêt du laser (zone en rouge du tableau VII.2). En revanche, lorsque la puissance est élevée (zone en jaune du tableau VII.2), il se forme immédiatement après l'arrêt du laser une zone d'oxyde solide au centre de l'extrémité supérieure du barreau, de dimensions d'autant plus importantes que la puissance est élevée et que la vitesse d'oxygène est grande (voir par exemple en figures VII.6 (b), (d) et VII.7 (b)).

Ce phénomène apparaît pour des puissances de plus en plus faibles lorsque la vitesse d'oxygène augmente : il se produit à 640 W à 60 m.s⁻¹, alors qu'il n'apparaît qu'à 1,5 kW à 30 m.s⁻¹. La formation de cette zone solide rend plus difficile l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenue. En effet, à partir de 40 m.s⁻¹, la formation de cet oxyde solide peut mener à l'extinction du barreau après le démarrage de la propagation. La durée-seuil de propagation auto-entretenue se distingue donc de la durée seuil de propagation et ce d'autant plus que la puissance de l'impulsion d'allumage est élevée. Pour illustrer ce phénomène, le tableau VII.3 présente les deux seuils pour différentes puissances et pour une vitesse du flux d'oxygène de 60 m.s⁻¹. Plus la puissance de l'impulsion d'allumage augmente, plus la durée de l'impulsion nécessaire à l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenue diverge de la durée nécessaire au démarrage de la propagation.

Puissance (kW)	Durée-seuil de propagation (ms)	Durée-seuil de propagation auto-entretenue (ms)
1	27	29
2	12	22
4	5	17

TABLE VII.3: Divergence des durées-seuil de propagation et des durées-seuil de propagation auto-entretenue en fonction de la puissance pour un soufflage d'oxygène à 60 m.s⁻¹.

Température et vitesse de propagation Afin de fournir des éléments d'explication des mécanismes à l'origine des phénomènes décrits ci-dessus, les évolutions de la température de surface et de la position de l'extrémité du barreau au cours de la propagation ont été mesurées pour différentes vitesses d'oxygène et différentes puissances laser d'allumage, toujours en choisissant des durées d'impulsions proches des durées seuil de propagation auto-entretenue.

Ces résultats sont présentés en figures VII.8 (a) à (f) pour des flux d'oxygène de 10, 30 et 60 m.s⁻¹. Plusieurs résultats peuvent être déduits de l'observation de ces courbes. En ce qui concerne la température du liquide :

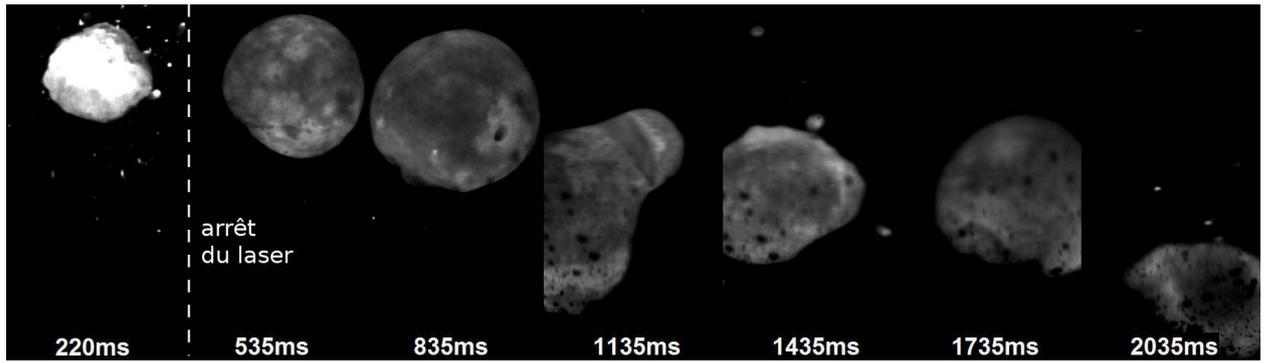
- L'établissement du régime de propagation (chute de la goutte ou éjection du liquide) se traduit par une diminution de la température de surface du liquide en combustion, même lorsque celle-ci survient après l'arrêt du laser.
- La température de surface du liquide pendant la propagation auto-entretenue est indépendante de l'impulsion laser utilisée pour l'allumage, et celle-ci varie peu au cours de la propagation auto-entretenue.
- La température de surface du liquide pendant la propagation dépend en revanche clairement de la vitesse du flux d'oxygène : alors qu'elle est entre 2 250 et 2 500 K à 10 m.s⁻¹, elle se situe entre 1 950 et 2 100 K à 60 m.s⁻¹.

En ce qui concerne la vitesse de régression du barreau :

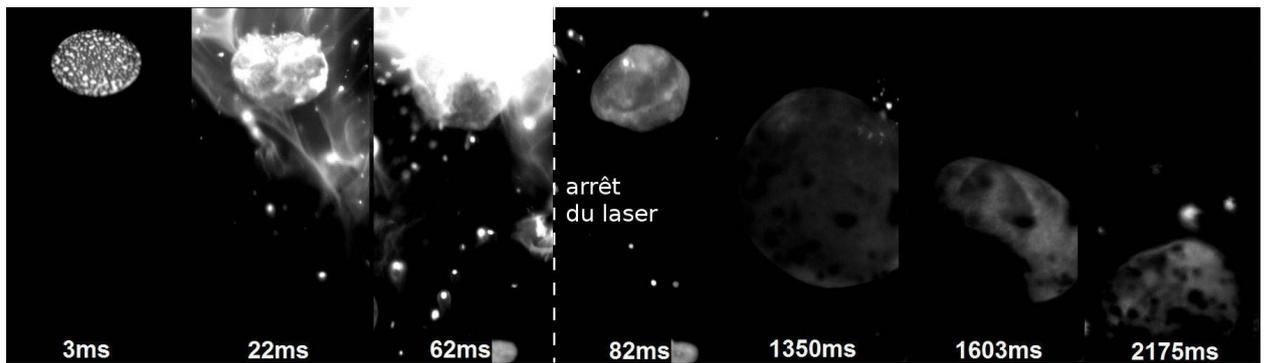
- De même que pour les résultats du § VII.2.1.c, la vitesse de propagation augmente nettement lorsque la vitesse d'oxygène augmente.
- Contrairement à ce qui a été observé au § VII.2.1.c, lorsque la durée de l'impulsion était très supérieure à la durée seuil de propagation auto-entretenue, la puissance de l'impulsion utilisée pour l'allumage n'a aucune influence sur la vitesse de propagation pour des vitesses de gaz entre 10 m.s⁻¹ et 60 m.s⁻¹.

Ainsi, pour résumer les résultats ci-dessus, lorsque la durée de l'impulsion correspond au seuil de propagation auto-entretenue, celle-ci n'a pas d'effet sur la propagation, ni sur la température de surface pendant la propagation auto-entretenue, quelle que soit la vitesse d'oxygène. Par ailleurs, aux puissances laser faibles et aux vitesses faibles d'oxygène, le seuil de propagation est identique au seuil de propagation auto-entretenue, alors qu'à puissance élevée et à vitesse d'oxygène élevée, le seuil de propagation auto-entretenue se distingue de plus en plus du seuil de propagation par chute ou éjection du liquide.

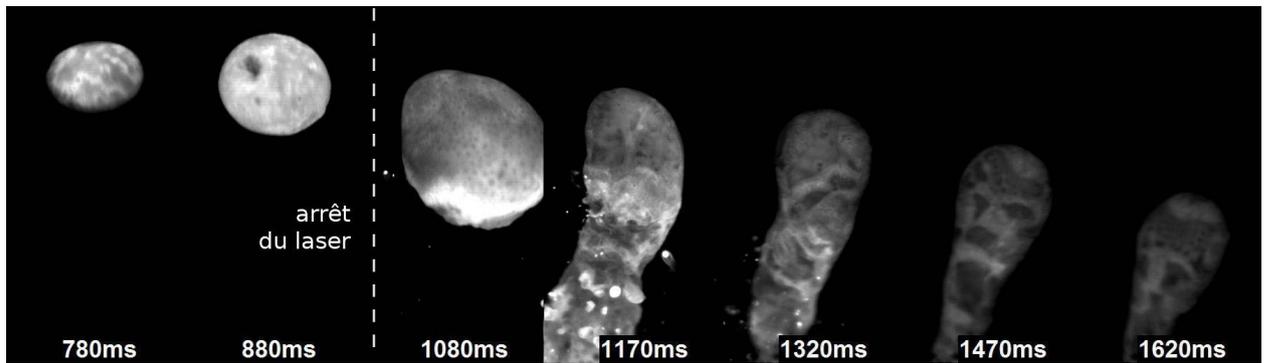
Le graphe de la figure VII.9 présente les vitesses de régression des barreaux et les températures de surface pendant la propagation en fonction des vitesses de flux d'oxygène calculées à partir des données de la figure VII.8. Pour chaque courbe, la vitesse de régression v_{moy} et la température T_{moy} moyennes ont été



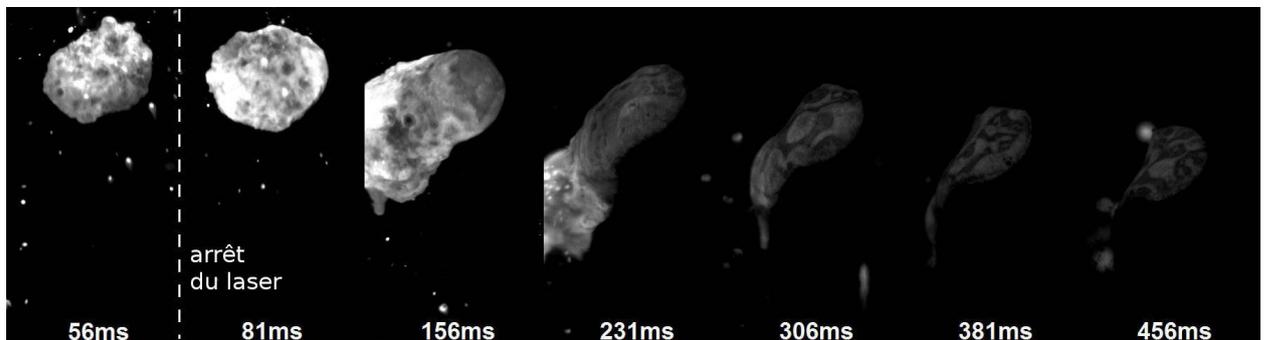
(a) $1,7 \text{ m.s}^{-1}$ – 640 W - 235 ms



(b) $1,7 \text{ m.s}^{-1}$ – 4 kW - 65 ms .

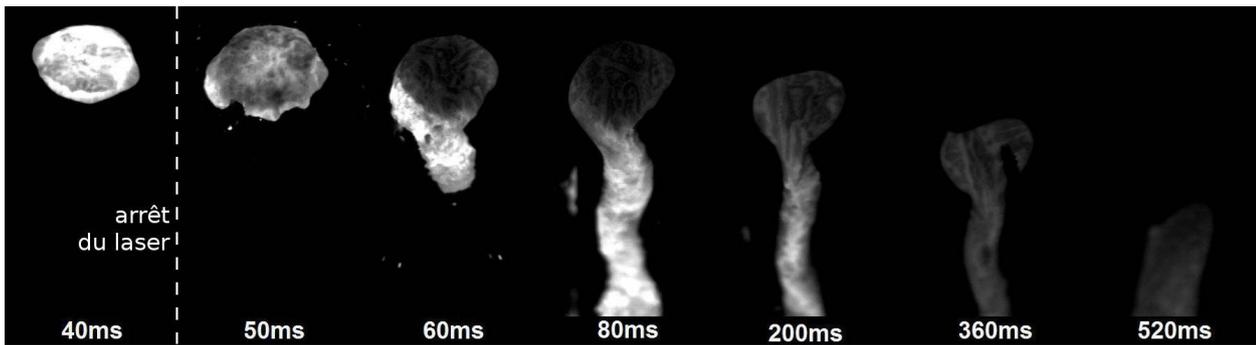


(c) 10 m.s^{-1} – 180 W - 950 ms

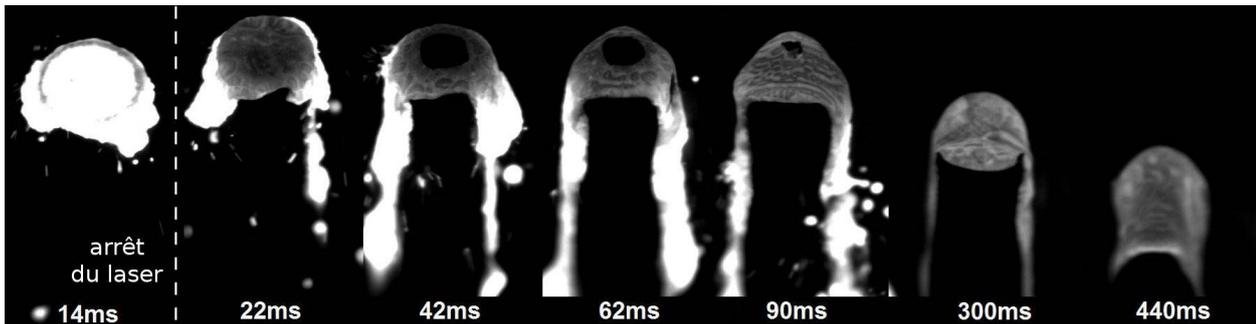


(d) 10 m.s^{-1} – 2 kW - 60 ms .

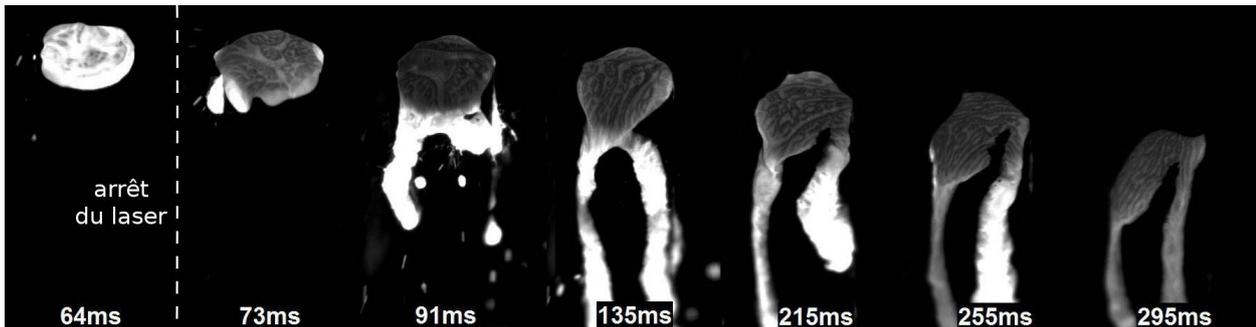
FIGURE VII.5: Images infrarouges (800-950 nm) de la propagation de la combustion de barreaux d'acier doux pour différentes conditions de flux d'oxygène et de puissance laser, pour une durée d'impulsion correspondant au seuil de propagation.



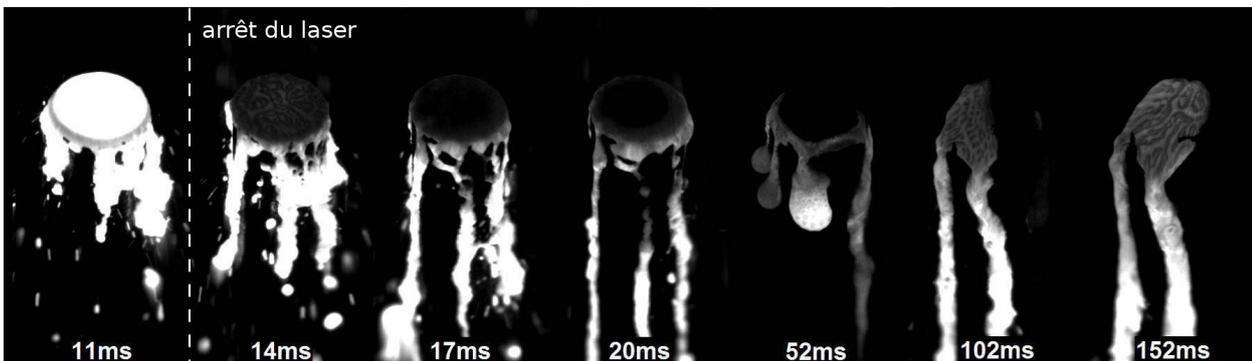
(a) $30 \text{ m.s}^{-1} - 1 \text{ kW} - 50 \text{ ms}$.



(b) $30 \text{ m.s}^{-1} - 3 \text{ kW} - 15 \text{ ms}$



(c) $40 \text{ m.s}^{-1} - 640 \text{ W} - 72 \text{ ms}$



(d) $50 \text{ m.s}^{-1} - 4 \text{ kW} - 12 \text{ ms}$

FIGURE VII.6: Images infrarouges (800-950 nm) de la propagation de la combustion de barreaux d'acier doux pour différentes conditions de flux d'oxygène et de puissance laser, pour une durée d'impulsion correspondant au seuil de propagation.

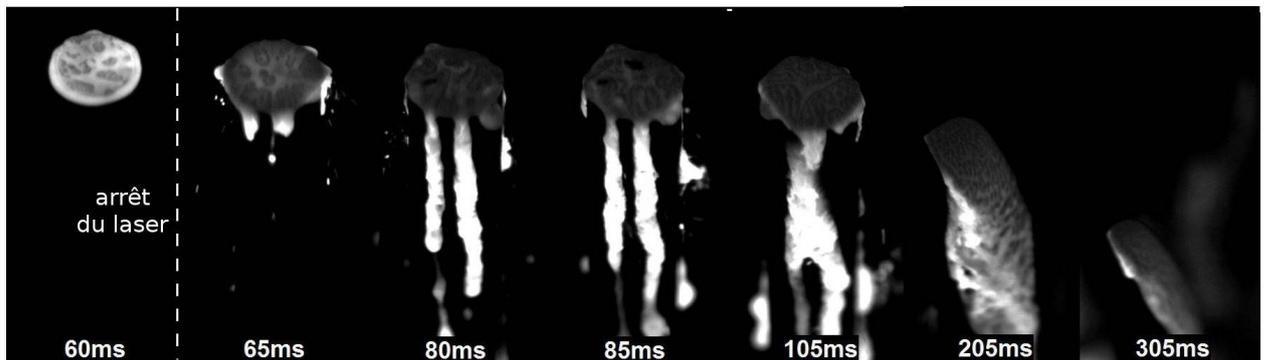
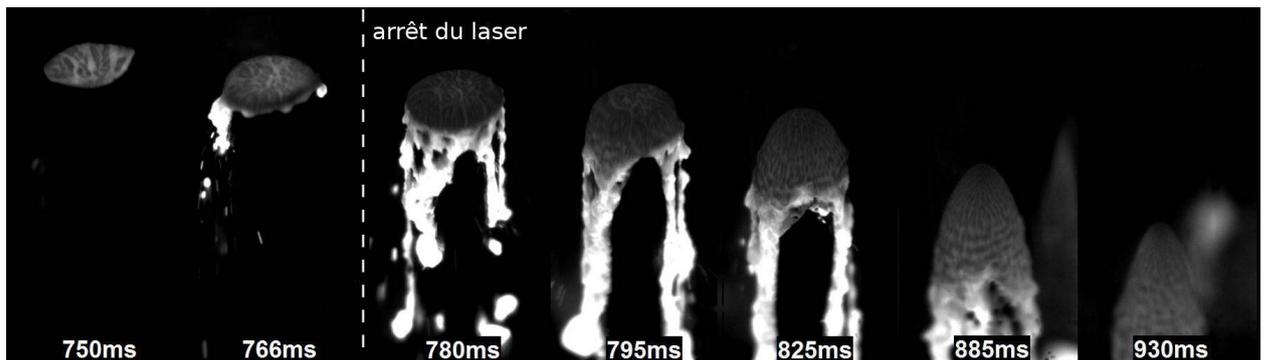
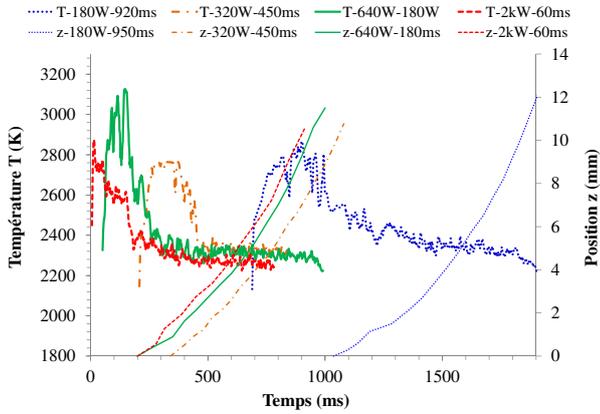
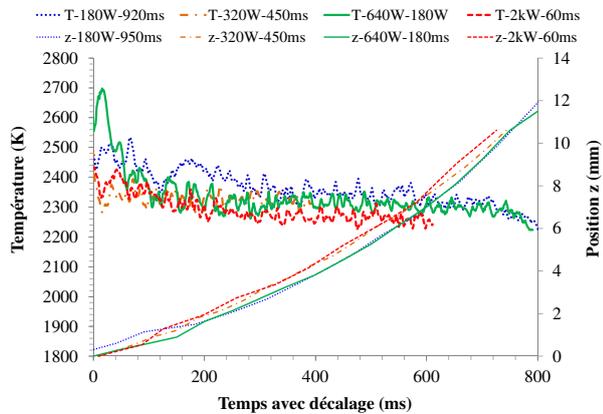


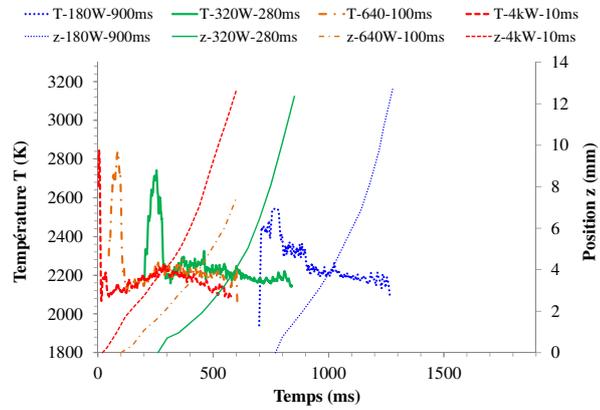
FIGURE VII.7: Images infrarouges (800-950 nm) de la propagation de la combustion de barreaux d'acier doux pour différentes conditions de flux d'oxygène et de puissance laser, pour une durée d'impulsion correspondant au seuil de propagation



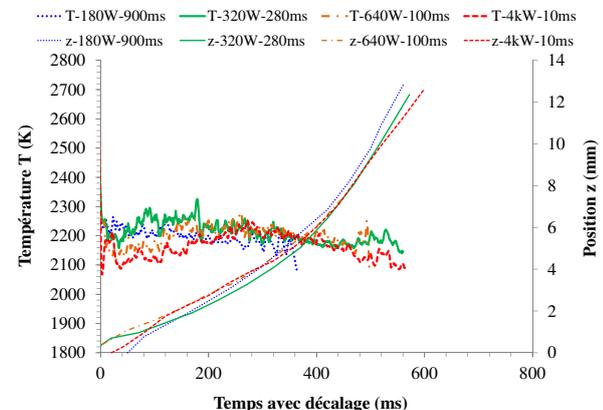
(a) 10 m.s⁻¹ - température



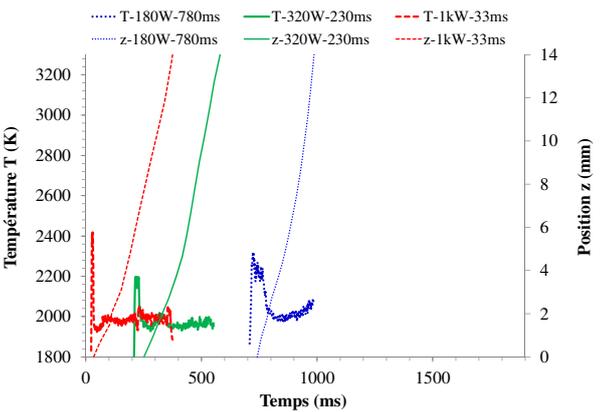
(b) 10 m.s⁻¹ - position



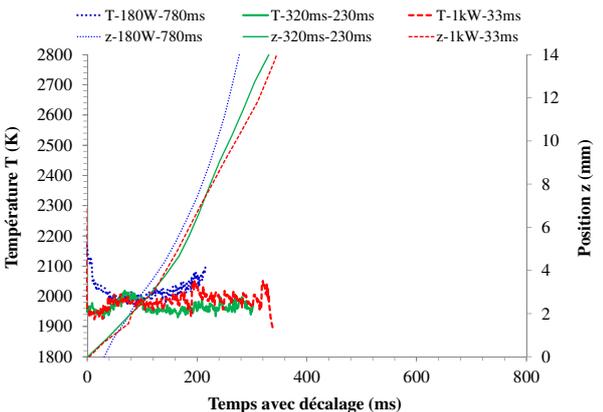
(c) 30 m.s⁻¹ - température



(d) 30 m.s⁻¹ - position



(e) 60 m.s⁻¹ - température



(f) 60 m.s⁻¹ - position

FIGURE VII.8: Effet de la puissance de l'impulsion laser d'allumage (durée minimale) sur la propagation pour différents flux d'oxygène - évolution temporelle de la température et de la position de l'extrémité du barreau en fonction du temps. (les temps décalés ont tous t = 0 juste après la chute de la goutte ou au début de l'éjection du liquide.)

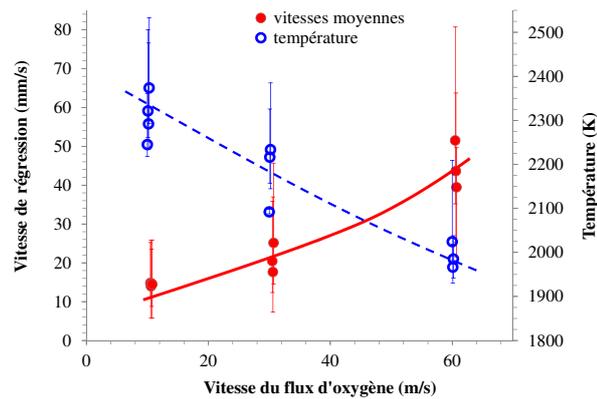


FIGURE VII.9: Vitesse de régression et température de la surface d'un barreau d'acier doux en combustion dynamique en fonction de la vitesse du flux d'oxygène (allumage à puissance variable, au seuil de propagation auto-entretenu).

calculées pendant la propagation de la combustion sur les 10 premiers millimètres de barreau, ainsi que les vitesses et températures minimales et maximales ($v_{min/max}$ et $T_{min/max}$) (obtenues respectivement au début et à la fin). Chaque point correspond à une vitesse moyenne ou à une température moyenne, et les barres d'erreur positives et négatives correspondent respectivement à $(v_{moy} - v_{min})$ et $(v_{max} - v_{moy})$ ou $(T_{moy} - T_{min})$ et $(T_{max} - T_{moy})$. La vitesse de régression moyenne augmente clairement lorsque la vitesse du flux d'oxygène augmente, alors que la température de surface diminue, mais les valeurs moyennes pour une même vitesse d'oxygène sont très similaires.

Ainsi, pour résumer les résultats ci-dessus, lorsque l'impulsion correspond au seuil de propagation auto-entretenu, celle-ci n'a pas d'effet sur la propagation, ni sur la température de surface pendant la propagation auto-entretenu, quelle que soit la vitesse d'oxygène. Cependant, au seuil, la vitesse de régression du barreau v_{reg} dépend fortement de la vitesse du flux d'oxygène v_{ox} : dans la gamme de vitesse considérée de 10 à 60 $m.s^{-1}$, leur relation approximative est $v_{reg} = 0,5 \cdot 10^{-3} * v_{ox}$.

VII.2.1.e Essais avec préchauffage

Les essais décrits jusqu'ici montrent que, dans des conditions de vitesse d'oxygène faible et de puissance laser faible, l'impulsion laser d'allumage peut accélérer la propagation. Ces conditions étant par ailleurs les plus propices à un chauffage progressif du barreau (par minimisation des pertes thermiques), il semble intéressant de déterminer l'influence d'un préchauffage sur la propagation.

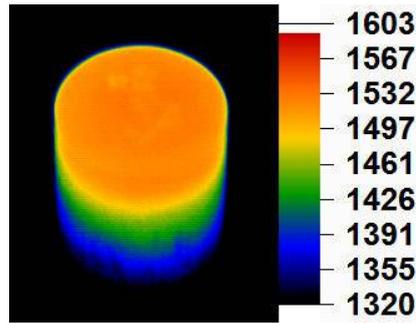
Des expériences complémentaires ont ainsi été menées afin d'étudier l'influence de la température initiale du barreau d'acier doux sur la propagation de la combustion de barreaux d'acier doux. Le préchauffage des barreaux a été obtenu par irradiation de la surface du barreau par des impulsions de 180 W et 0,5 ms, pendant 20 s et à une fréquence de 200 Hz, sous oxygène. L'allumage est ensuite provoqué par une impulsion supplémentaire de puissance et de durée variable. Le préchauffage obtenu de cette manière étant localisé en surface, la température n'est pas homogène dans l'ensemble du barreau. La température en surface après le préchauffage a été évaluée par pyrométrie optique. Les résultats sont présentés en figure VII.10.

Tous les essais ont été menés avec un soufflage à faible vitesse ($1,6 m.s^{-1}$) dont l'effet mécanique est négligeable sur la boule de liquide en combustion. Les résultats de mesure de température de surface et de vitesse de propagation obtenus sont présentés en figure VII.11 et comparés à des résultats obtenus sans préchauffage.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur la comparaison des deux séries d'essais :

- Les essais avec préchauffage nécessitent une impulsion de plus faible durée pour produire l'allumage. Ceci

Distance (mm)	Température (K)
0	1540
0,5	1510
1	1440
1,5	1380



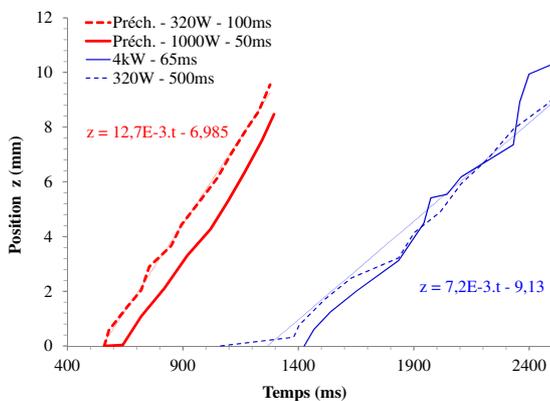
(a)

(b)

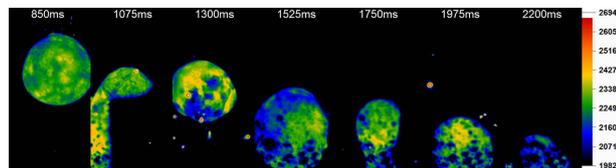
FIGURE VII.10: Températures du barreau après préchauffage : (a) tableau en fonction de la distance à la surface ; (b) cartographie thermique du barreau (vue oblique).

est cohérent avec le fait que l’allumage est provoqué par l’apparition de liquide en surface (voir § V) : le préchauffage rapproche le barreau de sa température de fusion, et l’impulsion laser nécessaire à fondre le métal est moindre.

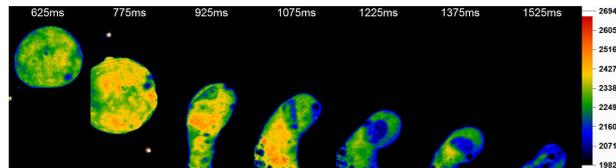
- La propagation, marquée par la chute du liquide de l’extrémité du barreau sous l’effet de la gravité, se produit beaucoup plus rapidement lorsque le barreau est préchauffé, indépendamment de l’impulsion laser utilisée pour l’initiation de la combustion.
- La vitesse de propagation est presque deux fois plus élevée avec préchauffage que sans préchauffage.
- Aucune différence significative du liquide en combustion ne peut être mise en évidence avec et sans préchauffage (respectivement figures VII.11 (b) et (c)).



(a)



(b) sans préchauffage (320 W - 500 ms)



(c) avec préchauffage (320 W - 30 ms)

FIGURE VII.11: (a) Position du sommet du barreau en fonction du temps avec et sans préchauffage, pour différentes conditions laser d’allumage (la position 0 correspond au sommet du barreau après l’effondrement de la goutte) – (b et c) cartographies thermiques de la combustion d’un barreau d’acier doux

Ces deux derniers résultats rappellent ceux qui ont été présentés au § VII.2.1.c : tout comme la durée croissante des impulsions laser à faible flux d’oxygène, le préchauffage a un effet tangible sur la vitesse globale de régression du front, semblant faciliter la fusion, mais il n’induit pas d’augmentation de la température de surface pendant la combustion.

VII.2.1.f Essais de combustion du fer pur sous pression

Quelques essais ont été réalisés sur du fer pur sous pression d’oxygène jusqu’à 20 bars, au moyen du dispositif décrit au § III.3, sans soufflage d’oxygène, en utilisant une impulsion de puissance 320 W dans les deux cas, et de durées proches du seuil de propagation auto-entretenu.

Les figures VII.12 (a) et (b) présentent respectivement une comparaison de l’évolution de la position du sommet du barreau au cours du temps à 2 et 20 bars d’oxygène, et de la température du liquide au cours du temps à pression ambiante et à 20 bars.

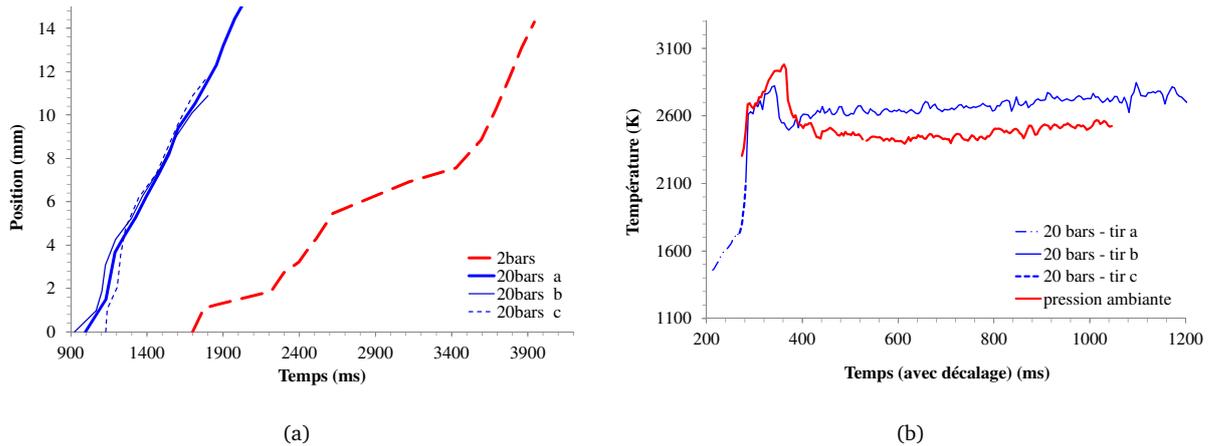


FIGURE VII.12: (a) Évolution de la position du sommet du barreau au cours du temps à 2 et 20 bars d’oxygène ; (b) évolution de la température de surface du liquide au cours de la propagation à 20 bars et à pression ambiante. – allumage par impulsion à 320 W, proche du seuil de propagation.

On observe que l’augmentation de la pression statique d’oxygène se traduit par :

- un démarrage plus rapide de la propagation, causé par une augmentation plus rapide du volume de liquide pendant le régime de propagation statique (comparer par exemple les images aux temps $t = 1\,500$ ms et $t = 900$ ms des figures VII.13 (a) et (b)).
- une augmentation de la température du liquide à toutes les étapes de la combustion ;
- une augmentation de la vitesse de régression du barreau.

Malgré le peu de résultats disponibles, on peut remarquer que les vitesses de régression des barreaux obtenues à 2 bars ($\approx 5 \text{ mm.s}^{-1}$) et 20 bars ($\approx 16 \text{ mm.s}^{-1}$) semblent être approximativement proportionnelles à $\sqrt{P_{O_2}}$, ce qui confirmerait les tendances déjà observées à basses pression par (Wilson *et al.*, 1997) (voir § II.5.2.b).

VII.2.2 Discussion sur la combustion dynamique du fer et de l’acier doux

VII.2.2.a Mécanisme de propagation

La propagation amorce le régime de *combustion dynamique*, caractérisé par l’écoulement de métal liquide, aboutissant à la consommation totale du barreau métallique si l’extinction ne se produit pas. Deux conditions nécessaires au démarrage de la propagation sont proposées et sont détaillées dans cette sous-section : l’évacuation du liquide, et le bilan thermique global positif.

Équilibre mécanique de la goutte au sommet du barreau Nous avons vu au § VII.2.1.a et VII.2.1.b que la propagation de la combustion du fer et de l’acier doux se produit par l’éjection ou la chute de tout ou partie

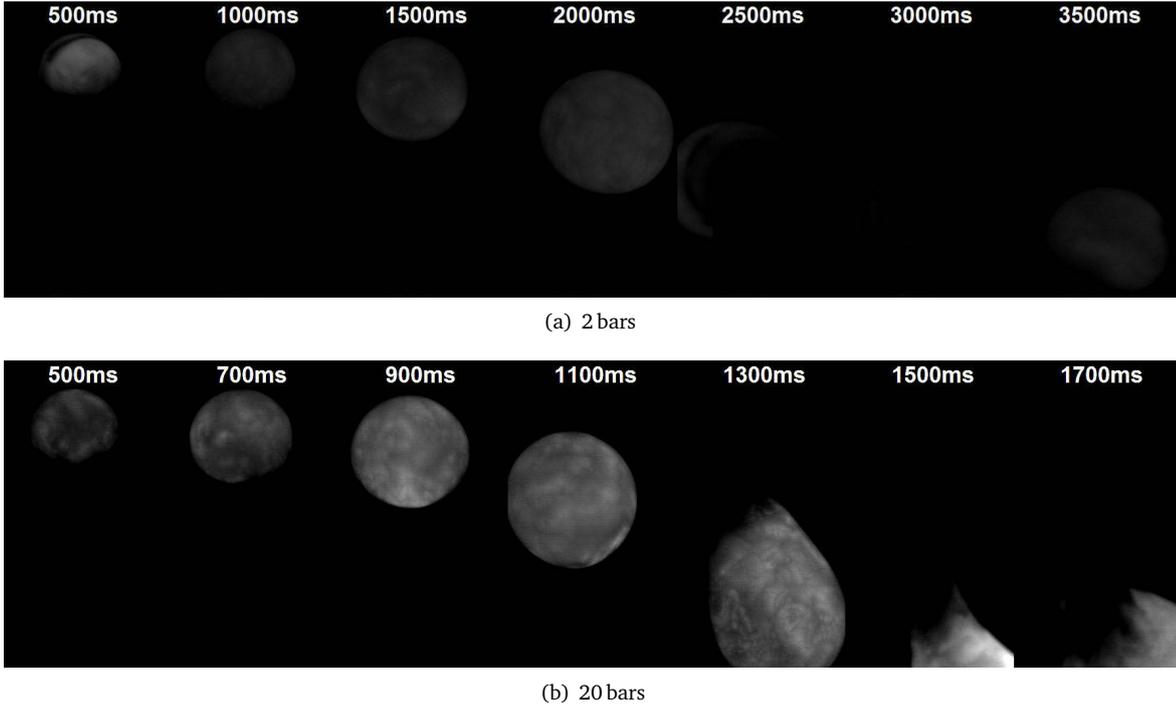


FIGURE VII.13: Images infrarouges (800-950 nm) de barreaux de fer pur sous pression statique d'oxygène, sans soufflage - même réglage de la caméra (le contraste a été modifié, mais les mêmes modifications de contrastes ont été faites sur les deux images).

du volume liquide à l'extrémité du barreau pendant le régime de combustion statique. La propagation hors de la zone initiale de combustion statique se fait :

- soit lorsque le flux d'oxygène est faible, sous l'effet principal de la gravité (voir figure VII.2(a)) ;
- soit lorsque le flux d'oxygène est plus élevé, sous l'effet combiné de la gravité et du soufflage d'oxygène sur le liquide (voir figure VII.2(b)).

La figure VII.14 (a) schématise le liquide au sommet d'un barreau à l'équilibre mécanique juste avant la propagation. En considérant les pressions P_1 , P_2 , P_3 et P_4 au niveau des points représentés par des croix, les relations suivantes peuvent être écrites :

$$P_1 - P_4 = P_{dyn} = 1/2 \rho_g v^2, \tag{VII.1}$$

$$P_3 - P_2 = P_{dyn} = \rho_l R g, \tag{VII.2}$$

$$P_3 - P_4 = P_{dyn} = \sigma/R, \tag{VII.3}$$

où P_{dyn} est la composante dynamique de la pression d'oxygène à la surface, ρ_g est la densité de l'oxygène et v est sa vitesse ; où ρ_l est la densité du liquide, R est le rayon approximatif de la courbure du liquide sur le côté de la goutte, g est l'accélération de la gravité, et σ est la tension de surface du liquide.

$$(P_1 - P_2) + (P_2 - P_3) + (P_3 - P_4) = 1/2 \rho_g v^2, \tag{VII.4}$$

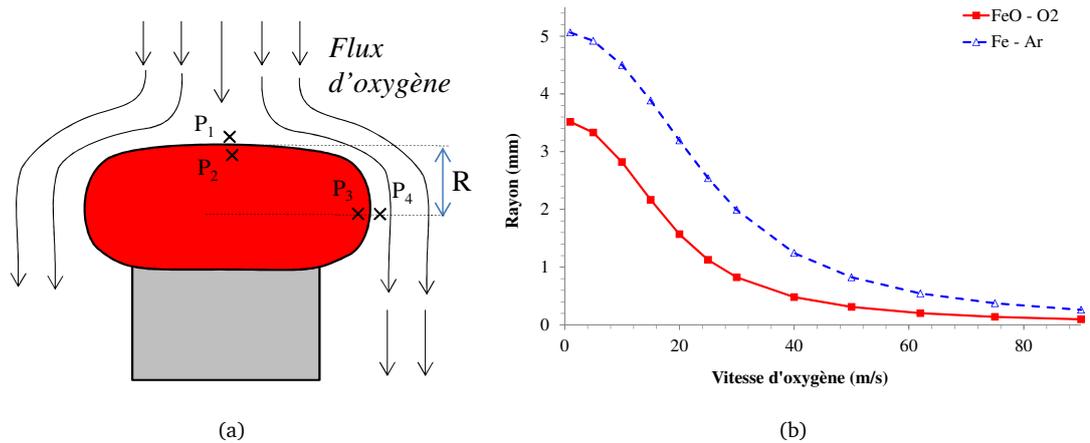


FIGURE VII.14: (a) Schéma du barreau avant la propagation ; (b) calcul du rayon d'équilibre en fonction de la vitesse du flux (pour un flux d'argon sur du fer liquide et pour un flux d'oxygène sur du FeO liquide).

Ce qui, en utilisant les équations VII.1, VII.2 et VII.3 permet d'écrire finalement la condition d'équilibre mécanique du liquide au sommet de la goutte¹ :

$$1/2 \rho_g v^2 + \rho_l R g = \sigma/R, \tag{VII.5}$$

La propagation se produit lorsque la déformation de la goutte par le flux d'oxygène ou par la gravité devient telle que la valeur du membre de gauche de l'équation VII.5 dépasse celle du membre de droite, c'est-à-dire que la pression exercée vers l'intérieur de la goutte par la tension de surface du liquide devient inférieure à la pression dynamique et à la pression imposée par le poids du liquide vers l'extérieur. Des valeurs du rayon R de la goutte dans la configuration de la figure VII.14 (a), à l'équilibre mécanique ont été calculées en résolvant l'équation VII.5 dans les deux configurations distinctes suivantes et reportées en fonction de v en figure VII.14 (b) :

- la goutte est composée de fer pur liquide et le gaz est de l'argon : en prenant $\rho_g = 1,784 \text{ kg.m}^{-3}$; $\sigma = 1,89 \text{ N.m}^{-1}$; $\rho_l = 7\,500 \text{ kg.m}^{-3}$;
- la goutte est composée de FeO liquide et le gaz est de l'oxygène : en prenant $\rho_g = 1,429 \text{ kg.m}^{-3}$; $\sigma = 0,56 \text{ N.m}^{-1}$; $\rho_l = 4\,600 \text{ kg.m}^{-3}$.

Quelques expériences ont été réalisées afin de déterminer si ce modèle simple permet de prévoir correctement le comportement d'une goutte de liquide de fer pur non oxydé au sommet d'un barreau soumis à un soufflage d'argon à haute vitesse. La figure VII.15 (a) montre l'évolution d'une goutte de fer fondu par laser au sommet d'un barreau et soumise à un soufflage d'argon à 75 m.s^{-1} . Malgré la fusion d'une quantité considérable de métal, la goutte de fer fondu reste à la surface du barreau. La goutte est fortement aplatie, mais le fer liquide ne verse pas sur les côtés. Au temps $t = 440 \text{ ms}$, le liquide à la surface est dans la configuration de la figure VII.14 (a), et le rayon R vaut environ $0,52 \text{ mm}$. Le calcul de R à partir de l'équation VII.5 pour une vitesse d'argon de 75 m.s^{-1} donne une valeur de R de $0,37 \text{ mm}$, ce qui est une correspondance raisonnable, étant donnée l'incertitude concernant la vitesse réelle du gaz, et les oscillations qui se produisent dans la goutte.

En revanche, le même calcul dans le cas d'une goutte de FeO subissant un flux d'oxygène à 20 m.s^{-1} donne un rayon minimal de $1,57 \text{ mm}$, ce qui signifie que le liquide en combustion ne devrait pas être éjecté avant d'avoir atteint une épaisseur totale de $3,2 \text{ mm}$, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas d'après l'appréciation que l'on peut faire de l'épaisseur visible sur la figure VII.15 (b). Les résultats de mesure de l'épaisseur

1. Ce bilan ne tient pas compte de la force de friction, qui, agissant parallèlement à la surface n'a que peu d'influence sur l'écrasement de la goutte. Elle peut cependant être responsable de la mise en mouvement du liquide en surface et de mouvements de convection dans la goutte. Nous négligerons cependant ces effets dans un souci de simplification.

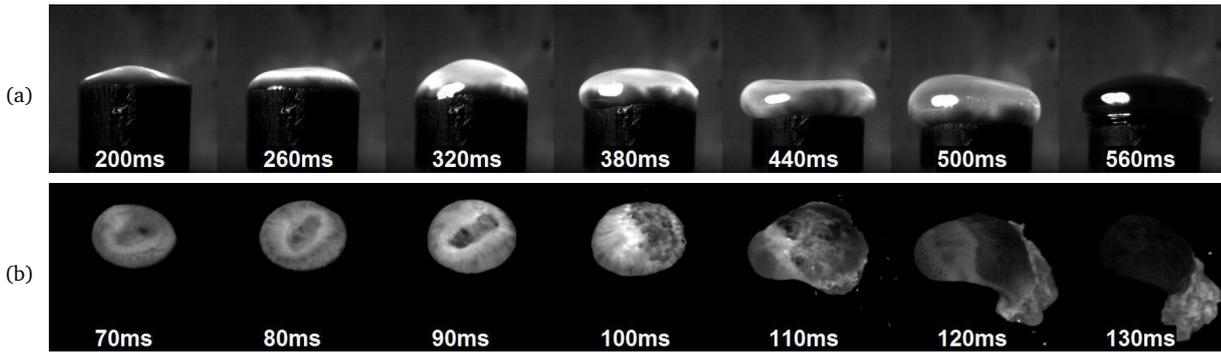


FIGURE VII.15: (a) Images de profil d'un barreau de fer pur fondu par laser (1 kW - 500 ms) sous un flux d'argon à 75 m.s⁻¹; (b) Images de la propagation de la combustion d'un barreau d'acier doux allumé par laser (640W - 20 ms) sous un flux d'oxygène à 20 m.s⁻¹.

fondu avant la propagation pour un flux de 30 m.s⁻¹ présentés au § VII.2.1.a confirment cette tendance : l'épaisseur fondue peu avant la propagation est de 0,3 mm seulement, c'est-à-dire une valeur trois fois plus faible que l'épaisseur ($2 * R$) de 0,9 mm, calculée à l'aide de l'équation VII.5. Ces résultats laissent penser que des phénomènes inhérents à la combustion empêchent la force de tension de surface de maintenir la goutte à l'extrémité dans le cas du liquide en combustion, et favorisent le démarrage de la propagation.

Mouillabilité de la surface solide En effet, les calculs ci-dessus, consistant à comparer les forces de tension de surface de la goutte à la pression dynamique et à son poids ne sont valables que pour autant que la surface solide a une mouillabilité faible par l'oxyde et le métal liquide, permettant à la goutte de se maintenir au sommet du barreau. En effet, le coefficient de tension de surface σ mentionné ci-dessus est en fait le coefficient de tension interfaciale liquide-gaz γ_{l-g} , qui ne définit pas à lui seul la forme de la goutte posée sur une surface solide. Les tensions interfaciales entre l'acier doux solide et l'oxygène d'une part γ_{s-g} , et entre le FeO liquide et l'acier doux solide d'autre part γ_{s-l} jouent un rôle important dans la forme de la goutte. L'angle θ formé par une goutte de liquide sur une surface solide environnée d'un gaz est donné par l'équation de Young (de Gennes *et al.*, 2005, p. 25) :

$$\gamma_{l-g} \cos(\theta) = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}. \quad (\text{VII.6})$$

Or, contrairement aux métaux liquides purs sur un substrat d'oxyde solide (pour lesquels $\theta > 90^\circ$), les oxydes liquides mouillent généralement très bien des surfaces solides de métaux purs ($\theta < 90^\circ$) (Jung *et al.*, 2010; Parry *et Ostrovski*, 2008a,b, 2009), grâce à leur faible tension de surface. Mais plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine d'un accroissement supplémentaire de la mouillabilité d'un solide métallique par une goutte d'oxyde liquide. Parry *et al.* ont montré par exemple que, dans le cas d'une goutte de laitier MnO-SiO₂ sur un substrat de fer pur, la mouillabilité du métal par l'oxyde liquide est bien supérieure à celle qui pourrait être attendue d'après le bilan de tension de surface normal, et présente ce qu'ils appellent une « mouillabilité dynamique ». Les chercheurs ont montré que le substrat réagit avec l'oxyde, occasionnant notamment des transferts de matières entre la goutte liquide et le substrat, bien que la goutte soit à une température inférieure au point de fusion du fer. D'après les chercheurs, ces réactions à l'interface sont responsables de cette « mouillabilité dynamique ». Les recherches menées par Riboud *et al.* dans les années 1980, mentionnées dans (Olette, 1993), ont en effet montré la forte diminution de la tension interfaciale entre deux liquides qui se produit lorsque des transferts de matières se produisent au-travers de l'interface. Par ailleurs, les capacités d'adsorption de l'oxygène à la surface du fer solide sont importantes, et l'oxygène adsorbé en surface est connu pour diminuer la tension de surface du substrat, favorisant la mouillabilité. Ainsi, toutes les conditions semblent être réunies dans le cas d'une goutte de fer en combustion au sommet d'un barreau d'acier sous oxygène pour que la mouillabilité de la surface soit très grande.

Or, [Sato et Hirano \(1986\)](#) ont montré qu'une variation de la mouillabilité de la surface est capable de modifier la vitesse de propagation de la combustion. Ils ont comparé la propagation de la combustion dans une configuration de bas en haut de barreaux d'acier doux et de barreaux d'acier doux nus, et revêtus d'une fine couche d'or, et ont observé une augmentation de la vitesse de propagation pour les barreaux revêtus. Les chercheurs constatent que l'interface solide-liquide a une forme différente et une surface supérieure dans le cas des barreaux revêtus. L'or ayant un point de fusion (1 336 K) d'environ 500 K inférieur à celui du fer pur, ils expliquent ce phénomène par le fait que l'or, qui fond sur les côtés du barreau, mouille la surface externe et permet au liquide de monter le long du barreau. L'augmentation de l'interface solide-liquide qui s'ensuit contribue à l'augmentation du taux de réaction, du dégagement de chaleur, et par conséquent de la vitesse de fusion du barreau.

La forte mouillabilité de la surface solide par l'oxyde liquide pourrait ainsi permettre de fournir une explication à la facilité accrue du métal liquide en combustion à s'étendre sur les côtés du barreau comparée au métal liquide non oxydé au sommet d'un barreau de fer pur. Elle rend cependant insuffisante une description simple du phénomène de propagation en terme d'équilibre mécanique d'une goutte.

Par ailleurs, la propagation pourrait être encore favorisée par la diminution de viscosité induite par l'oxydation du liquide. En effet, la viscosité du fer et celle du FeO diminuent quand la température augmente. De plus, même si la viscosité du FeO est plus élevée que celle du fer entre 1 650 K et 1 900 K, la diminution de viscosité du FeO avec la température est plus rapide que celle du fer avec la température. Une extrapolation des tendances des deux courbes, telle qu'elle est reproduite par [Miyamoto et Maruo \(1991\)](#) indique en effet qu'au-delà de 1 900 K, la viscosité du FeO devient inférieure à celle du fer non oxydé.

Bilan thermique Les aspects mécaniques et hydrodynamiques mentionnés ci-dessus ne rendent cependant pas compte de la possibilité de l'existence d'un délai pour le démarrage de la propagation après l'arrêt du laser. En effet, quand la vitesse d'oxygène est faible, le démarrage de la propagation se produit pourtant généralement plusieurs centaines de millisecondes après l'arrêt du laser, ce qui signifie qu'entre l'arrêt du laser et le démarrage de la propagation, une partie importante du volume de liquide fondu est formée grâce à :

- l'énergie emmagasinée dans le liquide au cours de l'impulsion laser,
- l'apport d'énergie par combustion dans le liquide après l'arrêt du laser,

qui surpassent les pertes de chaleur par conduction dans le barreau, radiation et transfert au gaz environnant. À l'arrêt du laser, la propagation ou l'extinction de la combustion peut donc être théoriquement prédite par un bilan d'énergie dans le liquide. Si le bilan est négatif, le liquide refroidira au sommet du barreau, s'il est positif, le volume de la goutte continuera à croître jusqu'à ce que les critères mécaniques mentionnés au paragraphe précédent soient satisfaits.

VII.2.2.b *Déroulement de la propagation auto-entretenu*

Le paragraphe précédent propose un schéma explicatif des causes du démarrage de la propagation. Le paragraphe qui suit propose une discussion sur l'effet des conditions de soufflage et des conditions d'allumage sur le déroulement de la propagation.

Effet d'un flux d'oxygène sur la propagation La propagation est amorcée par le mouvement du liquide hors de la zone de combustion statique initiale. Si l'extinction ne survient pas, la propagation se poursuit, le mouvement devient continu, et la propagation devient auto-entretenu.

Trois caractéristiques principales différencient nettement le régime de propagation auto-entretenu du régime de combustion statique :

- la présence d'un flux d'oxygène de vitesse variable à la surface du barreau ;
- la présence d'un écoulement de liquide le long du barreau ;

– la modification de la géométrie du barreau au cours de sa consommation.

Ces trois caractéristiques sont à l’origine de phénomènes susceptibles de provoquer des variations des gains et des pertes thermiques, résultant soit dans l’inhibition de la combustion, soit dans son entretien. Un tableau récapitulatif de ces phénomènes et de leurs effets possibles sur la propagation est présenté en table VII.4.

L’observation rapide de ce tableau montre que chacune de ces caractéristiques peut avoir des effets *inhibant* ou *favorisant* la propagation. Une approche qualitative comme celle-ci ne suffit donc pas à prédire l’effet d’un flux d’oxygène sur l’évolution de la propagation par exemple. Les données expérimentales obtenues nous donnent cependant des tendances qui permettront de faire des hypothèses sur ceux d’entre les phénomènes de la table VII.4 qui sont réellement prépondérants de ceux qui peuvent être négligés.

	Favorise la combustion	Inhibe la combustion
Flux d’oxygène à vitesse variable en surface	- Refroidissement de la surface par convection	- Renouvellement de l’oxygène à l’interface gaz-liquide - Pression dynamique en surface éjectant le liquide (avant modification de la géométrie du barreau) - Enlèvement de matière par friction
Flux de liquide le long du barreau	- Refroidissement du liquide par éjection de matière	- Évacuation de l’oxyde liquide inhibiteur de la combustion - Préchauffage du barreau
Modification de la géométrie du barreau	- Diminution de l’angle d’incidence du gaz (diminution de la pression dynamique et de la force de friction)	- Augmentation de l’interface de réaction

TABLE VII.4: Influences possibles des phénomènes caractérisant le régime dynamique sur la propagation.

Dans tous les essais sur le fer et l’acier doux réalisés, l’augmentation de la vitesse du flux d’oxygène provoque toujours à la fois :

- une diminution de la température de surface du liquide,
- et une augmentation de la vitesse de propagation auto-entretenu.

En plus de ces tendances communes, on peut distinguer quatre degrés successifs dans l’influence du flux d’oxygène sur la propagation, selon la vitesse d’oxygène, qui sont schématisés sur les figures VII.16 (a) à (d) :

(a) Influence non mesurable

Pour un soufflage de 0 à quelques $m.s^{-1}$ (figure VII.16 (a)), le liquide tombe par gravité lorsqu’il a atteint un volume suffisant, et la propagation se fait également par la suite uniquement par la chute du liquide formé sous l’effet de la gravité. La propagation est parfois discontinue : la goutte qui s’effondre sur le côté se détache, roule autour du barreau, la propagation se fait par à-coups (voir figures VII.5 (a) et (b)), et la température dans le liquide qui tombe reste aux alentours de 2 400 à 2 600 K.

(b) Augmente la vitesse de régression

Pour un soufflage de quelques $m.s^{-1}$ à 20 $m.s^{-1}$ (figure VII.16 (b)), le soufflage accélère le démarrage de la propagation, mais son influence sur la vitesse de régression du barreau et sur la température est assez faible (voir les courbes des figures VII.3 (a) et VII.3 (b)). La goutte qui tombe ne se détache plus, la propagation reste toujours continue et ne se fait plus par à-coups (voir figure VII.5 (c)).

(c) Accélère le démarrage de la propagation et augmente la vitesse de régression

À partir de 30 $m.s^{-1}$ (figure VII.16 (c)), la chute de la goutte se fait beaucoup tôt qu’à 20 $m.s^{-1}$, et de plus en plus tôt lorsque la vitesse augmente (voir les courbes de la figure VII.3 (a)). La vitesse de régression du front continue à augmenter avec la vitesse du flux d’oxygène (figure VII.3 (b)).

(d) Retarde l’établissement du régime auto-entretenu et augmente la vitesse de régression

Pour les durées d'allumage les plus courtes (c'est-à-dire les puissances laser les plus élevées), l'augmentation de la vitesse d'oxygène au-delà de 30 m.s^{-1} aboutit à la formation d'oxyde solide au sommet du barreau (figure VII.16 (d)). Cet oxyde solide qui se forme au centre de l'extrémité est progressivement fondu au cours de la propagation du liquide autour, et couvre une surface d'autant plus grande que la durée d'allumage est courte et que la vitesse d'oxygène est élevée (voir figures VII.6 (b) et (d) et VII.7 (b)). Dans certains cas, si la durée d'allumage est insuffisante, l'extinction peut même se produire (figure VII.2).

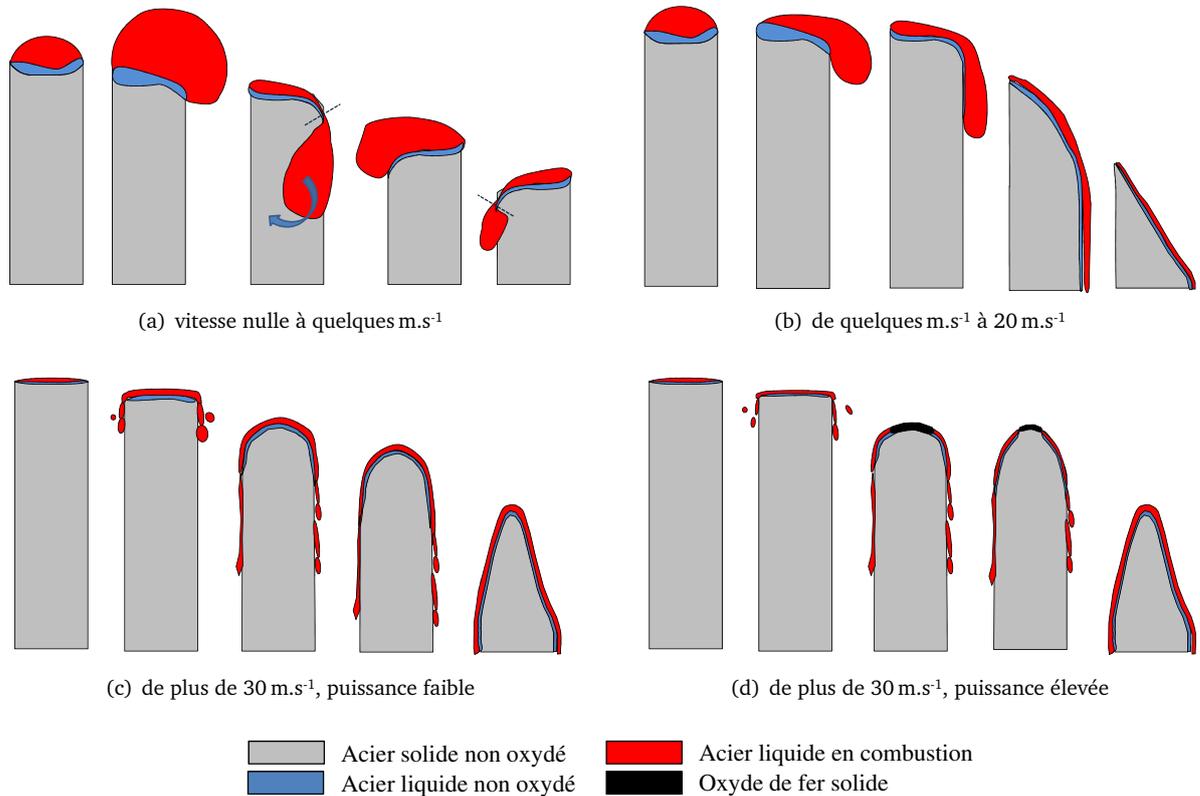


FIGURE VII.16: Déroulement de la propagation selon la vitesse d'oxygène.

Les essais réalisés montrent que dans les trois premiers cas (figures VII.16 (a) à (c)), les effets du gaz *favorisant* la propagation l'emportent toujours sur ceux qui *l'inhibent* (voir table VII.4), pour des vitesses d'oxygène entre 10 et 60 m.s^{-1} .

Dans le dernier cas cependant, les effets inhibiteurs du flux d'oxygène ont pu être mis en évidence. Ces effets sont visibles seulement au début de la propagation, c'est-à-dire lorsque la modification de la géométrie du barreau n'est pas encore importante. En effet, au début de la propagation, le flux d'oxygène est dirigé *perpendiculairement* à la surface, et la principale action du flux d'oxygène se fait par la pression dynamique du gaz qui chasse le liquide, laissant une très fine couche de liquide en surface. Si les gains correspondant à la réaction d'oxydation du liquide sont inférieurs aux pertes thermiques par conduction dans le barreau et par transfert au flux d'oxygène, le refroidissement de la surface se produit jusqu'à la température de solidification de l'oxyde de fer (voir figures VII.6 (b) et (d) par exemple), pouvant mener à l'extinction. Au contraire, si la géométrie du barreau a déjà été modifiée par la propagation, l'interface liquide-gaz est inclinée, et l'effet du gaz est principalement dû seulement à sa force de friction sur le liquide : l'éjection est moins rapide, l'épaisseur de la couche liquide est plus grande, et sa température plus élevée, aucun oxyde solide ne se reforme, et le flux d'oxygène ne fait qu'accélérer la propagation.

Il est cependant difficile de déterminer quel effet du gaz contribue le plus à cette augmentation de la vitesse de propagation. Il semble assez clair que l'éjection du liquide, d'abord grâce à la pression dynamique, puis

par friction le long du liquide favorise mécaniquement la propagation ; cependant, il est difficile de savoir si l'effet du gaz est purement mécanique, ou si le changement des conditions d'oxydation a aussi un rôle dans cette augmentation. En effet, la diminution de l'épaisseur de la couche liquide induite par une forte vitesse d'oxygène entraîne aussi :

- une diminution de la couche limite de gaz en surface (Wells, 1955), facilitant l'accès d'oxygène à la surface,
- un rapprochement la zone de réaction de l'interface solide-liquide, ce qui pourrait permettre un meilleur transfert de chaleur au barreau, et donc un taux de fusion plus rapide,
- une diminution de l'épaisseur d'oxyde, donc facilite la réaction d'oxydation dans le liquide.

Les résultats des expériences réalisées ne permettent malheureusement pas de conclure sur ces points. Des expériences complémentaires utilisant des puretés d'oxygène variables, ou bien des essais de combustion assistée par un jet d'oxygène sous pression seraient nécessaires.

Il semble que dans notre configuration, l'influence mécanique du flux d'oxygène sur la propagation est plus importante que son influence « chimique » : elle augmente considérablement la vitesse de propagation, alors qu'elle diminue la température de surface.

Un flux d'oxygène favorise donc globalement la propagation, sauf lorsque les conditions de soufflage deviennent telles qu'elles refroidissent le liquide, c'est-à-dire à des vitesses supérieures à 30 m.s^{-1} environ frappant la surface de front ; en revanche, lorsque le flux d'oxygène est rasant, la vitesse est toujours un facteur aggravant de la propagation, pour toutes les vitesses qui ont été testées, de $1,6$ à 60 m.s^{-1} .

Effet des conditions d'allumage sur la propagation L'utilisation du laser comme source d'allumage présente de nombreux avantages, comme sa reproductibilité et la possibilité de quantifier exactement l'énergie utilisée. Ces caractéristiques, en utilisant des puissances et des durées d'impulsion variables, permettent de déterminer quelle est l'influence des conditions d'allumage sur la propagation.

Un chauffage préalable de l'échantillon avant allumage a été réalisé, et les résultats obtenus ont clairement montré que ce préchauffage augmente la vitesse de propagation, alors pourtant qu'aucune modification de la température du liquide en combustion n'a été mesurée (voir § VII.2.1.e). Ces résultats confirment ceux qui ont déjà été obtenus par Sato et Hirano (1986). Ils ont observé la propagation de la combustion de barreaux d'acier doux (configuration de bas en haut) pour des températures du barreau jusqu'à 1473 K et ont observé une nette augmentation de la vitesse de propagation lorsque la température du barreau augmente. La température du liquide en combustion, qu'ils ont mesurée par pyrométrie, est également restée indépendante de la température initiale du barreau.

Ces résultats montrent qu'il existe bien un effet aggravant du préchauffage de l'échantillon sur la propagation. Ainsi, si l'utilisation de certains paramètres de puissance et de durée d'impulsion provoquait un échauffement du barreau, il est probable que cela influencerait également sur le déroulement de la propagation. Les expériences de propagation qui ont été menées pour des durées, puissances d'impulsion et vitesses d'oxygène variables ont montré que :

- Lorsque l'énergie de l'impulsion est proche du seuil de propagation auto-entretenue, quelles que soient la puissance et la vitesse du flux d'oxygène, la vitesse de régression est indépendante des conditions d'allumage.
- Pour des énergies supérieures au seuil, deux cas de figure se présentent :
 - Si le flux d'oxygène est faible, alors la vitesse de régression après l'arrêt du laser augmente avec l'énergie utilisée pour l'allumage.
 - Si le flux d'oxygène est élevé, elle est indépendante des conditions d'allumage.

Or, les flux d'oxygène faibles (faibles pertes thermiques) et un allumage lent (diminution du gradient thermique dans le barreau) sont les plus à même de provoquer un échauffement progressif du barreau. Cet échauffement est permis :

- par la vitesse de régression moindre : la chaleur a le temps de se propager dans le barreau et de préchauffer efficacement ;

– et par les pertes de matière liquide en combustion, et donc de chaleur réduite fournissant une source d'énergie pour le chauffage.

Il semble donc que les conditions d'allumage peuvent dans certains cas influencer sur la propagation par préchauffage du barreau. En effet, le chauffage du barreau facilite la fusion de métal frais, qui permet d'augmenter la vitesse de propagation de la combustion. Cependant, la température de surface du liquide en combustion n'est pas modifiée par ce préchauffage. En effet, au moment où le liquide est fondu, l'élévation de température du liquide est due à la combustion principalement, et éventuellement au chauffage par le laser (en régime forcé).

À l'inverse, lorsque la vitesse du flux d'oxygène est très importante et que préchauffage est minimal (c'est-à-dire allumage par une impulsion de puissance élevée et de durée courte), le refroidissement de la surface fondue est très rapide. Ainsi, pour les vitesses d'oxygène élevées, il est nécessaire d'utiliser une puissance d'impulsion plutôt faible et/ou une durée d'impulsion suffisamment longue pour assurer convenablement l'obtention du régime de propagation auto-entretenu.

VII.2.2.c Quel est le mécanisme limitant la combustion ?

Comme nous l'avons vu au § II.6.2.c, la combustion du métal dans une atmosphère d'oxygène peut être limitée par 4 phénomènes :

- le mécanisme d'incorporation de l'oxygène à la surface de l'oxyde (selon Hirano *et al.*) ou le mécanisme d'incorporation de l'oxygène au niveau de l'interface oxyde liquide-fer liquide (selon Steinberg et Wilson) ;
- la diffusion de l'oxygène au-travers de l'oxyde liquide ;
- le transfert de chaleur/la fusion de métal frais ;
- l'approvisionnement en oxygène gazeux à la surface.

La réaction de l'oxygène avec le fer est généralement écartée comme phénomène limitant, étant considérée comme très rapide devant les autres phénomènes ; cependant, il n'existe pas de consensus au sujet du mécanisme qui limite la combustion pendant la propagation, et il est possible que le mécanisme limitant change selon les conditions de pressions et les conditions de soufflage. Le paragraphe ci-dessous a pour objectif de confronter les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse aux différentes hypothèses concernant le mécanisme limitant.

À faible vitesse d'oxygène et faible flux de liquide À faible vitesse du flux d'oxygène et faible flux de liquide, nous avons constaté sur du fer pur une augmentation de la température du liquide en combustion et de la vitesse de régression avec la pression d'oxygène de 1 à 20 bars (voir § VII.2.1.f), indiquant une augmentation de la vitesse de réactions avec la pression.

Trois mécanismes peuvent être affectés par la pression d'oxygène gazeux : la diffusion de l'oxygène gazeux au travers d'une couche gazeuse d'impuretés à la surface du liquide, l'incorporation de l'oxygène dans le liquide et la diffusion d'oxygène dans le liquide.

La diffusion de l'oxygène au travers d'une couche gazeuse d'impuretés n'est vraisemblablement pas le mécanisme limitant lorsque le flux d'oxygène et le flux de liquide sont faibles. En effet, la plupart des expériences menées dans cette thèse ont été réalisées avec une concentration d'oxygène élevée (99,5 %). La formation d'une couche gazeuse d'impuretés en surface supposerait une vitesse de consommation de l'oxygène très importante. Par ailleurs, quelques essais réalisés à faible flux avec une pureté d'oxygène de 99,995 % n'ont pas montré de différence sensible de comportement.

L'épaisseur importante de la couche de liquide oxydée pourrait nous amener à penser que la diffusion de l'oxygène au travers de cette couche est une étape lente, et donc qu'elle pourrait limiter la propagation. Effectivement, une augmentation de pression, en générant une augmentation de la concentration d'oxygène adsorbé en surface, génère des gradients d'oxygène plus élevés dans le liquide, qui peuvent accélérer la diffusion. Dans ce cas, un gradient d'oxygène devrait exister dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde L_2 de surface. Nous n'avons pu effectuer d'expériences dans lesquelles nous « trempions » les échantillons pour

vérifier ce point, mais les expériences réalisées par Steinberg *et al.* dans ce sens ont clairement montré que ce gradient était très faible, et localisé au niveau de l'interface oxyde liquide-fer liquide sur moins de 300 μm . Il est donc peu probable que ce soit la diffusion de l'oxygène dans le liquide qui limite le processus.

Nous avons vu en revanche que *l'incorporation de l'oxygène* par la surface liquide dépend de la pression d'oxygène P_{O_2} à la surface lorsque la température est élevée et que la pression est faible (voir § II.3.2), mais qu'elle en est indépendante à plus haute pression. Les résultats obtenus par Steinberg *et al.*, Sato *et al.* et par Kirschfeld avant eux (voir § II.5.2.b) semblent montrer une dépendance linéaire du taux de régression des barreaux en $\sqrt{P_{O_2}}$ pour des pressions en deçà de 20 à 45 bars, (selon le diamètre des barreaux), et une diminution de l'influence de la pression au-delà. Nos résultats sont insuffisants pour confirmer ou infirmer cette relation, mais semblent en tous cas respecter cette tendance (voir § VII.2.1.f).

Hirano *et al.* (1983), dans leur étude sur les mécanismes limitants possibles, identifient cette dépendance du taux de régression en $\sqrt{P_{O_2}}$ comme caractéristique d'un mécanisme limité par l'incorporation d'oxygène moléculaire en surface du liquide. Wilson *et al.* (1997) quant à eux, constatant la présence de deux phases distinctes dans le liquide en combustion et d'un « excès » d'oxygène dans la phase externe, ont postulé que la combustion était limitée par la réaction à l'interface entre l'oxyde liquide contenant un excès d'oxygène et le fer liquide non oxydé, selon un mécanisme de LHHW. Ils obtiennent ainsi une bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et leur modèle. Cependant, l'expression du taux fonctionnel de LHHW r que Wilson *et al.* proposent présuppose que l'adsorption de l'oxygène à l'interface se fasse au niveau de deux sites, comme l'oxygène moléculaire, d'où la dépendance de r en $\sqrt{P_{O_2}}$ (voir équation B-11). Il semble cependant que, étant donné les formes ioniques variées susceptibles d'être présentes dans l'oxyde contenant de l'oxygène « en excès », ce choix est difficile à justifier. En revanche, la dépendance effective du taux de régression observée par Kirschfeld, Steinberg *et al.* et Hirano *et al.* en $\sqrt{P_{O_2}}$ semble indiquer que c'est bien l'adsorption de l'oxygène moléculaire O_2 à l'interface oxygène-liquide qui est responsable de cette dépendance.

À forte vitesse d'oxygène et fort flux de liquide À forte vitesse du flux d'oxygène et forte vitesse du liquide, l'épaisseur du film d'oxyde et de fer liquide à la surface diminue fortement, et la température à la surface diminue. Il est probable que le mécanisme limitant la propagation soit différent dans cette configuration.

Les essais de Wells (1955) de combustion de barres d'acier et les essais d'Ivarson *et al.* (1993) de découpe de plaques d'acier par jet d'oxygène ont montré que dans ce régime où l'éjection de liquide est importante, la pureté de l'oxygène joue un grand rôle (voir § II.3.4.c), même pour quelques dixièmes de pourcentage d'impuretés dans l'oxygène, de même que la formation de CO issu de la décarburation de l'acier pendant sa combustion. Ceci signifie que, dans leurs configurations, le taux d'oxydation est tel, que la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'impuretés gazeuse accumulée en surface est le mécanisme limitant la combustion.

Les températures de combustion obtenues par Wells dans ce régime sont comprises entre 1 843 et 1 903 K selon la vitesse du gaz ; cependant il a utilisé un jet de gaz sous forme de lame *perpendiculaire* à l'axe du barreau, et concentré au niveau de l'extrémité du barreau, à des vitesses de 15 à 300 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans son cas, la température du liquide en surface est très proche de la température de fusion de l'acier, ce qui s'explique par les vitesses de gaz très élevées qu'il utilise, et la vitesse d'avance maximale du front de combustion obtenue est de 16 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Malgré certaines différences dans le diamètre des barreaux et la configuration de soufflage, certains résultats obtenus dans le cadre de cette thèse peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Wells (1955) : nous avons mesuré une température du liquide en combustion de 2 000 K pendant la propagation auto-entretenu de barreaux d'acier doux soumis à un flux d'oxygène de 60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un taux de régression de la surface variant de 40 à 70 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les essais réalisés dans cette thèse à plus haut flux pourraient donc être limités par la diffusion de l'oxygène au travers d'une couche d'impureté gazeuse en surface. Cependant, il serait nécessaire pour conclure sur ce point de mener une étude sur la propagation de la combustion à vitesse

élevée de flux d'oxygène, en faisant varier la pureté de l'oxygène utilisé.

VII.2.3 Application de la discussion à la compréhension des seuils laser de propagation auto-entretenu

Les essais présentés jusqu'ici montrent que la vitesse du flux d'oxygène et la puissance des impulsions laser peuvent modifier l'allumage, le démarrage de la propagation et le régime de propagation auto-entretenu. Le paragraphe qui suit propose de présenter ces influences en partant de la notion de « seuil » d'énergie nécessaire à l'apparition de ces étapes successives. Les résultats obtenus seront ensuite commentés en s'appuyant sur la compréhension des phénomènes obtenue au § VII.2.2.

VII.2.3.a Seuils de propagation auto-entretenu de l'acier doux

De la même manière que nous avons défini un seuil d'énergie pour l'allumage, nous avons défini un « seuil d'énergie pour la propagation auto-entretenu » ou « seuil de propagation auto-entretenu », correspondant à la quantité d'énergie laser incidente nécessaire à l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenu.

Ce seuil a été déterminé pour différentes vitesses du flux d'oxygène de $1,6 \text{ m.s}^{-1}$ à 60 m.s^{-1} , et pour différentes puissances, de 180 W à 4 kW . À cette fin, plusieurs essais (entre 5 et 10) ont été effectués pour chaque combinaison de vitesse d'oxygène, de durée et de puissance d'impulsion, et le rapport du nombre d'échantillons ayant subi une propagation auto-entretenu (« brûlés ») sur celui d'échantillons éteints spontanément suite à l'arrêt du laser a été calculé. La figure VII.17 (a) montre un ensemble de ces courbes pour la vitesse d'oxygène de 10 m.s^{-1} . La durée seuil t_{seuil} a été prise égale à la valeur pour laquelle le rapport atteint 85 %, et les barres d'erreur verticales représentent deux fois la différence de durée dt_{seuil} entre les durées correspondant aux rapports 15 et 85 %, comme indiqué sur la figure VII.17 (a). Ces valeurs ont permis de déterminer, pour chaque puissance, l'énergie incidente E_{seuil} nécessaire à la propagation auto-entretenu par la relation $E_{seuil} = P dt_{seuil}$; cette énergie seuil est représentée pour les différentes vitesses de gaz testées en figure VII.17 (b).

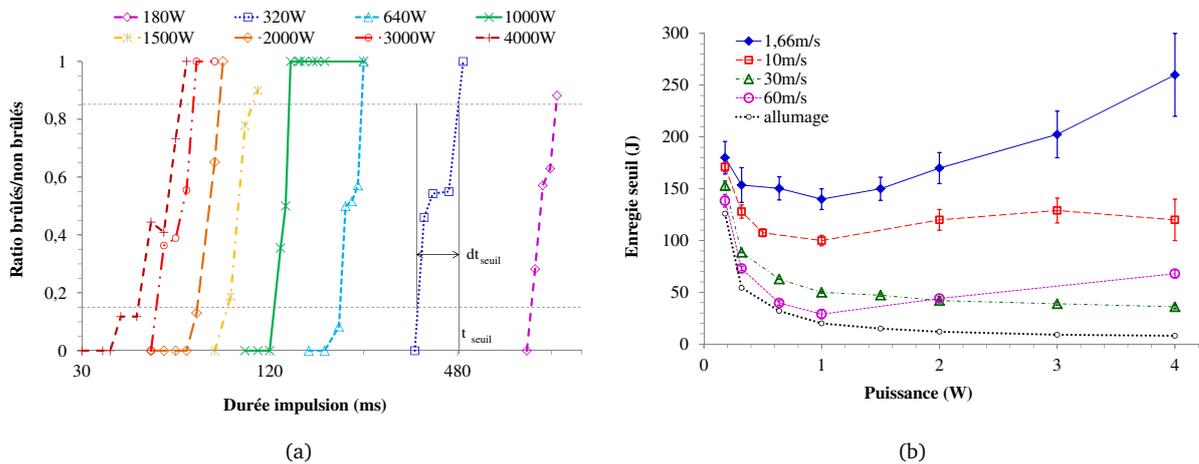


FIGURE VII.17: (a) Détermination des seuils de durée pour la combustion auto-entretenu de barreaux d'acier doux pour un flux d'oxygène de 10 m.s^{-1} ; (b) seuil d'énergie pour la combustion auto-entretenu de l'acier doux pour des flux d'oxygène de $1,66$ à 60 m.s^{-1} .

Les courbes de la figure VII.17 (b) montrent clairement que le seuil de propagation auto-entretenu varie selon la puissance et selon la vitesse du flux d'oxygène. Plusieurs tendances différentes se dégagent selon la vitesse d'oxygène, et selon les gammes de puissance laser. On distingue d'abord deux gammes de puissance : les faibles puissances, de 180 W à 1 kW , et les fortes puissances, de $1,5$ à 4 kW .

Faible puissance laser (de 180 W à 1 kW) Pour toutes les vitesses de flux d'oxygène, le seuil de propagation auto-entretenu diminue quand la puissance augmente, pour atteindre un minimum à 1 kW. Cette tendance est très similaire à celle qui a déjà été rencontrée pour les seuils d'allumage (en pointillés sur la figure VII.17(b)), et peut s'expliquer comme elle par la diminution des pertes de chaleur par conduction dans le barreau à puissance élevée.

En effet, comme nous l'avons vu au § VII.2.1.a, la quantité de liquide formée est directement en relation avec l'établissement du régime de propagation auto-entretenu. Par ailleurs, à ce volume de liquide nécessaire au démarrage de la propagation (par chute ou éjection de la goutte), correspond une quantité d'énergie nécessaire à la fusion de ce liquide. Or, à énergies égales, une impulsion de puissance élevée dure moins longtemps qu'une impulsion de faible puissance, et les pertes thermiques par conduction dans le barreau sont donc réduites. Pour l'impulsion de puissance élevée, la chaleur reste mieux concentrée au sommet du barreau et permet la fusion d'une quantité de liquide plus grande que dans le cas de l'impulsion de faible puissance ; c'est pourquoi l'énergie seuil est plus faible à puissance élevée.

Cette tendance à l'augmentation de l'« efficacité » d'une impulsion à provoquer la propagation auto-entretenu aux puissances croissantes est nettement moins marquée pour les flux de gaz faibles que pour les flux élevés : à $1,66 \text{ m.s}^{-1}$, la diminution de l'énergie seuil entre 180 W et 1 kW n'est que de 20 %, alors qu'elle atteint 80 % à 60 m.s^{-1} .

Une explication de ce phénomène pourrait impliquer l'effet de la puissance sur la présence ou l'absence d'ébullition de décarburation dans la phase qui précède le démarrage de la propagation. En effet, pour les vitesses faibles, le volume de liquide est plus important, et la température est plus élevée (voir § VII.2.1.d). Nous avons vu au § VI.2.1.a que ces deux conditions favorisent une ébullition de décarburation intense, qui peut entraîner des pertes de chaleur importantes (inhibition de la combustion par le CO, pertes thermiques par éjection de matière, par diminution de l'énergie laser absorbée). Ainsi, pour les vitesses d'oxygène faibles et les puissances laser élevées, l'augmentation des pertes thermiques dues à la décarburation s'oppose à la diminution des pertes thermiques par conduction due à la brièveté des impulsions. Ce phénomène pourrait expliquer la moindre diminution du seuil pour les faibles vitesses d'oxygène de la courbe de seuil quand la puissance augmente entre 180 W et 1 kW.

Une autre explication de ceci peut être fournie par le fait qu'à puissance faible (durées typiques des impulsions de 800 à 1 000 ms à 180 W par exemple, selon la vitesse d'oxygène), il existe un effet de préchauffage, qui facilite considérablement la formation rapide d'un volume de liquide important dès l'allumage, indépendamment du soufflage d'oxygène. En effet, le seuil de propagation auto-entretenu est proche du seuil d'allumage pour toutes les vitesses de gaz à 180 W. En revanche, à 1 kW, l'effet de préchauffage est faible (durées typiques des impulsions de 30 à 140 ms seulement, selon la vitesse d'oxygène), et, comme on s'y attend, le seuil de propagation auto-entretenu est d'autant plus éloigné du seuil d'allumage que la vitesse de gaz est faible, c'est-à-dire que la quantité de métal à fondre est grande.

Puissances élevées (de 1,5 kW à 4 kW) Dans la gamme de puissances élevées, on observe des tendances différentes des courbes de seuils selon la vitesse d'oxygène : trois comportements peuvent être distingués :

- À $1,66 \text{ m.s}^{-1}$, l'énergie seuil augmente nettement avec la puissance. La même tendance qu'à $1,66 \text{ m.s}^{-1}$ existe aussi à 10 m.s^{-1} , bien que moins forte.
- À 30 m.s^{-1} on retrouve au contraire la tendance à la baisse déjà observée aux puissances faibles, et la courbe est parallèle à la courbe de l'énergie d'allumage à toutes les puissances.
- À 60 m.s^{-1} , la tendance change de nouveau et l'énergie nécessaire à l'allumage augmente à nouveau avec la puissance.

Afin d'expliquer ces différences de comportement, les courbes de seuil doivent être mises en relation avec les phénomènes observés au § VII.2.1, et synthétisés dans la table VII.2.

Comme il a déjà été mis en évidence dans le chapitre VI (voir notamment figure VI.10), à $1,66 \text{ m.s}^{-1}$ et à partir de 1,5 kW, de la vapeur est observée, ainsi qu'un accroissement de l'ébullition de décarburation du

liquide et des éjections de gouttelettes hors du bain. La formation de vapeur, ainsi que les éjections de matières occasionnent des pertes de chaleur, et empêchent le chauffage de la surface par le faisceau laser, qui est intercepté par les gouttelettes. Ces phénomènes sont vraisemblablement à l'origine de l'augmentation du seuil de propagation auto-entretenu au-delà de 1 kW. La comparaison entre les seuils de propagation auto-entretenu de l'acier doux et du fer pur qui sera faite au § VII.2.3.b confirmera d'ailleurs cette analyse.

Par ailleurs, lorsque la vitesse du gaz augmente, la vapeur diminue ou n'est plus visible en surface : à 10 m.s^{-1} , la vapeur n'est plus visible qu'à 4 kW (voir table VII.2), et les éjections de matières sont moins abondantes. De même, comme il a été montré au § VII.2.1.c, la température de surface au cours de la phase de combustion forcée qui précède la propagation diminue lorsque la vitesse du gaz augmente. Ainsi, la diminution des pertes thermiques par l'ébullition et la dissociation de l'oxyde seraient responsables de la relative stabilité du seuil à 10 m.s^{-1} .

À 30 m.s^{-1} , alors que la vapeur n'est plus du tout visible, et que les éjections de gouttelettes par décarburation sont très réduites, l'énergie seuil de propagation auto-entretenu diminue encore davantage aux puissances croissantes, suivant la même tendance qu'aux faibles puissances, parallèle à la courbe de seuil d'allumage. L'hypothèse émise plus haut selon laquelle ce sont bien les pertes de chaleurs par dissociation/vaporisation et éjection de matière qui sont responsables de l'augmentation de l'énergie seuil à faibles flux d'oxygène et fortes puissances semble donc confirmée.

À 60 m.s^{-1} , une nouvelle augmentation de l'énergie nécessaire au démarrage de la combustion auto-entretenu à forte puissance apparaît. Il semble que cette tendance doive être mise en relation avec la reformation d'oxyde solide (voir figures VII.6 (b), (d) et VII.7 (b)) qui se produit à forte vitesse d'oxygène et à forte puissance laser (zone orange de la table VII.2). Bien que dès 30 m.s^{-1} , et à partir de 1,5 kW, on commence à voir la reformation d'oxyde solide après l'arrêt du laser (lorsque la durée de l'impulsion est proche du seuil), sa surface reste toujours limitée (comme en figure VII.6 (b)), et n'aboutit que de manière exceptionnelle à une extinction. En revanche, à 60 m.s^{-1} , cette couche solide atteint généralement une proportion importante de la surface (comme en figure VII.6 (d)) et l'extinction se produit systématiquement après le démarrage de la propagation si l'impulsion laser n'est pas prolongée.

À cette vitesse d'oxygène, les seuils de propagation et de propagation auto-entretenu se distinguent nettement, et sont d'autant plus éloignés que la puissance est élevée (voir les données de la table VII.3). À 1 kW par exemple, la propagation se produit après 27 ms d'irradiation par le laser, mais la combustion s'interrompt si l'impulsion n'est pas maintenue pendant 29 ms. À 4 kW, il faut la maintenir 17 ms pour une propagation qui a commencé à 5 ms.

L'apparition d'oxyde solide est vraisemblablement due au brusque refroidissement de la surface, suite à l'éjection violente par l'oxygène du liquide sur les côtés. Plus la vitesse d'oxygène est élevée, plus le refroidissement est en effet important. D'autre part, ce phénomène est fortement accentué aux fortes puissances, ce qui pourrait paraître à première vue contradictoire. En fait, comme nous l'avons vu au § VII.2.2, les impulsions laser courtes et à fortes puissances sont celles qui occasionnent le moins de pertes de chaleur par convection dans le barreau solide, et donc qui contribuent le moins à chauffer le barreau solide. À l'arrêt du laser, le gradient thermique est donc plus important et la combustion dans la fine couche de liquide de surface n'est pas suffisante pour éviter le refroidissement de la surface.

VII.2.3.b Comparaison du fer pur et de l'acier doux de l'acier doux

Peu d'expériences de combustion dynamique ont été réalisées sur le fer pur dans le cadre de cette thèse, à cause du coût élevé des échantillons. Il a cependant été possible de déterminer un seuil de propagation dans des conditions de soufflage lent ($1,66 \text{ m.s}^{-1}$) à partir d'un nombre réduit d'essais. Les seuils d'allumage et les seuils de propagation auto-entretenu sont présentés en figure VII.18, comparés à ceux de l'acier doux. Étant donné le faible nombre d'essais, la méthode de détermination du seuil est différente de celle qui a été suivie pour l'acier doux : 4 ou 5 essais ont été réalisés à des durées d'impulsion croissantes assez rapprochées, un

par durée ; la durée du premier essai qui mène à une combustion auto-entretenu est considérée comme la durée-seuil. Les barres d'erreur de la courbe ainsi obtenue (traits pointillés, en figure VII.18) correspondent aux durées qui séparent les impulsions de durées-seuils des impulsions de durées inférieures testées.

Malgré la légère différence de diamètre des échantillons (3,2 mm pour l'acier doux, et 3 mm pour le fer pur), on constate que les seuils d'allumage sont très proches, le fer pur étant légèrement plus difficile à allumer que l'acier doux. Cependant, leurs seuils de propagation auto-entretenu sont considérablement différents.

Pour le fer pur comme pour l'acier doux, deux zones sont distinctes sur les courbes de l'énergie seuil en fonction de la puissance :

- une zone de 180 W à 1 kW environ, dans laquelle l'énergie seuil de propagation auto-entretenu diminue quand la puissance augmente ; le seuil de propagation du fer pur est inférieur de 20 % à celui de l'acier doux à 180 W, et inférieur de 50 % à 1 kW ;
- une zone de 1,5 kW à 4 kW, où l'énergie seuil de propagation auto-entretenu augmente avec la puissance ; cependant, l'augmentation du seuil avec la puissance est beaucoup plus faible pour le fer pur (+ 25 % de 1 kW à 4 kW) que pour l'acier doux (+ 86 %), et l'écart avec l'acier s'accroît.

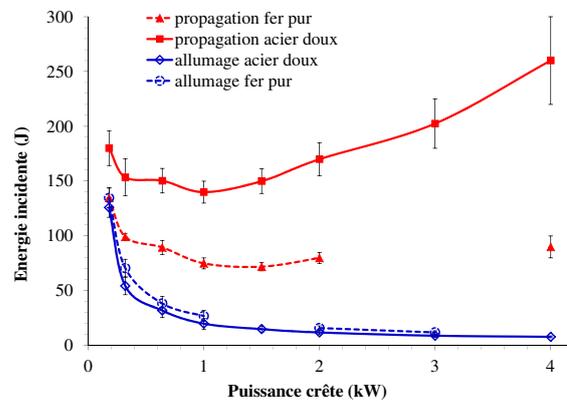


FIGURE VII.18: Seuils d'énergie incidente d'allumage et de propagation : (a) comparaison de l'acier doux et du fer pur ; (b) comparaison de l'acier doux et de l'acier inoxydable.

Les mêmes tendances se retrouvent donc pour l'acier doux et le fer pur, et les mêmes explications peuvent s'appliquer aussi au cas du fer, à savoir :

- de 180 W à 1 kW : l'augmentation de la puissance va de pair avec la diminution des pertes thermiques par conduction, ce qui augmente l'« efficacité » de l'impulsion laser à produire le volume nécessaire au démarrage de la propagation ;
- de 1 kW à 4 kW : l'augmentation de la puissance induit la dissociation de l'oxyde à la surface qui est responsable de la diminution de l'« efficacité » de l'impulsion laser à produire le volume nécessaire au démarrage de la propagation.

Cependant, les seuils sont globalement beaucoup plus faibles pour le fer pur que pour l'acier doux. La présence de carbone dans l'acier doux étant la principale différence entre l'acier doux et le fer pur, l'ébullition de décarburation semble la cause la plus évidente de cette plus grande difficulté de l'acier doux à atteindre le régime de propagation auto-entretenu. Néanmoins, comme il a été détaillé au § VI.2.2.b, la décarburation, par l'ébullition intense qu'elle provoque pourrait à la fois favoriser ou inhiber la combustion. Les résultats obtenus concernant les seuils de propagation permettent clairement de conclure que ce sont les effets inhibant de l'ébullition de décarburation qui l'emportent sur les effets favorisant la combustion, et ce à toutes les puissances laser.

VII.3 Acier inoxydable

Le déroulement de la propagation de la combustion de l'acier inoxydable est différent de celui de l'acier doux et du fer pur. En effet, la solidification de la chromite aux alentours de 2 400 K, déjà mise en évidence au § VI.3.1.b perturbe considérablement la combustion.

Dans cette section, le mode général de combustion dynamique de l'acier inoxydable sera d'abord décrit, puis l'influence de la vitesse d'oxygène et des paramètres laser d'allumage sur la propagation sera dégagée. La discussion qui suivra permettra de décrire un schéma du déroulement de la combustion dynamique de l'acier inoxydable et d'expliquer l'effet de la vitesse de l'oxygène et des conditions d'allumage sur celui-ci. Les seuils en énergie laser des différentes étapes de la combustion de l'acier inoxydable seront ensuite présentés, et commentés d'après les explications données lors de la discussion.

VII.3.1 Description des résultats

VII.3.1.a Observations générales

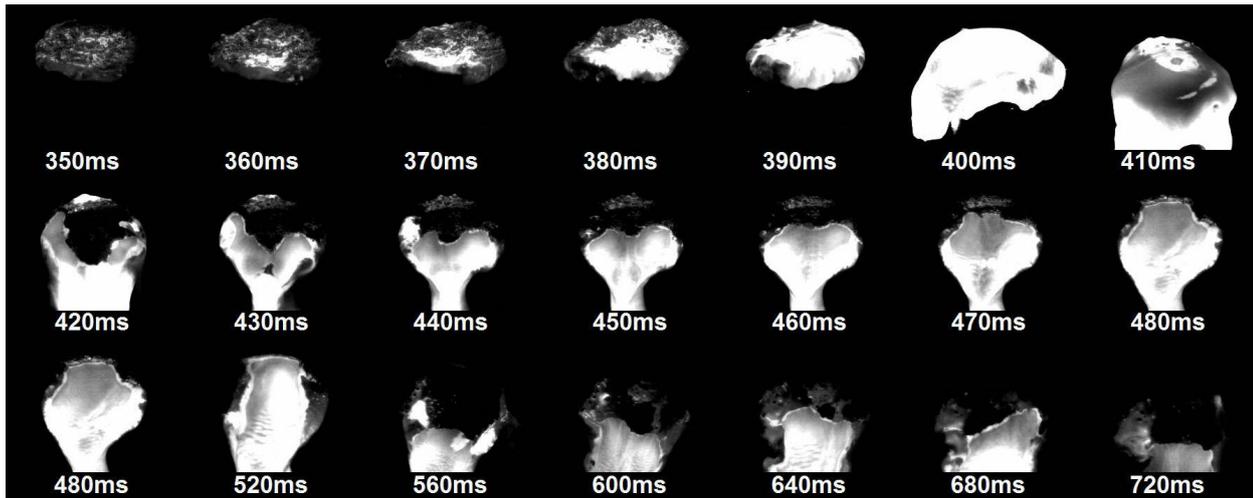
Les figures VII.19 et VII.20 montrent le déroulement typique de la propagation de la combustion de barreaux, en régime forcé et au début de la propagation (figure VII.19), et en régime de propagation auto-entretenu à faible vitesse d'oxygène (figure VII.20).

Combustion forcée, effet de la chute de liquide Nous avons vu au § V.3 que la fusion de la couche d'oxyde qui se forme en surface lors du chauffage par laser (figure VII.19 de $t = 360$ à $t = 380$ ms) est responsable de l'allumage. La propagation de la combustion se fait ensuite par l'écoulement du liquide hors de l'extrémité du barreau (figure VII.19 à $t = 400$ ms), comme dans les cas du fer pur et de l'acier doux, sous l'action de la pression dynamique du gaz et/ou de la gravité. La perte de matière qui s'ensuit induit immédiatement une diminution de la température de surface (figure VII.19 à $t = 410$ ms) et entraîne la formation d'une croûte d'oxyde solide dès que le liquide atteint une température inférieure à 2 400 ou 2 300 K environ. Cette croûte inhibe fortement la combustion du métal liquide sous-jacent (figure VII.19 à $t = 420$ ms), et la propagation se fait alors au gré des coulées de métal frais s'échappant de la gangue d'oxyde. Le liquide coule le long du barreau, sous l'action de la gravité et de la friction du flux d'oxygène le long du liquide.

À l'arrêt du laser Comme dans le cas de l'acier doux, la température du liquide chute de nouveau rapidement à l'arrêt du laser ; cependant, dans le cas de l'acier inoxydable, la formation de la couche d'oxyde solide qui s'ensuit inhibe fortement la propagation. Dans des conditions de soufflage faible, associées à des impulsions laser de puissances élevées et de durées importantes, on peut observer un retardement de l'apparition de la couche d'oxyde solide, grâce à la chaleur emmagasinée dans le liquide. Ceci permet alors le déroulement d'une phase de combustion statique après l'arrêt du laser, (voir figure VII.20, à $t = 100$ ms, par exemple), pendant laquelle l'oxydation en phase liquide se poursuit, faisant croître le volume de la goutte à l'extrémité, jusqu'à la propagation.

Dans tous les cas, si la propagation se produit, elle le fait toujours d'une manière discontinue (voir figure VII.20), par des cycles de ralentissement et de reprise successifs de la combustion, ce qui rend impossible la mesure d'une vitesse d'écoulement du liquide, toujours changeante. Ainsi, dans le cas de l'acier inoxydable, le démarrage de la propagation est nettement distinct de l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenu.

Ce mode de propagation rend également difficile la mesure d'une vitesse de propagation ou de vitesse de régression du barreau, qui n'ont donc pas été mesurées. De même, la température du liquide en combustion est très changeante, à cause de ces cycles de ralentissement et de reprise successifs de la combustion, et elle est donc plus difficile à mesurer de manière significative.



(a)

FIGURE VII.19: Allumage et propagation de la combustion au sommet d'un barreau d'acier inoxydable (30 m.s^{-1} – 320 W - 1000 ms).

Par ailleurs, ici plus encore que dans le cas de l'acier doux et du fer pur, la destruction totale du barreau ne correspond pas à la consommation totale du métal formant le barreau par combustion. Au contraire, et spécialement pour les fortes vitesses d'oxygène, on retrouve dans la plupart des essais des morceaux d'acier partiellement brûlé dans les résidus de combustion (voir par exemple en figure VII.24 (g)). Ainsi, la destruction totale du barreau se fait souvent lorsque le métal solide a été rongé en un point ou en plusieurs points du barreau, provoquant sa dislocation. Par ailleurs, à cause des cycles de ralentissement et de reprise successifs de la combustion, contrairement à ce qui a été observé pour l'acier doux ou pour le fer pur, il est possible et même fréquent que la combustion s'arrête après un début de propagation.

La description ci-dessus indique les caractéristiques typiques de la combustion de l'acier inoxydable. Cependant certaines caractéristiques particulières de la propagation sont variables selon la puissance laser utilisée pour initier le processus, et selon la vitesse du flux d'oxygène. Les paragraphes suivants ont pour objectifs de décrire ces particularités.

VII.3.1.b Propagation en régime forcé

La table VII.5 établit un bilan des phénomènes observés en fonction de la puissance laser et de la vitesse du flux d'oxygène, pendant le régime de combustion forcée, c'est-à-dire au cours de l'impulsion laser, à la fois avant et après la propagation. Les figures VII.21 (a) à (e) et figures VII.22 (b) à (d), et VII.23 (a) et (b) représentant des séquences d'images de combustion dynamique d'acier inoxydable dans des conditions de puissance laser et de vitesse d'oxygène variables, permettent d'illustrer certains des cas indiqués dans la table VII.5

À faibles vitesses d'oxygène ($< 5 \text{ m.s}^{-1}$) À faible flux d'oxygène, comme le montrent les images des figures VII.21 (a) et (b), la propagation démarre après la fusion d'une quantité importante de liquide au sommet du barreau. La goutte de liquide formée à l'extrémité verse sur le côté, formant un écoulement unique de largeur variant de 1 à 2 mm, d'une manière asymétrique. Cette chute entraîne une diminution de la température de surface du liquide au sommet du barreau. Tant que le laser continue à chauffer la surface sous un angle d'incidence assez proche de la normale, le liquide qui s'écoule reste cependant à une température suffisante pour que la formation d'oxyde solide soit évitée, quelle que soit la puissance laser. En revanche, lorsque l'impulsion laser s'arrête (figure VII.21 (a) à $t = 837 \text{ ms}$), que le barreau quitte légèrement l'axe du

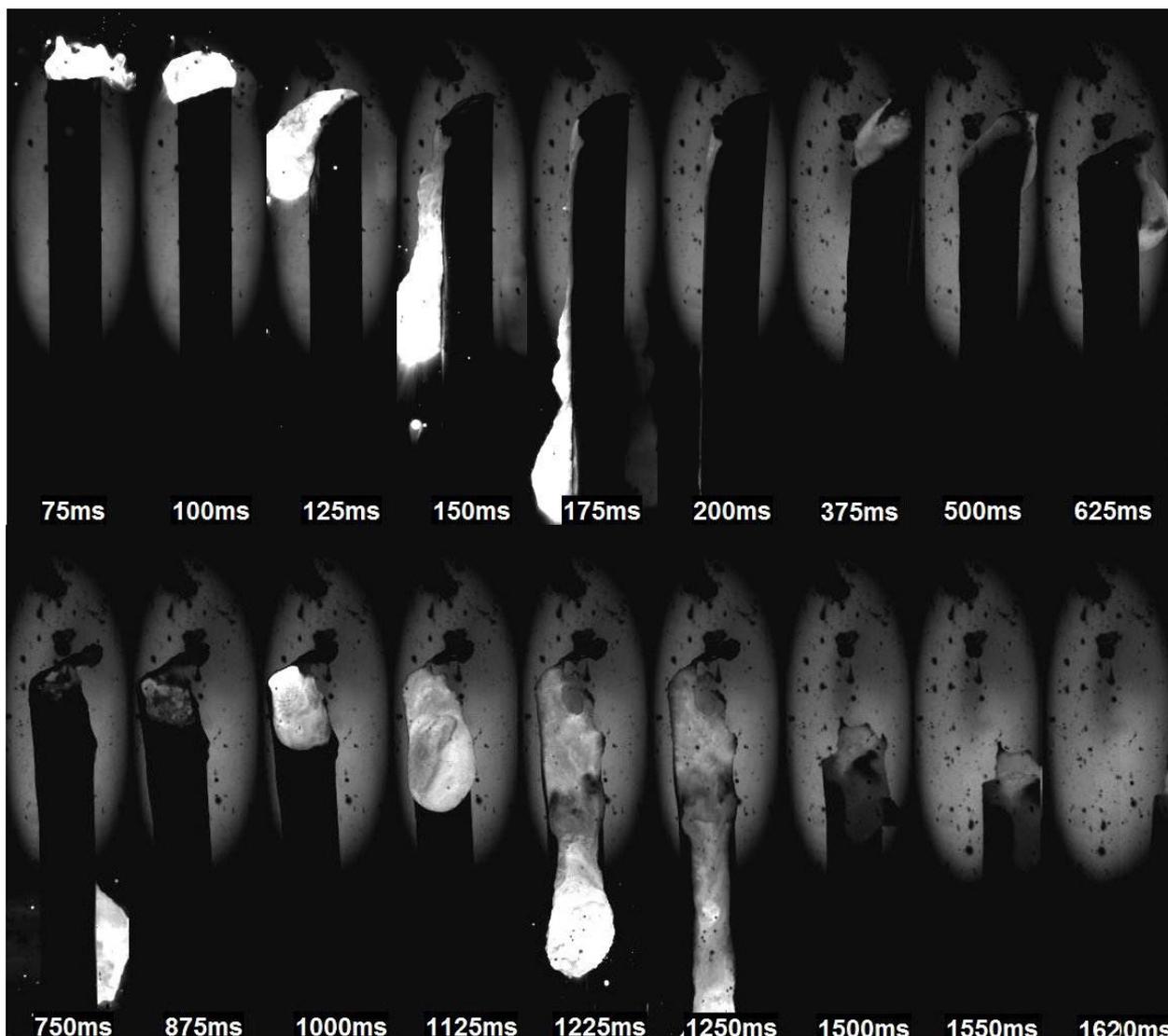


FIGURE VII.20: Propagation de la combustion sur un barreau d'acier inoxydable (10 m.s^{-1} – 4 kW - 75 ms).

	180 W	320 W	640 W	1 kW	1,5 kW	2 kW	3 kW	4 kW
$3,4 \text{ m.s}^{-1}$			Fig. VII.21(a)					Fig. (b)
20 m.s^{-1}	Fig. VII.21(c)				Fig. VII.21(d)			
40 m.s^{-1}			Fig. VII.22(a)				Fig. VII.22(b)	
60 m.s^{-1}	Fig. VII.22(c)	Fig. VII.22(d)			Fig. VII.23(a)			Fig. VII.23(b)

- Vapeur en surface pendant l'impulsion laser
- Fusion de l'oxyde solide, sans reformation pendant l'impulsion laser
- Fusion de l'oxyde solide, puis reformation à la propagation (même pendant l'impulsion)
- Présence d'une couche solide tout au long de la combustion

TABLE VII.5: Phénomènes observés lors du déroulement de la combustion de l'acier inoxydable selon la puissance et la vitesse d'oxygène.

faisceau laser (figure VII.21 (a) $t = 537$ ms, et figure VII.21 (b) à $t = 379$ ms), ou que l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface devient trop éloigné de la normale (figure VII.21 (a) $t = 687$ ms), de l'oxyde solide se reforme à la surface du liquide. Comme il a été observé au chapitre VI, le régime de combustion forcée est accompagné de la présence de vapeur à partir de 1,5 kW, et seulement pour les vitesses d'oxygène faibles (zone rouge sombre de la table VII.5).

À vitesses d'oxygène élevées ($> 20 \text{ m.s}^{-1}$) Lorsque le flux d'oxygène augmente, trois types de phénomènes ont été observés, selon la puissance de l'impulsion laser :

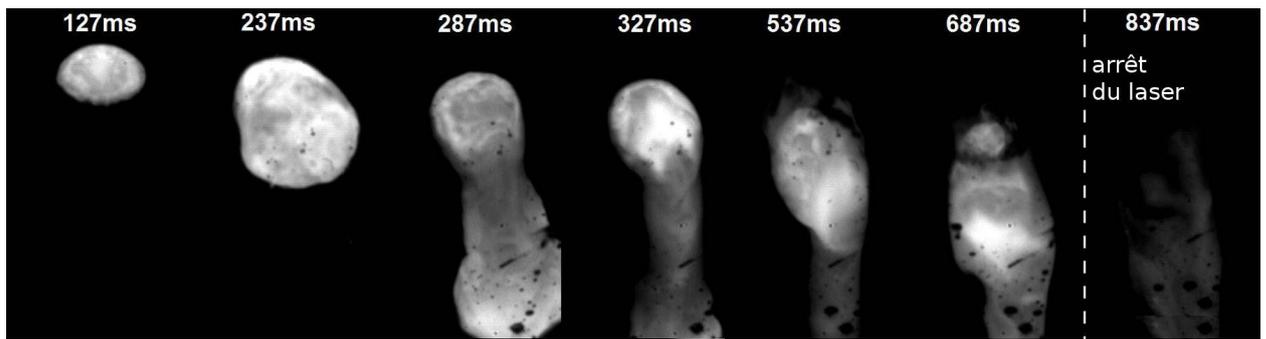
- *Zone rouge de la table VII.5* : à puissance élevée, comme pour les faibles flux d'oxygène, l'ensemble du liquide fond et reste liquide pendant toute la durée de l'impulsion laser (voir figures VII.21 (d), VII.22 (b) et VII.23 (b)), sauf lorsque l'inclinaison du front de fusion/combustion devient très grande. Le laser ne chauffe alors plus efficacement la surface et la couche d'oxyde solide se reforme (voir figure VII.21 (d), à partir de $t = 409$ ms).
- *Zone verte de la table VII.5* : à puissance faible (voir figure VII.21 (c), figure VII.22 (c) et figure VII.22 (d)), une partie conséquente de la surface de l'extrémité du barreau reste toujours solide, alors même que le laser continue à la chauffer. De l'acier non-oxydé continue cependant à fondre sous cette couche solide. Lorsque cette couche, soumise à la pression dynamique de l'oxygène, se rompt par endroits au niveau des côtés, elle permet l'éjection de métal liquide sous-jacent, et donc la propagation (voir aussi figure VII.24). Plus la puissance laser est faible, plus la couche d'oxyde de surface semble solide et difficile à rompre ; en revanche, lorsque l'écoulement se fait, il est plus abondant qu'aux puissances élevées (voir par exemple figure VII.22 (c)), emportant rapidement l'ensemble du barreau fragilisé.
- *Zone jaune de la table VII.5* : aux puissances intermédiaires (voir figure VII.22 (a) et figure VII.23 (a)), l'oxyde solide de surface fond d'abord, comme aux puissances élevées. Cependant, il se reforme immédiatement lors de la diminution de température consécutive au démarrage de la propagation (voir figure VII.22 (a) de $t = 115$ ms à $t = 202$ ms).

Des mesures de température par pyrométrie spectrale au niveau de la surface de l'extrémité du barreau en combustion forcée ont révélé que la couche d'oxyde solide qui se maintient dans toute la « zone verte » a une émissivité qui reste approximativement constante et d'environ 0,7. Sa température augmente sous l'effet du laser, jusqu'à ce que de l'acier liquide fondu soit éjecté sur les côtés : à ce moment, la perte de chaleur provoquée par l'éjection du liquide induit un refroidissement de la surface de l'oxyde solide.

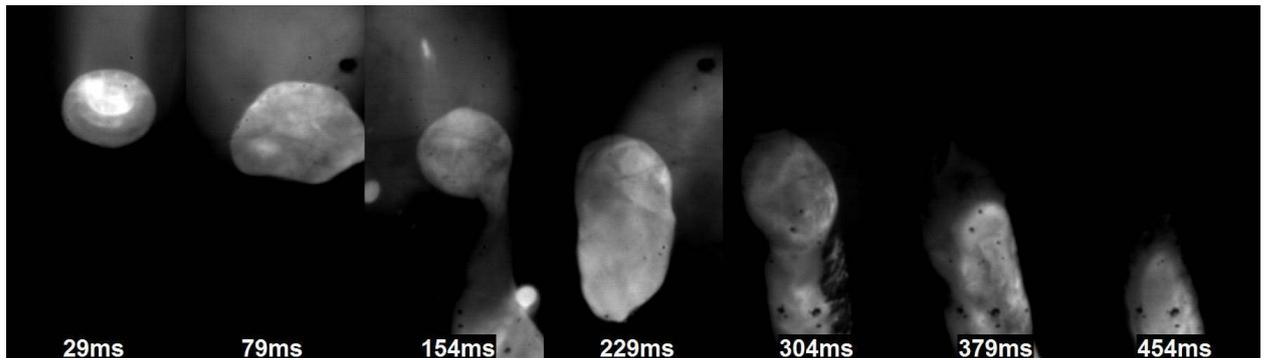
VII.3.1.c Propagation auto-entretenu et destruction totale du barreau ?

Étant donné le caractère instable et cyclique de la combustion en régime dynamique de l'acier inoxydable, il est difficile d'appliquer notre définition du régime de propagation auto-entretenu, à savoir : « régime capable de soutenir la combustion jusqu'à l'épuisement total du métal disponible » adoptée au § II.1.4 à l'acier inoxydable. En effet, dans le cas de l'acier inoxydable, la disparition totale du barreau suite à la propagation n'est pas toujours provoquée par les mêmes mécanismes. Deux processus différents peuvent mener à la destruction complète du barreau selon la vitesse de soufflage :

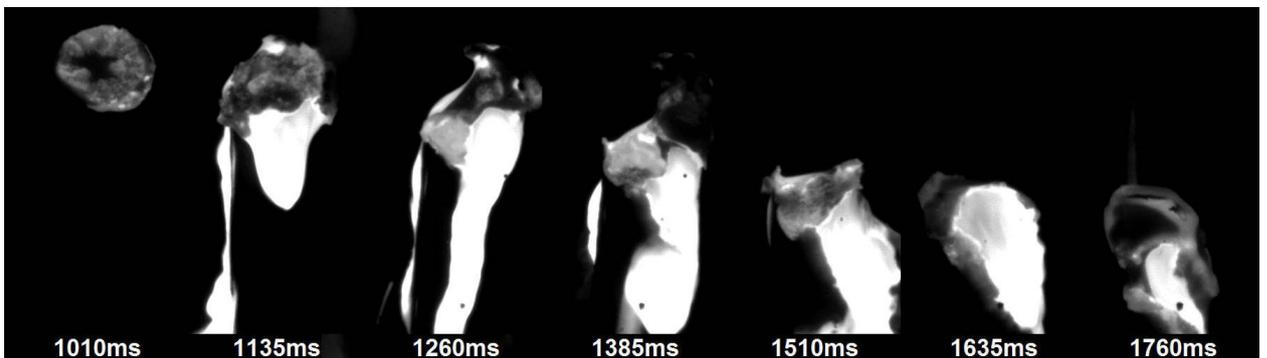
- *pour les vitesses de gaz les plus faibles ($< 5 \text{ m.s}^{-1}$)*, l'ensemble du barreau est fondu à la fin de l'essai. Le liquide coule le long du barreau, reformant régulièrement une couche d'oxyde en surface du liquide. Les « foyers » secondaires qui s'allument sur les côtés, chauffés par le métal fondu, fragilisent le métal et provoquent l'effondrement du barreau sur lui-même. La température est suffisante dans le liquide pour fondre l'ensemble du métal et de l'oxyde, aboutissant au type de résidus des figures VII.25 (a) et (b).
- *pour les vitesses de gaz plus importantes ($> 20 \text{ m.s}^{-1}$)*, le liquide est chassé plus rapidement, parfois éjecté hors du barreau. Le volume de liquide adhérent aux parois du barreau est donc réduit. Lorsqu'une quantité suffisante d'acier inoxydable liquide en combustion est retenue en un point du barreau, elle provoque le démarrage d'un « foyer secondaire », crée un point fragile (comme en bas du barreau de la figure VII.25 (f), pouvant mener à une dislocation de l'échantillon. Le barreau est donc détruit par dislocations successives, menant à la formation de résidus de combustion du type de celui de la figure VII.25 (g).



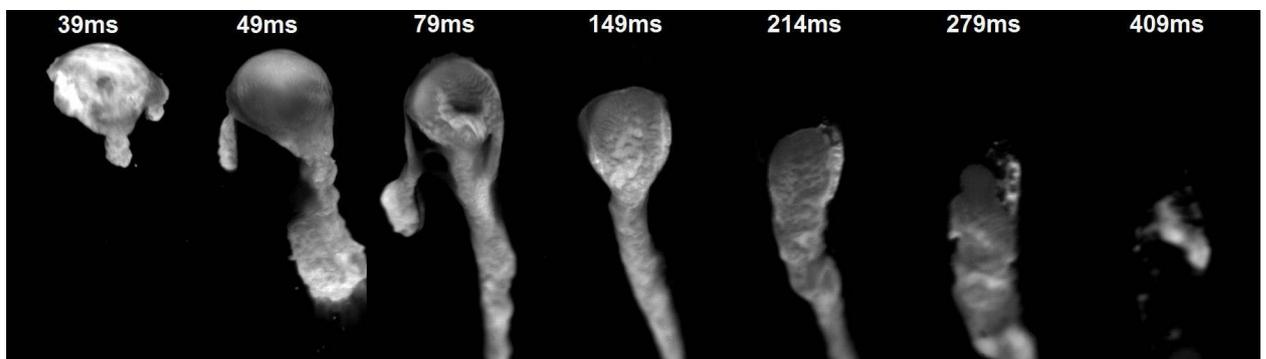
(a) $3,4 \text{ m.s}^{-1} - 640 \text{ W} - 800 \text{ ms}$



(b) $3,4 \text{ m.s}^{-1} - 4 \text{ kW} - 600 \text{ ms}$

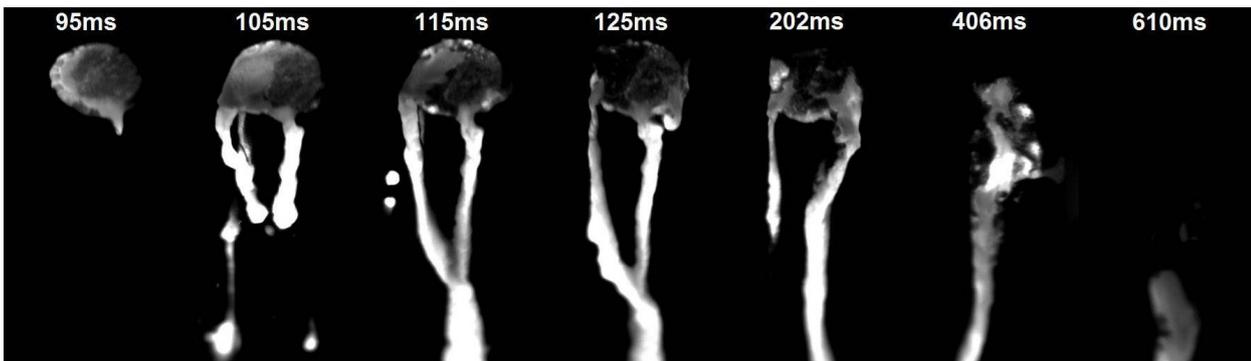


(c) $20 \text{ m.s}^{-1} - 180 \text{ W} - 1800 \text{ ms}$

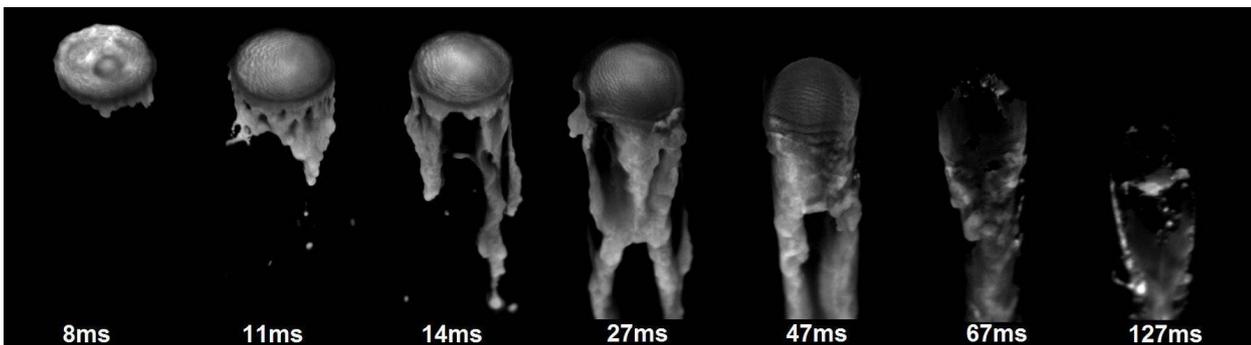


(d) $20 \text{ m.s}^{-1} - 1,5 \text{ kW} - 550 \text{ ms}$

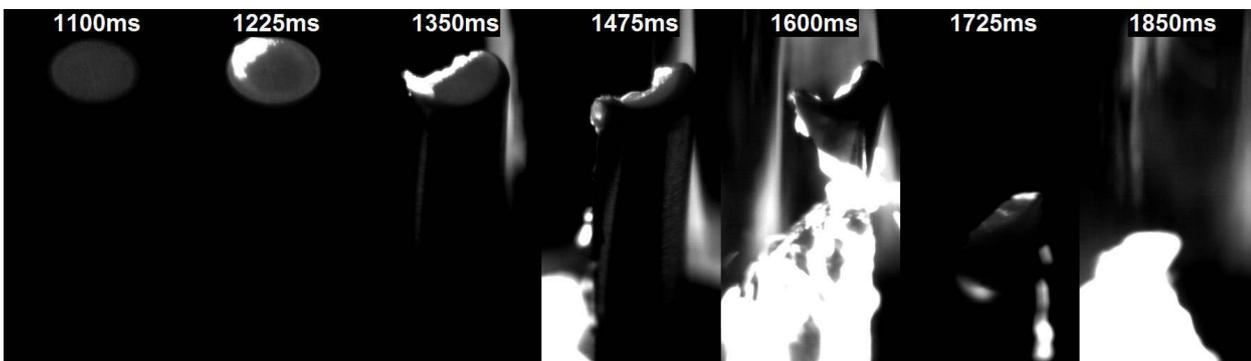
FIGURE VII.21: Combustion d'un barreau d'acier inoxydable.



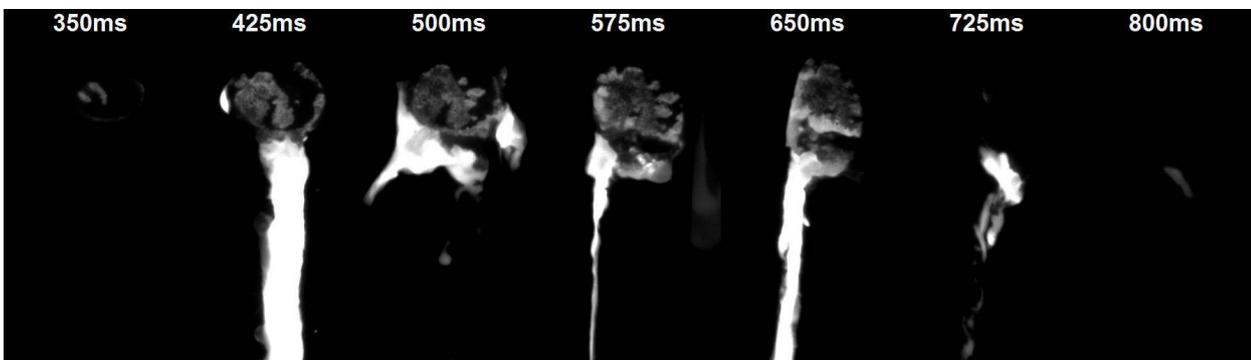
(a) 40 m.s⁻¹ - 640 W - 600 ms.



(b) 40 m.s⁻¹ - 3 kW - 300 ms

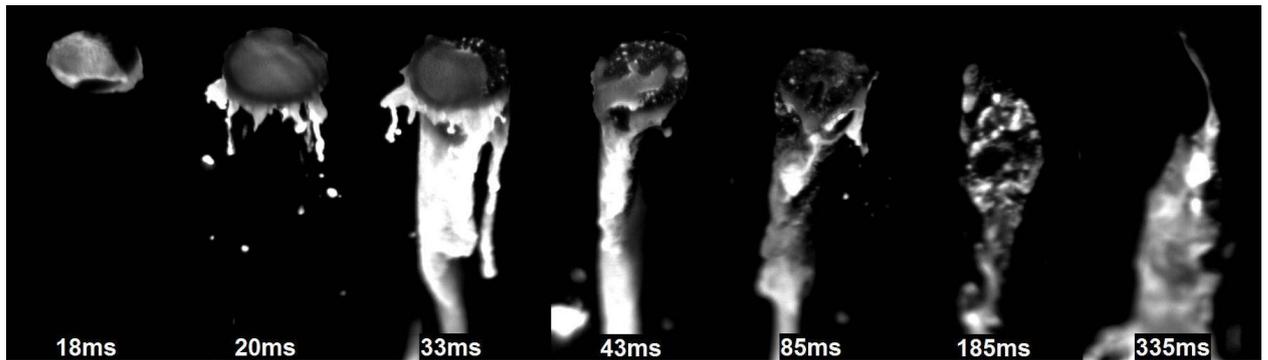


(c) 60 m.s⁻¹ - 180 W - 2100 ms

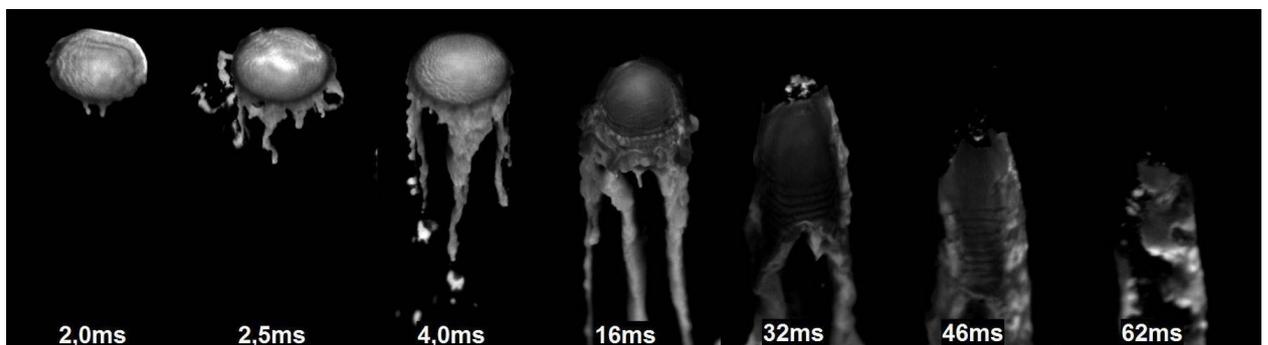


(d) 60 m.s⁻¹ - 320 W - 700 ms

FIGURE VII.22: Combustion d'un barreau d'acier inoxydable.



(a) $60 \text{ m.s}^{-1} - 1,5 \text{ kW} - 400 \text{ ms}$



(b) $60 \text{ m.s}^{-1} - 4 \text{ kW} - 290 \text{ ms}$.

FIGURE VII.23: Combustion d'un barreau d'acier inoxydable.

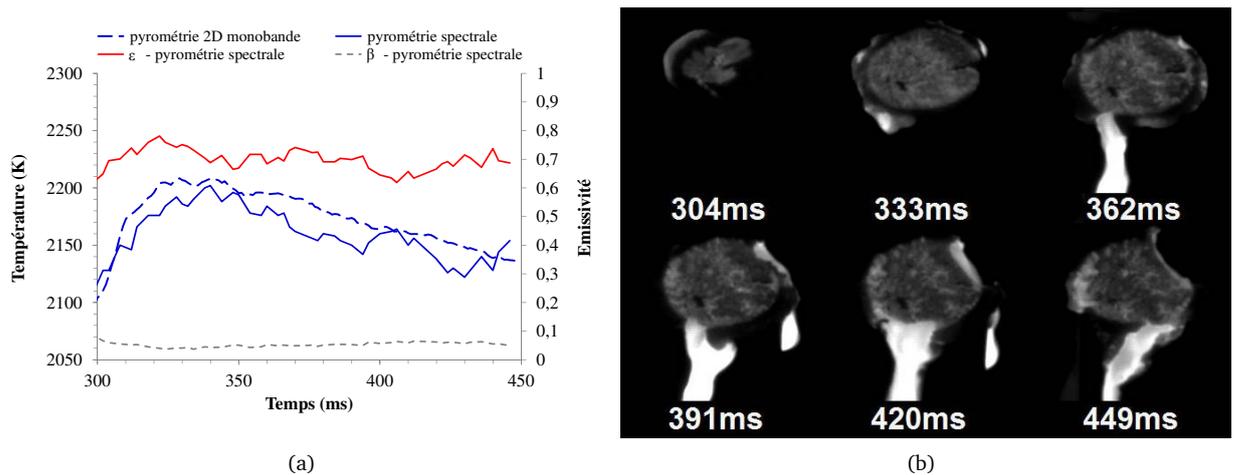


FIGURE VII.24: Combustion d'un barreau d'acier inoxydable pour une vitesse d'oxygène de 40 m.s^{-1} et une impulsion de $320 \text{ W} - 450 \text{ ms}$: (a) évolution temporelle de la température de surface ; (b) images thermiques (800-950 nm) de la surface.

La même tendance que pour l'acier doux a pu être observée pour l'acier inoxydable pour les vitesses élevées du flux d'oxygène :

- une chute de température importante,
- et une épaisseur de la couche liquide réduite.

Lorsque la température du liquide descend sous 2 400 K, il se forme systématiquement une couche d'oxyde solide. Contre toute attente, la couche d'oxyde solide inhibitrice de la combustion se reforme toujours pour les vitesses de soufflage élevées, ayant tendance à protéger le barreau de la combustion. Cependant, à vitesses élevées, l'effet mécanique du gaz est aussi susceptible de faciliter la dislocation du barreau et l'éjection des morceaux disloqués.

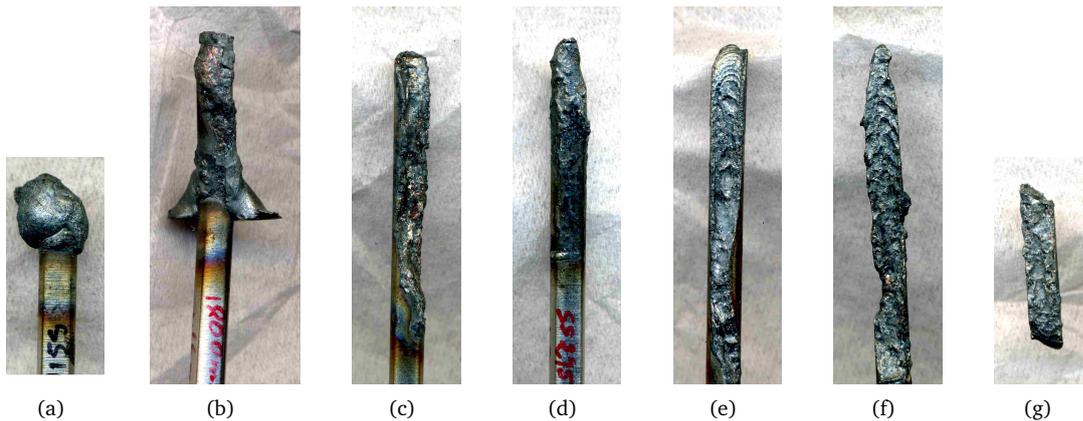


FIGURE VII.25: Résidus de combustion de barreaux d'acier inoxydable pour différentes conditions d'allumage laser et de vitesses de flux d'oxygène (flux d'oxygène croissant) : (a) barreau préchauffé - 20 m.s⁻¹; (b) 180 W - 1,8 s - 3,4 m.s⁻¹; (c) 2 kW - 0,5 s - 20 m.s⁻¹; (d) 180 W - 1,5 s - 60 m.s⁻¹; (e) 4 kW - 0,18 s - 60 m.s⁻¹; (f) 4 kW - 0,29 s - 60 m.s⁻¹; (g) résidu détaché de combustion à haut flux d'oxygène.

VII.3.2 Discussion sur la combustion dynamique de l'acier inoxydable

Dans tous les essais décrits au § VII.3.1, nous avons vu que la formation d'oxyde solide modifie de manière importante les conditions de propagation. La propagation de la combustion sous la forme d'une fusion et oxydation continues en phase liquide, et sans la reformation d'un oxyde solide perturbateur, comme dans le cas du fer et de l'acier doux, n'a jamais pu être observée lors des essais sur l'acier inoxydable réalisés au cours de ce travail de thèse. Au contraire, deux cas de figure se produisent suivant la vitesse du flux d'oxygène, représentés respectivement en figures VII.26 (a) et (b) :

- À *flux d'oxygène faible* : la chute de liquide est retardée, permettant l'accumulation de chaleur au sommet du barreau. Lorsqu'elle se produit, une couche d'oxyde solide se reforme à la surface, et le liquide qui a coulé le long du barreau allume des foyers secondaires qui « rongent » le barreau jusqu'à ce qu'il s'effondre sur lui-même.
- À *vitesse de flux d'oxygène élevée* : la couche d'oxyde reste toujours solide en surface, mais lorsqu'elle se fissure, elle permet l'éjection d'acier liquide non oxydé qui va propager la combustion. L'endommagement progressif le long du barreau finit par aboutir à sa destruction par dislocations successives.

Ceci permet de déduire que, en régime dynamique et à pression atmosphérique d'oxygène, la chaleur issue de la combustion est insuffisante à maintenir une température du liquide au-delà de 2 400 K, et ce, aussi bien pour un écoulement rapide du liquide que pour un écoulement lent. Ainsi, toute propagation « auto-entretenu » aboutissant à la destruction totale du barreau à pression atmosphérique se produit *malgré* la formation de chromite solide.

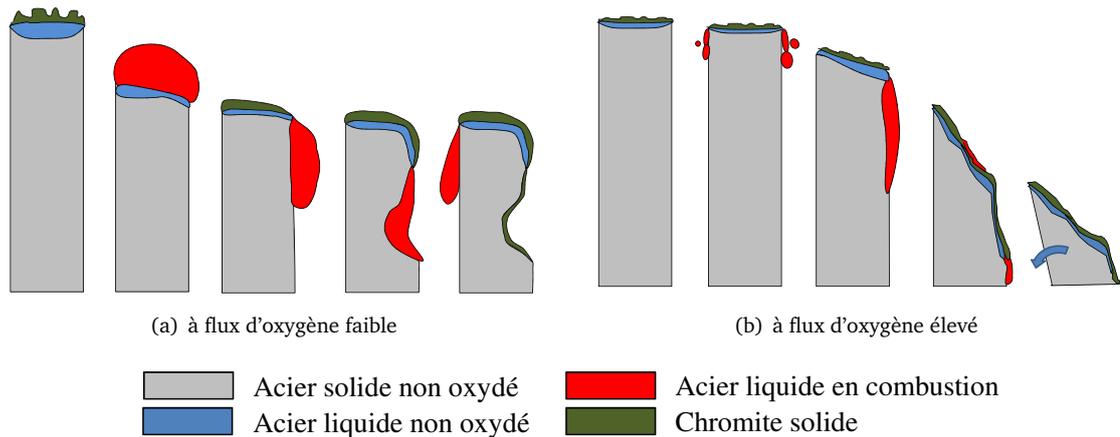


FIGURE VII.26: Schémas du déroulement de la propagation de la combustion de l'acier inoxydable.

Ainsi, les conditions d'allumage et de soufflage favorisant la propagation autonome de la combustion sont les conditions qui s'opposent à la formation de chromite solide, inhibitrice de la combustion :

- une vitesse d'oxygène minimale, minimisant le flux de liquide éjecté, et donc les pertes de chaleur : le liquide qui s'accumule sous l'oxyde peut brûler doucement et fragiliser le barreau.
- une puissance faible associée à une durée d'impulsion importante, permettant de préchauffer le barreau, et de former des poches de liquides sous l'oxyde solide : lorsque la propagation démarre, la fusion de métal frais est facilitée par le préchauffage du barreau, et l'énergie dégagée par combustion élève plus facilement la température du liquide proche de la température de fusion de l'oxyde, encourageant sa rupture.

Cependant, les nombreux essais réalisés dans le cadre du PIT sur des aciers inoxydables similaires au 316L (Steinberg *et al.*, 1989; Werley et Hansel, 1997) montrent qu'à plus haute pression (au-delà du seuil de pression d'environ 35 bars pour des barreaux de 3,2 mm de diamètre), une combustion plus « continue » peut être observée. Ceci signifie qu'à ces pressions, malgré les importantes pertes thermiques occasionnées par la chute périodique des gouttes, le taux de réactions d'oxydation permet de maintenir le liquide au-delà de la température de solidification de la chromite de 2 400 K. La combustion de l'acier inoxydable à faible vitesse d'oxygène et à pression atmosphérique d'oxygène serait donc très semblable à celle du fer, et aurait donc un mécanisme limitant identique. Malheureusement, des mesures de température lors de la combustion sous pression de l'acier inoxydable n'ont pas encore pu être menées dans le cadre de cette thèse pour confirmer ou infirmer une augmentation du taux de réaction sous pression. En revanche, à vitesse d'oxygène plus élevée, la couche d'oxyde protège le barreau ; il semble peu vraisemblable que la combustion puisse être limitée par la diffusion d'oxygène au travers d'une couche d'impuretés gazeuses. Si la température du liquide peut se maintenir au-delà de 2 400 K, ce phénomène pourrait se produire à haute pression et haute vitesse du flux d'oxygène.

VII.3.3 Application de la discussion à la compréhension des seuils laser de propagation et de destruction totale

Les caractéristiques particulières de la combustion de l'acier inoxydable ont rendu nécessaire la distinction des trois évènements ci-dessous :

- l'allumage, correspondant à une augmentation rapide de la température
- le démarrage de la propagation correspondant à l'extension de la combustion hors de la zone initiale au sommet du barreau.
- la destruction totale du barreau pouvant correspondre soit à la disparition du barreau par fusion totale soit à sa disparition par dislocations successives en plusieurs tronçons.

Comme nous l'avons vu, dans le cas de l'acier inoxydable, ces trois événements sont nettement indépendants. Ainsi, l'allumage n'entraîne pas nécessairement la propagation, et la propagation n'entraîne pas nécessairement la destruction totale du barreau. Par ailleurs, la destruction totale du barreau, pouvant se faire par dislocations successives, n'entraîne pas non plus nécessairement la combustion totale, ni même la fusion de l'ensemble du métal du barreau.

Afin de déterminer l'influence de l'impulsion laser sur l'ensemble de la combustion, les quantités d'énergie laser incidente nécessaires à l'apparition de chacun de ces trois événements ont été mesurées. Ces trois seuils en énergie, appelés respectivement « seuil d'allumage », « seuil de propagation » et « seuil de destruction totale » sont représentés en fonction de la puissance laser des impulsions en figures VII.27 (a) à (d), et pour différentes conditions de soufflage d'oxygène.

VII.3.3.a Seuils d'allumage

Les courbes de l'énergie seuil d'allumage en fonction de la puissance laser pour différentes vitesses du flux d'oxygène de la figure VII.27 (b) sont très proches, ce qui indique que le phénomène d'allumage est indépendant du soufflage d'oxygène. Comme il a été démontré au § V.3.3, l'allumage de l'acier inoxydable se produit à la perte des propriétés protectrices de la couche d'oxyde de surface, qui correspond à la fusion de la magnétite qui entre dans la composition de l'oxyde de surface, lorsque celle-ci atteint environ 1 900 K. Ainsi, à puissance laser constante, l'énergie nécessaire à la perte de ces propriétés protectrices ne dépend pas de la vitesse d'oxygène. Les puissances élevées nécessitent moins d'énergie étant donné qu'à énergie constante, les pertes par transfert thermique dans l'ensemble du barreau sont moindres.

Ceci signifie que les pertes de chaleur par transfert convectif au flux d'oxygène à l'extérieur sont négligeables. Par ailleurs, le renouvellement rapide de l'oxygène en surface n'a aucun effet accélérateur sur l'oxydation en phase solide, ce qui correspond bien aux observations de l'oxydation de l'acier inoxydable disponibles dans la littérature. En effet, lorsque l'atmosphère n'est pas raréfiée en oxygène, c'est la diffusion des ions en phase solide qui limite le processus d'oxydation (théorie de Wagner), pas l'approvisionnement de la surface en oxygène (voir § II.2.1.c).

VII.3.3.b Seuils de propagation

Deux tendances différentes du seuil de propagation en fonction de la puissance peuvent être distinguées (voir figure VII.27 (c)). Pour un flux d'oxygène faible, à $1,6 \text{ m.s}^{-1}$, le seuil de propagation diminue d'abord quand la puissance augmente, puis augmente très sensiblement à partir de 1 kW. Aux flux d'oxygène plus élevés, il décroît avec la vitesse de gaz, et suivant la même tendance que le seuil d'allumage.

Ces tendances sont similaires à celles qui ont été observées pour les seuils de propagation de l'acier doux (voir § VII.2.2.b), et peuvent être expliquées en partie de la même façon : dans les deux cas, la propagation est liée à la formation d'un volume critique de liquide à l'extrémité du barreau, qui, sous l'effet de son poids et/ou de la pression dynamique du gaz en surface, s'effondre le long du barreau.

– À faible flux, la propagation se fait principalement à cause de l'effondrement de la goutte sous son propre poids. Le volume de liquide à former nécessaire à l'effondrement de la goutte est important, ce qui nécessite une énergie plus importante qu'à flux d'oxygène élevé. Les seuils changent cependant considérablement selon la puissance laser : ils diminuent jusqu'à 1 kW, puis augmentent de manière très importante pour stagner vers 2 kW. Même si la tendance de la courbe ressemble à celle obtenue pour l'acier doux, les seuils de propagation sont nettement plus élevés pour l'acier inoxydable que pour l'acier doux à forte puissance et ne semblent pas pouvoir être expliqués totalement par les mêmes phénomènes (pertes de chaleur par ébullition et dissociation au-delà de 1 kW). Cette différence entre l'acier inoxydable et l'acier doux pourrait s'expliquer par le fait que, à faible flux d'oxygène, les durées d'impulsions laser nécessaires à la propagation sont inférieures aux durées qui doivent s'écouler avant que se produise effectivement la propagation : il y a un temps de combustion autonome au sommet du barreau pendant lequel le volume de liquide continue à croître avant de tomber. Or, aux puissances les plus élevées, le barreau est peu

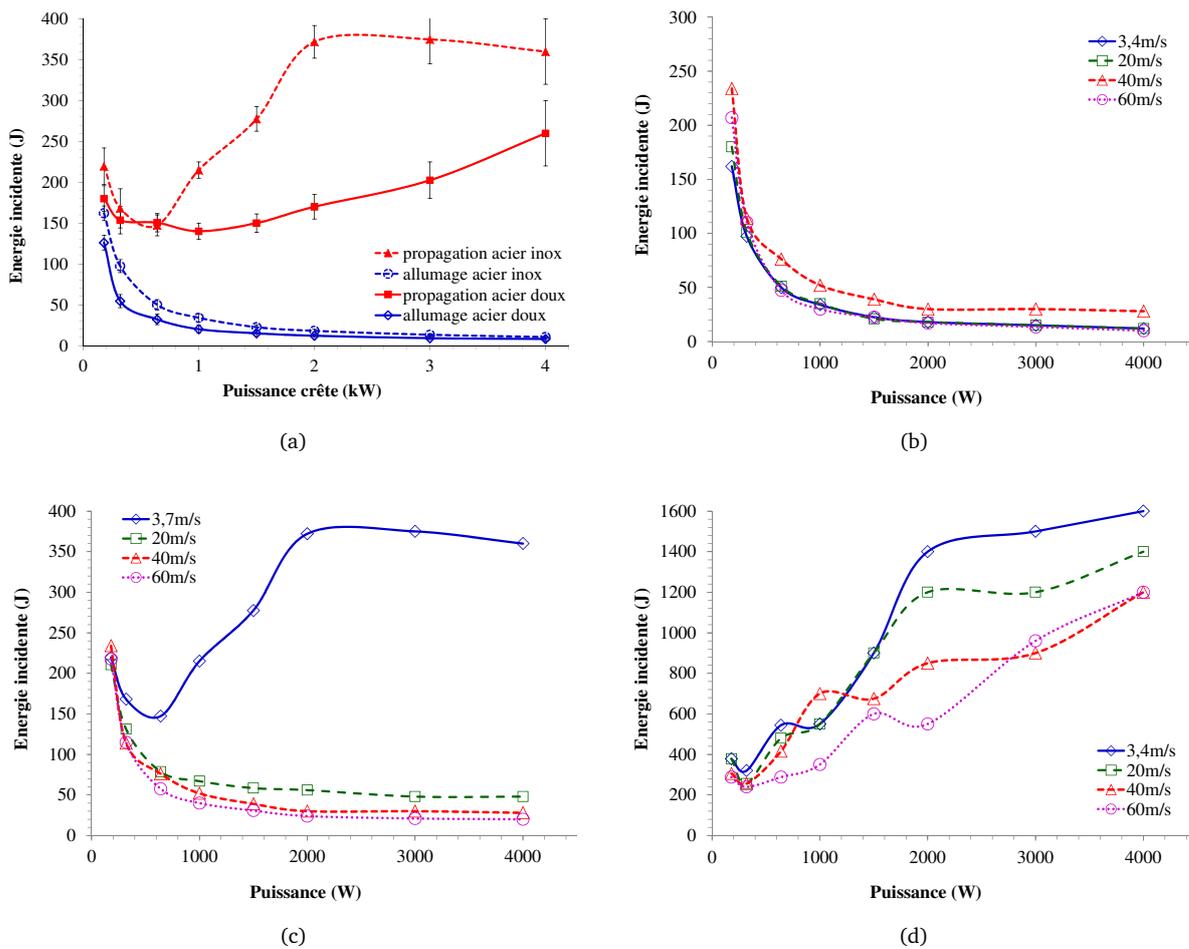


FIGURE VII.27: (a) Seuils d'énergie incidente d'allumage et de propagation de l'acier inoxydable et de l'acier doux à vitesse d'oxygène de $3,4 \text{ m.s}^{-1}$ (b) seuils d'allumage de l'acier inoxydable (c) seuils de propagation (d) seuils de destruction totale de l'échantillon.

préchauffé, ce qui entraîne un refroidissement plus rapide du liquide à l'arrêt du laser. Si la température diminue en deçà de 2400 K, la combustion ne pourra pas se poursuivre en mode statique après l'arrêt du laser dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'elle le peut dans le cas de l'acier doux. Le laser doit donc être maintenu plus longtemps aux puissances élevées afin que le volume total de liquide nécessaire au déclenchement de la propagation soit atteint entièrement pendant le régime de combustion forcée.

- À flux élevé au contraire, la pression dynamique a un rôle important dans la propagation, poussant la goutte vers le bas. Le volume de liquide nécessaire à la propagation est donc d'autant plus faible que le flux d'oxygène est élevé, ce qui explique la diminution du seuil de propagation avec le flux d'oxygène à chaque puissance. Par ailleurs, les durées des impulsions nécessaires à la propagation étant plus faibles à flux élevés, la température n'a pas le temps d'augmenter jusqu'à l'apparition de vapeur, ce qui explique que les seuils de propagation n'augmentent pas avec la puissance comme à faible flux, mais continuent à diminuer quand la puissance augmente.

VII.3.3.c Seuils de destruction totale

Contrairement aux cas de l'acier doux et du fer pur, le seuil de *destruction totale* ne correspond pas nécessairement à un seuil de *propagation auto-entretenu*. En effet, il ne correspond qu'à une énergie nécessaire à la destruction du barreau sur une longueur d'environ 40 mm qui a été utilisée lors de nos essais de combustion dynamique. Il est tout à fait possible que, malgré l'utilisation d'une impulsion d'énergie correspondant au seuil de destruction totale, la combustion d'un barreau *plus longs* interrompe spontanément.

Ce seuil de destruction totale est toujours beaucoup plus important que le seuil de propagation et que le seuil d'allumage. Par ailleurs, il augmente, et s'éloigne de plus en plus du seuil de propagation quand la puissance augmente : à 180 W, le seuil de destruction totale vaut environ 1,7 fois le seuil de propagation, alors qu'à 4 kW il atteint entre 4,4 (à 1,6 m.s⁻¹) et 60 fois (60 m.s⁻¹) le seuil de propagation. Il décroît globalement quand la vitesse d'oxygène augmente.

Cette différence entre le seuil de destruction totale et le seuil de propagation reflète la difficulté de l'acier inoxydable à brûler de manière auto-entretenu dans l'oxygène à pression atmosphérique. Par ailleurs, l'augmentation très importante du seuil de destruction totale avec la puissance montre que la combustion de l'acier inoxydable est très sensible au préchauffage et à la température du métal. La destruction du barreau peut par exemple être obtenue quelle que soit la vitesse d'oxygène avec 200 J seulement si l'énergie est déposée lentement (180 W - 1 100 ms), permettant un préchauffage du barreau, alors que 800 à 1 100 J sont nécessaires selon la vitesse d'oxygène avec une impulsion de 4 kW (soit 200 à 275 ms) (voir figure VII.27 (d)).

VII.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les régimes de combustion dynamique du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable ont été décrits. Ils se caractérisent par la survenue d'un écoulement de liquide hors de la zone de combustion statique initiale. L'influence de la vitesse d'un flux d'oxygène coaxial au barreau et dirigé de haut en bas, ainsi que l'influence des conditions d'allumage sur le déroulement de la propagation ont été évaluées. Les seuils d'énergie nécessaire au démarrage d'une propagation auto entretenue ont été déterminés en fonction de la vitesse du flux d'oxygène et de la puissance laser.

Acier doux et fer pur

Les combustions du fer pur et de l'acier doux sont similaires, et se caractérisent par deux phases distinctes :

- Une première phase au cours de laquelle la propagation démarre, causée par la chute ou l'éjection de liquide hors de la zone de combustion statique initiale, par gravité ou sous l'effet de la pression dynamique du gaz soufflant alors *perpendiculairement* à la surface du barreau. La mouillabilité importante du barreau solide par l'oxyde liquide pourrait avoir un rôle important dans le démarrage de la propagation, facilitant considérablement l'étalement du liquide sur les côtés du barreau.

- Une phase de combustion auto-entretenu, caractérisée par la fusion progressive et la combustion du métal qui s'écoule le long du barreau, entraîné par la friction du flux d'oxygène soufflant tangentiellement à cette paroi et/ou la gravité.

L'extinction de la combustion dynamique du fer et de l'acier doux *après propagation* n'a été observée que dans des cas de vitesses de flux d'oxygène rapide, lorsque ce flux est dirigé *perpendiculairement* à la surface liquide, et lorsque le préchauffage du barreau est minimal. Dans ces conditions, le flux de gaz provoque un amincissement et un refroidissement trop importants du liquide pour que la combustion se propage.

Les conditions qui favorisent au contraire une propagation rapide de la combustion de l'acier doux et du fer sont :

- le préchauffage du barreau, qui facilite la fusion de métal frais ;
- une vitesse du flux d'oxygène importante, mais dirigée tangentiellement, qui entraîne le liquide vers le bas, sans toutefois le refroidir jusqu'à l'extinction.

L'exploration des conditions d'allumage et de flux d'oxygène a montré que l'utilisation d'une impulsion de durée minimale permet d'éviter de produire des effets de préchauffage du barreau qui modifieraient les conditions de propagation. Certains effets de préchauffage peuvent au contraire être obtenus dans les cas de soufflage minimal, de puissance faible et de durée longue d'impulsion. L'augmentation de la vitesse d'oxygène en revanche provoque toujours, dans la gamme de vitesses explorée de 1,6 à 60 m.s⁻¹, une diminution de la température de surface du liquide au cours de la propagation, ainsi qu'une augmentation du taux de régression du barreau.

Quelques essais sous pression de 2 à 20 bars d'oxygène sans soufflage ont permis de montrer que la température de combustion et la vitesse de régression sont augmentées par l'augmentation de pression, suggérant que l'incorporation de l'oxygène limite la réaction dans le liquide dans ces conditions.

Les seuils d'énergie laser nécessaires à la propagation auto-entretenu ont été déterminés pour l'acier doux et le fer pur. Les résultats montrent que la propagation auto-entretenu du fer pur est considérablement plus facile à obtenir que celle de l'acier doux. L'effet inhibant de la décarburation est vraisemblablement responsable de cette différence. À vitesse d'oxygène faible, il existe une puissance laser qui optimise l'« efficacité » de l'allumage de l'acier doux aux alentours de 1 kW, qui permet à la fois de minimiser les pertes de chaleur par conduction dans le barreau, et les pertes par vaporisation et par éjections de matière dues à la décarburation. À vitesse d'oxygène intermédiaire, le volume de matière nécessaire à la propagation est plus faible, et la propagation auto-entretenu demande moins d'énergie, et est de plus en plus efficace lorsque la puissance laser augmente (diminution des pertes par conduction). À très forte vitesse d'oxygène (60 m.s⁻¹), le démarrage de la propagation est perturbé par l'amincissement et le refroidissement de la surface, et une puissance optimale réapparaît vers 1 kW.

Acier inoxydable

Le déroulement de la propagation de la combustion de l'acier inoxydable est différent de celui de l'acier doux et du fer pur, principalement modifié par la solidification de la chromite aux alentours de 2400 K.

La formation d'oxyde solide est nettement favorisée par un flux d'oxygène rapide, inhibant efficacement la combustion. Lors des expériences réalisées dans cette thèse, aucune propagation n'a pu être observée sans cette couche d'oxyde inhibante. Il semble donc, qu'à pression ambiante d'oxygène, la puissance produite par la réaction d'oxydation du liquide ne compense jamais les pertes de chaleur par convection et par écoulement du liquide. La propagation ne se produit ainsi qu'au gré des fissurations et fragilisations de la couche de chromite, et aucun régime de propagation auto-entretenu continue n'a pu être observé, celle-ci se déroulant par cycle de ralentissement et de reprise successifs de la combustion.

Les conditions d'allumage et de soufflage favorisant la propagation de la combustion sont les conditions qui s'opposent à la solidification de la chromite liquide, inhibitrice de la combustion, c'est-à-dire un préchauffage maximal du barreau et une vitesse d'oxygène minimale, limitant les pertes de chaleur par éjection de matière.

Les énergies laser nécessaires à induire la propagation suivent globalement des tendances similaires à celles

qui ont été observées pour l'acier doux. Les énergies nécessaires à puissances élevées et à faibles vitesses d'oxygène sont cependant plus élevées, probablement à cause du refroidissement rapide du liquide sous 2 400 K avant la propagation. Contrairement ce qui a été observé pour l'acier doux ou le fer pur, la combustion peut cependant s'interrompre à tout moment après la propagation. Il a donc été nécessaire de définir un « *seuil de destruction totale* » de l'échantillon. Ce seuil a est nettement plus élevé que le seuil de propagation, et d'autant plus éloigné de lui que le préchauffage du barreau est faible (puissance croissante).

Même si les effets inhibiteurs d'un flux d'oxygène sur la combustion dans le cas de l'acier inoxydable sont importants, les effets mécaniques de celui-ci ne doivent pas être négligés. En effet, la destruction totale du barreau, à flux élevé, se produit plutôt par dislocations successives du barreau, dont la structure est fragilisée par la naissance de foyers de combustion multiples le long du barreau. Le soufflage, en permettant l'évacuation des morceaux disloqués facilite néanmoins la destruction totale du barreau.

Simulations

Nomenclature

$\vec{1}_z$: vecteur unité dans la direction verticale	P_{ext} : pression extérieure (Pa)
A : facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	q : enthalpie de formation de FeO
A_0 : absorptivité du rayonnement de la surface du barreau	Q : puissance volumique de la réaction ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$)
C'_{cap} : coefficient capillaire de la tension de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
C_F : concentration locale de fer ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	S : nombre de réactions local par unité de temps et de volume ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_O : concentration locale d'oxygène ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	S_{bar} : surface de l'extrémité du barreau (m^2)
c_{p-ef} : chaleur massique équivalente ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	\vec{S}_u : force de frottement liée au refroidissement ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$)
c_p : chaleur massique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	t : temps (s)
C_{th} : coefficient thermocapillaire de la tension de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	\vec{t} : vecteur unitaire tangentiel
D_F : diffusivité du fer ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	T : température (K)
D_O : diffusivité de l'oxygène ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	T_0 : température initiale (K)
E_a : énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T_{ext} : température à l'extérieur des domaines 1 et 2 (K)
f_L : fraction liquide	T_m : température de fusion du matériau (K)
\vec{F}_v : poussée d'Archimède ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$)	T_S : température de solidus (K)
$\mathbb{1}$: matrice unité d'ordre 2	T_L : température de liquidus (K)
I_0 : flux de chaleur surfacique lié au laser ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	\vec{u} : vecteur vitesse du fluide
k_{th} : conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	γ : tension de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
L_f : chaleur latente de fusion ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)	κ : courbure de la goutte de liquide (m)
h_{conv} : pertes convectives ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	ϵ : émissivité
M_{FeO} : masse molaire du FeO ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	μ : viscosité dynamique (Pa.s)
\vec{n} : vecteur unité normal à la surface	ρ : masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
P : pression locale (Pa)	σ : constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

Comme nous l'avons montré au cours du travail expérimental qui précède, la combustion du fer et des aciers est vraisemblablement plus complexe qu'il a été supposé jusqu'à présent. La mise au point de modèles numériques pourrait cependant permettre de valider (ou d'invalidier) les hypothèses qui peuvent être faites sur le processus de combustion d'après les analyses des résultats expérimentaux. C'est dans cet objectif que ces travaux de modélisation sur le logiciel commercial COMSOL ont été réalisés.

Jusqu'à présent, les tentatives de modélisation portant spécifiquement sur le processus de combustion de l'acier sont en effet très peu nombreuses. Certains modèles ont été réalisés dans le cadre des recherches sur la combustion des barreaux lors du PIT. Dans la plupart des cas, l'allumage et la propagation sont considérés séparément. [Wilson et al. \(1997\)](#) ont proposé un modèle global de propagation, basé sur l'hypothèse que le taux de régression du barreau était contrôlé par un taux fonctionnel de LHHW. [Steinberg et al. \(1997\)](#) ont proposé quant à eux une analyse dimensionnelle du processus de régression du barreau lors du PIT, et ont conclu que le transfert de chaleur de la zone de réaction au métal solide pourrait être le mécanisme limitant, venant étayer les suggestions de [Benz et al. \(1989\)](#) avant lui.

Une autre approche des phénomènes de combustion du fer liquide est généralement suivie dans la communauté des chercheurs sur la découpe d'acier sous oxygène. Elle consiste à supposer que la réaction d'oxydation du liquide se produit suivant une loi classique d'oxydation de Wagner, contrôlée par la diffusion de l'oxygène de la surface jusqu'à la zone de réaction. La réaction modélisée dans ce cas est similaire à une réaction « homogène » en phase liquide. Les modèles de combustion de ce type prennent par ailleurs généralement en compte l'effet de la formation d'une couche d'impuretés gazeuses en surface (mise en évidence par les expériences de Wells (1955) sur l'approvisionnement en oxygène, et les pertes de masses dues à l'éjection de matière, qui sont important dans le régime de découpe (Chen *et al.*, 1999; Ermolaev et Kovalev, 2009).

Plus récemment, Nemchinsky (2012) a modélisé la phase statique d'« allumage » de la combustion qui précède le régime de combustion stationnaire lors de la découpe par jet d'oxygène. Son modèle à une dimension ne prend pas en compte les pertes de matières, ni la possibilité de mouvements de matière dans le liquide, et suppose la concentration d'oxygène constante à la surface.

Ce chapitre décrit les modèles successifs qui ont été réalisés au cours de cette thèse pour la mise au point d'un modèle original de la phase de combustion que nous avons appelée « combustion statique » dans les chapitres précédents. Le cas du fer a été choisi, car présentant le moins de complications. Tous ces modèles ont été réalisés sous le logiciel commercial de simulations COMSOL Multiphysics.

Nous présentons d'abord un premier modèle de transfert thermique à 2 dimensions dans un barreau solide. Un modèle plus complexe sera ensuite décrit qui prend en compte la possibilité de fusion du métal, les phénomènes hydrodynamiques susceptibles de se produire dans le liquide. Puis, nous présenterons une première approche de modélisation de la combustion du métal à 1 dimension, basée sur le modèle de Wagner de l'oxydation à haute température. Enfin, un modèle de combustion « statique » plus complet à deux dimensions sera exposé, combinant l'approche précédente au modèle thermohydraulique à deux dimensions.

VIII.1 Modèle de transfert thermique

Un premier modèle très simple a été mis au point, prenant en compte uniquement le transfert thermique dans un barreau d'acier en phase solide dont une extrémité est chauffée par laser.

VIII.1.1 Présentation du modèle

Ce modèle a pour objectif de modéliser l'apport de chaleur en surface par le laser et son transfert dans le barreau au cours du temps. Il doit permettre de valider les paramètres thermophysiques de l'acier S355 en fonction de la température. Ses conditions de validité sont donc limitées à une configuration simple dans laquelle la quantité de matière fondue est nulle ou faible.

VIII.1.1.a Géométrie et maillage

La configuration modélisée est présentée dans les figures VIII.1 (a) et (b). Le modèle est à 2 dimensions, à symétrie axiale de révolution, correspondant bien à la forme cylindrique du barreau que l'on souhaite modéliser. Le domaine représentant le barreau est un rectangle de dimension 1,6 mm par 250 mm, délimité à gauche par l'axe de symétrie, à droite et en bas par une paroi au niveau de laquelle des pertes convectives peuvent se produire.

Ce modèle correspond expérimentalement au cas du chauffage d'un barreau par laser en surface dans des conditions d'oxydation nulle (sous atmosphère protectrice d'argon par exemple), et lorsque la température de fusion n'est pas atteinte. Des expériences ont été réalisées pour vérifier la validité du modèle, par comparaison avec des mesures de températures par thermocouples de la température en différents points du barreau (figure VIII.1 (c)).

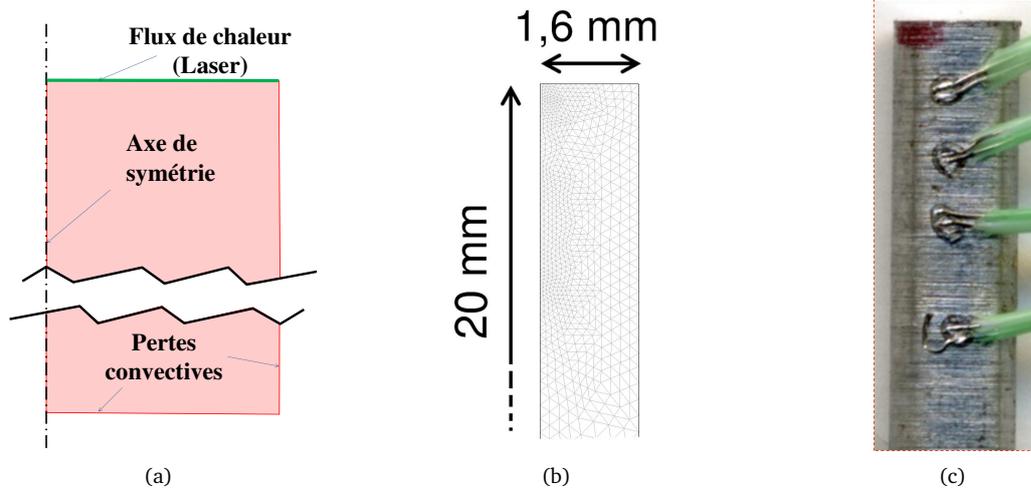


FIGURE VIII.1: (a) Schéma du domaine, et conditions aux limites du modèle de transfert thermique en phase solide (b) maillage (c) barreau équipé de thermocouples

VIII.1.1.b Équation

L'équation de la chaleur est résolue en chaque point à l'intérieur du domaine, et en fonction du temps :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k_{th} \vec{\nabla} T), \quad (\text{VIII.1})$$

où T est la température, ρ est la masse volumique, c_p est la chaleur spécifique massique du métal, k_{th} est la conductivité thermique, et t le temps.

VIII.1.1.c Conditions aux limites

On définit le flux de chaleur surfacique I_0 dû au chauffage par le laser à la surface du barreau tel que :

$$I_0 = \frac{A_0 P}{S_{bar}}, \text{ pour } t < \Delta t_{las}, \quad (\text{VIII.2})$$

$$I_0 = 0, \text{ pour } t > \Delta t_{las}, \quad (\text{VIII.3})$$

où A_0 est le coefficient moyen d'absorption du rayonnement par le barreau, P est la puissance laser, S_{bar} la surface irradiée et Δt_{las} est la durée de l'impulsion laser. Les conditions aux limites sont données par les relations suivantes :

$$-\vec{n} \cdot (-k_{th} \vec{\nabla} T) = h_{conv} (T_{ext} - T) \text{ pour les surfaces latérales et inférieures}, \quad (\text{VIII.4})$$

$$-\vec{n} \cdot (-k_{th} \vec{\nabla} T) = I_0 + h_{conv} (T_{ext} - T) \text{ pour la surface supérieure}, \quad (\text{VIII.5})$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface, h_{conv} est le coefficient de transfert de chaleur du barreau à l'extérieur par convection, et T_{ext} est la température extérieure au barreau.

VIII.1.1.d Conditions initiales et valeurs numériques

La température initiale T_0 et la température extérieure T_{ext} ont été prises égales à 298 K.

L'absorptivité A_0 est considérée constante, et égale à 38 % d'après les mesures d'absorptivité réalisées sous argon (voir dispositif présenté en § III.4).

Les valeurs de $c_p(T)$, $k_{th}(T)$ et $\rho(T)$ ont été extrapolées à partir des données fournies par (s-o).

Les résultats de calcul ont montré que les températures calculées sont très similaires dans la phase de chauffe¹ pour des valeurs de h_{conv} comprises entre 0 et $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$; h_{conv} pourrait donc être considéré nul pour notre étude sans trop d'erreur, il a été cependant pris égal à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, qui est une valeur typique de la convection naturelle. Les pertes par rayonnements se sont révélés avoir une influence négligeable et n'ont pas été prises en compte.

VIII.1.2 Résultats

Les courbes de température au niveau de quatre thermocouples positionnés le long du barreau, à des distances respectives d'environ 0,75 mm, 2,7 mm, 5,7 et 7,5 mm de l'extrémité sont représentées en figures VIII.2 (a) et (b) comparées aux courbes calculées par le modèle, pour deux impulsions de puissances et de durées différentes.

Deux courbes sont tracées, représentant les températures mesurées au niveau de chaque thermocouple, et mises en correspondance avec les températures calculées au niveau des positions des limites supérieure et inférieure de la soudure du thermocouple (voir figure VIII.1 (c)).

Le modèle utilisé, bien que très simple, donne des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien en ce qui concerne la montée en température que le refroidissement. Le paramètre h_{conv} n'a que peu d'influence sur les courbes, ce qui indique que les pertes de chaleur par conduction dans le barreau l'emportent sur les pertes par convections.

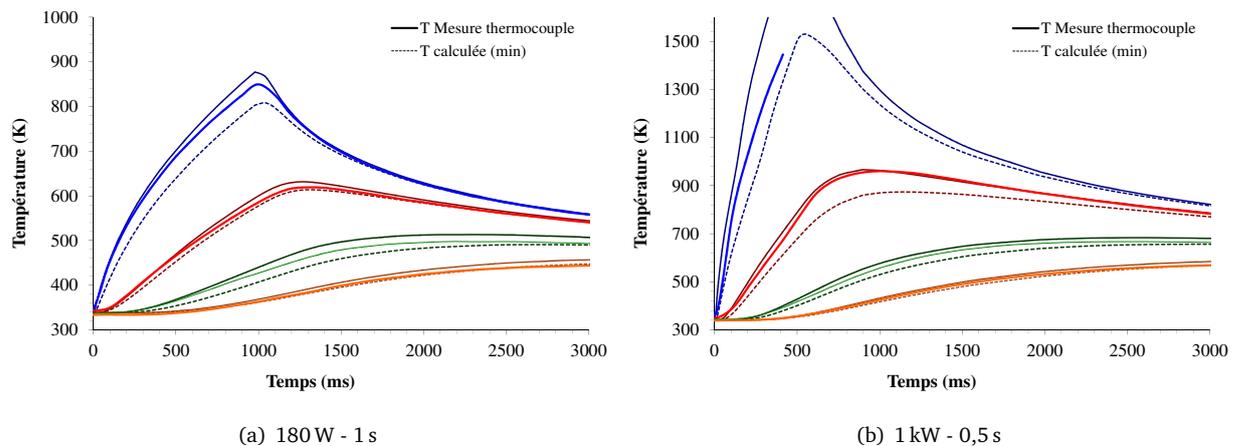


FIGURE VIII.2: Températures mesurées par thermocouples le long du barreau et températures simulées - thermocouples à 0,75 mm (bleu), 2,7 mm (rouge), 5,7 (vert) et 7,5 mm (orange).

VIII.2 Modèle thermohydraulique

Le modèle précédent ne permet pas de rendre compte des effets liés à l'apparition de liquide sur le transfert de chaleur.

VIII.2.1 Présentation du modèle

Des modifications ont été apportées au modèle précédent pour prendre en compte :

1. L'influence de h_{conv} est légèrement plus visible sur la phase de refroidissement.

- la chaleur latente consommée par le passage à l'état liquide de l'extrémité du barreau,
- la formation d'une goutte sous l'effet de la tension de surface du liquide,
- et le transfert de chaleur par les mouvements de convection dans le liquide.

VIII.2.1.a Géométrie et maillage

La géométrie du modèle précédent a été conservée, mais le domaine modélisant le barreau est scindé en deux (voir figure VIII.3 (a)).

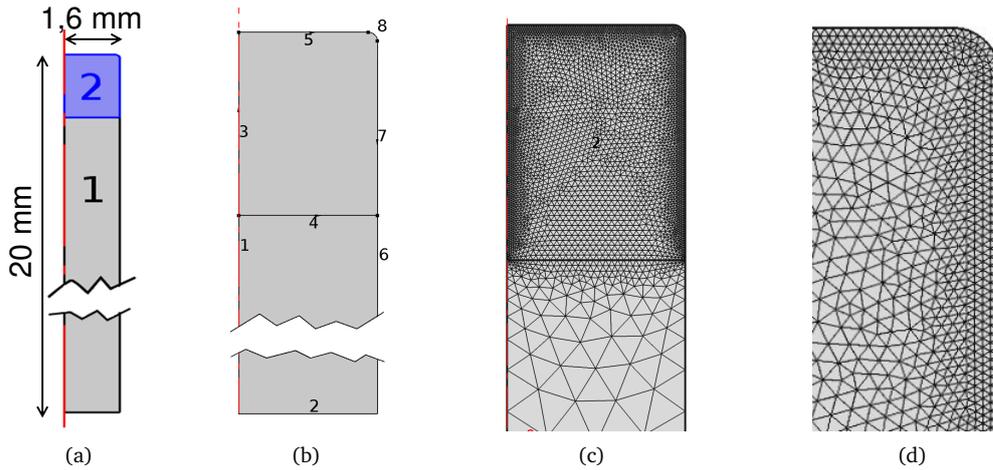


FIGURE VIII.3: (a) Géométrie du barreau en deux domaines (b) limites numérotées (c) maillage des domaines 1 et 2 (d) maillage très fin au niveau des bords du domaine 2.

La partie inférieure du barreau (domaine 1), ne subit pas de changement de phase, seuls des transferts de chaleur s'y déroulent. Un maillage triangulaire grossier ($320\mu\text{m}$ environ) a été choisi pour cette zone (figure VIII.3 (c)). Seul le transfert de chaleur y est pris en compte et les limites du domaine sont supposées fixes.

Pour la partie supérieure du barreau en revanche (domaine 2), un maillage triangulaire très fin a été choisi au niveau des limites (figure VIII.3 (d)), ainsi qu'au niveau de l'axe de symétrie (entre 2 et $20\mu\text{m}$), et un maillage assez fin à l'intérieur du domaine 2 (entre 15 et $50\mu\text{m}$). Dans ce domaine, on résout l'équation de la chaleur et l'équation de Navier-Stokes. La limite extérieure du domaine (limites 5, 8 et 7 de la figure VIII.3 (b)) est mouvante, afin de permettre la formation d'une goutte de liquide.

VIII.2.1.b Transfert thermique

Équations L'équation de la chaleur est résolue dans l'ensemble des domaines, en prenant en compte le transfert de chaleur possible par convection dans le domaine 2. Le vecteur vitesse du fluide \vec{u} sera au contraire pris égal à $\vec{0}$ dans le domaine 1.

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{k_{th}}{\rho c_{p-eff}} \vec{\nabla} T \right), \quad (\text{VIII.6})$$

$$\text{avec } c_{p-eff}(T) = L_f D_{exp}(T) + c_p(T), \text{ et } D_{exp} = \frac{\exp - \left(\frac{T-T_f}{\Delta T_0} \right)^2}{\Delta T_0 \sqrt{\pi}} \quad (\text{VIII.7})$$

où $c_{p-eff}(T)$ est la chaleur massique équivalente, prenant en compte la chaleur latente de fusion L_f sous la forme d'une augmentation de la chaleur massique $c_p(T)$ autour de la température de fusion, ΔT_0 est

CHAPITRE VIII. SIMULATIONS

l'intervalle de température sur lequel l'effet de la chaleur latente de fusion est introduit numériquement (les valeurs typiques utilisées sont de 100 K), et T_f est la température de fusion du métal.

Conditions aux limites Les conditions aux limites (voir figure VIII.3 (b)) pour le transfert thermique sont les suivantes :

- 1 et 3 : Symétrie.
- 2 : Isolation thermique :

$$-\vec{n} \cdot (-k_{th} \vec{\nabla} T) = 0. \quad (\text{VIII.8})$$

- 4 : Couplage du transfert de chaleur entre les domaines 1 et 2,
- 5, 6, 7 et 8 : Pertes convectives et radiatives :

$$-\vec{n} \cdot (-k_{th} \vec{\nabla} T) = -h_{conv} (T - T_{ext}) - \epsilon \sigma (T^4 - T_{ext}^4), \quad (\text{VIII.9})$$

où ϵ est l'émissivité de la surface et σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

- 5 et 8 : Chauffage de la surface par laser :

$$-\vec{n} \cdot (-k_{th} \vec{\nabla} T) = I_0 (\vec{n} \cdot \vec{1}_z), \quad (\text{VIII.10})$$

où $\vec{1}_z$ est la composante verticale du vecteur normal.

Conditions initiales et valeurs numériques Les mêmes valeurs numériques des conditions initiales ont été prises que pour le modèle précédent. La température de fusion T_f est prise égale à 1 800 K, et la chaleur latente de fusion L_f à 247 kJ.kg⁻¹.K⁻¹, d'après (Raymond et Chipman, 1967).

VIII.2.1.c Hydrodynamique du bain liquide

Équations On définit la fraction liquide locale f_L par :

$$f_L = \begin{cases} 0 & \text{quand } T \leq T_S \\ \frac{T-T_S}{T_L-T_S} & \text{quand } T_S < T < T_L \\ 0 & \text{quand } T_L \leq T \end{cases} \quad (\text{VIII.11})$$

Elle est nulle quand la température est inférieure à une « température de solidus » $T_S = 1700$ K, égale à 1 quand la température est supérieure à une « température de liquidus » $T_L = 1723$ K, et a une transition linéaire entre 0 et 1 entre ces deux températures.

Dans l'ensemble du domaine 2, l'équation de Navier-Stokes est résolue, ainsi que l'équation de conservation de la masse :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(-P \mathbb{1} + \mu \left(\vec{\nabla} \vec{u} + \left(\vec{\nabla} \vec{u} \right)^T \right) \right) + \vec{F}_v + \vec{S}_u \quad (\text{VIII.12})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \vec{F}_v &= \rho \vec{g} \\ \vec{S}_u &= -\frac{c_0(1-f_L)^2}{f_L^3+b} \vec{u} \end{cases},$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{VIII.13})$$

où P est la pression, μ est la viscosité dynamique et $\mathbb{1}$ est la matrice unité d'ordre 2.

\vec{F}_v est la force de convection gravitationnelle/poussée d'Archimède, et \vec{S}_u est une force de friction basée sur l'approximation de Carman-Kozeny dérivée de la loi de Darcy (Voller et Prakash, 1987), qui apparaît progressivement quand la fraction liquide f_L diminue au refroidissement, pour simuler la transition du liquide ($T > T_L$) au solide ($T < T_S$) par une zone pâteuse ($T_S < T < T_L$); \vec{g} est la gravité (m.s^{-2}), $C_0 = 10^{12}$ est une constante élevée, permettant de simuler la solidification du matériau, $b = 0,001$ est une constante faible évitant la division par 0.

Conditions aux limites À l'interface entre les deux phases, nous avons la condition de contrainte à la limite 5, 7 et 8 est :

$$\left(-P \mathbb{1} + \mu \left(\vec{\nabla} \vec{u} + \left(\vec{\nabla} \vec{u} \right)^T \right) \right) \cdot \vec{n} = -P_{ext} \vec{n} + \kappa \gamma \vec{n}, \quad (\text{VIII.14})$$

où P_{ext} est la pression extérieure, κ est la courbure de l'interface liquide-gaz (m^{-1}), γ est la tension de surface (N.m^{-1}), et \vec{n} est le vecteur unité normal à la surface.

La tension de surface γ dépend de la température suivant la relation :

$$\gamma = C_{cap} + C_{th}(T - T_f), \quad (\text{VIII.15})$$

où C_{cap} est le coefficient capillaire (N.m^{-1}) et C_{th} est le coefficient thermocapillaire ($\text{N.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Valeurs numériques et conditions initiales La vitesse initiale fluide est nulle en tout point des deux domaines.

Des valeurs de C_{cap} et C_{th} de $1,5 \text{ N.m}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ N}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ont été choisies.

La pression P_{ext} est la pression ambiante normale, de même que la gravité.

La viscosité dynamique μ a été considérée constante, et égale à 5.10^{-3} Pa.s , qui est la valeur pour le fer pur à 1900 K d'après (Assael *et al.*, 2006).

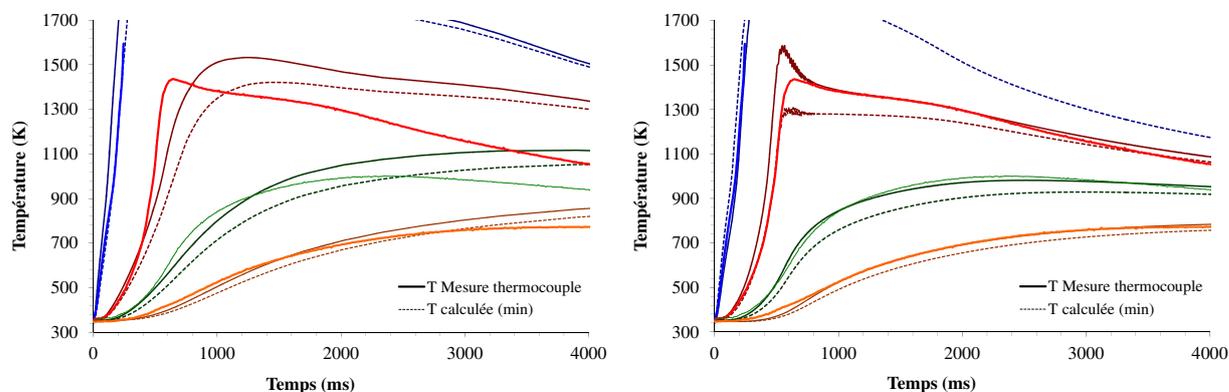
VIII.2.2 Résultats

Les courbes comparant les mesures expérimentales par quatre thermocouples d'un même essai (barreau d'acier doux) et les calculs du modèle thermique et du modèle thermohydraulique ont été reportées dans les graphes des figures VIII.4 (a) et (b).

Dans le cas de l'impulsion de 2 kW pendant $0,5$ seconde, un volume important d'acier est fondu (voir figure VIII.4 (c)). Dès le temps $t = 150 \text{ ms}$, les températures calculées par le premier modèle (figure VIII.4 (a)) ne correspondent plus avec l'expérience, lorsque le liquide commence à former une goutte à l'extrémité du barreau. En revanche, les résultats du modèle thermohydraulique (figure VIII.4 (b)) sont très proches des mesures expérimentales : les courbes expérimentales des quatre thermocouples (traits pleins épais) sont dans l'espace délimité par les courbes obtenues par simulations (traits fins, pleins (maximum), et pointillés (minimum)), même pendant la phase de refroidissement.

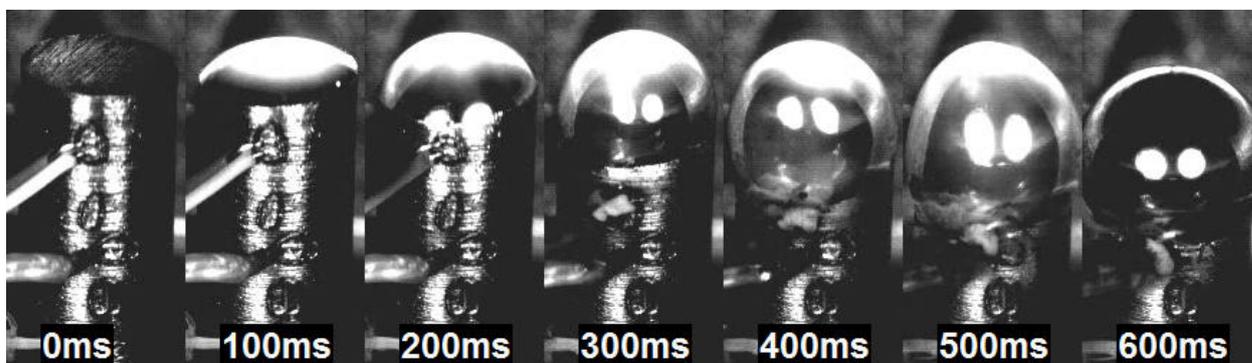
Les résultats du modèle thermohydraulique ont été également confrontés à des vues de profil prises en caméra rapide pendant la fusion d'un barreau de fer pur sous argon. La figure VIII.5 présente le profil calculé, superposé en vert sur les images du film, et montre la bonne correspondance du modèle à l'expérience.

Les paramètres thermophysiques adoptés dans ce modèle thermohydraulique permettent donc de modéliser correctement le chauffage par laser d'un barreau, les transferts de température, et les volumes de liquide fondus.



(a) Modèle thermique.

(b) Modèle thermo-hydraulique.



(c) Vue du barreau en cours de fusion.

FIGURE VIII.4: Comparaison des courbes de températures expérimentales et des températures obtenues par simulations COMSOL – impulsion laser de 2 kW - 0,5 s. – thermocouples placés à 1,2 (bleu) ; 3,6 (rouge) ; 5,6 (vert) et 8 mm (orange) de la surface.

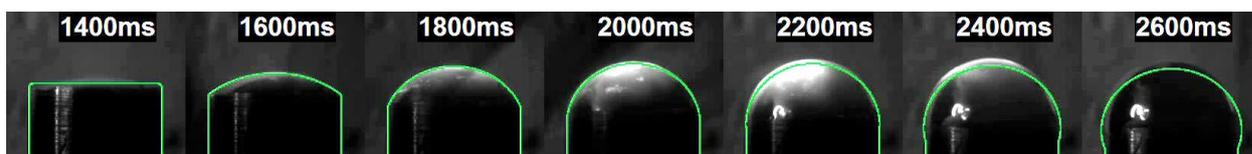


FIGURE VIII.5: Vues de profil d'un barreau de fer pur fondu sous argon (320 W - 2,5 s), et profil calculé par le modèle thermodynamique COMSOL correspondant.

VIII.3 Modèle de combustion à 1 dimension

Avant d'inclure dans le modèle thermohydraulique ci-dessus les équations relatives à l'apport de chaleur dans le liquide par combustion, un modèle simplifié de combustion à 1 dimension d'un barreau soumis à un chauffage par laser a été mis au point.

VIII.3.1 Présentation du modèle

La réaction considérée est la suivante :



L'approche qui a été adoptée consiste à considérer que la diffusion est le mécanisme limitant la réaction. L'oxygène diffuse depuis l'interface liquide-gaz, où sa concentration est maintenue constante, dans le liquide. Les réactions d'oxydation se déroulent dans le liquide, suivant une loi d'Arrhenius.

VIII.3.1.a Géométrie et maillage

Le modèle prend en compte le transfert de chaleur, la diffusion des espèces Fe et O et les réactions d'oxydation, sans mouvement de masse. Le domaine du calcul est représenté en figure VIII.6, il s'agit d'une ligne de 2 cm de longueur. Un maillage progressif a été choisi : de $2\mu\text{m}$ à l'extrémité chauffé par laser jusqu'à $200\mu\text{m}$ à l'autre extrémité.



FIGURE VIII.6: Géométrie du modèle et maillage adoptés.

VIII.3.1.b Équations

Un terme source de chaleur volumique Q est inclus dans l'équation de la chaleur, qui s'écrit dans ce cas :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{th} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = Q, \quad (\text{VIII.17})$$

$$\text{avec } Q = S q = q C_O C_F A \exp(-E_a/RT), \quad (\text{VIII.18})$$

où q est l'enthalpie de formation du FeO selon la réaction VIII.16, C_O et C_F sont les concentrations molaires en oxygène et en fer, A est le facteur de vitesse de la réaction VIII.16, et E_a est son énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits. La diffusion des réactifs Fe et O dans le liquide a été décrite par deux équations classiques de diffusion isotrope. Le terme S permet de rendre compte de la consommation progressive des réactifs :

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = -S, \quad (\text{VIII.19})$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C_F}{\partial x} \right) = -S, \quad (\text{VIII.20})$$

où D_O et D_F sont les coefficients de diffusion de l'oxygène et du fer.

VIII.3.1.c Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} C_O &= 0 && \text{quand } T < 1800 \text{ K} \\ C_O &= C_{O_s} && \text{quand } T \geq 1800 \text{ K} \end{aligned} \quad \text{en } x = 0, \quad (\text{VIII.21})$$

$$T = T_0 \text{ en } x = x_{max}, \quad (\text{VIII.22})$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{I_0}{k_{th}} \text{ en } x = 0, \quad (\text{VIII.23})$$

où x_{max} est la longueur totale du barreau simulé, de 2 cm.

VIII.3.1.d Conditions initiales et valeurs numériques

Les conditions initiales du modèle sont :

$$T = T_0 \text{ pour tout } x, \quad (\text{VIII.24})$$

$$C_O = 0 \text{ pour } x \neq 0, \quad (\text{VIII.25})$$

$$C_F = C_{F_s} \text{ pour tout } x. \quad (\text{VIII.26})$$

Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul sont regroupées dans la table VIII.1. Par souci de simplification, les paramètres thermophysiques sont considérés indépendants de la température. Le coefficient de diffusion du fer D_F a été considéré nul. Plusieurs valeurs D du coefficient D_O de diffusion de l'oxygène ont été testées, dans tous les cas telles que :

$$\begin{aligned} D_O &= 0 && \text{quand } T < 1800 \text{ K} \\ D_O &= D && \text{quand } T \geq 1800 \text{ K} \end{aligned} \quad (\text{VIII.27})$$

La valeur de A étant inconnue, comme celle de D_O , plusieurs valeurs ont également été testées. Les valeurs de la concentration initiale en fer C_{F_s} dans l'ensemble du domaine correspond à sa valeur dans le solide. La concentration en oxygène C_{O_s} constante à l'extrémité du domaine est prise environ dix fois plus faible que la concentration en fer du domaine.

	Valeur	Unité
q	256.10^3	(J.mol ⁻¹)
M_{FeO}	72.10^{-3}	(kg.mol ⁻¹)
c_p	400	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
C_{O_s}	$1,00.10^4$	(mol.m ⁻³)
C_{F_s}	$1,34.10^5$	(mol.m ⁻³)
A	variable	(mol ⁻¹ .m ⁻³ .s ⁻¹)
E_a	55.10^3	(J.mol ⁻¹)
D	variable	(m ² .s ⁻¹)
ρ	$7,5.10^3$	(kg.m ⁻³)
k_{th}	40	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
T_0	293	(K)

TABLE VIII.1: Valeurs des paramètres du modèle de combustion 1D.

VIII.3.2 Résultats et discussion

VIII.3.2.a Observations générales

Le graphe de la figure VIII.7 (a) présente la puissance de réaction Q intégrée sur l'ensemble du domaine en fonction du temps, pour un chauffage de la surface de 320 W pendant 320 ms. On constate que cette puissance globale augmente rapidement vers 215 ms, qui correspond à l'instant où l'allumage se produit, jusqu'à atteindre un maximum vers 220 ms, puis diminue de nouveau, menant à l'extinction. Les courbes de la figure VIII.7 (b) montrent l'évolution de la puissance de réaction Q en fonction de la profondeur x . Sur ces courbes aussi, les deux étapes de l'allumage (courbes en traits pointillés) et de l'extinction (courbes en traits pleins) peuvent clairement être distinguées. L'allumage se caractérise par le fait que le maximum de la puissance de réaction se situe à la surface ; lorsque le front de combustion avance dans le barreau, l'intensité de la réaction diminue, et la taille de la zone de réaction (largeur du pic) augmente, correspondant à une extinction.

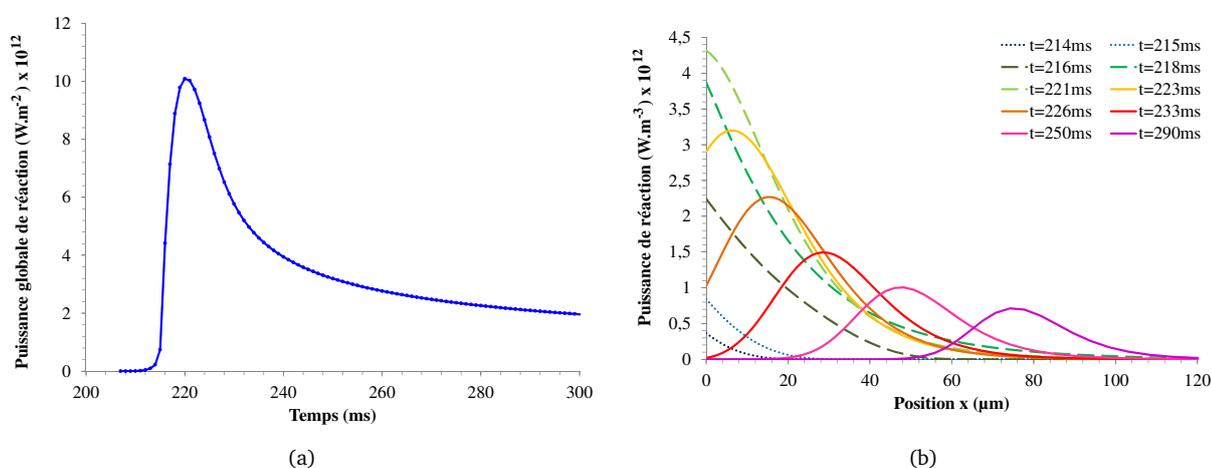


FIGURE VIII.7: (a) Puissance de réaction intégrée sur l'ensemble du domaine en fonction du temps ; (b) puissance de réaction locale en fonction de x pour plusieurs temps – pour ($A = 4$ et $D_O = 6,3 \cdot 10^{-7}$ m².s⁻¹) et laser 320 W - 320 ms).

VIII.3.2.b Influence des paramètres A et D

De nombreuses combinaisons des paramètres A et D ont été testées, et les résultats reproduisent qualitativement toujours les mêmes tendances que celles des courbes de la figure VIII.7 :

- un allumage se produit lorsque la surface atteint 1 800 K,
- la puissance de réaction atteint une valeur maximale variant selon les paramètres,
- puis la puissance de réaction globale diminue au fur et à mesure que le front de réaction avance dans le barreau.

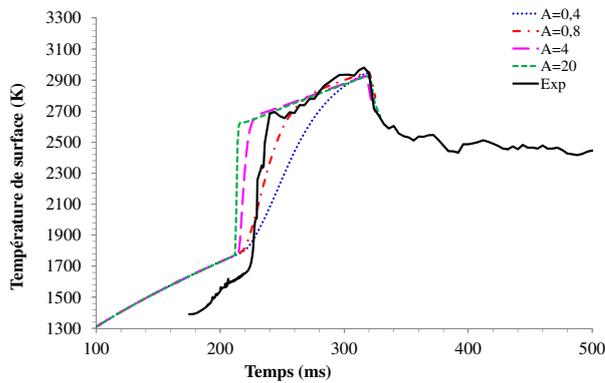
Les résultats de calcul ont été confrontés aux mesures expérimentales des températures de surface présentées au § VI.1.1.c, ainsi qu'aux mesures des épaisseurs fondues relevées sur les films. Certains résultats de calculs pour différentes combinaisons des paramètres A et D sont présentés en figure VIII.8 .

On remarque tout d'abord que le taux de chauffage de la surface qui précède l'allumage n'est pas correctement reproduit. Le même décalage des simulations avec l'expérience avait déjà été remarqué dans les simulations présentées au § V.2.3.b, et sont probablement dues au fait que la couche d'oxyde qui se forme à la surface avant l'allumage modifie les conditions de transfert de chaleur.

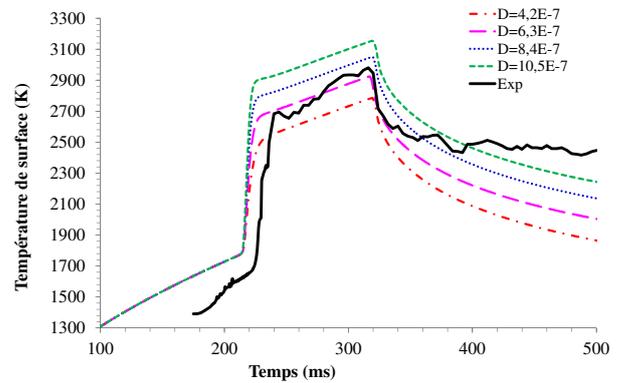
Par ailleurs, si l'on rapproche les courbes de la figure VIII.7 (a) de la courbe de la figure VIII.8 (a) correspondant aux paramètres $A = 4$ et $D_O = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on constate que la phase d'allumage se traduit par une augmentation rapide de température, alors que la phase d'extinction qui suit se traduit par une diminution de la vitesse de chauffe de la surface. Un brusque changement de pente de la courbe d'évolution temporelle de la température permet de distinguer nettement les deux phases.

Le changement de pente qui se produit lors du passage de la phase « d'allumage » à la phase « d'extinction » n'est pas modifié par les variations de la diffusivité de l'oxygène D (voir figure VIII.8 (b)), alors que le paramètre A le modifie considérablement (voir figure VIII.8 (a)).

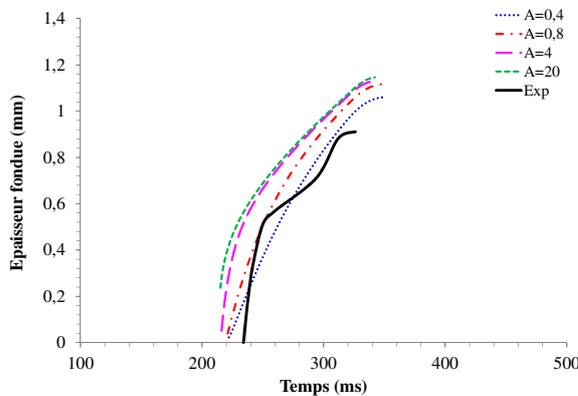
En revanche, le paramètre D a une influence importante sur la température maximale atteinte en surface, alors que les variations de A semblent plutôt ralentir ou accélérer l'atteinte en surface de la même température maximale.



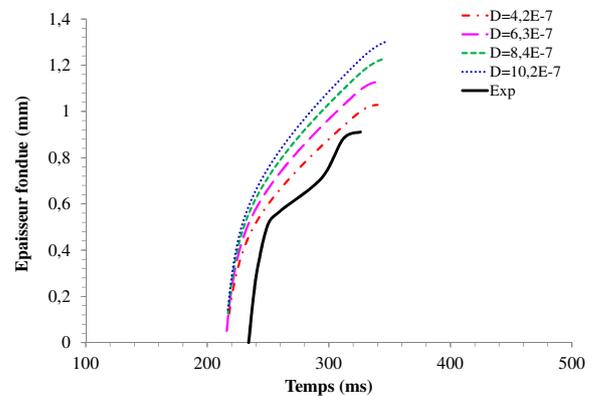
(a) Paramètre A variable, avec $D = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



(b) Paramètre D variable, avec $A = 0,4$



(c) Paramètre A variable, avec $D = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



(d) Paramètre D variable, avec $A = 0,4$

FIGURE VIII.8: Températures de surface ((a) et (b)) et épaisseurs fondues ((c) et (d)) calculées et déterminée expérimentalement.

Globalement, une augmentation du paramètre A accélère les réactions. Celles-ci se produisent alors majoritairement en surface, avant que l'oxygène ait eu le temps de diffuser. La zone de réaction est ainsi confinée dans un espace plus réduit. Par ailleurs, plus la zone de réaction est étroite, plus son enfoncement dans la matière produira un changement sensible de la température en surface, c'est-à-dire un changement important de la pente de la courbe de l'évolution temporelle de la température. En revanche, une augmentation du paramètre D ne change pas la taille de la zone de réaction, mais principalement le nombre des réactions qui s'y produisent (donc la puissance de réaction locale), et modifie donc plutôt la température qui peut être

atteinte localement.

VIII.3.2.c *Nouvel éclairage sur la transition entre les étapes I et II*

Les paramètres qui permettent d'obtenir la meilleure correspondance des calculs aux résultats expérimentaux sont $A = 4$ et $D_O = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est intéressant de constater que, si le modèle décrit correctement la réalité, le passage de l'étape I à l'étape II semblerait être dû à un épuisement du fer en surface, validant ainsi cette hypothèse plutôt que l'hypothèse de changements de géométrie du liquide (voir § VI.2.1.a). En effet, dans le cas de résultats de calcul de notre modèle de combustion à 1 dimension, le changement du taux de chauffe de la surface est causé par la consommation totale du fer disponible en surface, et par la propagation de la zone de réaction à l'intérieur du métal. La largeur de cette zone de réaction dans ce cas est par ailleurs assez faible : si l'on prend la largeur à mi-hauteur des courbes de la figure VIII.7 (b), elle vaut environ $25 \mu\text{m}$. Ainsi, malgré le fait qu'aucune séparation n'a été imposée entre la phase de fer non oxydé et l'oxyde de surface, les résultats du modèle indiquent que le fer non oxydé et l'oxyde sont malgré tout séparés par une zone de transition très fine contenant un mélange de FeO et de fer.

Les résultats obtenus montrent que ce modèle, basé sur une loi de diffusion parabolique ne peut mener à un régime de propagation de la combustion. La couche d'oxyde ne faisant que croître, elle rend de plus en plus difficile la mise en contact des réactifs. Étant donné les pertes de chaleur par conductivité dans le barreau, le taux de réaction diminue en même temps que la température lors de la propagation du front de combustion dans la matière, menant à l'extinction.

Bien que ne prenant pas en compte les mouvements de matière dans le liquide, la bonne correspondance des températures de surface mesurées et calculées pourraient indiquer que ce modèle décrit correctement les premières phases de la combustion statique. Si c'était le cas, une nouvelle explication du changement du taux de chauffe de la surface lors du passage de l'étape I à l'étape II décrit au § VI.2.1.a, pourrait être proposée :

- pendant l'allumage (étape I) la consommation du fer en surface n'est pas encore totale, et la puissance globale de réaction croît très rapidement ainsi que la température ;
- puis, lorsque tout le fer a été consommé en surface, la zone de réaction progresse dans le liquide, s'éloigne de la surface et le taux d'oxydation diminue, entraînant une diminution du taux de chauffe (étape II).

VIII.3.2.d *Comparaison avec l'expérience pour différentes impulsions d'allumage*

Les mêmes paramètres A et D ont été appliqués pour les expériences réalisées avec des impulsions laser de 640 W pendant 150 ms, et 180 W pendant 800 ms. Les résultats de calculs, présentés en figures VIII.9 (a) et (b), correspondent encore assez bien aux résultats expérimentaux dans la phase d'allumage.

Cependant, pour le cas 180 W, le changement du taux de chauffe est mal évalué, et l'épaisseur fondue est surestimée. Il est possible que des inhomogénéités de température à la surface de l'échantillon (dues peut-être à la lenteur de l'allumage), qui ne sont pas résolues par ce modèle, expliquent ces résultats.

Pour le cas 640 W, les températures dans les étapes I et II sont bien évaluées, ainsi que l'épaisseur fondue ; cependant, l'étape III, (qui correspond à la stagnation de la température de surface) n'est pas reproduite. Ceci suggère que l'étape III pourrait correspondre à l'apparition de mouvements de matière dans le liquide qui ne sont pas pris en compte dans ce modèle.

VIII.4 **Modèle de combustion 2D thermohydraulique**

Les équations modélisant la combustion par diffusion de l'oxygène et du fer dans le liquide ont été incluses au modèle thermohydraulique du § VIII.2, afin d'obtenir un modèle de combustion « statique » à 2 dimensions.

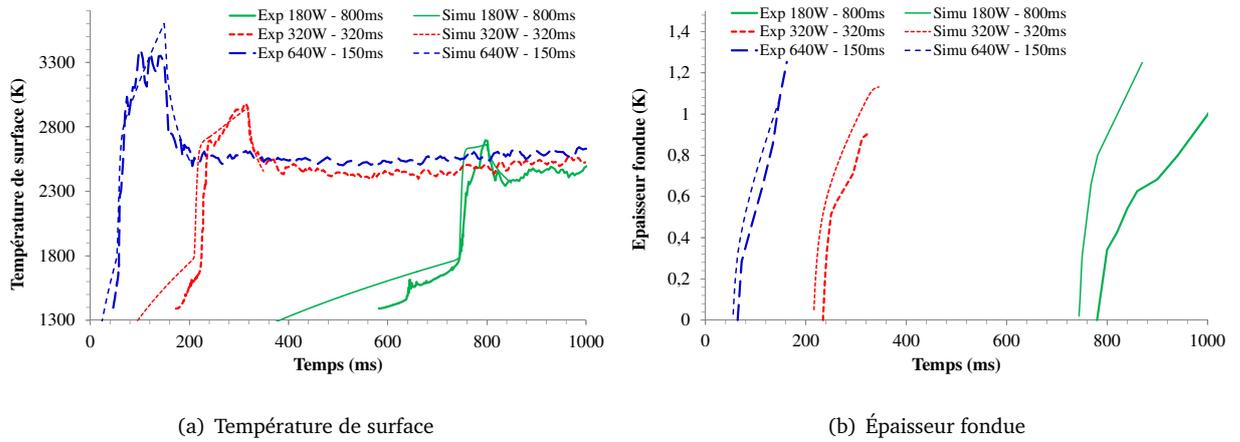


FIGURE VIII.9: Comparaison des calculs du modèle 1D et des résultats expérimentaux pour $A = 4$ et $D_O = 6,3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

VIII.4.1 Présentation du modèle

Ce modèle intègre donc différents aspects physiques du barreau en combustion « statique », qui sont résumés dans la figure VIII.10 ainsi que leurs interactions.

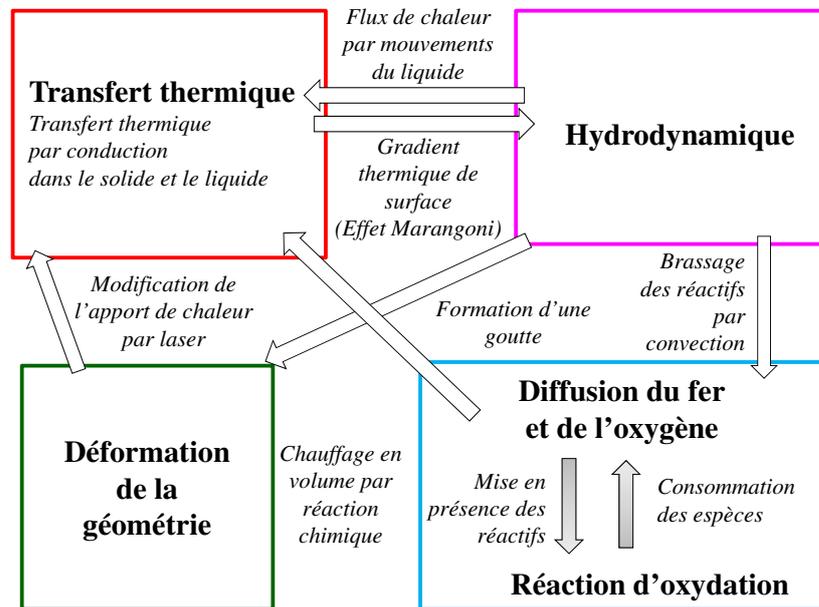


FIGURE VIII.10: Aspects physiques pris en compte dans le modèle de combustion 2D thermohydraulique.

VIII.4.1.a Géométrie et maillage

La géométrie et le maillage sont les mêmes que ceux qui ont été décrits au § VIII.2.1.

VIII.4.1.b Équations

Les équations VIII.11, VIII.13 et VIII.13 gérant l'hydrodynamique du bain liquide sont inchangées, et ont été résolues dans le domaine 2.

Les équations VIII.17, VIII.18, VIII.19, et VIII.20 de la diffusion des espèces Fe et O ont été transposées dans l'espace à 2 dimensions, et sont résolues dans les deux domaines. La prise en compte des mouvements du liquide dans les changements de concentrations des réactifs a été ajoutée :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{k_{th}}{\rho c_{p-eff}} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \frac{Q}{\rho c_{p-eff}}, \quad (\text{VIII.28})$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_O - \vec{\nabla} \cdot (D_O \vec{\nabla} C_O) = -S, \quad (\text{VIII.29})$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_F - \vec{\nabla} \cdot (D_F \vec{\nabla} C_F) = -S, \quad (\text{VIII.30})$$

Afin de forcer la concentration à garder des valeurs positives lors de fortes variations lors du calcul numérique, une forme logarithmique de la variable de concentration a été utilisée pour le calcul.

VIII.4.1.c Conditions aux limites

Les conditions aux limites du modèle présenté au § VIII.2 ont été reprises. Une concentration constante en oxygène a été imposée au niveau des limites :

$$\begin{aligned} C_O &= 0 & \text{quand } T < 1800 \text{ K} \\ C_O &= C_{O_s} & \text{quand } T \geq 1800 \text{ K} \end{aligned} \quad \text{au niveau des limites 5, 7 et 8,} \quad (\text{VIII.31})$$

$$C_O = 0 \text{ aux autres limites.} \quad (\text{VIII.32})$$

VIII.4.1.d Conditions initiales et valeurs numériques

Les conditions initiales du modèle présenté au § VIII.2 ont été reprises.

Les conditions initiales suivantes ont été appliquées dans les deux domaines :

$$C_O = 0, \quad (\text{VIII.33})$$

$$C_F = C_{F_s}, \quad (\text{VIII.34})$$

Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul sont les mêmes que celles qui ont été utilisées pour le modèle décrit au § VIII.3. En revanche, le coefficient de diffusion du fer D_F a été considéré égal à celui de l'oxygène D_O .

L'impulsion laser utilisée pour l'allumage dans le cadre de ces calculs est toujours de puissance 320 W, et sa durée (sauf mention contraire) est de 320 ms.

VIII.4.2 Résultats et discussion

VIII.4.2.a Résultats généraux

Les résultats de calcul obtenus montrent un déroulement qualitativement similaire pour toutes les combinaisons de A et D . La figure VIII.11 montre l'évolution temporelle de la géométrie du barreau et de la concentration en fer au cours de la combustion pour $A = 0,04 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ainsi que la direction et la vitesse des mouvements dans le liquide. Les figures VIII.12 (a), (b) et (c) montrent les valeurs de T , de P_r , et de C_O obtenues au temps $t = 320 \text{ ms}$, à l'arrêt du laser.

Au cours du chauffage par laser, la surface atteint le point de fusion et de l'oxygène diffuse dans le bain liquide ; la quantité de métal fondu augmente, une goutte se forme à l'extrémité, le fer est consommé petit à petit, et des mouvements apparaissent dans le bain liquide vers l'intérieur du barreau, sous l'effet du gradient des tensions de surface induit par le gradient de température (effet Marangoni). Ces mouvements entraînent du fer non oxydé depuis l'interface solide-liquide sur les bords vers la surface. La concentration en oxygène est maximale à la surface, ainsi qu'au niveau de l'axe du barreau, à cause des mouvements de convection. La puissance de réaction, sensible à la température, est maximale au niveau du sommet de la goutte, ainsi que sur l'axe du barreau, à l'endroit où les concentrations en fer et en oxygène sont maximales. La température, conséquence du chauffage induit par les réactions et par les mouvements de liquide vers le centre, est maximale sur l'axe du barreau. Lorsque le laser s'arrête, les mouvements induits par l'effet de Marangoni diminuent très fortement, le fer restant en surface est consommé et le barreau refroidit peu à peu.

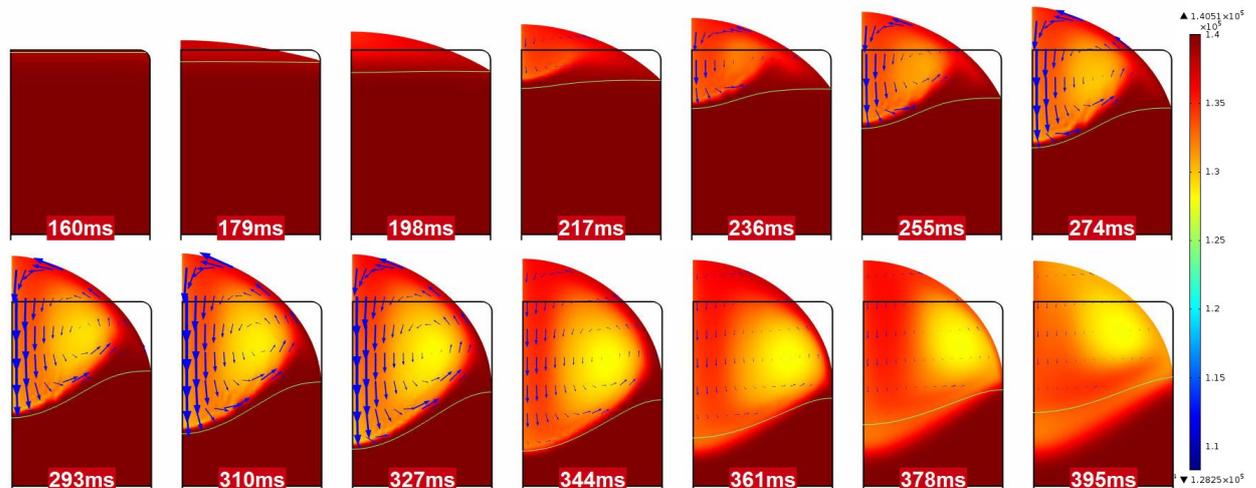


FIGURE VIII.11: Déformation de la géométrie de l'extrémité du barreau, concentration en fer au cours du temps et vitesse des mouvements (flèches) dans le liquide (impulsion laser de 320 W et de durée 320 ms) pour les paramètres $A = 0,04 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les températures atteintes sont plausibles et ne dépassent pas 3 100 K en surface (figure VIII.12 (a)). Les mouvements du fluide sont intenses en particulier au niveau de l'axe du barreau, et contribuent à donner une forme convexe à l'isotherme de fusion (le coefficient C_{th} choisi positif induit un mouvement des zones les plus froides vers les zones les plus chaudes).

À la fin de l'impulsion laser, la concentration en oxygène atteint jusqu'à $0,4 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ au fond du bain liquide, montrant qu'une homogénéisation de la composition du bain est causée par les mouvements de convection, davantage que par la diffusion.

VIII.4.2.b Propagation ou extinction

De nombreuses combinaisons des paramètres A et D ont été testées, qui ne mènent pas toutes à un résultat de calcul « valide », c'est-à-dire un calcul qui, d'une part ne s'interrompt pas suite à des instabilités de calcul, et d'autre part qui ne mène pas à des résultats physiquement non significatifs (par exemple des températures de surface beaucoup trop élevées ($> 5\,000 \text{ K}$), ou des déformations du bain liquide manifestement trop importantes). La figure VIII.13 synthétise les combinaisons qui mènent à un calcul valide, pour une impulsion laser d'allumage de 320 W et 320 ms.

En revanche, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du modèle de combustion 1D, deux cas de figure se présentent :

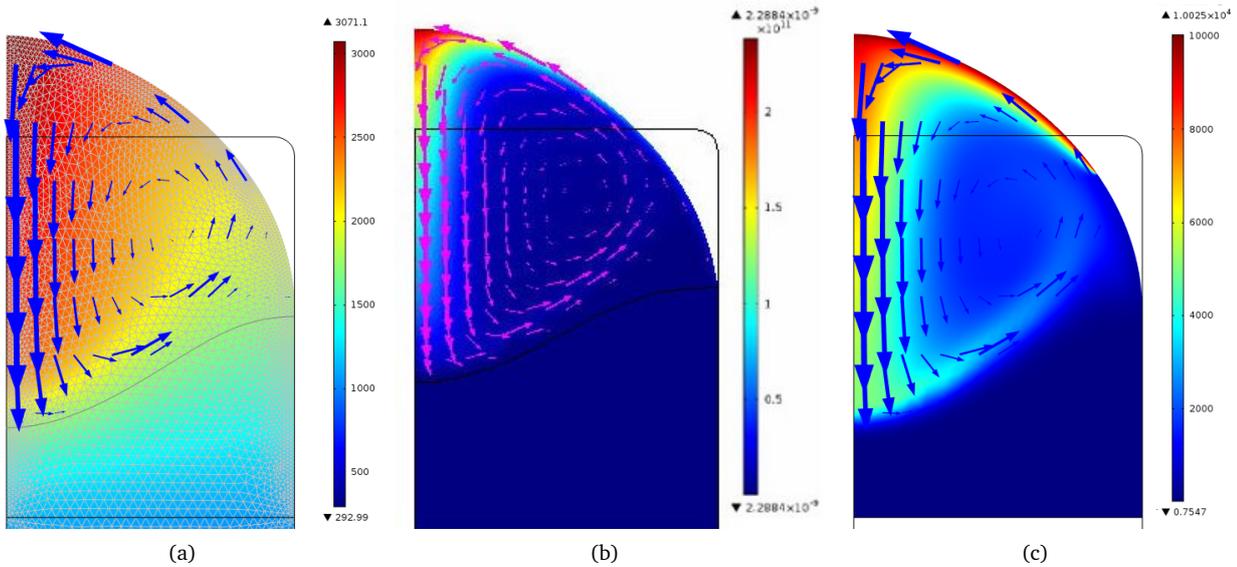


FIGURE VIII.12: Résultats du calcul au moment de l'arrêt du laser (au temps $t = 320$ ms) : (a) température (K), maillage, isotherme de fusion et champ de vitesse (b) puissance de réaction Q ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$) et champ de vitesse (c) concentration d'oxygène C_O ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et champ de vitesse.

- *Extinction* : comme dans le cas décrit ci-dessus, après l'arrêt du laser, la puissance de réaction diminue, et la température également, jusqu'à la resolidification totale du liquide (voir aussi figure VIII.15 (a)).
- *Propagation* : après l'arrêt du laser, la zone fondue continue de croître, et la puissance de réaction, malgré une chute importante due à la perte de température qui suit l'arrêt du laser, finit par remonter, déclenchant une augmentation globale de la température du liquide, et la fusion de métal frais (voir figure VIII.15 (b)).

Les variations des paramètres A et D ne produisent pas les mêmes effets dans ce modèle que dans le modèle à 1 dimension. Les courbes de la puissance de réaction Q intégrée sur tout le volume du liquide pour différents A , à D fixe, et pour différents D , à A fixe, sont représentées respectivement en figures VIII.14 (a) et (b).

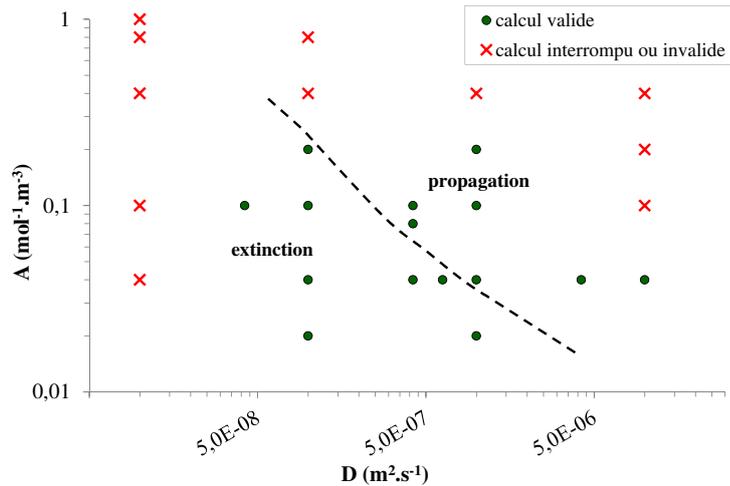
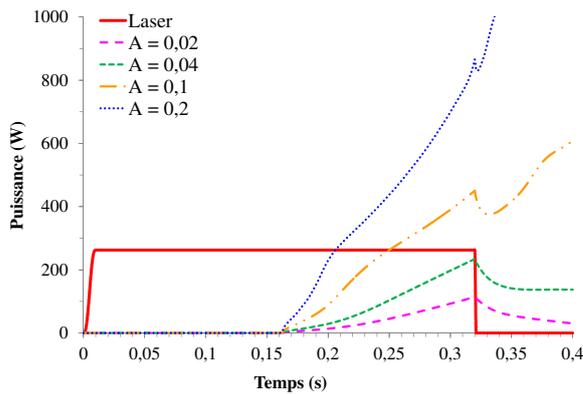


FIGURE VIII.13: Ensemble des calculs réalisés pour différentes combinaisons des paramètres A et D .

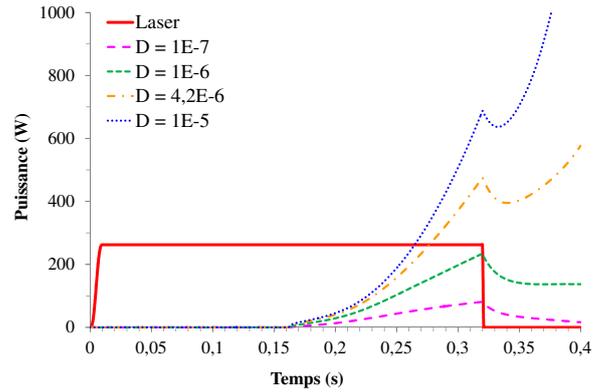
Dans ce modèle, une augmentation de A comme une augmentation de D mènent à une augmentation *continue* de la puissance de réaction au cours du temps, alors que dans le cas du modèle 1D, la puissance de

réaction atteignait toujours un maximum, avant que la zone de réaction ne pénètre dans la matière.

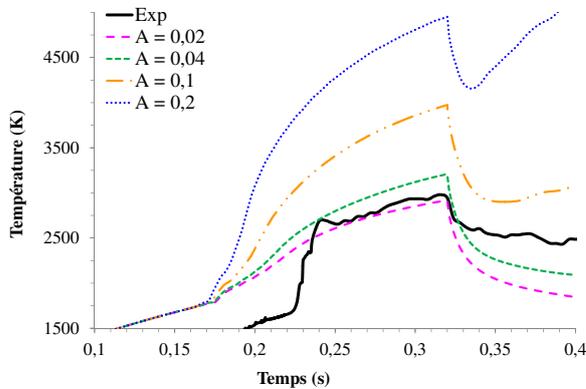
Par ailleurs, bien que les puissances de réaction représentées en figures VIII.14 (a) et (b) soient assez similaires, les températures de surface correspondantes (voir figures VIII.14 (c) et (d)) sont assez différentes : à puissance de réaction égale, un paramètre A élevé induit des températures de surface plus grandes. Ceci signifie que l'augmentation du facteur A accélère les réactions, qui se produisent donc plus proche de la surface, avant que l'oxygène n'ait eu le temps de diffuser : la température de surface augmente plus rapidement. L'augmentation de D en revanche permet d'augmenter le flux d'oxygène dans le liquide et de favoriser sa pénétration dans la profondeur du matériau : le taux de réactions global augmente, mais l'augmentation de température est mieux répartie dans l'ensemble du liquide.



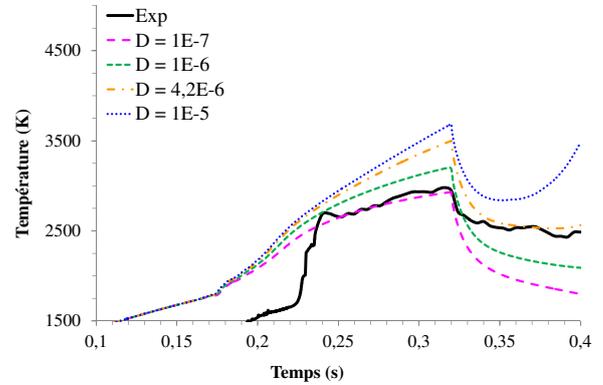
(a) Paramètre A variable, pour $D = 1.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



(b) Paramètre D variable, pour $A = 4$.



(c) Paramètre A variable, pour $D = 1.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



(d) Paramètre D variable, pour $A = 4$.

FIGURE VIII.14: (a et b) Puissance de réaction chimique intégrée sur toute la zone liquide en fonction du temps - (c et d) température de surface au centre en fonction du temps.

Une limite entre l'extinction et la propagation a également pu être mise en évidence pour des durées différentes de l'impulsion laser. La figure VIII.15 présente un cas d'extinction et un cas de propagation (respectivement haut et bas), obtenus pour des durées d'impulsion très proches (respectivement 400 et 425 ms). Les puissances de réaction et les températures de surface relatives à différents essais de calculs pour des durées d'impulsion croissantes sont représentées en fonction du temps en figures VIII.16 (a) et (b). La propagation (cas 425 et 450 ms) se caractérise par une remontée du taux de réaction après l'arrêt du laser, alors que celui-ci diminue dans les cas d'extinction (cas 360 ms et 400 ms).

Il est intéressant de constater que la possibilité de mouvements de matière dans le liquide est responsable de la propagation lorsqu'elle se produit. En effet, nous avons vu au § VIII.3 que le modèle de combustion

contrôlé par la diffusion de l'oxygène seul *ne permet pas* de propagation de la combustion, à cause de la loi parabolique de diffusion et des pertes thermiques qui font que le taux de réaction ne peut que décroître au cours du temps. En revanche, la possibilité de mouvements de convection dans le liquide incluse dans ce modèle permet le brassage des réactifs, et un « redémarrage » de la puissance de réaction au sein du liquide peut se produire. Ce « redémarrage », provoquant des gradients de température, favorise à son tour des mouvements de liquide qui permettent la propagation.

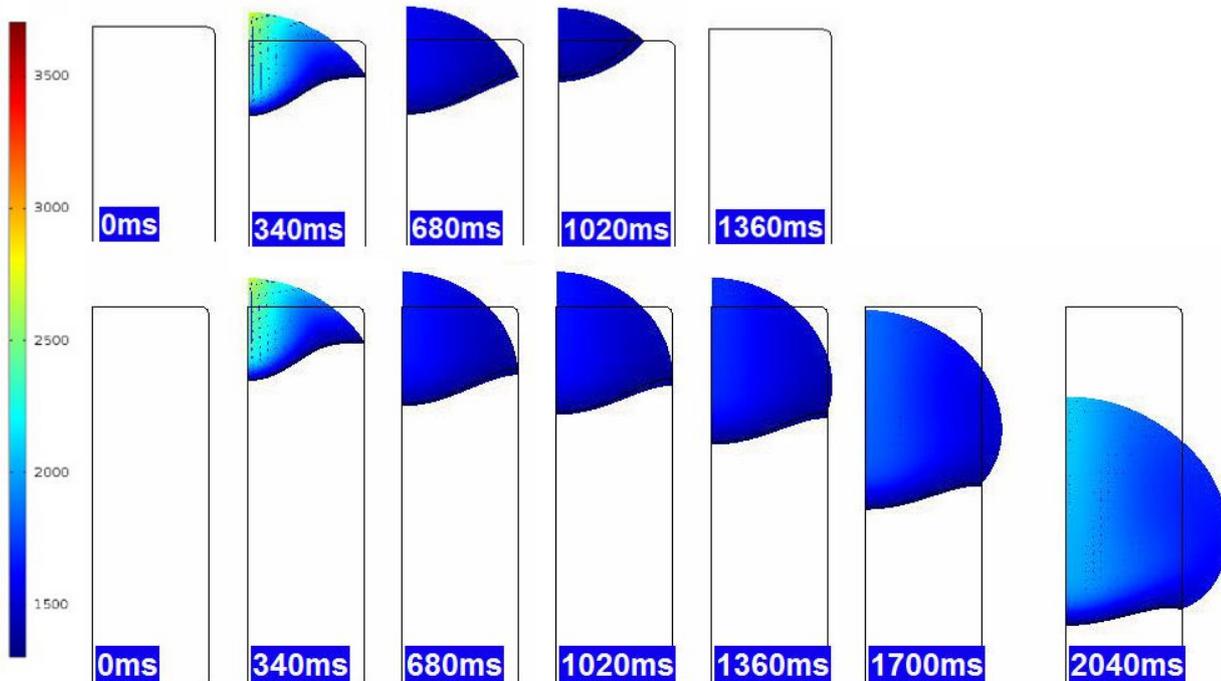


FIGURE VIII.15: Température au sein du liquide au cours du temps, allumage par impulsion laser de 320 W. Haut : allumage et extinction (durée d'impulsion de 400 ms) - bas : allumage et propagation (durée d'impulsion de 425 ms).

Ces conclusions rappellent exactement la thèse développée par *Sato et al.* (1995) selon laquelle, dans une configuration statique (bloc de métal chauffé en masse), les mouvements de convection sont nécessaires au démarrage d'une combustion généralisée du bloc de métal, alors même que l'allumage (au sens d'une brusque montée de température) s'est déjà produit. Ils ont postulé l'existence d'un « seuil » de nombre de Marangoni au-delà duquel la combustion se produit.

VIII.4.2.c Insuffisances du modèle

Cependant, aucune combinaison de A et D n'a pu permettre d'obtenir une bonne correspondance des températures de surface expérimentales et calculées (voir par exemple les figures VIII.14 (c) et (d), et figure VIII.16 (b)). Le brusque changement de pente des courbes de températures en fonction du temps ne peut être reproduit correctement avec ce modèle. Une explication de ce constat se trouve probablement dans le fait que, pour tous les paramètres A et D pour lesquels le modèle a convergé (voir figure VIII.13), le pourcentage molaire de fer non réagi à la surface ne s'annule jamais, et reste même plutôt à une valeur élevée, supérieure à 50 %. En effet, le changement de pente de la courbe de température observé dans le cadre du modèle de combustion à 1 dimension correspondait au déplacement du front de combustion à l'intérieur de liquide, laissant le fer en surface *totale*ment consommé. Or, nous avons vu que les mouvements de convection qui se produisent dans notre modèle des bords vers le centre à la surface du liquide, ramènent du fer non réagi à la surface (voir figure VIII.11 de $t = 230$ ms à 320 ms). Le taux de réaction à la surface ne

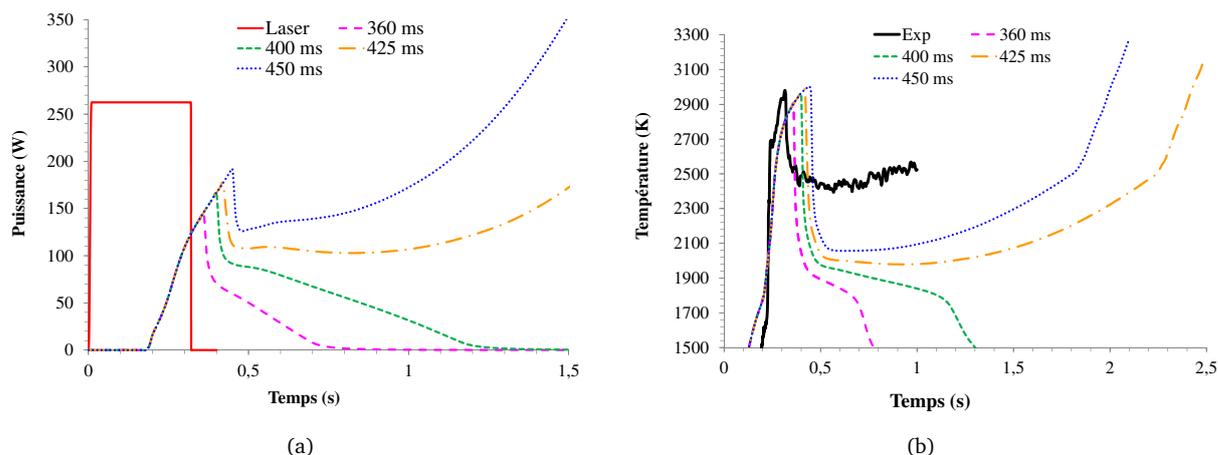


FIGURE VIII.16: Propagation ou extinction de la combustion pour des durées d'impulsion croissantes, et pour une puissance de 320 W (a) puissance de réaction chimique totale dans le liquide en fonction du temps (b) températures calculées et expérimentales de la surface en fonction du temps.

diminue donc pas rapidement, mais progressivement.

Par ailleurs, ce modèle permet un mélange du fer, de l'oxyde et de l'oxygène, et il est clair que les mouvements de convections dans le liquide *étendent* la zone de réaction de la surface vers l'intérieur du liquide (voir figure VIII.12 (b)). Or, notre travail expérimental a permis de mettre en évidence l'existence de deux phases liquides distinctes non miscibles, de densité et de tension de surface différentes. La phase de surface, composée d'oxydes de richesse en oxygène variable semblerait être la phase dans laquelle se déroule la réaction. Si c'est bien le cas, la phase riche en fer (L_1), plus dense, devrait rester sous la phase riche en oxydes (L_2), et les mouvements de convections qui peuvent exister dans le liquide se produiraient indépendamment dans chaque phase, sans mélange des deux.

De plus, les coupes métallographiques des barreaux après combustion qui ont été présentées au chapitre VI montrent que l'interface solide-liquide, ainsi que l'interface entre les deux phases sont nettement convexes. Au contraire, dans le cas du fer pur non oxydé, ou de l'acier doux ne présentant pas un taux de soufre trop important (voir figure VIII.17 (a)), l'interface solide-liquide est concave².

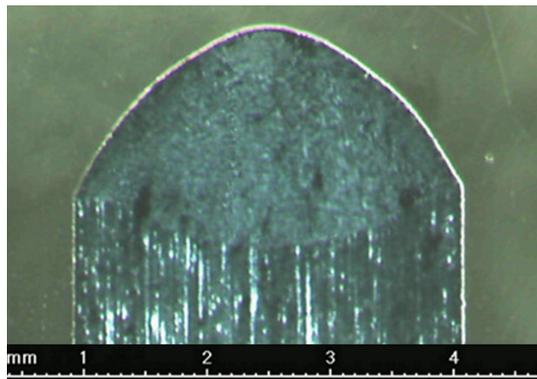
Or, dans notre modèle, la forme concave de l'interface liquide-solide est clairement due au choix qui a été fait d'un coefficient thermocapillaire C_{th} positif. Il est très probable que la phase L_2 , riche en oxygène, ait un coefficient thermocapillaire négatif, ce qui signifie que les mouvements de convection dans la phase liquide supérieure se feraient du centre vers les bords, aboutissant à une forme de l'interface solide-liquide convexe, visible sur les figures VIII.17 (b) et (d).

Il serait intéressant de modifier le modèle pour prendre en compte l'existence de deux phases aux propriétés différentes dans le liquide, séparées par une interface mouvante, et au travers de laquelle diffuseraient les espèces.

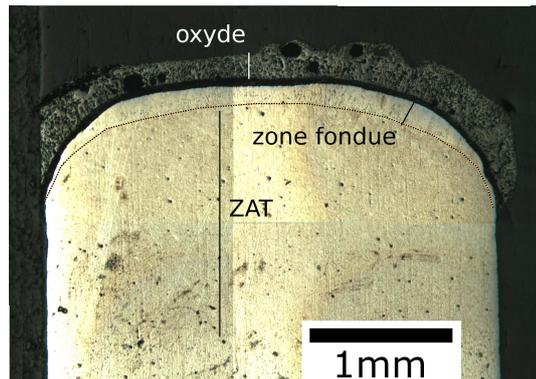
VIII.5 Conclusion du chapitre

Un modèle à 2 dimensions de la combustion « statique » du fer en phase liquide a été réalisé sous le logiciel commercial COMSOL Multiphysics. Pour ce faire, des modèles partiels de complexité croissante ont été mis

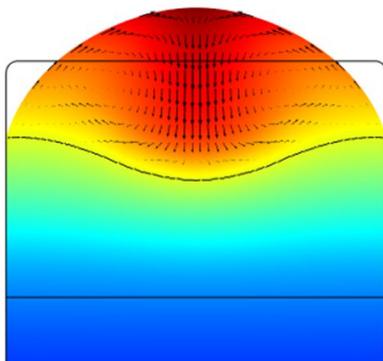
2. La forme pointue de la zone resolidifiée est due à la formation de grains dans l'acier lors de la resolidification, elle ne se produit pas dans le cas du fer pur, qui reste quasi sphérique pendant la resolidification.



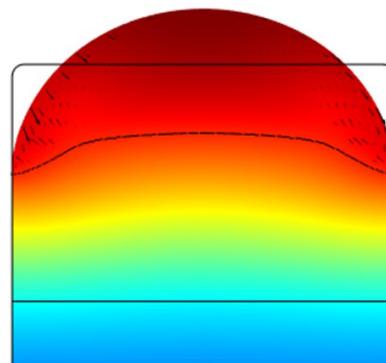
(a) Fondu sous argon , puis resolidifié ($C_{th} > 0$).



(b) Après combustion, puis extinction ($C_{th} < 0$).



(c) Profil calculé pour ($C_{th} > 0$).



(d) Profil calculé pour ($C_{th} < 0$).

FIGURE VIII.17: (a) et (b) : Coupes métallographiques axiales de barreaux d'acier doux – (c) et (d) : Profil de l'interface solide-liquide calculée par le modèle thermohydraulique sans combustion.

aux point, et validés successivement par confrontation à des résultats expérimentaux en rapport.

Modélisation thermohydraulique d'un barreau métallique chauffé par laser

Un premier modèle, modélisant le transfert thermique dans un barreau d'acier chauffé par laser à son extrémité a été réalisé dans une configuration 2D axisymétrique. Des mesures de température par thermocouples sur des barreaux d'acier chauffés par laser sous argon ont permis de valider les paramètres thermophysiques $\rho(T)$, $k_{th}(T)$ et $c_p(T)$ de l'acier utilisés dans ce modèle, à des températures situées au-dessous du point de fusion. Ce modèle a ensuite été amélioré par la prise en compte des équations de Navier-Stokes décrivant le mouvement du liquide au-delà du point de fusion du métal, et par l'implémentation sous COMSOL de limites mouvantes en surface, permettant la déformation du domaine sous l'effet des mouvements fluides, de la gravité et de la tension de surface. Le modèle présente une bonne adéquation des calculs aux résultats expérimentaux (mesures de températures par thermocouples le long du barreau, et vues de profil par camera rapide).

Modélisation de la combustion « statique » en phase solide

Un modèle simple à une dimension de l'initiation de la combustion par laser a été réalisé, basé sur l'hypothèse que le taux de combustion lors de l'allumage est contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde qui se forme. Le modèle prend en compte la diffusion de l'oxygène depuis l'extrémité du barreau vers l'intérieur selon une loi de diffusion isotrope classique. L'oxydation du métal se produit au sein du métal selon une loi d'Arrhenius, le taux de réaction local étant proportionnel aux concentrations des réactifs.

Le modèle a été testé en faisant varier les paramètres A (vitesse de réaction de la loi d'Arrhenius), et D (diffusivité de l'oxygène au travers de la matière) du modèle dont les valeurs font défaut dans la littérature, et la sensibilité du modèle à ces deux paramètres a été évaluée.

Les valeurs $A = 0,4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $D = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ permettent de trouver une bonne correspondance des calculs et des résultats expérimentaux de mesure de la température de surface et d'épaisseurs fondues au cours du temps. Deux étapes se distinguent dans le déroulement de la combustion :

- Une phase d'allumage, dans laquelle les réactions se produisent à la surface du métal.
- Une phase d'extinction, consécutive à la consommation totale du fer en surface, dans laquelle le front de combustion se déplace vers l'intérieur du métal, et la puissance de réaction décroît.

Ces deux étapes pourraient être identifiées aux étapes I et II décrites au § VI.1.1.c, fournissant une explication plausible au changement du taux de chauffe observé expérimentalement au passage de l'étape I à l'étape II. Aucun des paramètres A et D testé n'a cependant permis de mener à un régime de propagation auto-entretenu en phase solide. La couche d'oxyde ne faisant que croître, elle rend de plus en plus difficile la mise en contact des réactifs, et les pertes de chaleur par conductivité thermique provoquent l'extinction spontanée du barreau.

Modélisation thermohydraulique de la combustion « statique »

La combustion par diffusion a ensuite été intégrée au modèle thermohydraulique à 2 dimensions. La sensibilité du modèle aux deux paramètres A et D a été évaluée.

Aucune combinaison des paramètres A et D n'a permis de reproduire les températures de surface mesurées expérimentalement, en particulier la variation du taux de chauffe lors du passage de l'étape I à l'étape II. Ceci est probablement dû au fait que, dans ce modèle, des mouvements de convection dans le liquide par effet de Marangoni ramènent constamment du fer non oxydé en surface, maintenant la puissance de réaction à la surface toujours élevée.

En revanche, la prise en compte de l'hydrodynamique du bain liquide a permis de montrer que l'existence de mouvements de convection dans le liquide, par le brassage des réactifs qu'ils induisent, peut être à l'origine d'une propagation de la combustion.

Perspectives

Les résultats obtenus dans ces modèles, permettant de retrouver certains aspects des phénomènes expérimentaux mis en évidence dans le chapitre VI sont encourageants. Cependant, d'autres éléments montrent que ces modèles sont insuffisants, et doivent être améliorés.

L'observation de la combustion par caméra rapide de la combustion de l'acier doux a montré que le liquide en surface est formé de deux phases distinctes non miscibles, et ce, malgré les mouvements de convection qui peuvent se produire dans chacune de ces phases. Le modèle devrait être modifié pour prendre en compte ces deux phases, ainsi que la réaction susceptible de se produire à leur interface.

Par ailleurs, l'interface entre ces deux phases, ainsi que l'interface-solide liquide qui ont été mises en évidence d'après les coupes métallographiques de barreaux éteints, sont clairement convexes. Un soin particulier devrait être donné au choix de la fonction $\gamma(T)$ modélisant la tension de surface et sa dépendance temporelle dans chacune des deux phases modélisées. En particulier, un coefficient thermocapillaire C_{th} négatif dans la phase d'oxyde liquide de surface pourrait permettre d'améliorer les résultats de calcul concernant la forme du bain et les mouvements qui s'y produisent.

L'introduction dans le modèle de combustion à 2 dimensions de la possibilité de pertes de matière latérales, ainsi que d'une pression dynamique à la surface du liquide pourrait permettre de modéliser le régime de combustion que nous avons appelé « dynamique » dans ce travail. Des travaux sont actuellement en cours dans ce sens.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était d'apporter une compréhension des mécanismes physiques et chimiques qui sont à l'origine de l'initiation et de la propagation de la combustion de barreaux de fer, d'acier doux et d'acier inoxydable.

IX.1 Des méthodes expérimentales nouvelles

Pour ce faire, nous avons utilisé un banc d'expérience original, reprenant le principe du PIT, mais avec des modifications. Un laser a été utilisé pour l'initiation de la combustion des barreaux, permettant d'une part d'étudier les tout premiers instants de la combustion, et d'autre part de contrôler précisément le dépôt d'énergie d'allumage. Un dispositif de soufflage d'oxygène coaxial au barreau permet par ailleurs d'explorer l'effet dynamique d'un flux d'oxygène sur la propagation. Le sens de propagation de la combustion a été choisi de haut en bas, afin d'observer l'influence de la masse liquide en combustion sur le démarrage de la propagation, ainsi que l'effet dynamique du gaz de soufflage, dans des conditions plus aisées.

Une caractérisation précise de la source laser utilisée, ainsi que de la quantité d'énergie réellement absorbée par le barreau pour son allumage ont été réalisées, permettant de contrôler au mieux l'énergie utilisée pour l'allumage. Cette caractérisation a permis de déterminer et de comparer les énergies nécessaires à l'allumage du fer, de l'acier doux S355 et de l'acier inoxydable 316L.

Deux dispositifs complémentaires de pyrométrie optique ont été mis en place, étalonnés, et utilisés, afin de suivre l'évolution de la température du liquide en combustion. L'un de ces dispositifs permet de mesurer la température, à partir d'images obtenues par caméra rapide, et l'autre permet, en suivant une approche originale de traitement des spectres émis par une petite zone, de déduire, indépendamment de sa température, une valeur approchée de son émissivité au cours du temps. L'ensemble des expériences ont été suivies grâce à des caméras rapides. L'utilisation d'un spectromètre a permis de mettre en évidence la présence de vapeur excitée. Des coupes métallographiques ont été réalisées sur les échantillons à chaque fois que cela a été possible (extinction spontanée) et des analyses chimiques ont été faites pour déterminer les espèces en présence après refroidissement.

La plupart des études réalisées dans cette thèse ont été faites à pression ambiante, sous atmosphère d'oxygène, avec ou sans soufflage. Quelques essais ont pu être réalisés également, sans soufflage, sous pression d'oxygène de 2 à 20 bars.

IX.2 Principaux résultats expérimentaux

Au cours de notre étude, nous avons étudié la combustion de barreaux métalliques allumés par laser, depuis les premiers instants de l'allumage jusqu'à la destruction totale du barreau suite à la propagation de la combustion. Nous nous sommes attachés à caractériser les comportements particuliers de chaque matériau dans chacune des phases successives de la combustion que nous avons nommées :

- l'allumage,
- la combustion statique,
- la combustion dynamique.

IX.2.1 L'allumage

La phase de chauffage par laser des barreaux de fer, d'acier doux et d'acier inoxydable a été étudiée, jusqu'à l'allumage, que nous avons défini comme « l'apparition d'un régime d'échauffement accéléré du système ». Nous avons montré qu'une fine couche d'oxyde en phase solide se forme, provoquant une augmentation de l'absorptivité de la surface à 1 030 nm de 0,45 à 0,75 environ. Cette augmentation est rapide pour l'acier doux, et progressive pour l'acier inoxydable.

Nous avons montré que les allumages du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable sont contrôlés par des *températures de transition* plutôt que par des températures critiques, c'est-à-dire qu'ils sont causés par la perte des propriétés protectrices de leur oxyde de surface. Cette température de transition ne varie pas avec les conditions d'irradiation laser utilisée, et ont été déterminées :

- 1 750 K environ dans les cas du fer et de l'acier doux : elle correspond à l'apparition de métal liquide en surface ;
- 1 900 K environ dans le cas de l'acier inoxydable : elle pourrait correspondre à la fusion du Fe_3O_4 entrant dans la composition de la couche d'oxyde solide, qui devient alors poreuse.

Les énergies nécessaires à l'allumage du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs nos résultats montrent que l'énergie nécessaire à provoquer l'allumage est directement dépendante de la puissance d'irradiation et des pertes thermiques dans l'échantillon : les configurations qui minimisent les pertes thermiques (haute puissance, durée d'irradiation courte) seront celles qui permettront de minimiser l'énergie nécessaire à atteindre la température de transition en surface. En revanche, un soufflage d'oxygène, dans une gamme de vitesses de $1,6 \text{ m.s}^{-1}$ à 60 m.s^{-1} s'est révélé avoir une influence négligeable sur l'énergie d'allumage.

IX.2.2 La combustion statique

La combustion du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable a été étudiée dans la phase qui suit immédiatement l'allumage, et qui précède la propagation, que nous avons appelée « combustion statique ». Pendant cette phase, le laser peut continuer à chauffer la surface (combustion forcée) ou pas (combustion autonome) selon les cas.

Le fer, l'acier doux, et l'acier inoxydable, bien que brûlant tous en phase liquide présentent des caractéristiques bien distinctes, qui ont été décrites en détail. Ces caractéristiques spécifiques peuvent être résumées de la manière suivante :

- *Fer pur* : deux phases distinctes sont vraisemblablement présentes dans le liquide, une phase d'oxyde de fer liquide, qui pourrait être assimilée à la phase L_2 du diagramme de phase du système fer-oxygène, et une phase de fer liquide non oxydé sous-jacente, correspondant probablement à la phase L_1 . La composition exacte de la phase d'oxyde de surface n'est pas connue exactement ; cependant les variations d'émissivité qu'elle présente montrent que sa composition n'est pas homogène, et qu'elle peut apparemment présenter des concentrations variables en oxygène.
- *Acier doux* : les deux phases liquides distinctes sont toujours présentes, mais des réactions de décarburation de l'acier se déroulent dans la phase d'oxyde, et sont responsable d'une ébullition du liquide. Nous avons montré que cette ébullition inhibe *toujours* la combustion, aussi bien en combustion forcée qu'en combustion autonome.
- *Acier inoxydable* : deux phases distinctes non-miscibles semblent également présentes pendant la combustion forcée ; cependant, la phase d'oxyde de surface a des propriétés très différentes de l'oxyde de fer liquide. Elle contient davantage de chrome, moins de fer de nickel et de molybdène que le métal non oxydé et se solidifie sous forme de chromite à 2 400 K environ ; elle présente alors une grande capacité de protection contre l'oxydation du liquide sous-jacent, et empêche l'établissement d'un régime de combustion autonome à l'arrêt du laser.

Au cours du régime de combustion forcée, nos observations montrent que l'augmentation du volume de la goutte liquide en surface s'accompagne de l'apparition de mouvements de convections, de changements de composition du liquide et de la modification des transferts de chaleur.

Après l'arrêt du laser, à pression ambiante d'oxygène, la température de combustion autonome du fer et de l'acier doux est de 2 400 K environ, quelle que soit la puissance laser utilisée pour l'allumage. Dans le cas de l'acier inoxydable, aucune température similaire n'a pu être mise en évidence, la couche de chromite solide se reformant rapidement ; il faut probablement en conclure que la température de combustion autonome de l'acier inoxydable à pression ambiante d'oxygène est inférieure à la température de solidification de la chromite, c'est-à-dire environ 2 400 K.

Des essais réalisés sous pression d'oxygène ont montré que la température de combustion autonome augmente avec la pression. Il est donc probable que la combustion de l'acier inoxydable se déroule très différemment sous pression, si sa température de combustion autonome dépasse la température de solidification de la chromite.

Nous avons montré également que l'utilisation d'un laser lors de la combustion peut mener à la production de vapeur, par dissociation des oxydes liquides de surface. Ce phénomène est cependant exclusivement dû à l'important apport d'énergie en surface par laser, et ne peut se produire spontanément au cours de la combustion autonome.

Peu d'informations ont pu être obtenues au sujet de la composition des phases liquides observée *au cours de la combustion*. Cependant, l'ébullition clairement observée au cours du refroidissement du liquide dans le cas du fer pur montre que la phase d'oxyde liquide pendant la combustion contient davantage d'oxygène que ce qui serait nécessaire pour former du Fe_2O_3 ou du Fe_3O_4 .

IX.2.3 La combustion dynamique

Au cours de ce travail, la « combustion dynamique » du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable, caractérisée par la survenue « d'un écoulement de liquide hors de la zone de combustion statique initiale » ont été décrits.

Dans les cas du fer et de l'acier doux, les causes de la propagation ont été identifiées comme la chute ou l'éjection d'un volume de liquide à l'extrémité du barreau, sous l'effet de la gravité et/ou de la pression dynamique d'un flux d'oxygène. La faible tension de surface de l'oxyde liquide, ainsi que sa forte capacité à mouiller le métal non oxydé facilitent de manière importante la propagation, alors que la formation de mousse dans le liquide causé par décarburation stabilise le liquide à l'extrémité et s'oppose à la propagation.

Nous avons montré que la propagation de la combustion du fer et de l'acier doux était dans tous les cas considérablement accélérée par un soufflage d'oxygène *tangentiel* à la surface liquide (dépendance approximativement linéaire), dans une gamme de vitesses de $1,6 \text{ m.s}^{-1}$ à 60 m.s^{-1} , malgré une diminution de la température de la surface liquide de 2 400 à 2 000 K. Lorsque le soufflage d'oxygène était en revanche *perpendiculaire* à la surface liquide, les vitesses de 30 à 60 m.s^{-1} se sont révélées provoquer une diminution de la température du liquide (par amincissement) pouvant mener à l'extinction.

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la température initiale du barreau (préchauffage) sur la propagation, et les résultats obtenus démontrent qu'elle modifie considérablement la vitesse de propagation. Cependant, quelle que soit la puissance utilisée pour l'allumage entre 180 W et 4 kW, aucun effet similaire au préchauffage n'a été observé lorsque la durée de l'impulsion *n'excède pas la durée minimale* nécessaire à l'établissement de la propagation auto-entretenu (seuil de propagation auto-entretenu). Un léger effet de préchauffage peut être observé si les durées d'impulsion sont très longues (bien supérieures au seuil) et que le soufflage d'oxygène est faible ou nul.

CHAPITRE IX. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons montré que les énergies nécessaires à l'établissement d'un régime de propagation auto-entretenue du fer sont plus faibles que celles de l'acier doux, vraisemblablement à cause de l'effet inhibiteur de la décarburation sur le démarrage de la propagation.

Nos observations ont montré que la propagation de la combustion sur des barreaux d'acier inoxydable est possible, mais se déroule très différemment de celle de l'acier doux et du fer pur, principalement à cause de la formation de chromite qui se solidifie à 2 400 K environ. L'acier inoxydable peut continuer à brûler après l'arrêt de l'impulsion laser utilisée pour l'allumage, mais suivant un mode particulier, caractérisé par des cycles de ralentissement et de reprise de la combustion au gré de la rupture ou de la formation de la couche de chromite solide.

L'influence d'un flux d'oxygène sur la propagation est complexe : il inhibe la combustion en accélérant la formation de chromite solide ; mais, en encourageant par ailleurs la création de foyers secondaires fragilisant le barreau, et en sollicitant mécaniquement l'échantillon, il peut contribuer à sa destruction par dislocations successives.

Néanmoins, les énergies laser nécessaires provoquant la destruction complète d'un échantillon (seuil de destruction) sont très importantes, et très supérieures aux énergies nécessaires provoquant la chute de liquide le long du barreau (seuil de propagation), montrant la plus grande résistance de l'acier inoxydable à la combustion.

IX.3 Un processus complexe

En résumé, les travaux réalisés dans cette thèse montrent que les processus d'allumage et de propagation de la combustion du fer et des aciers en phase liquide impliquent de nombreux mécanismes thermiques, chimiques et mécaniques, agissant successivement et simultanément. La figure IX.1 détaille les principaux mécanismes identifiés dans le cadre de cette thèse et leurs interactions.

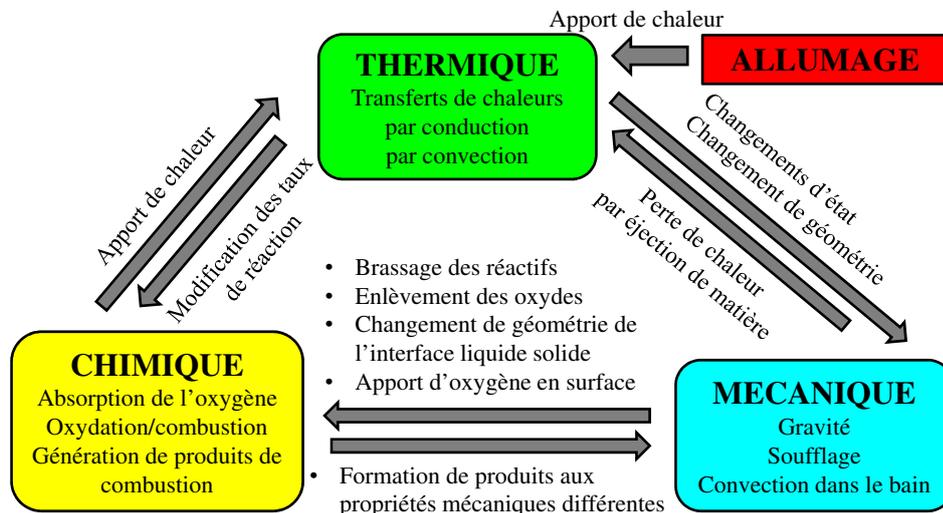


FIGURE IX.1: Schéma récapitulatif des différents aspects physiques impliqués dans le processus de combustion propagée et leurs interactions.

L'importance d'une source de chaleur pour l'allumage, l'existence d'un effet de la température initiale du barreau sont des illustrations évidentes de la grande influence des phénomènes liés au transfert thermiques sur la combustion. Par ailleurs, nous avons vu que les changements de phases occasionnés par le chauffage

de la matière modifient les caractéristiques mécaniques de l'échantillon, en provoquant la propagation par la chute du liquide par exemple (effet « mécanique »), ou en induisant la perte des propriétés protectrices des oxydes, lors de l'allumage (effet « chimique »).

En retour, les réactions chimiques qui se produisent dans le liquide peuvent donner lieu à une augmentation de sa température (combustion), et la propagation du liquide mène immédiatement à une modification des conditions de transfert de chaleur dans l'échantillon.

Les réactions chimiques qui ont lieu dans le liquide peuvent être multiples, et entrer en concurrence (oxydation préférentielle du chrome sur le fer), ou inhiber d'autres réactions (décarburation inhibant la combustion). Les produits de ces réactions peuvent avoir des propriétés très différentes du métal liquide à l'origine de modifications importantes dans les conditions mécaniques de propagation (ébullition de décarburation, oxyde de chrome solide, oxyde de fer liquide très fluide *etc.*), et influencer ainsi considérablement sur les conditions de propagation et de transport des espèces.

Réciproquement, la présence d'un soufflage d'oxygène ou de la gravité, peuvent être responsables de modifications importantes des taux de réactions chimiques (diminution de la couche d'oxyde, approvisionnement en oxygène de la surface *etc.*).

IX.4 Simulations

Comme nous l'avons montré au cours de ce travail, la combustion du fer et des aciers est complexe à plus d'un titre, faisant intervenir de nombreux phénomènes qui ne sont pas totalement élucidés.

Enfin, deux modèles de combustion du fer de la combustion « statique » du fer en phase liquide ont été réalisés sous le logiciel commercial COMSOL Multiphysics. Le cas du fer a été choisi car étant apparemment le moins complexe. Les deux modèles supposent que le mécanisme de combustion est, dans le régime de combustion « statique », contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans le liquide.

Le premier de ces modèles, à une dimension, considère le déroulement de la combustion comme un processus d'oxydation à haute température dans lequel l'oxygène diffuse dans le métal selon une loi de Wagner classique. Le second modèle, toujours contrôlé par la diffusion de l'oxygène, inclut l'existence d'une phase liquide unique, et prend en compte les changements de géométrie et les mouvements convectifs qui peuvent s'y produire.

La comparaison des résultats des calculs effectués et des résultats expérimentaux obtenus par ailleurs semble montrer que chacun des deux modèles permet de reproduire un aspect du processus réel d'allumage et de combustion « statique » :

- Le modèle à 1 dimension permet de reproduire l'important changement de taux de chauffe de la surface qui est observé expérimentalement après l'allumage. Dans le modèle, cette variation est due à l'épuisement du fer non oxydé en surface, et l'enfoncement de l'étroite zone de réaction à l'intérieur du métal. Ce phénomène pourrait fournir une explication aux observations expérimentales concernant la brusque variation de la vitesse de chauffe de la surface.
- La prise en compte de l'hydrodynamique du bain liquide dans notre modèle à 2 dimensions indique que l'existence de mouvements de convection dans le liquide, par le brassage des réactifs qu'ils induisent, peut être à l'origine d'une propagation de la combustion, conformément à l'idée qui avait été proposée par [Sato et Hirano \(1986\)](#).

Chacun de ces deux modèles est cependant incomplet :

- Dans le modèle à 1 dimension, la couche d'oxyde ne fait que croître. Elle rend de plus en plus difficile la mise en contact des réactifs, et les pertes de chaleur par conductivité thermique provoquent invariablement l'extinction du barreau. Ce modèle n'explique donc pas par quels mécanismes la combustion « statique » peut se prolonger après l'arrêt du laser, et mener à un volume fondu de liquide de plus en plus important, jusqu'à la chute de la goutte amorçant la propagation.

- Les concentrations des réactifs réelles ne sont vraisemblablement pas reproduites correctement par le modèle, d'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Cette erreur semble être principalement due au fait que notre modèle de combustion 2D thermohydraulique ne reconnaît que l'existence d'une phase liquide unique dans laquelle les réactifs diffusent et se mélangent librement. Les expériences ont montré que le liquide, pendant sa combustion, est composé de deux phases superposées et non miscibles, et que les réactions d'oxydation ont lieu dans la phase supérieure seulement, ou à leur interface.

IX.5 Perspectives

Les travaux que nous avons réalisés au cours de cette thèse ont permis d'obtenir de nombreux éléments de réponse éclairant les mécanismes de la combustion du fer, de l'acier doux et de l'acier inoxydable. Néanmoins, de nombreuses questions sont également nées des résultats que nous avons obtenus.

L'existence de deux phases liquide non miscibles lors de la combustion semble désormais acquise, cependant, la composition de ces phases reste inconnue. La connaissance des ions présents dans le liquide pourrait pourtant permettre de mieux décrire les réactions qui s'y déroulent, et qui sont manifestement plus complexes que la simple réaction $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow \text{FeO}$ qui est habituellement considérée. Bien que nos observations semblent montrer que la réaction se déroule de manière non homogène dans la phase d'oxyde liquide, nous n'avons pu observer que la surface du liquide, et il serait très intéressant de disposer d'informations supplémentaires sur le déroulement des réactions à l'intérieur de la phase d'oxyde de surface. Par ailleurs, certains éléments semblent indiquer que les réactions qui se déroulent à la frontière entre les deux phases d'oxyde et de fer sont probablement responsables de modifications des tensions interfaciales, qui devraient être prises en compte dans le développement d'un modèle par exemple.

L'épaisseur des couches liquides lors de la propagation de la combustion en fonction de la vitesse du flux d'oxygène serait également intéressante à connaître ainsi que la composition du liquide qui est chassé par le gaz. Des expériences du types de celles menées par Wells (1955) et Miyamoto et Maruo (1991), dans lesquelles les résidus de combustion sont refroidis juste après leur éjection et analysés pourraient permettre de progresser dans la détermination des paramètres des taux de réaction dans le liquide, et des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Ce travail a enfin contribué à montrer que l'utilisation d'un laser pour provoquer l'allumage de barreau métallique présente un grand intérêt dans le cadre de tests standardisés visant à comparer l'inflammabilité des matériaux. Cette étude ouvre ainsi la voie à de nombreux essais sous pression, sur des échantillons de formes, de taille et de matériaux variés, qui pourraient permettre d'étudier l'influence de divers paramètres sur la combustion, en s'affranchissant des questions qui pourraient naître au sujet de l'influence des conditions d'allumage.

Un dispositif d'enceinte (décrit au § III.3) permettant de réaliser des essais sous pression jusqu'à 40 bars avec un flux d'oxygène coaxial a par ailleurs été mis en place au laboratoire PIMM au cours de cette thèse, et devrait être rapidement exploité afin de déterminer l'influence de la pression sur les phénomènes décrits dans cette thèse.

Ce dispositif permet également de travailler sur des échantillons plans d'épaisseurs variables simulant une paroi, et soumise à un différentiel de pression ; la propagation de la combustion se traduit dans ce cas par un percement de l'échantillon qui ferme l'enceinte, et par une ouverture de la brèche formée provoquée par l'engouffrement de l'oxygène. L'étude de l'allumage et de la propagation de la combustion dans des configurations de ce type, beaucoup plus proches de la réalité des accidents, devrait permettre d'enrichir encore beaucoup la connaissance sur le processus susceptibles de mener à des dégâts importants.

Par ailleurs, les efforts de modélisation de la combustion du fer en phase liquide sous le logiciel COMSOL a permis d'obtenir des résultats encourageants, qui pourraient être poursuivis. Une modification du modèle afin de prendre en compte l'existence de ces deux phases, ainsi que la réaction susceptible de se produire à leur interface pourrait permettre de résoudre l'apparente contradiction actuelle des résultats des deux

modèles. Le modèle pourrait également être adapté pour modéliser la combustion en régime dynamique, par la prise en compte d'une pression dynamique de gaz sur le liquide, et/ou d'une force de friction du gaz à la surface selon la configuration (soufflage perpendiculaire ou tangentiel), ainsi que de l'éjection de matière fondue et brûlée sur les côtés du barreau.

Bibliographie

- Donnees physiques sur quelques aciers d'utilisation courante. code 15004, edition otua. 15, 94, 188
- Nasa-std-6001, flammability, odor, offgassing, and compatibility requirements and test procedures for materials in environments that support combustion, test 17, upward flammability of materials in gox, 1998. 2
- G124-95 : Standard test method for determining the combustion behaviour of metallic materials in oxygen-enriched atmospheres, 2003. 2
- Iso 14624-1 - space systems – safety and compatibility of materials – part 1 : Determination of upward flammability of materials, 2003. 2
- Nist atomic spectra database, 2008. 135
- A. ABBUD-MADRID, M.C. BRANCH, T.J. FEIEREISEN et J.W. DAILY : Ignition of bulk metals by a continuous radiation source in a pure oxygen atmosphere. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1197:211–222, 1993. 46
- A. ABBUD-MADRID, G.J. FIECHTNER, M.C. BRANCH et J.W. DAILY : Ignition and combustion characteristics of pure bulk metals : Normal gravity test results. Rapport technique, AIAA, 1994. 46
- M.I. ARZUOV, A.I. BARCHUKOV, F.V. BUNKIN, V.I. KONOV et B.S. LUK'YANCHUK : Combustion of metals under action of cw co2 laser radiation. *Sov. J. Quantum Electron.*, (9(6)), June 1979. 16, 46
- M.J. ASSAEL, K. KAKOSIMOS, R.M. BANISH, J. BRILLO, I. EGRY, R. BROOKS, P.N. QUESTED, K.C. MILLS, A. NAGASHIMA, Y. SATO et W.A. WAKEHAM : Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1):285–300, mars 2006. 191
- L.A. BAKER, N.A. WARNER. et A.E. JENKINS : Kinetics of decarburization of liquid iron in oxidizing atmosphere using levitation technique. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 230(6):1228–&, 1964. 26
- G. BATANOV, N. BEREZHETSKAYA, V.KOP'EV, I. KOSSYI et A. MAGUNOV : Thermometry of microwave discharge in powder mixtures by the thermal radiation spectrum. *High Temperature*, 46(1):124–130, 2008. ISSN 0018-151X. 135
- C. BATES, J. WREN, R. MONROE et C. PEARS : Ignition and combustion of ferrous metals in high pressure, high velocity, gaseous oxygen. *Journal of Materials for Energy Systems*, 1:61–76, 1979. ISSN 0162-9719. 10.1007/BF02833991. 34, 38, 40, 45, 97
- M.A. BENNING et B.L. WERLEY : The flammability of carbon steel as determined by pressurized oxygen index measurements. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 910, 1986. 37
- F.J. BENZ, T.A. STEINBERG et D.J. JANOFF : Combustion of 316 stainless steel in high-pressure gaseous oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 40, 49, 185
- F.J. BENZ et J.M. STOLTZFUS : Ignition of metals and alloys in gaseous oxygen by frictional heating. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 910, 1986. 38, 39, 40, 41
- N. BERTRAND : *Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : étude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006. 11
- P. BEVINGTON et K. ROBINSON : *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 2003. 69

BIBLIOGRAPHIE

- P.K. BHATTACHARYYA et D.R. GASKELL : The influence of oxygen pressure and p2o5 on the surface tension of liquid iron oxide at 1435 degrees c. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 27(1):139–141, février 1996. 24
- C. BINDER, T. KASH, T. BROCK, U. BECK, M. WEISE et M. SAHRE : Promoted combustion testing of metals in high pressure oxygen by the federal institute for materials research and testing (bam). *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2006. 43
- N. BIRKS, G. MEIER et F. PETTIT : *Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals*. 2006. 11
- V.I. BOLOBOV : Mechanism of metal ignition in an oxygen flow. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 34 Issue 1:44–50, 1998. 45
- V.I. BOLOBOV : Effect of pressure on the ignition temperature of compact samples of nickel alloys in oxygen. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 35 Issue 2:162–165, 1999. 45
- V.I. BOLOBOV : Conditions for ignition of iron and carbon steel in oxygen. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 37 Issue 3:292–296, 2001. 44, 45
- V.I. BOLOBOV, A.Y. BEREZIN et P.F. DROZHSHIN : Ignition of compact stainless-steel specimens in high-pressure oxygen. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 27 Issue 3:263–266, 1991. 45, 97
- V.I. BOLOBOV, K.M. MAKAROV, A.S. SHTEINBERG et P.F. DROZHSHIN : Compact-specimen burning with fresh metal-surface production. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 28 Issue 5:457–459, sept-oct 1992. 45
- V.I. BOLOBOV et N.A. PODLEVSKIKH : Mechanism of metal ignition due to fracture. *Combustion and Flame*, 43 Issue 4:405–413, 2007. 45, 97
- M. BORN et E. WOLF : *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 6th Edition*. Pergamon Press, Oxford, 1980. 15, 61
- R. BOURIANNES et M. MOREAU : Un pyromètre rapide à plusieurs couleurs. *Revue de Physique appliquée*, 12:893–899, 1977. 64
- M.C. BRANCH, A. ABBUD-MADRID, T.J. FEIEREISEN et J.W. DAILY : A study of ignition phenomena of bulk metals by radiant heating. Rapport technique, Center for Combustion Research Mechanical Engineering Department, University of Colorado, 1992. 46, 119
- M.C. BRANCH, J.W. DAILY et A. ABBUD-MADRID : Ignition and combustion of bulk metals in a microgravity environment. Rapport technique, Center for Combustion Research Mechanical Engineering Department, University of Colorado, 1999. 46
- J.M BRANSFORD : Ignition and combustion temperatures determined by laser heating. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 910:78–87, 1986. 46, 64
- J.W. BRANSFORD : Ignition of metals in high-pressure oxygen. Rapport technique, NASA (Unspecified Center), 1985. 46, 97
- J.W. BRANSFORD, P.A. BILLARD, J.A. HURLEY, K.M. MCDERMOTT et I. VAZQUEZ : Ignition characteristics of the iron-based alloy uns s66286 in pressurized oxygen. Rapport technique, NASA (Unspecified Center), 1988a. 46
- J.W. BRANSFORD, P.A. BILLIARD, J.A. HURLEY, K.M. MCDERMOTT et I. VAZQUEZ : The development of combustion from quasi-stable temperatures for the iron based alloy uns s66286. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 986, 1988b. 46
- A.L. BREITER, V.M. MALTSEV et E.I. POPOV : Models of metal ignition. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 13 Issue 4:475–485, 1977. 32, 44

- J. BRILLO et I. EGRY : Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys. *Journal of Materials Science*, 40 Issue 9-10:2213–2216, 2005. 24
- C.J. BRYAN : Nasa mechanical impact testing in high-pressure oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 812, 1983. 1
- T.A. BRZUTOWSKI et I. GLASSMAN : Spectroscopic investigation of metal combustion. *Progress in Astronautics and Aeronautics-Heterogeneous Combustion*, 15:41–73, 1964. 34, 36
- B. CARCEL, J. SAMPEDRO, I. PEREZ, E. FERNANDEZ et J.A. RAMOS : Improved laser metal deposition (lmd) of nickel base superalloys by pyrometry process control. *XVIII International Symposium On Gas Flow, Chemical Lasers, and High-power Lasers*, 7751, 2010. 63
- A. CEZAIIRLIYAN : High-speed (subsecond) measurement of heat-capacity, electrical resistivity, and thermal-radiation properties of niobium in range 1500 to 2700 k. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-physics and Chemistry*, A75 Issue 6:565–&, 1971. 66
- A. CEZAIIRLIYAN : Measurement of melting-point and electrical resistivity (above 3600 k) of tungsten by a pulse heating method. *High Temperature Science*, 4 Issue 3:248–&, 1972. 66, 70
- A. CEZAIIRLIYAN, J.L. MCCLURE et A.P. MILLER : Radiance temperatures (in the wavelength range 520-906 nm) of tantalum at its melting point by a pulse-heating technique. *High Temperatures-High Pressures*, 25 Issue 6:649–656, 1993. 66, 67
- A. CEZAIIRLIYAN et A.P. MILLER : Radiance temperatures (in the wavelength range 522-906nm) of niobium at its melting-point by a pulse-heating technique. *2nd Workshop On Subsecond Thermophysics (Cnr, Ist Metrol Gustavo Colonnetti, Torino, Italy)*, 13 Issue 1:39–55, 1992. 66, 67
- K. CHEN, Y.L. YAO et V. MODI : Numerical simulation of oxidation effects in the laser cutting process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 15 Issue 11:835–842, 1999. 22, 186
- R.Y. CHEN et W.Y.D. YUEN : Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. *Oxidation of Metals*, 59 Issue 5-6:433–468, 2003. 12, 13, 16
- J. CHIPMAN et L. CHANG : The ionic nature of metallurgical slags. simple oxide systems. *Trans. AIME*, 185:191–197, 1949. 20
- K. CHOWDHURY : Fire in high pressure oxygen filter : Analysis of an accident in a steel plant. *Journal of ASTM International*, 8 Issue 7, 2011. 1
- A. COLSON et E. FANO : Filtration of gaseous or liquid oxygen in industrial applications. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2006. 1
- R.M. CORNELL et U. SCHWERTMANN : *The Iron Oxides : Structure, Reactions, Occurences and Uses*. Wiley-VCH, 2003. 12
- F. DAUSINGER et J.L. SHEN : Energy coupling efficiency in laser-surface treatment. *ISIJ International*, 33 Issue 9:925–933, 1993. 85
- M.H. DAVIES et C.E. BIRCHENALL : *Journal of Metals N.Y.*, 3:877, 1951. 12, 86
- P.-G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et David QUÉRÉ : *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005. 159
- J.C. de VOS : A new determination of the emissivity of tungsten ribbon. *Physica*, 20 Issue 9:690–&, 1954. 73
- J. DEES, E. FORSYTH, M.V. GUNAJI et J.M. STOLTZFUS : Evaluation of polymers as ignition sources during particle impact in oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1995. 45

BIBLIOGRAPHIE

- L. del CAMPO, R. B. PÉREZ-SAEZ et M. J. TELLO : Iron oxidation kinetics study by using infrared spectral emissivity measurements below 570 °c. *Corrosion Science*, 50 Issue 1:194–199, 2008. 15, 86
- J.R. DEWIT, T.A. STEINBERG et J.P. HAAS : Astm g 124 test data for selected ai-si alloys, al-composites, binary alloys and stainless steels. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1395, 2000. 3, 38
- S.K. DEY et D.N. GHOSH : Kinetics of decarburization of iron-chromium melts in highly oxidizing atmosphere. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, 7 Issue 1:43–48, 1976. 26
- J.M. DIEGUEZ, L. BOTHOREL, A. DELORENZO et A. FAUPIN : Ignition testing of hollow vessels pressurized with gaseous oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 986, 1988. 43
- E.L. DREIZIN : Phase changes in metal combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 Issue 1:57–78, 2000. 21, 22, 50
- E.L. DREIZIN : Metal-based reactive nanomaterials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35 Issue 2:141–167, 2009. 9
- E.L. DREIZIN, A.V. SUSLOV et M.A. TRUNOV : General trends in metal particles heterogeneous combustion. *Combustion Science and Technology*, 90 Issue 1-4:79–99, 1993. 21, 36
- E.L. DREIZIN et M.A. TRUNOV : Surface phenomena in aluminum combustion. *Combustion and Flame*, 101 (3):378–382, mai 1995. 8
- T. EMI, W.M. BOORSTEI et R.D. PEHLKE : Absorption of gaseous oxygen by liquid-iron. *Metallurgical Transactions*, 5 Issue 9:1959–1966, 1974. 18, 19, 92, 108
- C. ENGEL, S. HERALD et S. DAVIS : Promoted metals combustion at ambient and elevated temperatures. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2006. 41
- G.V. ERMOLAEV et O.B. KOVALEV : Simulation of surface profile formation in oxygen laser cutting of mild steel due to combustion cycles. *Journal of Physics D-applied Physics*, 42 Issue 18(185506), 2009. 186
- E. FORSYTH, M.J. MAES, J.M. STOLTZFUS et F. BACHELIER : Promoted ignition and burning tests of stainless steel in flowing and nonflowing oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2003. 40, 41, 141
- E.T. FORSYTH, B.E. NEWTON, G.J.A. CHIFFOLEAU et B. FORSYTH : Oxygen fire hazards in valve-integrated pressure regulators for medical oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1522, 2009. 1
- N.S. FORTUNATOV et V.I. MIKHAILOVSKAYA : *Memoirs of the Inst. of Chemistry, Acad. Sci. Ukrain S. S. R.*, 6:83–92, 1940. 19
- H. GABEL et D. JANOFF : Use of oxygen-enriched mixtures in recreational scuba diving – is the public informed of the risks? *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1319, 1997. 1
- J.L. GARDNER : Effective wavelength for multicolor-pyrometry. *Applied Optics*, 19(18):3088–3091, 1980. 64
- D.R. GASKELL : On the structural interpretation of the density of liquid iron. *Trans. ISM*, 9:191–197, 1949. 20
- K. GEMMA, M. KAWAKAMI, C. KOBAYASHI, N. ITOH et M. TOMIDA : Kinetics of oxidation of pure iron near the eutectoid temperature of wüstite. *Journal of Materials Science*, 25:4555–4561, 1990. 12, 13, 86
- I. GLASSMAN : Metal combustion processes. *American Rocket Society 14th Annual Meeting, Sheraton Park Hotel, Washington D.C.*, pages 938–959, 1959. 31, 33, 41
- I. GLASSMAN : The combustion phase of burning metals - comment. *Combustion and Flame*, 93 Issue 3:338–342, 1993. 8

- V. GOOSSENS, J. WIELANT, S. Van Gils R., FINSY et H. TERRYN : Optical properties of thin iron oxide films on steel. *Surface and Interface Analysis*, 38(4):489–493, avril 2006. 81
- S. GORDON et B.J. MCBRIDE : Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions. Rapport technique, NASA Lewis Research Center, 1976. 36
- V.M. GREMYACHKIN : Theory of ignition of metallic particles. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 19 (3):259–263, 1983. 36
- F. GRONVOLD, S. STOLEN et P. Tolmachand E.F. WESTRUM : Heat capacities of the wüstites $Fe_{0.9379}O$ and $Fe_{0.9254}O$ at temperatures t from 5 K to 350 K. thermodynamics of the reactions : $xFe(s) + (1/4)Fe_3O_4(s) = Fe_{0.7500}O + xO(s) = Fe_{1-y}O(s)$ at t [approximate] 850 K, and properties of $Fe_{1-y}O(s)$ to $t = 1000$ K. thermodynamics of formation of wüstite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 25 Issue 9:1089–1117, 1993. 94
- A.V. GROSSE et J.B. CONWAY : Combustion of metals in oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry*, 50(4):666–672, 1958. 8, 29, 31, 33, 35, 44
- M.V. GUNAJI et J.M. STOLTZFUS : Review of frictional heating test results in oxygen-enriched environments. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1197, 1993. 45
- E. GUYON, J.-P. HULIN et L. PETIT. : *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2001. 48
- P.L. HARRISON et A.D. YOFFE : The burning of metals. *Proceedings of Royal Society*, 261A:357–370, 1961. 33, 39, 40, 41, 47
- K. HAUFFE : *Oxidation of Metals*. 1965. 12, 29, 44
- B. HENTSCHEL : Stoichiometric FeO as metastable intermediate of the decomposition of wüstite at 225°C. *Z. Naturforschung*, 25:1996–1997, 1970. 12
- D. HERRING et R. HILL, éditeurs. *Proceedings of the 23rd Heat Treating Society Conference*, 2005. 94
- T. HIRANO et J. SATO : Fire spread along structural metal pieces in oxygen. *Journal of Loss Prevention In The Process Industries*, 6 Issue 3:151–157, 1993. 42, 46
- T. HIRANO, K. SATO, Y. SATO et J. SATO : Prediction of metal fire spread in high pressure oxygen. *Combustion Science and Technology*, 32:137–159., 1983. 46, 49, 165
- T. HIRANO, Y. SATO, K. SATO et J. SATO : The rate determining process of iron oxidation at combustion in high-pressure oxygen. *Oxidation Communications*, 6 Issues 1-4:113–124, 1984. 24, 49
- G.B. HUNTER, C.D. ALLEMAND et T.W. EAGAR : Prototype device for multiwavelength pyrometry. *Optical Engineering*, 25(11):1222–1231, novembre 1986. 64
- I. IORDANOVA et V. ANTONOV : Surface oxidation of low carbon steel during laser treatment, its dependence on the initial microstructure and influence on the laser energy absorption. *Thin Solid Films*, 516 Issue 21:7475–7481, 2008. 85
- A. IVARSON, J. POWELL, J. KAMALU, G. BRODEN et C. MAGNUSSON : The effects of oxygen purity in laser cutting of mild steel; a theoretical and experimental investigation. *Lasers in Engineering*, 1:299–314, 1993. 165
- A. IVARSON, J. POWELL, J. KAMALU et C. MAGNUSSON : The oxidation dynamics of laser cutting of mild-steel and the generation of striations on the cut edge. *Journal of Materials Processing Technology*, 40(3-4):359–374, janvier 1994. 24
- H. JAGER, W. NEFF et G. POTTLAGHER : Improved thermophysical measurements on solid and liquid tantalum. *International Journal of Thermophysics*, 13 Issue 1:83–93, 1992. 66

BIBLIOGRAPHIE

- D. JANOFF et M.D. PEDLEY : Configurational effects on the combustion of several alloy systems in oxygen-enriched atmospheres. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1319, 1997. 41
- E.J. JUNG, W.S. KIM, I. SOHN et D.J. MIN : A study on the interfacial tension between solid iron and cao-sio2-mo system. *Journal of Materials Science*, 45(8):2023–2029, avril 2010. 159
- M. KASAMA, A. McLean ans W.A. MILLER et AL. : Surface-tension of liquid-iron and iron oxygen alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 22 Issue 1:9–17, 1983. 24
- R.J. KEE, M.E. COLTRIN et P. GLARBORG : *Chemically Reacting Flow - Theory and Practice*. John Wiley & Sons, 2003. 17, 18
- A.S. KHANNA : *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. ASM International, 2002. 30
- N.A. KIRICHENKO, E.A. MOROZOVA et A.V. Simakhin et AL. : Peculiarities of cw-co2 and yag laser ignition of metals in air. *Infrared Physics*, 29 Issue 2-4:427–431, May 1989. 46
- L. KIRSCHFELD : Über die verbrennungsgeschwindigkeit von leichtmetalldrähten in sauerstoff. *Metall*, 14, 1960a. 38
- L. KIRSCHFELD : Über die verbrennungsgeschwindigkeit von ne-schwermetalldrahten in sauerstoff. *Metall*, 14:792–796, Août 1960b. 38, 40
- L. KIRSCHFELD : Die verbrennungsgeschwindigkeit von eisendrähten in sauerstoff hohen druckes. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, pages 57–62, 1961a. 38, 39, 40
- L. KIRSCHFELD : Über die verbrennungsgeschwindigkeit von leichtmetalldrahten in sauerstoff hohen druckes. *Metallwissenschaft und Technik*, 15:873–878, 1961b. 38
- L. KIRSCHFELD : Einfluss der geometrischen form auf die verbrennungsgeschwindigkeit von stahlblechstreifen in sauerstoff. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, pages 617–621, 1962. 38, 40
- L. KIRSCHFELD : Einrichtung für verbrennungsversuche an metallen unter sauerstoffdrücken bis 200 atm und brennbarkeit von eisendraht in hochdruck-sauerstoff. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, pages 823–826, 1965. 38, 39
- L. KIRSCHFELD : Über die brennbarkeit von metallen in sauerstoff bis 200 atm. druck. *Metall*, pages 98–102, 1967. 38
- L. KIRSCHFELD : Brennbarkeit von stahl und gusseisen in sauerstoff bei drücken bis 150 atm. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, pages 535–539, 1968. 38, 39
- P. KOFSTAD : Oxidation of metals - determination of activation energies. *Acta Chemica Scandinavica*, 12 Issue 4:701–707, 1958. 16
- P. KOFSTAD et K.P. LILLERUD : On high-temperature oxidation of chromium .2. properties of cr2o3 and the oxidation mechanism of chromium. *Journal of The Electrochemical Society*, 127 Issue 11:2410–2419, 1980. 13, 14
- H.G. KRAUS : Optical spectral radiometric method for measurement of weld-pool surface temperatures. *Optics Letters*, 11(12):773–775, décembre 1986. 63
- S. KRISHNAN, K.J. YUGAWA et P.C. NORDINE : Optical properties of liquid nickel and iron. *Physical Review B*, 55(13):8201–8206, avril 1997. 61, 108, 121
- O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS : *Oxidation of Metals and Alloys*. 1962. 13, 14, 15, 29, 45, 81, 82, 89, 132, 133

- J. KURTZ, T. VULCAN et T.A. STEINBERG : Emission spectra of burning iron in high-pressure oxygen. *Combustion and Flame*, 104 Issue 4:391–400, 1996. 35, 43, 47, 64
- W. LANGE : *Zeits. Metallkunde*, 30:274–276, 1938. 19
- M.D. LANYI : Discussion on steel burning in oxygen (from a steelmaking metallurgist's perspective). *Flammability and Sensitivity of Materials In Oxygen-enriched Atmospheres : Ninth Volume*, 1395:163–178, 2000. 17, 20, 26
- N.M. LAURENDEAU : *The Ignition Characteristics of Metals in Oxygen Atmospheres*. Thèse de doctorat, Princeton University, 1968. 9, 31
- N.M. LAURENDEAU et I. GLASSMAN : Ignition temperatures of metals in oxygen atmospheres. *Combustion Science and Technology*, 3 Issue 2:77–82, 1971. 31, 32, 45
- R. LAUTKASKI : Investigation of a large industrial oxygen valve fire. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21(4):466–471, juillet 2008. 1
- C.K. LAW : *Combustion Physics*. 2006. 8, 33
- J.Y. LEHMAN, X.C. WEI, Q.X. Hua X. et G. DELANNOY : Investigation of the fushun asu explosion in 1997. *Journal of Loss Prevention In the Process Industries*, 16(3):209–221, mai 2003. 1
- Y. LI, Lucas J.A, R.J. FRUEHAN et AL. : The chemical diffusivity of oxygen in liquid iron oxide and a calcium ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31 Issue 5:1059–1068, 2000. 22
- Z.L. LI, H.Y. ZHENG, K.M. TEH et AL. : Analysis of oxide formation induced by uv laser coloration of stainless steel. *Applied Surface Science*, 256 Issue 5:1582–1588, 2009. 82
- D. R. LIDE : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2007. 15, 94, 119
- K.P. LILLERUD et P. KOFSTAD : On high-temperature oxidation of chromium .1. oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800-degrees-1100-degrees-c. *Journal of The Electrochemical Society*, 127 Issue 11:2397–2410, 1980. 13, 14
- Z.Y. LIU et W. GAO : A numerical model to predict the kinetics of anisothermal oxidation of metals. *High Temperature Materials and Processes*, 17 Issue 4:231–236, 1998. 16
- R. LOWRIE : Heat of combustion and oxygen compatibility. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 812, 1983. 41
- D. LYNN : *The Flammability of Metallic Materials in Normal and Reduced Gravity*. Thèse de doctorat, The University of Queensland, 2009. 2, 44
- D. LYNN, T.A. STEINBERG, K. SPARKS et J.M. STOLZFUS : Defining the flammability of cylindrical metal rods through characterization of the thermal effects of the ignition promoter. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2009. 3, 38
- A.N. MAGUNOV : Spectral pyrometry (review). *Instruments and Experimental Techniques*, 52 Issue 4:451–472, 2009. 63
- A.N. MAGUNOV : Spectral pyrometry of objects with a non-uniform temperature. *Technical Physics*, 55 (7):991–995, juillet 2010. 64
- A.U. MALIK et D.P. WHITTLE : *Oxid. Met.*, 16:339, 1981. 13
- G.H. MARKSTEIN : Combustion of metals. *AIAA Journal*, 1(3):550–562, march 1963. 9, 29, 30

BIBLIOGRAPHIE

- A.J. MARKWORTH : Kinetics of anisothermal oxidation. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 8 Issue 12:2014–2015, 1977. 16
- J.L. MCCLURE et A. CEZAIIRLIYAN : Radiance temperatures (in the wavelength range 525 to 906 nm) of vanadium at its melting point by a pulse-heating technique. *International Journal of Thermophysics*, 18 Issue 1:291–302, 1997. 66, 67
- K. MCILROY et R. ZAWIERUCHA : The effects of testing methodology on the promoted ignition-combustion behavior of carbon steel and 316l stainless steel in oxygen gas mixtures. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 3, 40, 141
- K. MCILROY et R. ZAWIERUCHA : Promoted ignition-combustion behavior of precipitation hardened engineering alloys. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1111, 1991. 38, 41
- A.M. MELLOR : Heterogeneous ignition of metals : Model and experiment. Rapport technique, NASA, 1967. 28, 31, 32, 44, 91
- A.G. MERZHANOV et I.P. BOROVINSKAYA : New class of combustion processes. *Combustion Science and Technology*, 10 Issue 5-6:195–201, 1975. 36
- A.P. MILLER et A. CEZAIIRLIYAN : Radiance temperatures (in the wavelength range 519-906 nm) of tungsten at its melting-point by a pulse-heating technique. *International Journal of Thermophysics*, 14 Issue 3:511–524, 1993. 66, 67, 70
- I. MIYAMOTO et H. MARUO : The mechanics of laser cutting. *Welding in the World, Le Soudage Dans Le Monde A.*, 29 issue 9–10:283–294, 1991. 24, 25, 119, 160, 214
- R.W. MONROE, C.E. BATES et C.D. PEARS : Metal combustion in high-pressure flowing oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 812, 1983. 34
- J. MOREAU : *Compt. rend.*, 235:85, 1953. 14, 97, 124
- K. MORI et K. SUZUKI : *Trans. Iron Steel Inst. Jpan.*, 8:382–384, 1968. 24
- R.M. NEARY : Astm g 60 : A milestone in a 60-year safety effort. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 812, 1983. 1, 2
- L.S. NELSON, J.M. BRADLEY, J.H. KLEINLEGTENBELT, P.W. Brooks ans R. BONAZZA et M.L. CORRADINI : Studies of metal combustion. Rapport technique UWFDM-1211, Fusion Technology institute, Wisconsin, June 2003. 63
- L.S. NELSON, N.L. RICHARDS et J.L. PRENTICE : Apparatus for production and ignition of metal droplets with a pulsed laser. *Review of Scientific Instruments*, 39 Issue 5:744–&, 1968. 36
- V. NEMCHINSKY : A thermo-chemical model of liquid iron oxidation during plasma arc or laser cutting. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(46):465201, 2012. 186
- B.E. NEWTON, G.J.A. Chiffoleau T.A. STEINBERG et C. BINDER : Adiabatic compression testing - part ii : Background and approach to estimating severity of test methodology. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1522, 2009. 45
- B.E. NEWTON et T.A. STEINBERG : Adiabatic compression testing - part i : Historical development and evaluation of fluid dynamic processes including shock-wave considerations. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1522, 2009. 45
- K. NGUYEN et M.C. BRANCH : Near-infrared 2-colors pyrometer for determining ignition temperatures of metals and metal-alloys. *Review of Scientific Instruments*, 56 Issue 9:1780–1783, 1985. 46, 64

- K. NGUYEN et M.C. BRANCH : Ignition temperature of bulk-6061 aluminum, 302-stainless steel and 1018-carbon steel in oxygen. *Combustion Science and Technology*, 53 Issue 4-6:277–288, 1987. 46, 97
- H. OHTANI : Theoretical consideration on the ignition of hot iron in high pressure oxygen. *Fire Science & Technology*, 10 Issue 1-2:1–9, 1990. 48
- M. OLETTE : Surface phenomena - a cornerstone of iron and steelmaking processes. *ISIJ International*, 33 (10):1113–1124, 1993. 9. 159
- V. ONUSEIT, M.A. AHMED, R. WEBER et T. GRAF : Space-resolved spectrometric measurements of the cutting front. *Physics Procedia*, 12, Part A:584–590, 2011. ISSN 1875-3892. 63
- S. OTSUKA et Z. KOZUKA : Diffusivities of oxygen in liquid nickel and liquid-iron determined by electrochemical measurements. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 18 Issue 10:690–696, 1977. 22
- J. PAÏDASSI : *Acta Metallurg.*, 6:184, 1958. 12
- G. PARRY et O. OSTROVSKI : Wettability of solid metals by molten cao-sio2-al2o3 slag. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 39(5):681–689, octobre 2008a. 159
- G. PARRY et O. OSTROVSKI : Wettability of solid metals by molten mno-sio2 slag. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 39(5):669–680, octobre 2008b. 159
- Gavin PARRY et Oleg OSTROVSKI : Wetting of solid iron, nickel and platinum by liquid mno-sio2 and cao-al2o3-sio2. *Isij International*, 49(6):788–795, 2009. 159
- N.B. PILLING et R.E. BEDWORTH : The oxidation of metals at high temperatures. *J. Inst. Met.*, 29:529–582, 1923. 29
- G. POTTLAGHER, T. HÜPF, B. WILTHAN et C. CAGRAN : Thermophysical data of liquid vanadium. *Thermochimica Acta*, 461 Issue 1-2:88–95, sept 2007. 66
- J. POWELL, D. PETRING, R.V. KUMAR, S.O. AL-MASHIKHI, A.F.H. KAPLAN et K.T. VOISEY : Laser-oxygen cutting of mild steel : the thermodynamics of the oxidation reaction. *Journal of Physics D-applied Physics*, 42(1), janvier 2009. 25
- D.J. PRICE : The temperature variation of the emissivity of metals in the near infra-red. *Proceedings of the Physical Society of London Section A*, 59 Issue 331:131–138, 1947. 67
- A.M. PROKHOROV, V.I. KONOV, I. URSU et I.N. MIHAILESCU : *Laser Heating of Metals*. Adam Hilger, 1990. 16, 46, 85
- L.O. RAYMOND et J. CHIPMAN : Thermodynamic functions of iron. *Transactions of the Iron & Steel Society of AIME*, 239:630–633, 1967. 190
- W.C. REYNOLDS : Investigation of ignition temperature of solid metals. Rapport technique TN-D-182, NASA, Oct 1959. 9, 11, 30, 32, 44, 45, 63, 97
- P.G. RODDIS : Mechanism of decarburization of iron-carbon alloy drops falling through an oxidizing gas. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 211 Issue JAN:53–58, 1973. 27
- C. RONCHI, J.P. HIERNAUT et G.J. HYLAND : Emissivity x-points in solid and liquid refractory transition metals. *Metrologia*, 29:261–271, 1992. 66, 67
- A.V. SAMANT, R. ZAWIERUCHA et J.F. MILLION : Thickness effects on the promoted ignition-combustion behavior of engineering alloys. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2003. 40

BIBLIOGRAPHIE

- J. SATO : Fire spread rates along cylindrical metals rods in high-pressure oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 38, 39, 40
- J. SATO et T. HIRANO : Behavior of fire spreading along high-temperature mild steel and aluminum cylinders in oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1986. 38, 39, 41, 43, 47, 160, 163, 213
- J. SATO et T. HIRANO : Fire spread limits along metal pieces in oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 986, 1988. 46
- J. SATO, H. OHTANI et T. HIRANO : Ignition process of a heated iron block in high-pressure oxygen atmosphere. *Combustion and Flame*, 100 Issue 3:376–383, 1995. 48, 49, 64, 88, 203
- J. SATO, K. SATO et T. HIRANO : Fire spread mechanisms along steel cylinders in high pressure oxygen. *Combustion and Flame*, 51:279–287, July 1983. 3, 39, 40, 42, 46, 47, 49, 148
- K. SATO, Y. SATO, T. TSUNO, T. TSUNO, Y. NAKAMURA et T. HIRANO : Metal combustion in high pressure oxygen atmosphere : Detailed observation of burning region behaviour by using high-speed photography. *In 15th International Congress on High Speed Photography and Photonics*, volume 384, pages 828–832, 1982. 49
- G. SEIBOLD, F. DAUSINGER et H. HUGEL : Absorptivity of nd : Yag-laser radiation on iron and steel depending on temperature and surface conditions. *Icaleo(r) 2000 : Proceedings of the Laser Materials Processing Conference, Vol 89*, 89, 2000. 85, 90
- M.S. SHOFFSTALL et J.M. STOLTZFUS : Oxygen hazards analysis of space shuttle external tank gaseous oxygen pressurization system. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1454:230–244, 2003. 1
- R.K. SINGHRAMAN, B. GLEESON et D.J. YOUNGD : Theoretical prediction and experimental measurements of anisothermal oxidation kinetics. *Proceedings of the 13th international Corrosion Congress*, 3:297–298, 1996. 16
- S. SIRCAR, H. GABEL, J. STOLTZFUS et F. BENZ : The analysis of metals combustion using a real-time gravimetric technique. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1111, 1991. 35
- J.W. SLUSSER et K.A. MILLER : Selection of metals for gaseous oxygen service. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 812, 1983. 43
- K.M. SPARKS, J.M. STOLTZFUS, T.A. STEINBERG et D. LYNN : Determination of burn criterion for promoted combustion testing. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1522, 2009. 38
- T.A. STEINBERG et F.J. BENZ : Iron combustion in microgravity. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1111, 1991. 3, 42, 48
- T.A. STEINBERG, J. KURTZ et D.B. WILSON : The solubility of oxygen in liquid iron oxide during the combustion of iron rods in high-pressure oxygen. *Combustion and Flame*, 113 Issue 1-2:27–37, 1998. 20, 21, 22, 24, 49, 110
- T.A. STEINBERG, G.P. MULHOLLAND et D.B. WILSON : The combustion of iron in high-pressure oxygen. *Combustion and Flame*, 89 Issue 2:221–228, 1992a. 21, 22, 35, 49, 110
- T.A. STEINBERG, M.A. RUCKER et H.D. BEESON : Promoted combustion of nine structural metals in high-pressure gaseous oxygen : A comparison of ranking methods. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 37, 39, 43, 178
- T.A. STEINBERG, S. SIRCAR, D.B. WILSON et AL. : Multiphase oxidation of metals. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 28 Issue 2:209–214, 1997. 46, 49, 185

- T.A. STEINBERG, D.B. WILSON et F. BENZ : The burning of metals and alloys in microgravity. *Combustion and Flame*, 88(3-4):309–320, mars 1992b. **3, 42, 43**
- T.A. STEINBERG, D.B. WILSON et F. BENZ : The combustion phase of burning metals. *Combustion and Flame*, 91 Issue 2:200–208, 1992c. **8, 35, 36, 138**
- T.A. STEINBERG, D.B. WILSON et F. BENZ : The combustion phase of burning metals - response. *Combustion and Flame*, 93 Issue 3:343–347, 1993a. **8**
- T.A. STEINBERG, D.B. WILSON et F.J. BENZ : Microgravity and normal gravity combustion of metals and alloys in high pressure oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1197, 1993b. **3, 42, 43**
- J. STOLTZFUS : Fires in p-3 aircraft oxygen systems. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1479, 2006. **1**
- J. STRINGER : Stress generation and relief in growing oxide films. *Corrosion Science*, 10(7):513–&, 1970. **29**
- K. SUGIOKA, M. MEUNIER et A. PIQUÉ : *Laser Precision Microfabrication*. Springer Series in Materials Science, 2010. **85**
- H.P. SUN : Reaction rates and swelling phenomenon of fe-c droplets in feo bearing slag. *ISIJ International*, 46 Issue 11:1560–1569, 2006. **27, 89, 119**
- H.P. SUN, K. GAO et V. Sahajwalla et AL. : Kinetics of gas oxidation of liquid fe-c-s alloys and carbon boil phenomenon. *ISIJ International*, 39 Issue 11:1125–1133, 1999. **27, 119**
- J.H. SUN, R. DOBASHI et T. HIRANO : Combustion behavior of iron particles suspended in air. *Combustion Science and Technology*, 150 Issue 1-6:99–114, 2000. **35, 36**
- X.G. SUN, G.B. YUAN, J.M. DAI et Z.X. CHU : Processing method of multi-wavelength pyrometer data for continuous temperature measurements. *International Journal of Thermophysics*, 26(4), juillet 2005. **64**
- T. SUVOROV : *Promoted Ignition Testing : an Investigation of Sample Geometry and Data Analysis Techniques*. Thèse de doctorat, School of Engineering Systems - Queensland university of Technology, 2007. **3, 40, 41, 44**
- T. SUVOROV, N. WARD, T.A. STEINBERG et R. WILSON : Effect of sample geometry on flammability for carbon steel burned in oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2006. **41**
- M. TAYAL, D.B. WILSON et J.M. STOLZFUS : Influence of alloying additions on the flammability of nickel-based alloys in an oxygen environment. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1319, 1997. **41**
- H.H. UHLIG et A. de S. BRASUNAS : *J. Electrochem. Soc.*, 97:448, 1950. **14**
- R.M. van HARDEVELD, J.Y. GROENEVELD, M.J. and Lehman et D.C. BULL : Investigation of an air separation unit explosion. *Journal of Loss Prevention In the Process Industries*, 14(3):167–180, mai 2001. **1**
- C. VANHEERDEN : Autothermic processes - properties and reactor design. *Industrial and Engineering Chemistry*, 46 Issue 6:1242, 1953. **9, 28**
- V.R. VOLLER et C. PRAKASH : A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(8):1709–1719, août 1987. ISSN 0017-9310. **191**
- C. WAGNER : Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs. *Zeitschrift für Physik B21*, 25, 1933. **10**
- N. WARD, T. SUVOROV et T.A. STEINBERG : An investigation of regression rate of the melting interface for iron burning in normal-gravity and reduced-gravity. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 2006. **43**

BIBLIOGRAPHIE

- N.R. WARD : *The Rate-Limiting Mechanism for the Heterogeneous Burning of Iron in Normal Gravity and Reduced Gravity*. Thèse de doctorat, The University of Queensland, 2007. 23, 38, 43
- N.R. WARD et T.A. STEINBERG : Geometry of the melting interface in cylindrical metal rods under microgravity conditions. *Comptes rendus mécanique*, 335 Issue 5-6:342–350, may-june 2007. 23, 42
- N.R. WARD et T.A. STEINBERG : Iron burning in pressurised oxygen under microgravity conditions. *Microgravity Science and Technology*, 21 Issue 1-2:41–46, 2009. 42, 43
- J. WEBERPALS, R. SCHUSTER, P. BERGER et T. GRAF : Utilization of quantitative measurement categories for process monitoring. *In Proceedings of the Laser Materials Processing Conference*, 2010. 64
- A.A. WELLS : The iron-oxygen combustion process. *Welding Research - BWRA Report*, 1955. 25, 26, 50, 163, 165, 186, 214
- A.A. WELLS : Oxygen cutting. *Welding Research - BWRA Report*, pages 86–92, 1961. 26, 50
- B.L. WERLEY et J.G. HANSEL : Flammability limits of stainless steel alloys 304, 308, and 316. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1319, 1997. 41, 178
- J.B. WEST et H.P. BROIDA : Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron-oxide. *Journal of Chemical Physics*, 62(7):2566–2574, 1975. 135
- F.A. WILLIAMS : *Combustion Theory 2nd Edition*. 1985. 9
- R.E. WILLIAMS, F.J. BENZ et K. MCILROY : Ignition of steel alloys by impact of low-velocity iron/inert particles in gaseous oxygen. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 986, 1988. 45
- D.B. WILSON, T.A. STEINBERG et J.R. DEWIT : The presence of excess oxygen in burning metallic materials. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1395, 2000. 40
- D.B. WILSON, T.A. STEINBERG et J.M. STOLZFUS : Thermodynamics and kinetics of burning iron. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1319, 1997. 15, 18, 20, 23, 24, 36, 39, 49, 94, 138, 156, 165, 185
- D.B. WILSON et J.M. STOLTZFUS : Fundamentals of metals ignition in oxygen. *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres*, 1319, 1997. 36, 46, 47
- D.B. WILSON et J.M. STOLZFUS : Metals flammability : Review and model analysis. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1395, 2000. 35, 41
- R.A. YETTER, G.A. RISHA et S.F. SON : Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32:1819–1838, 2009. 36
- D. YORK, N.M. EVENSEN, M.L. MARTINEZ et J.D. DELGADO : Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line. *American Journal of Physics*, 72(3):367–375, mars 2004. 72, 73
- J.S. ZABRENSKI, B.L. WERLEY et J.W. SLUSSER : Pressurized flammability limits of metals. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 37, 41, 42
- R. ZAWIERUCHA et K. Mc ILROY : Promoted ignition-combustion behavior of selected engineering alloys in oxygen gas mixtures. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1040, 1989. 41
- R. ZAWIERUCHA, K. MCLLOY et R.B. MAZZARELLA : Promoted ignition-combustion behavior of selected hastelloys® in oxygen gas mixtures. *Flamm. and Sens. of Mat. in Ox. Atm.*, 1111, 1991. 3, 37, 38
- M.L. ZHELUDKEVICH, A.G. GUSAKOV et A.G. Voropaev et AL. : Influence of oxygen dissociation on the oxidation of iron. *Oxidation of Metals*, 62 Issue 3-4:223–235, 2004. 12

Résumé

En présence d'une atmosphère riche en oxygène, à haute pression, un composant métallique porté au-delà d'une certaine température seuil, subit dans certaines conditions un processus de combustion ou d'inflammation rapide, qui peut endommager plus ou moins sérieusement, voire détruire complètement, le composant en question. Les problèmes liés à l'inflammabilité des métaux concernent tout domaine d'ingénierie mettant en jeu des métaux en contact avec de l'oxygène à forte concentration et/ou sous pression (industrie aéronautique et spatiale, secteur médical, industrie gazière *etc.*)

Il existe depuis les années 70 un test standard pour l'évaluation de la compatibilité à l'oxygène des matériaux métalliques. Ce test standard consiste à allumer un barreau cylindrique de métal sous oxygène afin de déterminer la pression ou concentration seuil d'oxygène menant à la destruction totale de l'échantillon et la vitesse de propagation de la combustion qui s'ensuit. Ce test présente plusieurs inconvénients : la phase d'initiation est généralement mal étudiée, soit parce que son étude est rendue impossible par la technique d'allumage utilisée (amorce pyrotechnique), soit parce qu'il a été obtenu dans une configuration correspondant assez peu aux conditions réelles des accidents (chauffage en volume). Par ailleurs, très peu d'attention a été donnée jusqu'à présent à l'influence d'écoulements d'oxygène à la surface de l'échantillon sur la propagation de la combustion. Cette thèse propose une approche originale d'étude de la combustion du fer et des aciers au carbone et inoxydable sous atmosphère d'oxygène, afin de comprendre et de définir les conditions d'initiation et de propagation de la combustion de pièces métalliques en utilisant un laser focalisé comme source d'initiation. À cette fin, les mécanismes successifs de l'initiation par laser de la combustion puis sa propagation ont été étudiés.

Le travail de cette thèse s'articule en deux parties. Dans la première partie, une étude expérimentale de l'influence des paramètres d'initiation de la combustion par laser, des conditions de soufflage d'oxygène, et de pression statique sur l'initiation et la propagation a été réalisée dans une configuration expérimentale originale (propagation de haut en bas), grâce à la mise en œuvre de divers outils d'instrumentation : visualisation par caméra rapide, pyrométrie optique, thermocouples, analyses métallographiques. Une attention particulière a été donnée à la notion de seuil en énergie (laser) menant à l'initiation de la combustion, à la propagation ou à la destruction totale de l'échantillon, qui ont été déterminés dans différentes conditions de soufflage.

Sur la base des données expérimentales précédemment obtenues, la deuxième partie de ce travail de thèse a consisté en la mise au point de simulations numériques (sous le logiciel commercial COMSOL Multiphysics) de ces expériences (limitée au démarrage de la combustion). Des paramètres inconnus liés à la réaction ont été ajustés afin de reproduire au mieux l'évolution des divers phénomènes observés (les champs thermiques, la dynamique d'inflammation, le comportement du bain liquide, la déformation géométrique *etc.*). L'ensemble de ce travail a permis de formuler une phénoménologie de l'initiation et de la propagation de la combustion par laser ainsi qu'une interprétation physique de celle-ci.

Mots-clés : allumage, laser, initiation, propagation, combustion, métal, alliages métalliques, oxygène, soufflage, pression, modélisation multiphysique.

Abstract

A metallic component placed in an oxygen-enriched atmosphere undergoes a rapid process of ignition when carried beyond a threshold temperature, which may result in severe damage or even in its complete destruction. Problems related to the flammability of metals affect any field of engineering involving metals in contact with oxygen at high concentration and/or high pressure (gas industry, aerospace industry, medical industry *etc.*).

A standard testing of metal for assessing the compatibility with the oxygen of metallic materials exists since the 70's. This standard test consists mainly in the ignition of small cylindrical rods of metal under increasing pressure in order to determine the oxygen pressure threshold leading to the destruction of the sample and the propagation velocity of combustion that follows. Several disadvantages of this test can be identified : the initiation phase is generally poorly studied, either because this study is made impossible by the ignition technique used (promoter), or because it was obtained in a configuration quite far from actual accident conditions (heating in volume). Moreover, little attention has been given so far to the influence of oxygen flowing at the sample surface on the propagated combustion regime.

This thesis proposes an original approach for the investigation of iron and steels combustion in an oxygen atmosphere, aiming at understanding the conditions for initiation and propagation of the combustion of metal parts ignited by a focalized laser source. To this end, the successive stages, from initiation to self-sustained combustion regime of the rod ignition were investigated.

The work of this thesis can be divided in two parts. In the first part, an experimental investigation the effect of multiple parameters such as laser ignition parameters, oxygen speed, and static pressure on the initiation and propagation was carried out using an original experimental setup (with combustion spreading downward) and various instrumentation and monitoring equipment has been made such as : visualization by high-speed camera, optical pyrometry, thermocouples, metallographic analyzes. Particular attention has been given to the notion of threshold energy (laser) leading to the initiation of combustion, the spread or total destruction of the sample, which were determined under various oxygen speed rate.

Based on experimental data obtained previously, the second part of this work has consisted in the development of numerical simulations (with the commercial software COMSOL Multiphysics) of these experiments (only the initiation and localized combustion stages). Unknown parameters associated with the chemical reaction were adjusted to best reproduce the evolution of various phenomena (thermal fields, dynamics of inflammation, behavior of the liquid bath, geometric distortion *etc.*). This work allowed us describing a phenomenology of initiation and propagation initiated by a laser source and a physical interpretation thereof.

Key words : ignition, laser, initiation, propagation, combustion, metal, metallic alloys, oxygen, flowing, pressure, multiphysic modeling.