

Simulation prédictive de la combustion du fer en atmosphère d'oxygène pur, de l'allumage à la propagation.

Morgan DAL^{1*}, Samy TOUZOUIRT^{1,2}, Frédéric COSTE¹, Nicolas GALLIENNE², Bernard LABERGORE², Martina RIDLOVA²

¹ PIMM, Arts et Métiers - Sciences and Technologies, CNRS, Cnam, 151 boulevard de l'Hopital 75013 Paris, France

² Campus Innovation Paris d'Air Liquide, 1 Chem. de la Prte des Loges, 78350 Les Loges-en-Josas, France.

*(auteur correspondant : morgan.dal@ensam.eu)

Résumé - Les travaux présentés ici proposent un développement numérique du test ASTM G124-18 utilisé usuellement pour le dimensionnement d'installation sous pression d'oxygène. La simulation est basée sur un modèle thermo-hydrodynamique et complété par la description du transport des espèces chimiques, de l'apport énergétique dû à la réaction et par la gestion de la frontière métal-oxyde / gaz. L'objectif est de proposer un modèle suffisamment multiphysique pour être prédictif, notamment au regard de critères d'allumage et de propagation. Après avoir présenté le cadre physique de la simulation et discuté des hypothèses les plus fortes, des résultats de comparaison numérique / expérimental illustreront le caractère prédictif du modèle.

1. Introduction

1.1. Contexte

Le domaine de la combustion est vaste et recouvre un grand nombre d'applications, allant de la propulsion aéronautique ou spatiale, à la sécurité industrielle ou médicale. Cette thématique est également fortement dépendante des milieux et des matériaux en présence. En effet, dans le très classique « triangle de feu », la nature du combustible et du comburant oriente l'analyse selon différents points de vue.

Dans le cas présent, l'étude porte sur la sécurité industrielle, et notamment sur la qualification de matériaux aptes à être utilisés comme conduite, réservoir ou actionneurs, dans un environnement d'oxygène pur. En d'autres termes, il s'agit d'étudier le comportement énergétique d'un matériau métallique, en atmosphère d'oxygène pure et sous sollicitation thermique.

Dans ce contexte, la littérature fait état de différents critères tels que le coefficient de Pilling-Bedworth [1], le critère de Glasmann [2] ou le « Burn Factor » [3], [4], non applicables dans notre cas, soit en raison du matériau, soit à cause du type de combustion (gazeuse ou liquide). De ce fait, l'approche qui est utilisée dans le domaine est plutôt expérimentale et se base sur le test ASTM (G124-18 [5]). La configuration expérimentale, est un barreau de métal, suspendu dans une enceinte à atmosphère contrôlée, et qui est chauffé par décharge pyrotechnique. Cette procédure, bien que très utilisée présente des défauts critiques : le manque de reproductibilité, la perte d'information de l'allumage et une forte dépendance aux paramètres secondaires [6]. Pour ces raisons, les travaux de Coste et al. [6] proposent une évolution de ce test avec un allumage par laser, beaucoup moins sensible aux limites précédentes.

Néanmoins, dans une démarche de compréhension, l'analyse expérimentale reste limitée quant à la compréhension des mécanismes limitants (combustion parfois en phase liquide donc difficile à observer), les résultats restent dépendants des paramètres secondaires (écoulement gazeux, temps de chauffe, ...) et l'analyse de sensibilité reste fastidieuse et potentiellement dangereuse lorsqu'il s'agit d'étudier l'effet de la pression (dans l'industrie les pressions d'usage sont de plus de 100 bars et 700 bars dans le spatial). Pour toutes ces raisons, une étude numérique semble aujourd'hui pertinente.

La présente étude se propose donc, de développer un outil numérique multiphysique ayant pour vocation double, d'être suffisamment prédictif pour apporter de la compréhension et potentiellement aider au dimensionnement.

Le matériau étudié est volontairement simplifié au fer pur. Le fer à l'avantage de ne présenter, à haute température qu'une phase d'oxyde sensible (FeO) mais l'inconvénient de brûler en phase liquide [3], [4].

1.2. État de l'art

La littérature sur la thématique de la combustion est très vaste, seules les informations clés phénoménologiques et numériques liées à la combustion des métaux en phase liquide seront énoncés ici.

La communauté a, au cours du temps, identifié que pour l'analyse, l'oxydation en phase solide, l'allumage et la propagation ne peuvent être traités séparément [7]. Des erreurs non négligeables apparaissent lorsque des étapes sont omises [8] et l'ajout de données d'entrées empiriques fait perdre tout le caractère prédictif d'une étude [9], [10].

Il a été identifié, la présence de deux phases liquides fortement dynamiques et distinctes lors du processus de combustion du fer [11], [12], [13]. Muller et al. [14] illustrent d'ailleurs, que sans considération de l'écoulement, la combustion ne peut pas être entretenue seule. Le moteur de l'écoulement a été identifié comme étant majoritairement l'effet Marangoni (thermique et chimique)[15].

Lors de l'allumage, la solubilité de l'oxygène dans le fer liquide seule ne permet pas de décrire le phénomène de création d'oxyde. La nucléation liée à la sursaturation en oxygène à l'interface fer / oxyde doit être intégrée à une modélisation [16], [17] pour être prédictive. Certains auteurs [18] considèrent même l'interface comme source de réaction.

En termes de mécanismes physiques pilotant la combustion, la réaction à l'interface est identifiée comme essentielle, mais aucune explication convaincante n'existe sur l'effet de la pression ou du diamètre de barreau (pour le test ASTM G124).

En conséquence, le modèle présenté dans ce papier a vocation à intégrer l'ensemble des trois étapes : oxydation solide, allumage et propagation, grâce à :

- des couplages multiphysiques : thermique, hydrodynamique (avec frontières libres) et transport d'espèces chimiques,
- des propriétés matériaux réalistes et définies en fonction de la température, pour avoir les bons flux et moteurs d'écoulement,
- une réaction pilotée par la diffusion, le transport et la nucléation,
- la pression comme donnée d'entrée (résultat et méthode non présentés dans ce papier).

Dans ce document, les modèles physiques seront premièrement présentés. Ensuite, une validation qualitative sera effectuée afin d'évaluer la potentialité du modèle. Pour finir, une validation quantitative sera réalisée, justifiant de la bonne représentativité de la simulation. Après une brève conclusion, les perspectives seront présentées.

2. Modèles physiques

Comme énoncés précédemment, cette partie à vocation à décrire les phénomènes physiques intégrés dans la simulation. Avant toute description physique, le contexte géométrique doit être clarifié.

2.1. Géométrie

La géométrie simulée se base sur les géométries traitées expérimentalement (Figure 1). Même si le rayon du barreau reste une variable, il s'agit d'un cylindre de fer de 3 mm de diamètre, contenu dans une enceinte d'1,3 cm de diamètre (Figure 2). La géométrie du barreau étant traitée de manière Eulérienne, la géométrie physique affichée sur la Figure 2 a), ne permet de visualiser que l'enceinte. Le maillage affiché sur la partie Figure 2 b), permet cependant d'identifier la position initiale de l'interface fer / oxygène grâce au raffinement du maillage.

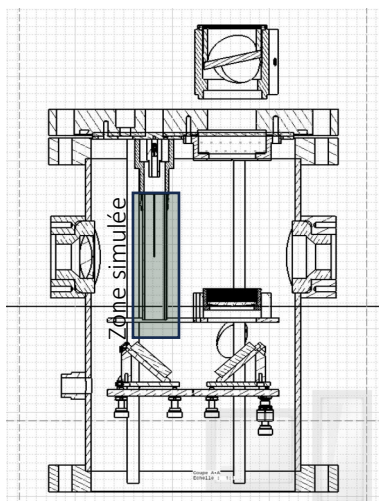


Figure 1 : Plan de l'installation G124-18
Laser

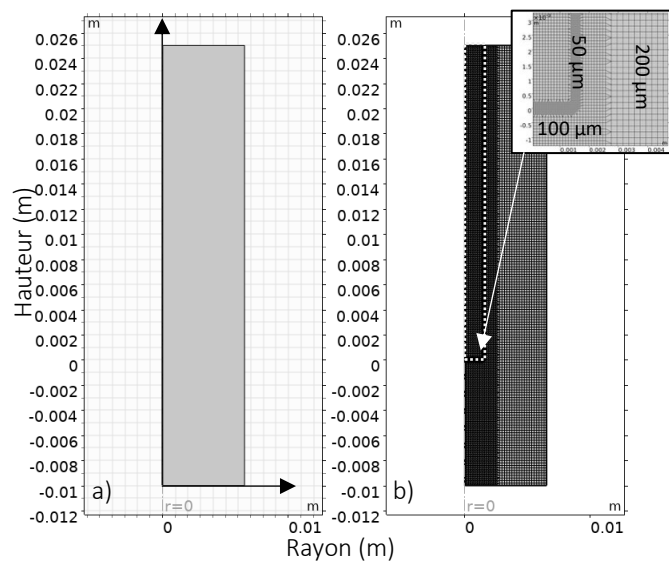


Figure 2 : a) Géométrie simulée, b) maillage
utilisé (pointillés : position théorique du barreau)

Il est à noter au regard des figures précédentes, que le calcul est réalisé avec l'hypothèse d'axisymétrie (repère O,r,z) afin de réduire les temps de calculs.

2.2. Gestion de l'interface libre métal et oxyde / gaz

La frontière milieu dense – gaz est traitée de manière Eulérienne. Cette technique est utilisée pour permettre une gestion « naturelle » du détachement des gouttes liées à la propagation de la combustion. La formulation en champs de phase (Phase Field) est utilisée ici. Son fondement physique en fait une méthode robuste même si dans le cas présent elle ne sera utilisée que comme un outil numérique. La position initiale de l'interface est définie analytiquement. Cette interface est transportée grâce à l'équation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi = \vec{\nabla} \cdot (M \vec{\nabla} \mu) \quad (1)$$

La variable ϕ devient donc un indicateur de phase, métal et oxyde ($\phi = +1$) – gaz ($\phi = -1$), utilisable par les autres physiques.

2.3. Thermique

Afin de déterminer la température dans l'ensemble du barreau et de l'enceinte, l'équation de la chaleur est résolue en fonction du temps. Les propriétés thermophysiques sont identifiées grâce à la fonction ϕ . Les termes sources, normalement définis sur l'interface physique métal et oxyde / gaz, sont introduits dans l'ensemble du volume mais appliqués uniquement lorsque $\delta\phi$ est non nul. Cette fonction est la dérivée de ϕ selon la normal. Les flux apportés sur cette interface sont respectivement, l'apport du laser ($\phi_{las} = -\frac{\alpha_{Pl}}{\pi R_l^2} n_z(r < R_l)$), les pertes dues à la vaporisation ($\phi_{evap} = \dot{m} L_{vap}$) avec $\dot{m}$ le débit de matière évaporée [19] et les pertes radiatives ($\phi_{ray} = \varepsilon\sigma(T^4 - T_{\infty}^4)$).

$$\rho_{\phi} c_{p,\phi} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_{\phi} c_{p,\phi} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T) - \vec{\nabla} \cdot (k_{\phi} \vec{\nabla} T) = (\phi_{las} + \phi_{evap} + \phi_{ray}) \delta\phi + S_{\phi} \quad (2)$$

Le terme S_{ϕ} représente l'apport de chaleur généré par la réaction d'oxydation :

$$S_{\phi} = \Delta h_f R_i$$

Avec Δh_f l'enthalpie de formation de l'oxyde considéré et R_i le taux de réaction (création d'oxyde) dépendant des espèces chimiques et explicité dans la relation (7).

Étant donné la méthode de gestion d'interface, les conditions aux limites sont essentiellement celles relatives au gaz, i.e. axisymétrie sur l'axe, une température imposée dans la partie supérieure, une isolation thermique sur l'extérieur et un écoulement sortant sur la partie inférieure.

2.4. Mécanique des fluides

Il a été identifié précédemment que les aspects advectifs sont de premier ordre dans ce type de modèle. Les conservations, de la quantité de mouvement et de la masse, sont donc résolues. A ce stade la masse volumique est considérée comme constante.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (3)$$

$$\rho_{\phi} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_{\phi} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = \vec{\nabla} \cdot [-p \vec{I} + \vec{\tau}] + \rho_{\phi} \vec{g} (1 + \alpha_p (T - T_{fusion})) + \gamma(T) \kappa \delta\phi + \vec{F} \quad (4)$$

Comme pour le problème thermique les effets d'interfaces sont intégrés dans le volume grâce à la fonction $\delta\phi$. Dans le cas présent il s'agit de la pression de Laplace générée par la tension de surface. De même, les propriétés sont identifiées par phase avec la variable ϕ .

Ici aussi les conditions aux limites sont essentiellement liées à l'écoulement. La condition de symétrie est également appliquée sur l'axe, les parties, supérieure et latérale, sont définies comme fixes (vitesse nulle) et la partie inférieure est une sortie à pression ambiante.

2.5. Transport des espèces et réaction

La problématique du transport des espèces est essentielle à la description du taux de réaction R_i . Pour calculer les concentrations de fer et d'oxygène dans le métal, l'oxyde et dans le gaz, deux équations de conservations sont calculées :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} c_i = \begin{cases} R_i & \text{if } \phi > 0 \text{ (métal)} \\ 0 & \text{if } \phi < 0 \text{ (gaz)} \end{cases} \quad (5)$$

i est l'indice qui indique l'espèce considérée (Fe et O), J_i le flux molaire et R_i le taux de réaction discuté précédemment (thermique). Un soin particulier est apporté à la définition des

coefficients de diffusion, étant donné qu'ils doivent intégrer la phase et l'espèce. Ce point est détaillé dans la partie suivante.

2.6. Phase oxyde

La phase oxyde, doit être identifiable afin de lui imputer des propriétés thermiques, fluides et de transport d'espèces adaptées. Pour ce faire, un second champ de phase est intégré au modèle.

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \phi_2 = \vec{\nabla} \cdot (M \vec{\nabla} \mu) + R_t \quad (6)$$

L'équation est similaire à précédemment, la variable ϕ_2 représente dans ce cas, l'interface entre l'oxyde (FeO) est le reste, i.e. le fer liquide et le gaz. La phase de FeO n'étant pas présente au début, ϕ_2 est donc imposée en tout point égale à -1. Sa création est conditionnée par le taux de réaction et la condition de nucléation $R_i * (c_0 > c_0^{max})$ soit :

$$R_t = \underbrace{c_0 c_{Fe} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}_{R_i} * (c_0 > c_0^{max}) \quad (7)$$

Notons que la condition de nucléation est ici formulée en concentration, i.e. que l'oxyde ne peut apparaître que lorsque la concentration d'oxygène est supérieure à la solubilité (ici 2% massique).

Les propriétés peuvent donc être définies par phase, par exemple la diffusion de l'oxygène se définira par :

$$D_o(T) = D_{0 \rightarrow Fe}(T)(\phi_1 > 0)(\phi_2 < 0) + D_{0 \rightarrow FeO}(T)(\phi_1 > 0)(\phi_2 > 0) + D_{0 \rightarrow O_2}(T)(\phi_1 < 0)(\phi_2 < 0)$$

La variation de diffusion de l'oxygène dans le Fe solide et liquide est intégrée dans la dépendance à la température. Les autres propriétés sont définies sur le même principe et ne sont pas détaillées ici mais proviennent essentiellement de l'ouvrage de Mills [20].

3. Validation

3.1. Propagation de la combustion

La première notion à valider est la capacité du modèle à permettre l'écoulement des gouttes de métal et d'oxyde fondus et à restituer la notion de propagation. Sur la Figure 3, sont affichées des illustrations de la forme du barreau au cours du temps. On y observe une continuité de la réaction après l'arrêt du laser (chauffage par le bas pendant 1s ici), la régression du barreau et le détachement de la goutte à 2,1 s. Sur chaque image, la partie droite correspond au champ de température et sur la gauche le pourcentage massique d'oxygène. Les résultats seront analysés plus finement par la suite.

3.2. Comportement thermique

Sur la Figure 4 un cycle thermique numérique du cas précédent est affiché (température maximum dans le métal en fonction du temps). Différentes phases caractéristiques du processus thermique sont identifiables :

- **L'allumage** est bien représenté par une augmentation brutale de la température (maximale sur le graphique) amenant le matériau de la température de fusion (entre 1600 et 1800 K) à la température de combustion (> 3000 K).
- La **combustion avec laser** est identifiable par un haut niveau de température et des oscillations dues aux gradients thermiques.

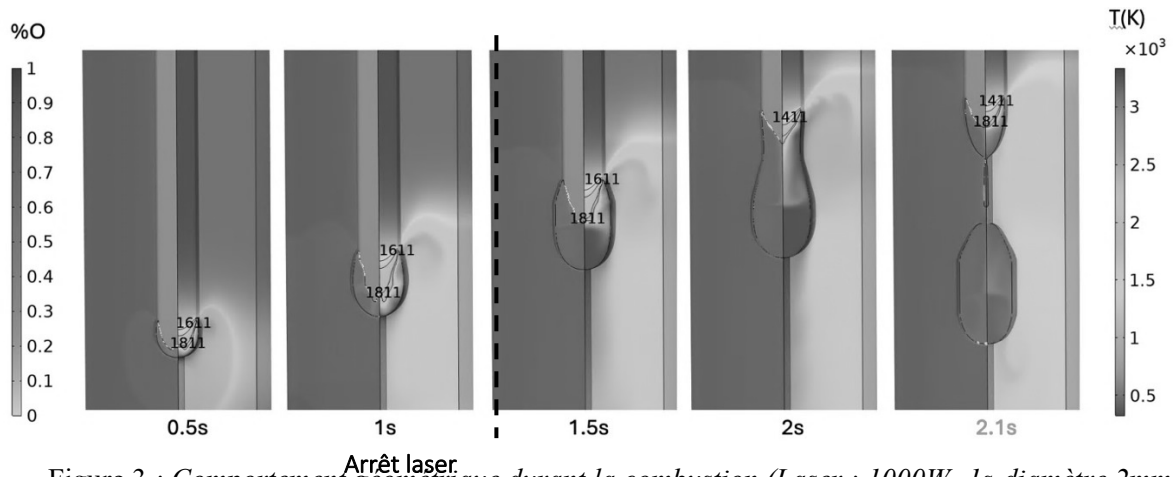


Figure 3 : Comportement géométrique durant la combustion (Laser : 1000W -1s-diamètre 2mm).

- La **combustion auto-entretenu** est également visible, après l'arrêt du laser et se caractérise par une stagnation ou une montée lente en température.
- Finalement, la **chute d'une goutte** est observée par une baisse de température, suivie d'une **reprise de la réaction** grâce à l'exposition de métal non oxydé.

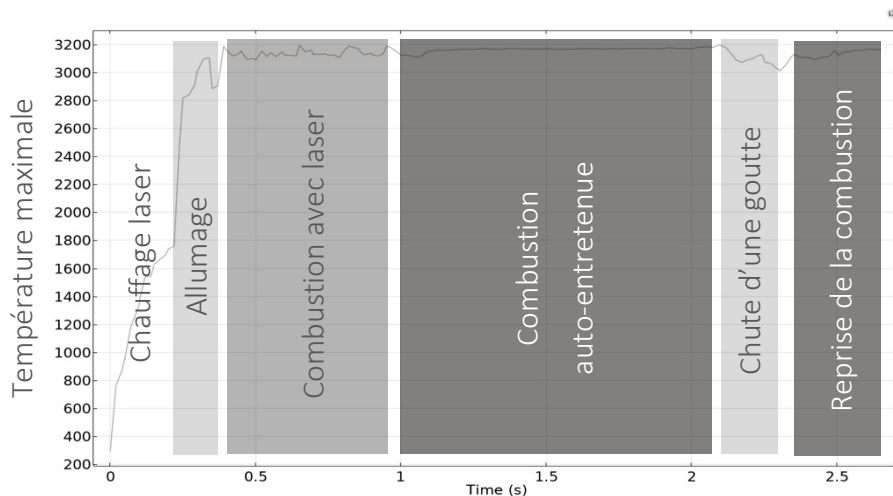


Figure 4: Comportement thermique du barreau (Laser : 1000W -1s-diamètre 2mm)

Ce cycle est parfaitement adapté aux observations expérimentales aussi bien en termes de comportement que d'amplitude de température [6].

3.3. Concentrations

La figure 5 illustre le champ de concentration d'oxygène dans le barreau à haute température (zoom sur la zone fondue). Ces résultats sont difficiles à valider expérimentalement étant donnés les écarts de propriétés à chaud et à froid, néanmoins, certains points caractéristiques sont accessibles. Premièrement, la concentration d'oxygène dans le fer solide froid est bien nulle. Ensuite, proche de la frontière FeO-Fe, la concentration est assez faible (21,4 %wt) ce qui

correspond aux 22 % du FeO. Pour finir, dans l'oxyde la concentration d'oxygène atteint 42 % soit un excès de 20 %, ce qui correspond tout à fait aux valeurs de la littérature [21].

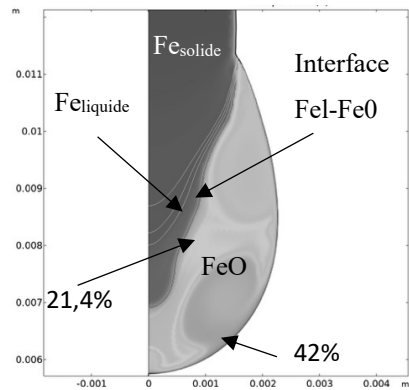


Figure 5 : Champ de concentration d'O dans le liquide (%wt) et phases.

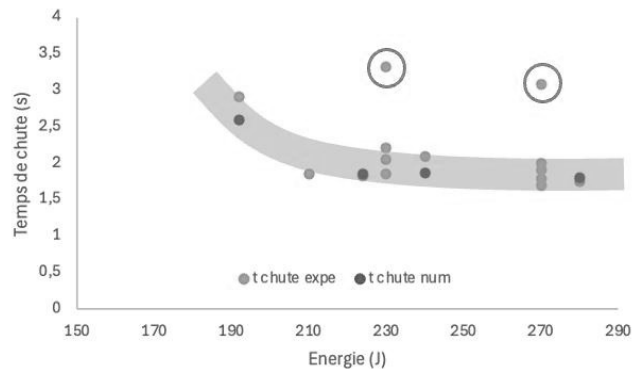


Figure 6 : Comparaison des temps de chutes numériques et expérimentaux.

3.4. Temps de chute

Les validations qualitatives présentées dans les paragraphes précédents illustrent d'un bon comportement du modèle, néanmoins nous devons valider quantitativement les résultats plus globaux afin de prévoir une utilisation future du modèle. La Figure 6 illustre une comparaison graphique des temps de chute entre deux gouttes obtenues expérimentalement et numériquement. Le temps de chute est un indicateur multiple et global, il intègre notamment, les effets thermiques (comme l'énergie de réaction), les effets fluides (dont la tension de surface) et le transport des espèces (taux de réaction). Les données expérimentales illustrent d'une certaine dispersion probablement due à l'alignement du laser avec le barreau faisant varier légèrement l'énergie apportée. Les résultats numériques correspondent cependant tout à fait aux mesures expérimentales.

4. Conclusion

Références

- [1] N. Pilling et R. Bedworth, « The Oxidation of Metals at High Temperatures », *Journal of the Institute of Metals* 29, p. 529-591, 1923.
- [2] I. Glassman, P. Papas, et K. Brezinsky, « A New Definition and Theory of Metal Pyrophoricity », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 83, n° 1-3, p. 161-166, mai 1992, doi: 10.1080/00102209208951829.
- [3] T. A. Steinberg, D. B. Wilson, et F. Benz, « The combustion phase of burning metals », *Combust. Flame*, vol. 91, n° 2, p. 200-208, nov. 1992, doi: 10.1016/0010-2180(92)90100-4.
- [4] E. L. Dreizin, « Phase changes in metal combustion », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, n° 1, p. 57-78, févr. 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(99)00010-6.
- [5] G04 Committee, *Test Method for Determining the Combustion Behavior of Metallic Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres*. doi: 10.1520/G0124-18.
- [6] F. Coste *et al.*, « Laser Ignition of Metallic Rods and Discs in Gaseous Oxygen: A Complementary Approach to the Standard ASTM G124 Test Method », in *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: 15th Volume*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2021, p. 46-77. doi: 10.1520/STP162620200020.

- [7] T. A. Steinberg, « Metals combustion at high oxygen pressure in normal gravity and reduced gravity: Model and experiment », New Mexico State University, 1990.
- [8] Y. Zhang *et al.*, « Numerical simulation of nano-aluminum ignition in oxygen and steam environments », *FirePhysChem*, vol. 4, n° 2, p. 114-121, juin 2024, doi: 10.1016/j.fpc.2023.07.001.
- [9] S. I. Shabunja, V. V. Martynenko, et V. I. Ignatenko, « Simulation of iron rods combustion in oxygen with the drop detachment », *Energetika*, vol. 59, n° 3, oct. 2013, doi: 10.6001/energetika.v59i3.2702.
- [10] S. I. Shabunja, V. V. Martynenko, V. I. Ignatenko, et J.-C. Rostaing, « Simulation of Cylindrical Rod Combustion in High-Pressure Oxygen by Steady-State Jet Model », in *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: 14th Volume*, ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2016, p. 338-362. doi: 10.1520/STP159620150061.
- [11] V. A. Nemchinsky, « Heat transfer in a liquid droplet hanging at the tip of an electrode during arc welding », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 7, p. 1120-1124, avr. 1997, doi: 10.1088/0022-3727/30/7/009.
- [12] J. Sato, K. Sato, et T. Hirano, « Fire spread mechanisms along steel cylinders in high pressure oxygen », *Combust. Flame*, vol. 51, p. 279-287, janv. 1983, doi: 10.1016/0010-2180(83)90106-2.
- [13] T. Steinberg et F. Benz, « Iron Combustion in Microgravity », in *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: Fifth Volume*, ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1991, p. 298-312. doi: 10.1520/STP17770S.
- [14] M. Muller, « Etude du processus d'initiation par laser de la combustion d'un alliage métallique sous atmosphère d'oxygène », ENSAM, 2013.
- [15] N. R. Ward et T. A. Steinberg, « The Rate-Limiting Mechanism for the Heterogeneous Burning of Cylindrical Iron Rods », *J. ASTM Int.*, vol. 6, n° 6, p. 1-13, juin 2009, doi: 10.1520/JAI102269.
- [16] G. Zhou, « Nucleation thermodynamics of oxide during metal oxidation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 20, p. 201905, mai 2009, doi: 10.1063/1.3141511.
- [17] A. Wight, N. G. Condon, F. M. Leibsle, G. Worthy, et A. Hodgson, « Initial stages of Fe(110) oxidation at 300 K: kinetics and structure », *Surf. Sci.*, vol. 331-333, p. 133-137, juill. 1995, doi: 10.1016/0039-6028(95)00176-X.
- [18] 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 », *Combust. Flame*, vol. 113, n° 1-2, p. 27-37, avr. 1998, doi: 10.1016/S0010-2180(97)00165-X.
- [19] P. Ferro, H. Porzner, A. Tiziani, et F. Bonollo, « The influence of phase transformations on residual stresses induced by the welding process—3D and 2D numerical models », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 14, n° 2, p. 117-136, mars 2006, doi: 10.1088/0965-0393/14/2/001.
- [20] K. C. Mills, *Mills, Kenneth C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys*. Woodhead publishing, 2002.
- [21] D. Wilson, T. Steinberg, et J. DeWit, « The Presence of Excess Oxygen in Burning Metallic Materials », in *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres: Ninth Volume*, ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2000, p. 145-162. doi: 10.1520/STP12493S.