Etude de la diffraction de la détonation des mélanges C2H2/O2 stoechiometriques dilues par l'argon

V. Guilly

▶ **To cite this version:**

V. Guilly. Etude de la diffraction de la détonation des mélanges C2H2/O2 stoechiometriques dilues par l'argon. Matériaux. Université de Poitiers, 2007. Français. NNT : . tel-00292520

HAL Id: tel-00292520
https://theses.hal.science/tel-00292520

Submitted on 1 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

(Exemplaire provisoire)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 30 Mars 1992)

École Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur
Secteur de Recherche : Énergie, Thermique, Combustion

Présentée par

Vianney GUILLY

ETUDE DE LA DIFFRACTION DE LA DETONATION DES MELANGES C_2H_2/O_2 STOECHIOMETRIQUES DILUES PAR L'ARGON

Directeurs de Thèse : Henri-Noel PRESLES et Boris KHASAINOV

Soutenance prévue 25 Janvier 2007
devant la Commission d'Examen

— Jury —

Rapporteur	Gabrielle	DUPRE	*Professeur, Université d'Orléans*
	Boris	ERMOLAEV	*Dir. de recherche, Inst. Chimie-Physique de Moscou*
	Boris	KHASAINOV	*Ing. de recherche, CNRS, LCD ENSMA*
	Henri-Noel	PRESLES	*Dir. de recherche, CNRS, LCD ENSMA*
Rapporteur	Pierre	VAN TIGGELEN	*Professeur, Université de Louvain ~~la Neuve~~ Belgique*
	Pierre	VIDAL	*Chargé de recherche, CNRS, LCD ENSMA*

— Invité —

	Daniel	DESBORDES	*Professeur, ENSMA*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Combustion et de Détonique de Poitiers (UPR 9028 du CNRS).

En premier lieu, je voudrais remercier MM. Champion et Presles, directeurs successifs du LCD, pour m'avoir accueilli.

Je remercie particulièrement Monsieur H.N. Presles, directeur de recherche au CNRS et responsable de cette thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée au long de ces trois années de recherche et pour m'avoir fait partager ses compétences scientifiques. Ma gratitude et mon estime sincère vont également à mon coencadrant Monsieur Boris Khasainov, ingénieur de recherche, pour m'avoir guidé dans le monde du calcul numérique avec un disponibilité et une gentillesse infaillibles, ainsi qu'à Monsieur Daniel Desbordes, Professeur de l'Université de Poitiers, pour ses avis précieux.

Je suis très reconnaissant envers Madame Gabrielle Dupre, Professeur à l'Université d'Orléans, ainsi qu'envers Monsieur Pierre Van tiggelen, Professeur à l'Université de Louvain, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également tous les membres de mon jury.

J'adresse un grand merci à l'ensemble du personnel, chercheurs, techniciens (Yves-Magic-Sarrazin et Laurick-Flash-Prouteau) et secrétaires (merci Jocelyne) qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je remercie également l'ensemble des stagiaires, doctorants et post-doctorants qui ont permis que les trois années que j'ai passées au seins du LCD soient trois années agréables. Je pense particulièrement à mon camarade de bureau Jocelyn Luche qui m'a quotidiennement fait partager ses compétences et sa bonne humeur. Je n'oublie pas mes compagnons d'infortune M. Rego, Mr. Grant et Monster Gab... ni Gros Poulet et Olivier pour leurs conseils en matière de combustion et de baby-foot, respectivement.

Merci les parents.

Table des matières

Introduction **1**

1 Etude bibliographique **5**
1.1 Introduction 5
1.2 Les modèles stationnaires de détonation 5
1.2.1 Le modéle Chapman-Jouguet 5
1.2.2 Le modèle ZND 9
1.3 Temps et longueur d'induction chimique 12
1.4 Structure tridimensionnelle de l'onde de détonation 12
1.4.1 La structure cellulaire 12
1.4.2 Détonation à double structure cellulaire 17
1.4.3 Modélisations numériques de la détonation 21
1.5 Diffraction de la détonation 21
1.5.1 Phénoménologie de la diffraction de la détonation d'un tube au demi espace libre 21
1.5.2 Phénoménologie de la diffraction d'un tube à un divergent conique . 24

2 Etude expérimentale de la diffraction de la détonation dans les mélanges stoechiométriques $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ **27**
2.1 Dispositif expérimental 27
2.1.1 Description générale 27
2.1.2 Les cônes de diffraction 28
2.1.3 Initiation de la détonation 29
2.1.4 Pression et célérité de détonation 30
2.1.5 Enregistrement des structures cellulaires 30
2.1.6 Mélanges réactifs 31
2.2 Caractérisation de l'onde de détonation dans le tube de détonation 31
2.2.1 Célérités et Pressions de détonation 31
2.2.2 Caractérisation de la structure cellulaire dans le tube de détonation . 33
2.3 Diffraction de la détonation 38
2.3.1 Pression critique de diffraction 38
2.3.2 Description des mécanismes de transmission 40
2.4 Conclusion 48

3 Calculs de la zone de réaction de la détonation plane stationnaire avec une cinétique chimique détaillée et réduite 51
3.1 Structure de l'onde stationnaire avec une cinétique chimique détaillée (Djebaili et al., 1994, Annexe 2) . . . 51
3.1.1 Position du problème . . . 51
3.1.2 Profils des paramètres thermodynamiques et des espèces chimiques . 52
3.2 Modèle de cinétique réduite . . . 58
3.2.1 Objectif . . . 58
3.2.2 Le modèle à deux étapes exothermiques successives . . . 58
3.2.3 Expression des capacités calorifiques et masses molaires derrière le choc 60
3.2.4 Le système d'équations à résoudre . . . 61
3.2.5 Détermination des paramètres thermodynamiques . . . 62
3.3 Conclusion . . . 66

4 Calculs instationnaires des détonations à double structure cellulaire 69
4.1 Description du code EFAE . . . 70
4.1.1 L'algorithme EFAE . . . 70
4.1.2 Le maillage adaptatif . . . 72
4.2 Choix des paramètres d'entrée . . . 74
4.2.1 Description de la chimie et du maillage . . . 74
4.2.2 Régime de transition . . . 76
4.3 Influence de la cinétique chimique sur la structure cellulaire de détonation . 77
4.3.1 Influence du taux de réaction de la seconde étape . . . 77
4.3.2 Apparition de la double structure cellulaire . . . 88
4.3.3 Influence de l'énergie d'activation . . . 90
4.4 Conclusion . . . 98

5 Calculs instationnaires des détonations des mélanges $C_2H_2+2,5\ O_2+\mathcal{Z}\ Ar$ 101
5.1 Description de la cinétique à deux étapes . . . 101
5.1.1 Détermination des énergies d'activations et ordres de réaction . . . 101
5.1.2 Validation de la corrélation $\lambda \propto P_o^n$ . . . 105
5.1.3 Influence de la seconde étape sur la structure cellulaire . . . 110
5.2 Diffraction de la détonation . . . 113
5.2.1 Géométrie et procédure de calcul . . . 113
5.2.2 Conditions critiques de diffraction . . . 114
5.2.3 Mécanismes de diffraction . . . 114
5.2.4 Diagramme $d_c/\lambda = f(\alpha)$ . . . 126
5.3 Conclusion . . . 127

Conclusion 129

Annexe 1 141

Annexe 2 151

Annexe 3 159

Annexe 4 161

Nomenclature

		Unités SI
caractères romains		
a	célérité du son	m/s
B	rapport de proportionnalité entre λ et L_i $(= \lambda/L_i)$	–
C_v	capacité calorifique massique	–
D	célérité de détonation	m/s
d	diamètre du tube à détonation	m
E	énergie totale massique	J/kg
e	énergie interne massique	J/kg
f	force de la détonation $(= D/D_{CJ})$	–
h	enthalpie massique	J/kg
K	terme d'Arrhénius	s^{-1}
L_i	longueur d'induction	m
M	nombre de Mach	–
m	masse	kg
$\dot{m}$	flux massique	$kg/m^2/s$
n	ordre global de réaction chimique	–
P	pression	Pa
q	énergie potentielle chimique $(= E_A^* - E^*(t))$	J/kg
q_g	facteur régissant l'augmentation des mailles numériques	–
Q	chaleur de réaction massique	J/kg
R	constante des gaz parfaits	$J/mol/K$
r	$= R/W$	$J/kg/K$
s	entropie massique	J/kg
t	temps	s
T	température	K
u	vitesse du gaz dans le référentiel terrestre	m/s
$\mathbf{u}$	vitesse vectorielle du gaz dans le référentiel terrestre	m/s
v	volume massique du gaz	m^3/kg
w	vitesse du gaz par rapport au front de détonation	m/s
W_k	masse molaire de l'espèce chimique k	kg/mol
Y_k	fraction massique de l'espèce chimique k	–
Z	facteur pré-exponentiel dans l'équation d'Arrhénius	$m^{3n}/kg^n/s$
$\mathcal{Z}$	nombre de moles d'Ar dans $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$	mol
caractères grècs		
α	angle de demi-ouverture du cône de diffraction	^{o}
β	avancement de la réaction chimique	–
γ	rapport des capacités calorifiques	–

Unitées SI

δ	angle de trajectoire des points triples	^{o}
ξ	coefficient de la loi d'Arrhénius tels que $\sum_j \xi_j = -n$	–
λ	largeur caractéristique des cellules de détonation	m
ρ	masse volumique ($= 1/v$)	kg/m^3
θ	énergie d'activation réduite	–
τ_i	temps d'induction	s
Φ	richesse de mélange	–
χ_k	fraction molaire de l'espèce chimique k	–

indices

c	relatif aux conditions de diffraction critiques
$choc$	état du gaz derrière l'onde de choc
o	état des gaz frais
CJ	état Chapman-Jouguet
ZND	état du gaz derrière l'onde de choc quand $D = D_{CJ}$
$1/2$	état successif à la première réaction exothermique
$*$	état standard de référence
k	relatif à la k^{ieme} espèce chimique
exp	relatif aux données expérimentales

Table des figures

1.1 Représentation d'une onde de détonation stationnaire selon la théorie Chapman-Jouguet, dans le référentiel lié au choc. 6
1.2 Représentation de l'adiabatique de Crussard (C) et des familles de droites de Rayleigh-Michelson (RM). 7
1.3 Représentation schématique de la structure de l'onde de détonation selon le modèle ZND. 10
1.4 Représentation de l'évolution thermodynamique d'un mélange réactif entre l'état choqué (ZND) et l'état final (CJ). 11
1.5 Représentation du profil de température et de sa dérivée temporelle dans une onde de détonation. 12
1.6 Représentation schématique du point triple dans la configuration de Mach. . 13
1.7 Représentation schématique de la structure tridimensionnelle de l'onde de détonation. 14
1.8 Représentation d'une cellule de détonation et de la célérité locale du choc le long de son axe. 14
1.9 Schématisation des différents types de structures cellulaires selon leur régularité, Libouton et al. [25]. 16
1.10 Enregistrement sur plaque recouverte de suie de la structure cellulaire du mélange $CH_4 + 2\ O_2 + 0,2\ Air$ à $P_o = 110\ mbar$ [30]. 17
1.11 Enregistrement sur plaque recouverte de noir de carbone de la structure cellulaire du mélange $H_2 + 0.25(NO_2/N_2O_4)$ à $P_o = 0,5\ bar$, Joubert [32]. . 18
1.12 Evolution temporelle de la température T et de sa dérivée T' dans l'onde de détonation du mélange NM/O_2, $\Phi = 1,5$, $P_o = 0,8\ bar$ and $T_o = 383\ K$. . . 19
1.13 Célérités de détonation mesurées (D_{exp}) et calculées (D_{CJ}) en fonction du pourcentage d'Ar dans le mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4$ à $\Phi = 1,2$, $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$, Luche et al. [37]. 20
1.14 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4 - Ar$ ($\Phi = 1,2$) à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$ dilué par différents pourcentages d'Ar : (a) 30%, (b) 60%, Luche et al. [37] (la détonation se propage de droite à gauche). 20
1.15 Schématisation de la diffraction de la détonation. 22
1.16 Photographie de transmission critique de la détonation. 23

1.17 Photographie de la transmission sur-critique de la détonation. 23
1.18 Evolution du rapport d_c/λ avec l'angle de demi ouverture α, Khasainov et al. [70] ($\Phi \equiv d$ en légende de figure). 25

2.1 Schéma du dispositif expérimental. 28
2.2 Demi-cônes de demi-angle d'ouverture α = (a) 15^o, (b) 25^o, (c) 35^o, (d) 45^o, (e) 55^o. 29
2.3 Photographie de l'assemblage demi-cône/plaque de verre. 29
2.4 Signaux émis par les capteurs de pression lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 446\ mbar$. 31
2.5 Comparaison des valeurs mesurées D_{exp} et calculées D_{CJ} de la célérité de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$. 32
2.6 Comparaison des valeurs mesurées D_{exp} et calculées D_{CJ} de la célérité de détonation, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ($\mathcal{Z} = 3,5$ à $\mathcal{Z} = 10,5$). 33
2.7 Comparaison des valeurs mesurées P_{exp} et calculée P_{CJ} de la pression de détonation, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ($\mathcal{Z} = 3,5$ à $\mathcal{Z} = 10,5$). 34
2.8 Structure cellulaire de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ enregistrée sur plaque de verre ($P_o = 140\ mbar$). 35
2.9 Structure cellulaire de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ enregistrée sur coquille ($P_o = 80\ mbar$). 35
2.10 Structure hélicoidale de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ enregistrée sur coquille ($P_o = 36\ mbar$). 35
2.11 Photographie de la structure cellulaire de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 3,5Ar$ (50% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 42 mbar, (b) 55 mbar, (c) 73 mbar, (d) 96 mbar, (e) 127 mbar, (f) 168 mbar, (g) 222 mbar, (h) 386 mbar. 37
2.12 Evolution de la taille caractéristique λ en fonction de la pression initiale P_o. 38
2.13 Traces de diffraction de détonation pour $\alpha = 25^o$ et : (a) $P_o = 95\ mbar$ et (b) $P_o = 120\ mbar$, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 6,5\ Ar$. 38
2.14 Evolution de la pression initiale du mélange pour la transmission critique de la détonation en fonction de α. 39
2.15 Evolution du nombre de cellules nécessaire à la diffraction critique de la détonation en fonction de α, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ avec $\mathcal{Z} = 3,5$, 6, 5 et 15. 40
2.16 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 55^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 38\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 7$ et $P_o = 185\ mbar$. Cas d'une transmission sous-critique. 41
2.17 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 55^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 42\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 7$ et $P_o = 195\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique. . 42
2.18 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 25^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 25\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 225\ mbar$. Cas d'une transmission sous-critique. 44

2.19 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 25^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 30\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 300\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique. 45
2.20 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 15^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 15\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 130\ mbar$. Cas d'une transmission sous-critique. 46
2.21 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 15^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 26\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 200\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique. 47
2.22 Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 5^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 20\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 230\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique. 48

3.1 Schéma de fonctionnement des programmes CHEMKIN et ZND. 52
3.2 Evolution du profil de température dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 53
3.3 Evolution du profil de pression dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 54
3.4 Evolution du profil de volume spécifique dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 54
3.5 Evolution du profil de vitesse matérielle dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 55
3.6 Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 0$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 56
3.7 Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 3,5$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 56
3.8 Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 15$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 57
3.9 Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 60$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. 58
3.10 Comparaison des profils de (a) Température, (b) Pression, (c) Volume spécifique, (d) vitesse du gaz par rapport au front de détonation, (e) Masse molaire, obtenus avec la cinétique détaillée et avec la cinétique réduite. . . . 67

4.1 Structure cellulaire du mélange $H_2 + 0.25(NO_2/N_2O_4)$ à $P_o = 0,5\ bar$ [32]. 69
4.2 Représentation de l'évolution de la maille numérique, du profil de pression et du nombre de Mach dans l'onde de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 625\ mbar$ et $T_o = 293\ K$. 74
4.3 Exemple de profil de température (trait pointillé) et du gradient de température derrière l'onde de choc, dans le cas d'une libération d'énergie non-monotone. 75

4.4 Illustration de la dynamique du régime de transition en fonction de la valeur de Z_2, pour $Z_2 = 3.10^7\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe noire), $1,2.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe verte), $1,4.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe bleue) et $7,5.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe rouge). $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. . . . 76

4.5 Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 6.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 78

4.6 Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6{\cdot}10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 79

4.7 Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 1{\cdot}10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 79

4.8 Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 1,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 80

4.9 Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6,0.10^5\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 81

4.10 Photographie de la structure cellulaire de détonation du mélange $H_2{-}NO_2/N_2O_4{-}30\%Ar$ ($\rho = 1,2\ kg/m^3$) à $P_o = 1\ bar$ [37]. 81

4.11 Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 82

4.12 Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ avec $\Delta X_{min} = \Delta Y = 5.10^{-5}\ m$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. . . 83

4.13 Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ avec $\Delta X_{min} = \Delta Y_{min} = 10^{-4}\ m$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. . . 83

4.14 Champs de pression (en haut) et de concentration de l'espèce A à $t = 2,331\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 84

4.15 Champ de pression (P) et concentration de l'espèce C aux instants (a) $t = 2,277\ ms$, (b) $t = 2,287\ ms$ et (c) $t = 2,298\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. . . . 86

4.16 Champ de pression (P) et concentration de l'espèce C aux instants (a) $t = 2,304\ ms$, (b) $t = 2,310\ ms$ et (c) $t = 2,322\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. . . . 87

4.17 Apparition de la double structure cellulaire, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. 89

4.18 Profils des gradients de température pour chacun des couples (Ea_1 ; Z_1) présentés au tableau 4.1 où $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$. 91

4.19 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 102\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 1,50.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 92

4.20 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 128\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 7,58.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 92
4.21 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 160\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,46.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 93
4.22 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 200\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 3,58.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 93
4.23 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,50.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 94
4.24 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 300\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 5,72.10^{12}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 94
4.25 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 360\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 1,28.10^{14}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$). 95
4.26 Profils des gradients de température pour chacun des couples (Ea_2 ; Z_2) présentés au tableau 4.2 où $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$. 96
4.27 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 300\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 4,06.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$). 96
4.28 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 360\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,26.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$). 97
4.29 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 432\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,34.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$). 97
4.30 Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 300\ kJ/mol\ Ea_2 = 360\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 5,72.10^{12}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,26.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,2.10^{-4}\ m$ et $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$). 98

5.1 Profil de température et de sa dérivée dans l'onde de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $Po = 330\ mbar$. 103
5.2 Représentation des temps d'induction de deux étapes exothermiques : $\tau_{i,1}$ et $\tau_{i,2}$, pour $P_o = 330\ mbar$ et $Z = 15$. 103
5.3 Comparaison des valeurs de Ea_1 déterminées en considérant pour la valeur de $\tau_{i,1}$ celle correspondant au gradient de température maximal et celle issue de la définition 5.6, dans le cas du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ et pour $100 < P_o(mbar) < 900$. 104
5.4 Détermination de Ea_2 à partir de la définition 5.6 de $\tau_{i,2}$, dans le cas du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ et pour $100 < P_o(mbar) < 900$. 105
5.5 Profil de température dans l'onde stationnaire pour différentes valeurs de la pression initiale P_o, dans le cas du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$. 106
5.6 Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) avec $\Delta X_{min} = 2.10^{-4}\ m$ pour P_o = (a) 188 mbar, (b) 237 mbar, (c) 330 mbar, (d) 417 mbar, (e) 581 mbar. 108

5.7 Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) avec $\Delta X_{min} = 10^{-4}$ m pour P_o = (a) 188 mbar, (b) 237 mbar, (c) 330 mbar, (d) 417 mbar, (e) 581 mbar. 109
5.8 Profils de température obtenus avec la cinétique réduite à $P_o = 188$ $mbar$ pour $Z_1 = 5.10^7$ $kg^{-0,955}m^{2,88}s^{-1}$ et différentes valeurs de Z_2. 111
5.9 Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) pour $P_o = 188$ $mbar$ avec Z_2 = (a) $1,25.10^6$, (b) $2,5.10^6$, (c) 5.10^6, (d) 1.10^7, (e) 2.10^7 $kg^{-1,5}m^{4,5}s^{-1}$. 112
5.10 Structure cellulaire de détonation lorsque $Z_2 = 0$ pour $P_o = 188$ $mbar$ ($D = 1532$ m/s). 113
5.11 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 15$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 15^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sous-critique. 115
5.12 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 15$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 12,5^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sur-critique. 115
5.13 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ O_2 dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 15^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sur-critique. 116
5.14 Colonne de gauche : champs de pression ; colonne de droite : avancement des réactions 1 et 2 respectivement partie supérieure et inférieure d'une même image, aux instants t = (a) $2,024$ ms, (b) $2,144$ ms, (c) $2,294$ ms, (d) $2,594$ ms pour $d/\lambda = 5$ et $\alpha = 12,5^o$, cas sur-critique. 118
5.15 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 15$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 50^o$ pour $d_c/\lambda = 18$, cas sous-critique. 119
5.16 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 15$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 47,5^o$ pour $d_c/\lambda = 18$, cas sur-critique. . . . 120
5.17 Evolution des champs de pression (colonne de gauche) et d'avancement des réactions 1 et 2 (colonne de droite) aux instants successifs t = (a) $2,0$ ms, (b) $2,1$ ms, (c) $2,3$ ms, (d) $2,5$ ms pour $d/\lambda = 18$ et $\alpha = 47,5^o$. 122
5.18 Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 15$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 90^o$ pour $d_c/\lambda = 30$, cas sous-critique. 123
5.19 Structure cellulaire expérimentale obtenu lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5$ $O_2 + 21$ Ar dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 90^o$ [83]. 124
5.20 Evolution des champs de pression (colonne de gauche) et d'avancement des réactions 1 et 2 (colonne de droite) aux instants successifs t = (a) $2,1$ ms, (b) $2,5$ ms, (c) $2,7$ ms, (d) $3,1$ ms pour $d/\lambda = 35$ et $\alpha = 90^o$. 125

5.21 Evolution du rapport d_c/λ avec le demi-angle d'ouverture α dans le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$. 126
5.22 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 3,5Ar$ (50% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 42 mbar, (b) 55 mbar, (c) 73 mbar, (d) 96 mbar, (e) 127 mbar, (f) 168 mbar, (g) 222 mbar, (h) 386 mbar 144
5.23 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 4,3Ar$ (55% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 55 mbar, (b) 73 mbar, (c) 96 mbar, (d) 127 mbar, (e) 168 mbar, (f) 222 mbar, (g) 293 mbar, (h) 386 mbar 145
5.24 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 5,25Ar$ (60% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 50 mbar, (b) 90 mbar, (c) 110 mbar, (d) 130 mbar, (e) 200 mbar, (f) 280 mbar, (g) 380 mbar, (h) 500 mbar 146
5.25 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 6,5Ar$ (65% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 90 mbar, (b) 110 mbar, (c) 130 mbar, (d) 200 mbar, (e) 280 mbar, (f) 380 mbar, (g) 500 mbar . . . 147
5.26 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 8,2Ar$ (70% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 90 mbar, (b) 110 mbar, (c) 130 mbar, (d) 200 mbar, (e) 280 mbar, (f) 380 mbar, (g) 500 mbar . . . 148
5.27 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 10,5Ar$ (75% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 100 mbar, (b) 150 mbar, (c) 177 mbar, (d) 211 mbar, (e) 251 mbar, (f) 299 mbar, (g) 356 mbar, (h) 505 mbar, (i) 601 mbar, (j) 715 mbar, (k) 851 mbar 149
5.28 Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 15Ar$ (81% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 264 mbar, (b) 315 mbar, (c) 375 mbar, (d) 446 mbar, (e) 531 mbar, (f) 632 mbar, (g) 752 mbar, (h) 895 mbar, (i) 1066 mbar 150
5.29 Détermination de l'énergie d'activation des mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$, d'après Vandermeiren et Van Tiggelen [86]. 162
5.30 Détermination de l'énergie d'activation des mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$ à partir de la variation de λ/λ_{CJ} en fonction du taux de force M/M_{CJ} [66]. 162

Liste des tableaux

1.1 Valeur de d_c/λ du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ I$ ($I = He$, Ar et Kr) pour plusieurs valeurs de $\mathcal{Z}$ [8]. 24

2.1 Fraction molaire d'argon dans les mélanges étudiés. 31

3.1 Evolution des états thermodynamiques lors de la détonation de $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 330\ mbar$. w : vitesse du gaz par rapport au front de détonation. 62

3.2 Comparaison des valeurs de T, P et w obtenues avec la cinétique détaillée et la cinétique réduite pour la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $Po = 330\ mbar$ et $T_o = 293\ K$. 66

4.1 Ensemble de couples (Ea_1 ; Z_1) et valeurs du gradient maximum de température pour le cas où $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$. 91

4.2 Ensemble de couples (Ea_2 ; Z_2) et valeurs du gradient maximum de température pour le cas où $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$. 95

5.1 Valeur de λ en fonction de P_o selon l'expression 2.2g (mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$). 105

5.2 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 3,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 141

5.3 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 4,3\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 141

5.4 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 5,25\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 142

5.5 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 6,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 142

5.6 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 8,2\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 142

5.7 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 10,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 143

5.8 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $T_o = 293\ K$. 143

Introduction

La caractérisation de la sensibilité à la détonation ou détonabilité des mélanges réactifs présente un très grand intérêt, soit pour des raisons de risques industriels liés à l'utilisation ou à la formation accidentelle de tels mélanges, soit pour l'utilisation fiable de mélanges réactifs dans des systèmes propulsifs utilisant la détonation comme mode de combustion (Pulse Detonation Engine, Rotative Detonation Engine ...).

Cette notion de détonabilité a fait l'objet de travaux fondateurs par Zeldovich et Kogarko en 1956 [1]. Deux situations sont représentatives de cette aptitude à détoner :

1. l'amorçage direct de la détonation sphérique divergente par une source ponctuelle d'énergie. Ainsi Zeldovich et Kogarko ont proposé, pour la première fois, un critère d'initiation sous la forme d'une expression entre l'énergie critique minimale à déposer E_c et la longueur d'induction au cube L_i^3.
2. la transmission critique en espace libre d'une détonation autonome et stationnaire débouchant d'un tube rigide de diamètre d. Zeldovich et Kogarko ont également établi que la transmission de la détonation est assurée si le diamètre du tube est suffisamment grand devant l'épaisseur chimique de la détonation.

Quelques années plus tard, les travaux de Denisov et Troshin [2] révèlent que le front de la détonation est tridimensionnel, instationnaire et qu'il possède une structure cellulaire périodique de largeur caractéristique λ. Schelkin et Troshin [3] montrent l'existence d'une relation empirique de proportionnalité entre la largeur λ et la longueur d'induction chimique L_i calculée dans le cadre de la théorie ZND au moyen d'un modèle de cinétique chimique.

L'ensemble de ces travaux a donc permis de corréler directement les grandeurs caractéristiques de la détonabilité E_c et d_c à la largeur moyenne λ de la structure cellulaire soit,

$$E_c \propto \lambda^3$$

$$d_c \propto \lambda$$

Ces deux grandeurs sont en fait l'expression d'une courbure critique de la détonation autonome de rayon R_c, également proportionnel à λ. Comme l'ont montré analytiquement He et Clavin en 1994 [4], l'existence de la détonation autonome n'est possible que si son rayon de courbure est suffisamment grand devant la longueur d'induction chimique ($R > R_c \sim 600 - 900\ L_i$).

Enfin en 1965 Mitrofanov et Soloukhin [5] montrent que, pour les mélanges combustibles - oxygène, le critère du diamètre critique s'exprime par la relation $d_c = 13\ \lambda$. La valeur du coefficient de proportionnalité $k_c = d_c/\lambda$ n'est cependant pas universelle. Si k_c varie peu pour les mélanges C_nH_m/O_2 et H_2/O_2, de 11 à 15 en fonction de la pression initiale [6], les travaux de Moen et al. [7] et Desbordes et al. [8] ont montré qu'une forte dilution par un gaz monoatomique (à partir de 50% en volume) augmente cette valeur. Par exemple, un mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ dilué à 80% par de l'argon, de l'hélium ou du krypton, présente un $k_c \simeq 26$. Par ailleurs, Ciccarelli et al. [9] ont montré que le mélange $H_2 - air$ présente un rapport critique de transmission de l'ordre de $k_c = 20$.

Pour des valeurs élevées de λ, la mesure de E_c est souvent impossible à l'échelle du laboratoire, c'est pourquoi l'étude de la transmission critique de la détonation revêt une grande importance.

L'objectif de notre travail a dont été, dans ce cadre là, de contribuer à l'interprétation de l'évolution du coefficient k_c en fonction de la dilution d'un mélange réactif, objectif qui semblait pouvoir être atteint, compte tenu de résultats nouveaux obtenus récemment au laboratoire avec des mélanges réactifs où l'oxydant est le dioxyde d'azote.

En effet, la caractéristique remarquable de ces mélanges est que leur libération d'énergie est non monotone quelle que soit la richesse ϕ du mélange.

En particulier pour $\phi \geq 1$, l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques successives et distinctes, responsables de la double structuration cellulaire de la détonation.

L'étude expérimentale de la diffraction de la détonation du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4$ en fonction de la richesse, a révélé que le rapport $k_c = d_c/\lambda$ est une fonction croissante de ϕ [10]. Ainsi $k_c \sim 17\ ;\ 40\ ;\ 100$ quand $\phi = 0,5\ ;\ 1\ ;\ 1,3$ respectivement. Il apparaît donc que les caractéristiques de diffraction critiques sont intimement liées à la loi de libération d'énergie dans l'onde détonation.

La question qui se pose alors est de savoir si la dilution par l'argon d'un mélange combustible-oxygène n'aurait pas pour rôle de modifier la loi de libération d'énergie influençant ainsi l'évolution du coefficient k_c.

Dans ce but nous avons entrepris l'étude expérimentale et numérique de la diffraction d'un tube dans un divergent (d'angle compris entre 10 et 180ř) de la détonation du mélange stoechiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ en fonction de la dilution en argon.

Le mémoire se compose des six chapitres suivants :

- Le chapitre 1 rappelle des notions fondamentales de détonique (modèles monodimensionnels, structure tridimentionnelle etc ...) en détaillant plus particulièrement le problème de la diffraction de la détonation.
- Le chapitre 2 présente le dispositif expérimental et les résultats de diffraction de la détonation
- Le chapitre 3 traite des calculs monodimensionnels stationnaires de l'onde de déto-

nation selon le modèle ZND effectués au moyen :

1. d'un schéma de cinétique chimique détaillé résolu avec le code CHEMKIN,
2. d'un modèle de cinétique chimique réduit comprenant deux étapes exothermiques successives, et calé sur les résultats obtenus avec le schéma détaillé.

– Le chapitre 4 est consacré aux calculs instationnaires des détonations à libération non monotone d'énergie chimique dans des mélanges qui présentent une double structure cellulaire, l'objectif étant de valider notre modèle de cinétique réduit.
– Le chapitre 5 présente les résultats des calculs instationnaires de la détonation des mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ et plus particulièrement de la diffraction de la détonation à l'intérieur des divergents.
– La synthèse de l'ensemble des résultats fait l'objet du chapitre 6.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Introduction

Ce premier chapitre expose brièvement les bases théoriques de la détonation utiles à la compréhension du mémoire.

Nous rappellerons d'abord les deux modèles de détonation plane autonome, le modèle "Chapman-Jouguet" (CJ) et le modèle "Zeldovich-Von Neuman-Döring" (ZND).

Ces modèles stationnaires ne peuvent cependant pas rendre compte de la complexité du phénomène de détonation. En effet, la détonation est un phénomène localement instationnaire qui présente une structure cellulaire tridimensionnelle. Nous rappellerons les caractéristiques principales de cette structure ainsi que son rôle dans l'appréciation des comportements transitoires de la détonation et notamment dans le cas de la diffraction de la détonation.

1.2 Les modèles stationnaires de détonation

1.2.1 Le modéle Chapman-Jouguet

La première théorie mathématique concernant la détonation fut élaborée par Chapman (1899) [11] et Jouguet (1905) [12]. Cette théorie comprend les hypothèses suivantes :

- L'écoulement est monodimensionnel (laminaire), plan et stationnaire.
- Les produits en aval de la discontinuité sont à l'équilibre thermodynamique et peuvent donc être décrits par une équation d'état.
- La réaction chimique est instantanée et la détonation est vue comme une discontinuité totalement réactive.
- Tous les phénomènes diffusifs sont négligés : viscosité, conduction thermique, diffusion de matière etc ...

Dans le référentiel lié à l'onde de choc (détonation stationnaire), la détonation se propage à la célérité D et les gaz sont animés d'une vitesse u. La vitesse matérielle w relativement au front de détonation s'écrit :

$$w = D - u \tag{1.1}$$

Le schéma de la figure 1.1 permet de visualiser la situation physique. L'indice 1 correspond aux gaz frais en amont de l'onde de détonation et l'indice 2 correspond aux gaz brûlés en aval. Les gaz frais au repos dans le référentiel galiléen se déplacent à la vitesse w_1 vers le front dans le référentiel lié à l'onde de choc, tandis que les gaz brûlés se déplacent à la vitesse w_2 dans le même sens que w_1.

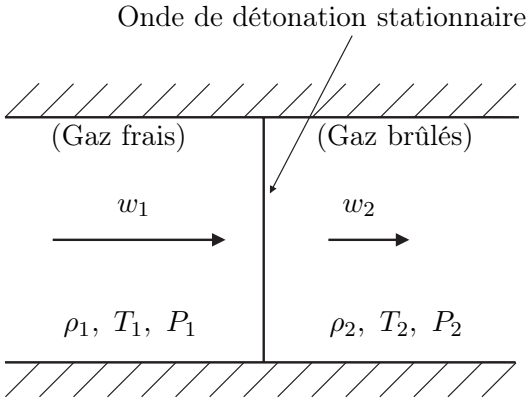


FIG. 1.1 – Représentation d'une onde de détonation stationnaire selon la théorie Chapman-Jouguet, dans le référentiel lié au choc.

Les phénomènes diffusifs n'étant pas pris en compte, le problème se ramène alors à la résolution des équations d'Euler transcrivant la conservation de la masse (1.2), de la quantité de mouvement (1.3) et de l'énergie (1.4) :

$$\rho_1\ w_1 = \rho_2\ w_2 \tag{1.2}$$

$$P_1 + \rho_1\ w_1^2 = P_2 + \rho_2\ w_2^2 \tag{1.3}$$

$$h_1 + w_1^2/2 = h_2 + w_2^2/2 \tag{1.4}$$

où ρ est la masse volumique, P la pression, et h l'enthalpie spécifique. On ajoute à ce système la loi d'état des gaz parfaits $P/\rho = r\ T$, ce qui implique :

$$h(P, \rho, \beta) = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{P}{\rho} - \beta\ Q \tag{1.5}$$

où β est le degré d'avancement de la réaction ($\beta = 0$ dans les gaz frais et $\beta = 1$ dans les gaz brûlés) et Q est la chaleur de réaction telle que : $Q = -\Delta r H^* = h_1^*(\beta = 0) - h_2^*(\beta = 1)$.

En éliminant w des équations (1.2) et (1.3), on obtient l'expression d'une droite dans le plan $(P, 1/\rho)$ appelée droite de Rayleigh-Michelson (RM) :

$$\frac{P - P_o}{1/\rho - 1/\rho_o} = -\rho_o^2 D^2 \tag{1.6}$$

Cette droite (cf. figure 1.2), issue des conditions initiales, passe par le point $(P_o, 1/\rho_o)$ et a une pente qui représente – au signe près – le carré du débit massique de gaz ($\dot{m} = \rho_o D$) au travers de l'onde. Elle est le lieu des couples $(P, 1/\rho)$ permettant la conservation de la masse pour une célérité de détonation donnée. Ainsi, chaque état du gaz depuis l'état "o"

des gaz frais jusqu'à l'état de fin de combustion se situe sur cette droite.

La combinaison des trois équations de conservation (1.2), (1.3) et (1.4) conduit à l'expression d'une hyperbole (cf. figure 1.2) dans le plan $(P, 1/\rho)$ apellée adiabatique de Crussard (C) :

$$h - h_o = \frac{1}{2}(P - P_o)(1/\rho + 1/\rho_o) \tag{1.7}$$

Cette hyperbole est le lieu des états stationnaires possibles des produits de combustion. Elle est connue a priori puisque $h - h_o$ ne dépend que du mélange étudié et des conditions initiales.

La solution du problème devant satisfaire les trois équations de conservation, le point caractéristique de l'état final recherché appartient à la droite (RM) et à l'hyperbole (C). La pente de la droite de Rayleigh-Michelson dépend de la célérité D : pour une valeur particulière de D appelée D_{CJ}, le problème a une solution unique ; pour $D < D_{CJ}$ (D_1 sur la graphique), la droite de Rayleigh-Michelson et l'adiabatique de Crussard n'ont pas de point d'intersection et aucune solution n'est donc possible ; pour $D > D_{CJ}$ (D_2 sur le graphique), il y a deux solutions envisageables notés S (Strong) et W (Weak) ;

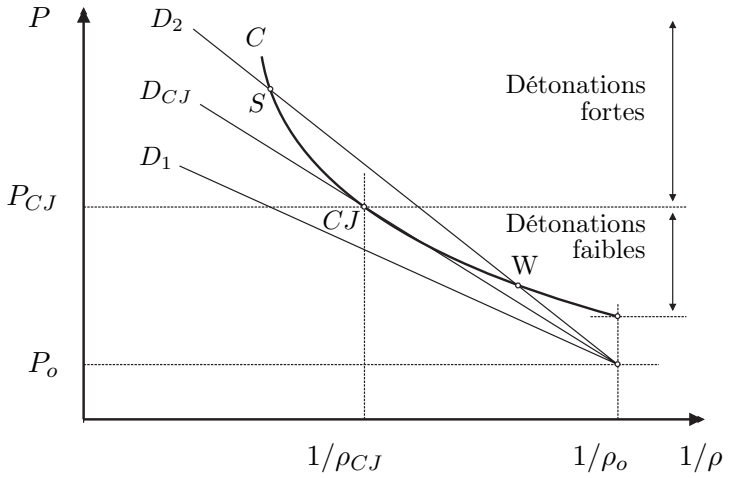


FIG. 1.2 – Représentation de l'adiabatique de Crussard (C) et des familles de droites de Rayleigh-Michelson (RM).

Les conditions de propagation d'une détonation autonome et stationnaire ont été explicitées par Chapman [11] et Jouguet [12]. Ils considèrent que, parmi tous les états finals mathématiquement envisageables de l'hyperbole (C), la solution physique est celui correspondant à la plus faible célérité de détonation.

Graphiquement, cette condition se traduit par le fait que - pour une détonation autonome stationnaire - la droite de Rayleigh-Michelson est tangente à l'adiabatique de Crussard. Le point de contact est appelé point CJ. Au point CJ, les pentes de la droite de

Rayleigh-Michelson et de l'adiabatique de Crussard sont égales :

$$\left[\frac{dP}{d(1/\rho)}\right]_{RM} = \frac{P - P_o}{1/\rho - 1/\rho_o} \tag{1.8}$$

$$\left[\frac{dP}{d(1/\rho)}\right]_{C} = \frac{(P - P_o) - \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right) P}{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right)\frac{1}{\rho} - \left(\frac{1}{\rho_o} + \frac{1}{\rho}\right)} \tag{1.9}$$

Dans les conditions CJ, les termes de droite des équations (1.8) et (1.9) sont égaux, ce qui conduit aux résultats essentiels suivants :

1. Au point CJ, la vitesse relative du gaz par rapport au front est égale à la célérité locale du son :

   $$w_{CJ} = a_{CJ} \tag{1.10}$$

   ce qui, dans le référentiel fixe, est équivalent à :

   $$D_{CJ} = u_{CJ} + a_{CJ} \tag{1.11}$$

   La relation (1.10) est appelée *condition Chapman-Jouguet*. Elle établit l'existence d'une barrière sonique au niveau du plan CJ. Ainsi, toute perturbation dans le milieu aval ne peut rattraper l'onde de détonation et modifier ses caractéristiques (l'affaiblir ou la renforcer).

2. En considérant que $h \equiv e + P/\rho$, et en se servant de $Tds = de + Pd(1/\rho)$, on démontre que l'entropie est minimale au point CJ :

   $$\left[\frac{ds}{d(1/\rho)}\right]_{CJ} = 0 \tag{1.12}$$

Lorsque la célérité de détonation est supérieure à la célérité CJ, la droite de Rayleigh-Michelson et l'adiabatique de Crussard ont deux point d'intersection (figure 1.2) :

- Au point S, $P > P_{CJ}$ et la détonation est dite forte. Elle est aussi subsonique par rapport aux gaz brûlés ($D < u + a$) et n'est donc pas autonome puisque toute perturbation avale peut la rattraper et l'affaiblir. Ce régime évolue naturellement vers l'état CJ.
- Au point W, $P < P_{CJ}$ et la détonation est dite faible. Elle est supersonique par rapport aux gaz brûlés ($D > u + a$). Cette solution mathématique est cependant thermodynamiquement instable et n'a jamais été observée.

Le point CJ représente la solution thermodynamique stable correspondant à l'état final d'une transformation où la variation d'entropie est minimale.

Aucun phénomène diffusif ne pouvant être considéré dans ce modèle, l'état final (CJ) ne dépend que des propriétés intrinsèques du mélange réactif (γ et Q) et des conditions initiales. Dans l'hypothèse des choc forts ($M_o \gg 1$), on obtient les résultats approchés suivants pour l'état CJ :

$$D_{CJ} \approx \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q} \tag{1.13}$$

$$M_o^2 \approx \frac{2(\gamma^2-1)}{\gamma P_o v_o}\, Q \tag{1.14}$$

$$\frac{P_{CJ}}{P_o} \approx \frac{\gamma}{\gamma+1} M_o^2 \tag{1.15}$$

$$\frac{\rho_{CJ}}{\rho_o} = \frac{v_o}{v_{CJ}} \approx \frac{\gamma+1}{\gamma} \tag{1.16}$$

$$\frac{T_{CJ}}{T_o} \approx \left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^2 M_o^2 \tag{1.17}$$

Les équations 1.14-1.17 donnent des résultats très proches des valeurs mesurées expérimentalement. Cependant, ce modèle ne donne aucune information sur l'évolution du système entre l'état initial et l'état final, contrairement au modèle ZND présenté dans la partie suivante.

1.2.2 Le modèle ZND

Le modèle monodimensionnel stationnaire de la détonation ZND proposé indépendamment par Zeldovich [13], Von Neumann [14] et Doering [15] dans les années 1940, s'appuie sur le mécanisme décrit par P. Vieille en 1900 constitué d'un choc précurseur suivi après un certain délai d'une zone de réaction chimique :

> *" Un premier système d'interprétation consiste à scinder, pour ainsi dire, le phénomène de détonation en deux parties ; la réaction est considérée comme produite par une élévation de température préalable due au phénomène purement physique de compression adiabatique du milieu considéré comme inerte. Le phénomène chimique est, dans cette hypothèse, consécutif à la compression et peut même comporter un certain retard par rapport au passage de l'onde mécanique ; il n'intervient pas, en tout cas, pour modifier la constitution du milieu dans lequel se propage l'onde mécanique et son rôle se borne à entretenir la valeur élevée de la condensation propagée par l'onde. "*

Le modèle ZND est une extension du modèle CJ incluant un taux de réaction chimique fini. Ainsi, si le choc est assimilé à une discontinuité, la zone de réaction a une épaisseur finie. L'ensemble se déplaçe de manière couplée : une auto-inflammation est continuellement engendrée derrière l'onde de choc dont la propagation est elle-même entretenue par l'énergie dégagée par la combustion.

Les hypothèses du modèle ZND sont les suivantes :

- L'écoulement est monodimensionnel, plan et stationnaire.
- Toutes les variables thermodynamiques autres que la composition chimique sont à chaque instant à l'équilibre thermodynamique local.
- La réaction chimique est supposée irréversible.
- Le choc précurseur est considéré comme une discontinuité.

La figure 1.3 est une représentation schématique de l'onde de détonation selon le modèle ZND. Deux étapes successive sont mises en évidence : l'induction et la recombinaison chimique. Durant l'induction les conditions thermodynamiques du milieu varient peu. Cette

étape est thermiquement neutre, voire légèrement endothermique du fait de la production de radicaux. Après la période d'induction, les réaction exothermiques de recombinaison commencent à libérer l'énergie chimique du mélange, la température augmente alors que les pression et masse volumique diminuent. En fin de zone de réaction, lorsque la chaleur de réaction Q est entièrement libérée, l'écoulement est sonique par rapport aux gaz brûlés : c'est l'état CJ défini dans la section précédente (1.2.1).

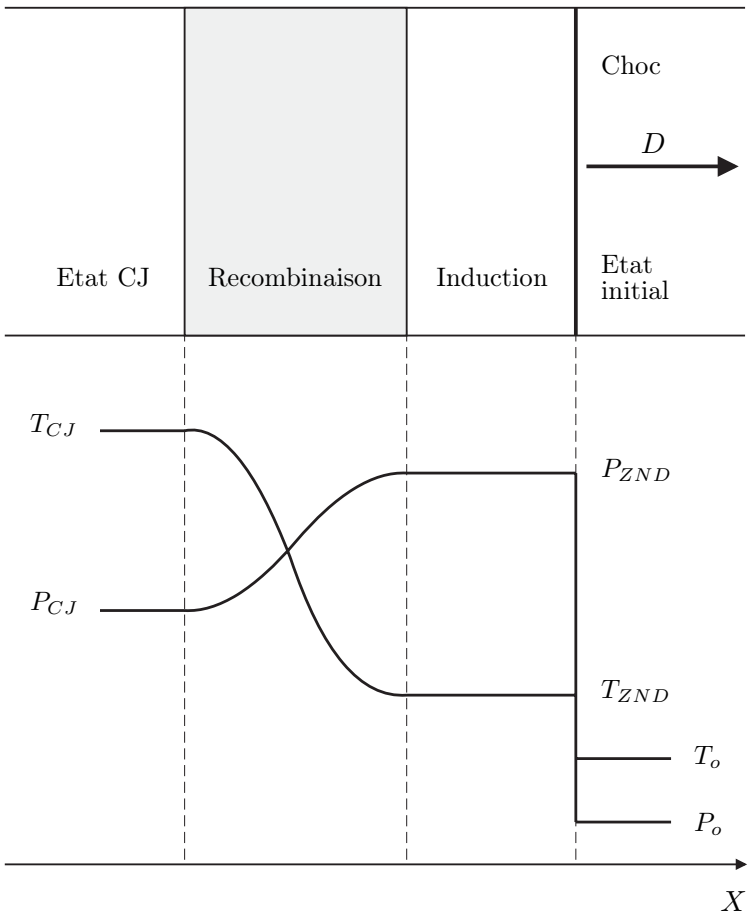


FIG. 1.3 – Représentation schématique de la structure de l'onde de détonation selon le modèle ZND.

Le diagramme $(p - 1/\rho)$ correspondant est présenté à la figure 1.4. Dans l'hypothèse de stationnarité, les équations régissant l'écoulement ont les même formes intégrales que celles précédemment définies (1.2 - 1.4). Cependant, si les équations de conservation de masse (1.2) et de quantité de mouvement (1.3) sont inchangées, l'expression de la conservation de la dynalpie doit tenir compte de l'avancement de la réaction β. Ainsi, l'expression de la droite de Rayleigh-Michelson reste celle précédemment définie (1.6), mais les hyperboles adiabatiques (1.7) s'écrivent plus généralement :

$$h(\beta) - h_o = \frac{1}{2}(P - P_o)(1/\rho + 1/\rho_o) \tag{1.18}$$

La célérité de la détonation est définie comme dans la section 1.2.1 et les hyperboles adiabatiques ne dépendent que de l'avancement β. Ainsi β suffit-il à définir complètement le fluide. Sur la figure 1.4, l'adiabatique d'Hugoniot (H) correspondant à $\beta = 0$ et l'adiabatique de

Crussard (C) correspondant à $\beta = 1$ ont été reportées, ainsi que des adiabatiques pour des états intermédiaires ($0 < \beta < 1$). Au passage de l'onde de choc, le milieu réactif passe instantanément de l'état initial 0 à l'état ZND défini par l'intersection de l'adiabatique d'Hugoniot et de la droite de Rayleigh-Michelson (RM). Le gaz, porté à une température supérieure à la température d'auto-inflammation, reste alors dans l'état ZND durant la phase d'induction chimique. Ensuite, durant la réaction chimique, le point représentant l'état du mélange réactif descend le long de la droite de Rayleigh-Michelson du point ZND ($\beta = 0$) jusqu'au point CJ correspondant à la fin de réaction ($\beta = 1$).

Dans l'hypothèse des choc forts ($M_o >> 1$), on obtient les expressions approchées suivantes pour l'état ZND :

$$M_o^2 \approx \frac{2(\gamma^2 - 1)}{\gamma P_o v_o}\, Q \tag{1.19}$$

$$\frac{P_{ZND}}{P_o} \approx \frac{2\gamma}{\gamma + 1} M_o^2 \tag{1.20}$$

$$\frac{\rho_{ZND}}{\rho_o} = \frac{v_o}{v_{ZND}} \approx \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \tag{1.21}$$

$$\frac{T_{ZND}}{T_o} \approx \frac{2\gamma(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)^2} M_o^2 \tag{1.22}$$

La détermination des profils de variation des paramètres thermo-physiques (P, T, ρ, w) dans la zone de réaction nécessite l'utilisation d'un modèle de cinétique chimique. Généralement, il prend la forme d'une loi d'Arrhénius qui représente une réaction chimique irréversible de taux de réaction :

$$d\beta/dt = Z\ \rho^n (1 - \beta)^n exp(-Ea/RT) \tag{1.23}$$

où Z est la facteur pré-exponentiel, n l'ordre de la réaction et Ea l'énergie d'activation.

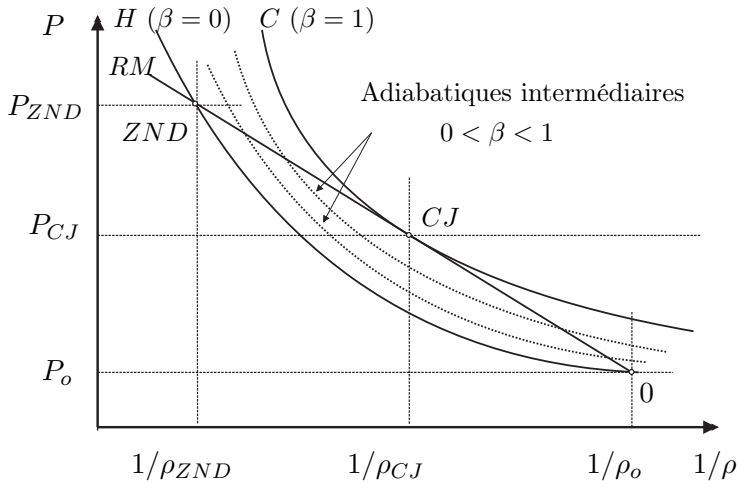


FIG. 1.4 – Représentation de l'évolution thermodynamique d'un mélange réactif entre l'état choqué (ZND) et l'état final (CJ).

Dans le cas d'un schéma réactionnel plus complexe faisant intervenir k espèces chimiques, il suffit de remplacer l'équation du taux de réaction par $k - 1$ équations de conservation de ces espèces. De tels calculs seront présentés dans la suite du rapport.

1.3 Temps et longueur d'induction chimique

Dans le modèle ZND, on peut caractériser la période d'induction en lui associant un temps d'induction τ_i et une longueur d'induction L_i.

Il existe plusieurs façons de définir le temps d'induction. Parmi celles ci, l'une consiste à prendre τ_i comme le temps nécessaire au gaz pour passer de l'état choqué à l'état où la vitesse d'augmentation de la température (dT/dt) est maximale (figure 1.5). Puisque la vitesse matérielle de l'écoulement dans la zone d'induction est quasi-constante, la longueur d'induction L_i peut s'écrire selon le modèle de l'onde carrée :

$$L_i = \tau_i \; w_{\text{ZND}} = \tau_i \; D \; \frac{\rho_o}{\rho_{\text{ZND}}} \tag{1.24}$$

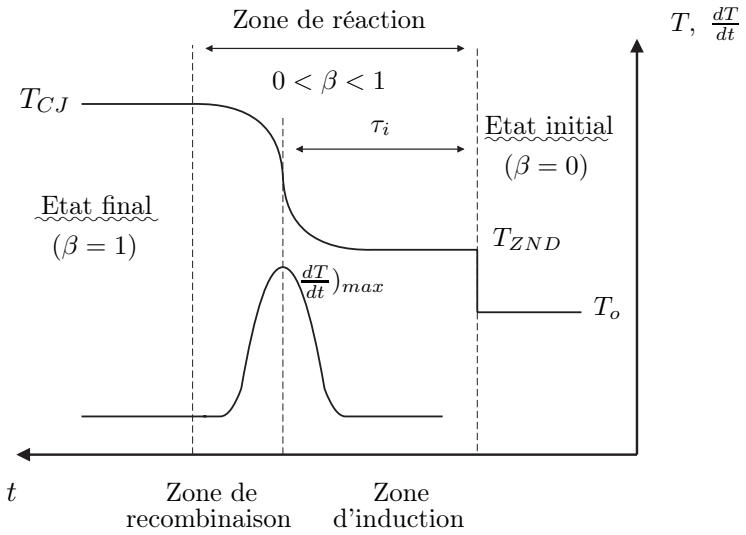


FIG. 1.5 – Représentation du profil de température et de sa dérivée temporelle dans une onde de détonation.

Les temps et longueurs d'induction peuvent être déterminés, soit expérimentalement grâce à des expériences en tube à choc, soit numériquement à partir de modèles de cinétique chimique détaillés. Un modèle détaillé permet de surcroît de déterminer des lois de cinétiques globales de réaction (ordre global de réaction, énergie d'activation etc...), s'il est implanté dans un code de détonation 1D stationnaire de type ZND.

Les τ_i et L_i sont des paramètres importants dans l'étude des détonations. En effet, ils permettent d'estimer la détonabilité d'un mélange réactif et peuvent également être reliés à la structure cellulaire de la détonation décrite dans la partie suivante.

1.4 Structure tridimensionnelle de l'onde de détonation

1.4.1 La structure cellulaire

Sans remettre complètement en cause la théorie ZND, les observations expérimentales de Campbell et Woodhead (1926) [16] ont mis en évidence le caractère localement instationnaire de l'onde détonation. En 1959, Denisov et Troshin [2] ont observé par la méthode des

traces que le front de détonation est tridimensionnel. Ces résultats ont été confirmés ensuite par les observations instantanées du front de détonation par interférométrie (White [17]) puis par strioscope (Voitsekhovskii et al. [18]), qui ont révélé l'existence d'ondes transverses au front. Ces ondes sont la manifestation d'instabilités physico-chimiques.

Description

Le front de détonation réel est composé d'ondes de choc à propagation longitudinale (ondes incidentes et ondes de Mach) et d'autres à propagation transversale (ondes transverses). L'interaction de ces deux types d'onde est appelé point triple (figure 1.6).

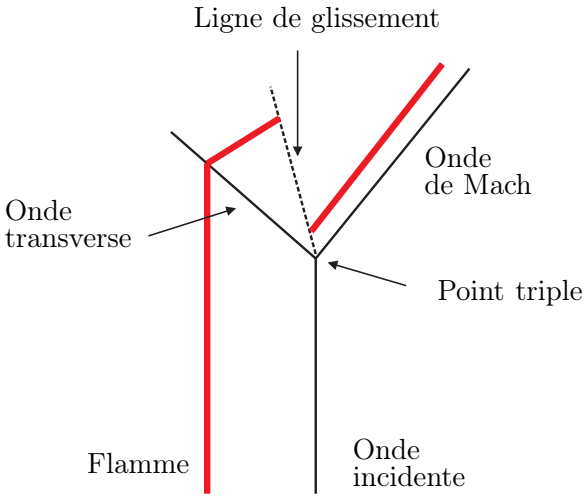


FIG. 1.6 – Représentation schématique du point triple dans la configuration de Mach.

L'ensemble des trajectoires des points triples forme un maillage tridimensionnel périodique (figure 1.7). Les points triples sont des lieux de très forte pression et leurs trajectoires peuvent donc être enregistrées simplement en introduisant une plaque recouverte de suie dans l'écoulement : les point triples enlèvent localement la suie de la plaque, ce qui permet la visualisation des structures cellulaires. Chaque motif élémentaire est appelé cellule (figure 1.8) et est caractérisé par sa largeur λ. La collision de points triples au début de chaque cellule est génératrice d'une explosion locale sous la forme d'une détonation forte ($D/D_{CJ} \approx 1,8$ [19]) qui s'amortit au cours de sa propagation dans la cellule pour atteindre $D/D_{CJ} \approx 1$ en son milieu. L'amortissement se poursuit jusqu'au découplage progressif de la flamme et de l'onde de choc de tête. En fin de cellule, $D/D_{CJ} \approx 0,8$ et une nouvelle collision de points triples reproduit le même phénomène. Quelque soit le mélange étudié, le rapport des dimensions caractéristiques de la cellule de détonation dans l'état CJ c'est-à-dire sa largeur λ et sa longueur L est d'environ $0,6$ [20, 21]. L'angle moyen (δ) correspondant à la trajectoire des points triples par rapport à la direction principale de propagation est approximativement de 30^o.

$$tan\ \delta = \lambda/L = 0,6 \tag{1.25}$$

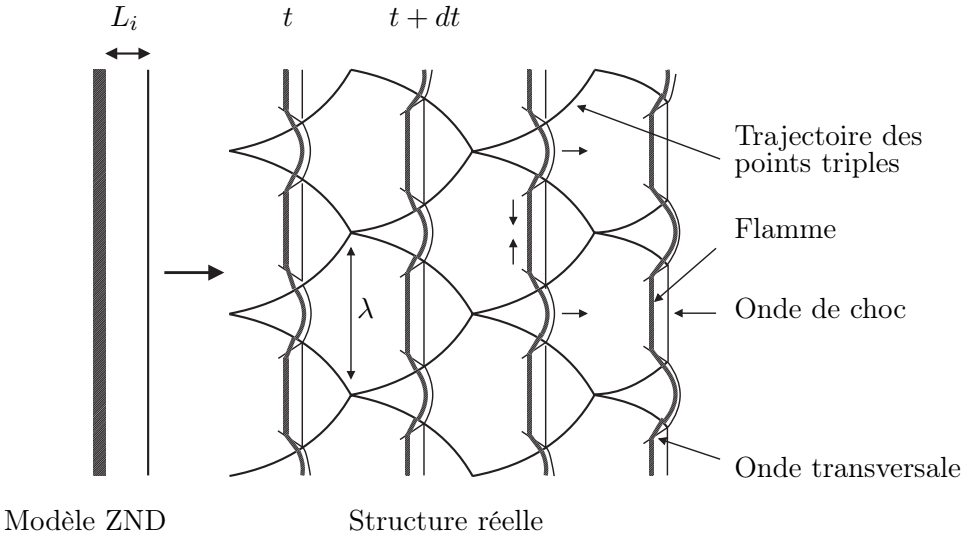


FIG. 1.7 – Représentation schématique de la structure tridimensionnelle de l'onde de détonation.

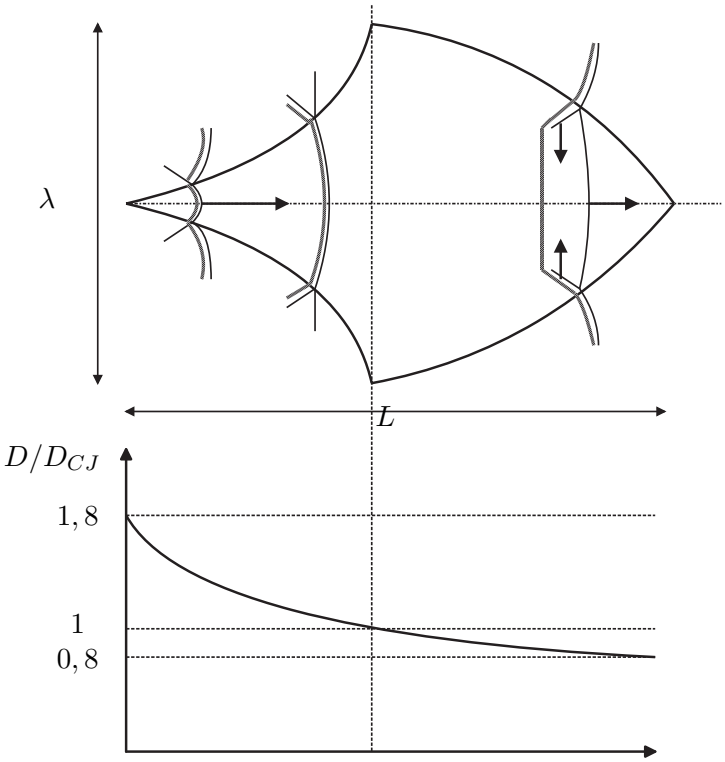


FIG. 1.8 – Représentation d'une cellule de détonation et de la célérité locale du choc le long de son axe.

Dépendance de λ et L_i

En 1963, Schelkin et Troshin [3] ont suggéré pour la première fois que la taille de cellule λ et la longueur d'induction chimique L_i calculée sur la base du modèle ZND peuvent être reliées par une relation de proportionnalité :

$$\lambda = B\ L_i \tag{1.26}$$

où B est une constante caractéristique du mélange considéré.

Depuis lors, de nombreux travaux expérimentaux ont permis de déterminer la constante B des différents mélanges explosifs. Une base de données très complète établie par Kaneshige et Shepherd [22] regroupe les expériences de mesures de tailles de cellules relatives à de nombreux hydrocarbures dans une grande gamme de conditions initiales (les énergies critiques et diamètres critiques de transmission explicités plus loin sont également reportés). Pour la majorité des systèmes réactifs, B varie d'un à deux ordres de grandeur ($B \approx 10 - 100$) et, en particulier, que pour les mélanges hydrocarbures/air à la température standard $B \approx 30$.

Régularité de la structure

Dans la pratique, il est souvent difficile de définir précisément la taille de cellule caractéristique d'un mélange donné. En effet, si certains mélanges explosifs présentent une structure cellulaire très régulière et une taille caractéristique λ facilement identifiable, d'autres ont une structure très irrégulière où coexistent des cellules de tailles différentes. Strehlow [23, 24] puis Libouton et al. [25] ont proposé, en se basant sur des observations de plaques enfûmées, une classification des mélanges explosifs en fonction de la régularité de leur structure cellulaire en quatre catégories : excellent, bon, faible et irrégulier (figure 1.9).

1. Excellent : toutes les cellules de la structure sont superposables. Un tel degré de régularité n'est observable que dans les mélanges fortement dilués par un gaz inerte et au sein d'une conduite rectangulaire ou carrée.
2. Bon : légère variation de la taille des cellules, mais qui reste faible devant leur dimension moyenne.
3. Faible : de nouvelles traces diagonales apparaissent et disparaissent au sein du maillage principal.
4. Irrégulier : une sous-structure apparaît à l'apex des cellules de la structure principale.

Une classification plus quantitative a été proposée par Shepherd et al. [26]. Elle est basée sur l'étude spectrale d'un enregistrement numérisé de structure cellulaire et considère comme taille caractéristique celle correspondant à la fréquence la plus représentée. La structure cellulaire est d'autant plus irrégulière que le spectre est large. Cependant, une telle méthode reste difficile d'emploi pour les mélanges irréguliers, le problème ne résidant pas tant dans la mesure des différents niveaux de cellules que dans la définition même de ce que le logiciel doit considérer comme étant une cellule.

Variation de λ en fonction des conditions initiales

La largeur de la cellule λ étant proportionnelle à la longueur d'induction L_i (cf. équation 1.26), les paramètres susceptibles de modifier la taille de cellule sont donc identifiables dans l'expression de la longueur d'induction :

$$L_i = A\ D\ \frac{\rho_o}{\rho_{choc}} \left(\frac{P_{choc}}{RT_{choc}} \right)^{-n} \chi_C^{\xi_1}\ \chi_{Ox}^{\xi_2}\ \chi_I^{\xi_3}\ e^{\frac{Ea}{RT_{choc}}} \tag{1.27}$$

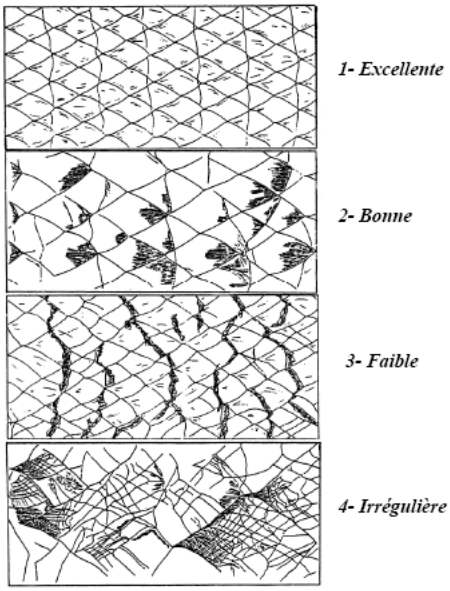


FIG. 1.9 – Schématisation des différents types de structures cellulaires selon leur régularité, Libouton et al. [25].

où l'indice *choc* fait référence aux conditions du choc ; E_a est l'énergie effective d'activation de la réaction globale du mélange considéré ; χ_c, χ_{ox}, χ_i désignent les fractions massiques de combustible, d'oxydant et d'inerte respectivement ; la constante A et les coefficients ξ_1, ξ_2, ξ_3 sont des valeurs propres à chaque mélange ; n est l'ordre global de la réaction tel que $n = -\xi_1 - \xi_2 - \xi_3$. Dans le cas d'une onde de détonation idéale, $D = D_{CJ}$ et l'indice *choc* correspondant au choc est remplacé par l'indice ZND dans l'expression 1.27.

Ainsi, les dimensions caractéristiques de la structure cellulaire dépendent de la composition initiale du mélange réactif (richesse et dilution), des conditions initiales (température et pression) et du degré de force de la détonation D/D_{CJ}.

1. La dépendence de λ avec la richesse suit une courbe en U dont le minimum se situe autour de la stoechiométrie ($\Phi = 1$) (excepté le cas de l'acétylène [6, 27]).
2. A température initiale fixée, l'augmentation de la pression initiale provoque une diminution de la taille des cellules selon la loi :

$$\lambda \propto P_o^{-n} \tag{1.28}$$

3. L'influence de la température initiale sur la taille de la structure cellulaire dépend de la valeur du rapport Ea/RT_c [28] :
   – si $Ea/RT_c < 5$, λ augmente avec T_o
   – si $Ea/RT_c > 5$, λ dépend peu ou diminue avec T_o
4. Compte tenu du fait que $T_{ZND}/T_o \propto (D/D_{CJ})^2$,

$$L_i \propto e^{\frac{Ea}{RT_{ZND}}} \tag{1.29}$$

   La taille des cellules de détonation diminue exponentiellement avec l'augmentation de sa célérité (détonations fortes).

1.4.2 Détonation à double structure cellulaire

Des structures cellulaires plus complexes que celles décrites précédemment et comprenant deux niveaux de cellules ont étés observées expérimentalement. Elles sont la conséquence - soit d'une valeur élévée de l'énergie d'activation réduite ($\theta = Ea/RT$) - soit d'une libération d'énergie en deux étapes exothermiques successives dans la zone de réaction. Nous allons décrire ci-dessous ces deux types de doubles structures.

Cas des mélanges à forte énergie d'activation réduite

Dans les mélanges réactifs du type C_nH_m/O_2 ou $C_nH_m/O_2/I$ (où I désigne un inerte), une sous-structure est observée dans la première moitié des cellules de la structure principale (figure 1.10) lorsque la valeur de l'énergie d'activation réduite est supérieure à $6,5$ ($\theta = Ea/RT = 6,5$) [29]. Selon Manzhalei, sous-structure et structure principale ont la même origine. Au début de chaque cellule de la structure principale, la célérité locale D est bien supérieure à D_{CJ} et une sous-structure de taille $\lambda < \lambda_{CJ}$ apparaît (figure 1.10) puisque :

$$\frac{\lambda}{\lambda_{CJ}} \approx \frac{D}{D_{CJ}}\ exp\frac{Ea}{RT_{ZND}}\left[\left(\frac{D_{CJ}}{D}\right)^2 - 1\right] \tag{1.30}$$

D diminue le long de chaque cellule de la structure principale, λ augmente pour devenir égal à λ_{CJ} au milieu où $D \simeq D_{CJ}$. La sous-structure ne peut donc pas exister dans la deuxième moitié des cellules principales.

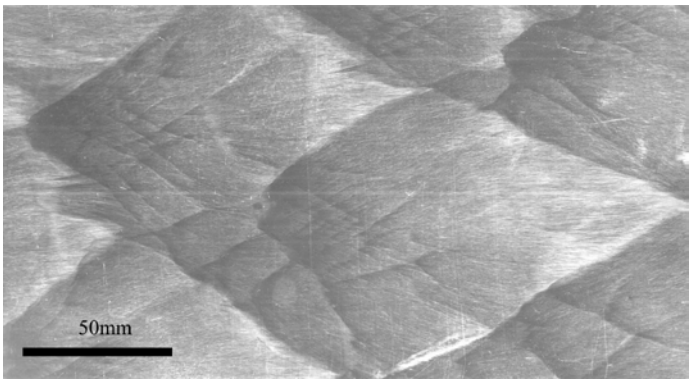


FIG. 1.10 – Enregistrement sur plaque recouverte de suie de la structure cellulaire du mélange $CH_4 + 2\ O_2 + 0,2\ Air$ à $P_o = 110\ mbar$ [30].

Cas des mélanges où l'énergie est libérée en deux étapes successives

En 1996, Presles et al. [31] ont observé que la détonation du nitrométane (NM) gazeux et de mélanges NM/O_2 riches (richesse $\Phi > 1,3$) présente une double structuration différente de celle évoquée précédemment. En effet, cette sous-structuration remplit complètement chaque cellule de la structure principale. La taille des cellules de cette sous-structure augmente continuellement d'un bout à l'autre de la structure principale.

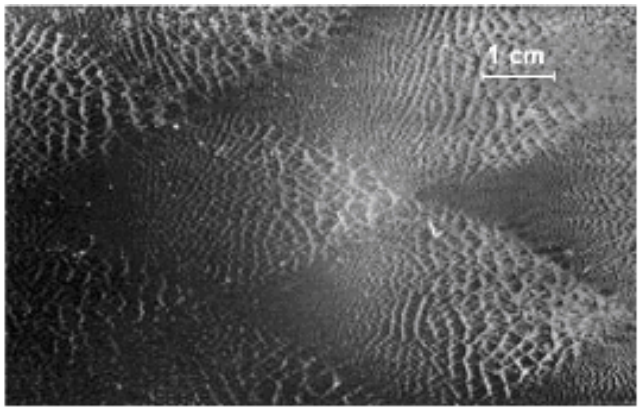


FIG. 1.11 – Enregistrement sur plaque recouverte de noir de carbone de la structure cellulaire du mélange $H_2 + 0.25(NO_2/N_2O_4)$ à $P_o = 0,5\ bar$, Joubert [32].

Cette double structuration a ensuite été observée dans la détonation de mélanges où l'oxydant est le dioxyde d'azote (NO_2/N_2O_4) et le combustible H_2, CH_4 et C_2H_6 lorsque la richesse $\Phi \geq 1$ [32, 33] (figure 1.11).

Des calculs unidimensionnels de la zone de réaction de l'onde de détonation de tous ces mélanges pour un très large domaine de richesse ($0,25 < \phi < 2$) dans le cadre du modèle ZND [32, 33, 34, 35] en utilisant un schéma de cinétique chimique détaillé (365 réactions élémentaires impliquant 67 espèces chimiques) montrent que l'énergie chimique est libérée de façon non monotone. En particulier, pour les domaines de richesse où la double structuration existe, l'énergie chimique est clairement libérée en deux étapes exothermiques successives principales : la première est rapide et correspond à la conversion de NO_2 en NO ($NO_2 + H \longrightarrow NO + OH$) ; la seconde – beaucoup plus lente que la précédente – correspond à la disparition du NO. En prenant comme définition du temps d'induction τ_i le temps séparant le passage de l'onde de choc du maximum de la dérivée temporelle de la température, deux temps d'induction peuvent être définis (figure 1.12) :

- Un temps $\tau_{i,1}$ allant de l'origine (ZND) au premier point d'inflexion. Ce temps d'induction est observable quelle que soit la richesse.
- Un second temps caractéristique $\tau_{i,2}$ ($\tau_{i,2} \gg \tau_{i,1}$) allant de l'origine (ZND) au deuxième point d'inflexion (2) et qui n'existe que pour les richesses pour lesquelles une double structure est observée.

Il a également été montré que les tailles caractéristiques λ_1 et λ_2 de la sous-structure et de la structure principale peuvent être associées aux longueurs d'induction $L_{i,1}$ et $L_{i,2}$ via les corrélations classiques $\lambda_j = k_j L_{ij}$ ($j = 1,\ 2$).

Que l'oxydant NO_2 soit libre dans le mélange réactif ou partie intégrante d'une molécule (monergol), sa cinétique chimique spécifique sur un domaine de richesse déterminé est responsable d'une libération de l'énergie chimique en deux étapes et d'une double structure dans l'onde de détonation.

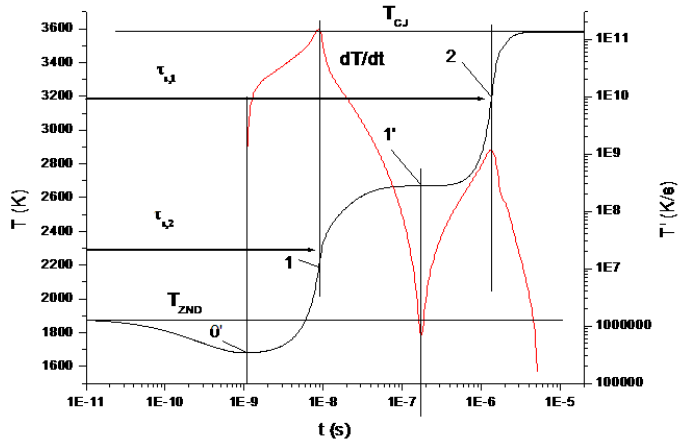


FIG. 1.12 – Evolution temporelle de la température T et de sa dérivée T' dans l'onde de détonation du mélange NM/O_2, $\Phi = 1,5$, $P_o = 0,8$ bar and $T_o = 383$ K.

Dans le cas des mélanges pauvres $H_2 - NO_2/N_2O_4$ et $C_nH_m - NO_2/N_2O_4$ sur le domaine $0,4 \leq \Phi \leq 1$, une seule longueur d'induction peut être définie [36]. L'étude expérimentale de la détonation dans ces conditions montre que la structure cellulaire n'est constituée que d'un seul réseau. Enfin, sur le domaine $0,25 \leq \Phi \leq 0,4$, l'énergie chimique est à nouveau libérée en deux étapes exothermiques caractérisées par deux temps d'induction $\tau_{i,1}$ et $\tau_{i,2}$, la deuxième étape résultant de la décomposition exothermique du NO en N_2 et O_2. L'étude expérimentale de la détonation du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4$ pour $\Phi = 0,3$ dans un tube de diamètre 52 mm n'a pas permis d'observer une double structure de détonation, mais a révélé l'existence d'un régime de détonation à "basse célérité" ($D \sim 0,8$ D_{CJ} et $P \sim 0,6$ P_{CJ}) supporté seulement par l'énergie de la première étape exothermique, la longueur d'induction de la deuxième étape étant beaucoup trop longue par rapport au diamètre du tube pour générer une structuration cellulaire propre.

Ce régime de détonation non-idéal a également été observé [37] lors de l'étude expérimentale du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4$ à richesse $\Phi = 1,2$, $P_o = 1$ bar et $T_o = 293$ K pour une dilution en $Ar \geq 55\%$ (figure 1.13). La figure 1.14-a correspond à une concentration en Ar de 30%. A cette concentration, le régime est quasi CJ (figure 1.13) et la détonation comporte un double réseau de cellules. La figure 1.14-b correspond à une concentration en Ar de 60%. Dans ce cas, le régime est "non idéal". On constate que la structure cellulaire est moins régulière que celle de la détonation quasi CJ. Elle est aussi semblable à celle observée avec les mélanges classiques $C_nH_m/O_2/N_2$ (figure 1.10) dont l'énergie d'activation réduite Ea/RT est supérieure à $6,5$ [29]. En effet, dans ces conditions, les cellules principales contiennent un sous-réseau de même origine clairement marqué dans la première moitié de chacune d'elles. Les auteurs précisent que, dans les conditions de la figure 1.14-b, $Ea/RT \approx 8,8$.

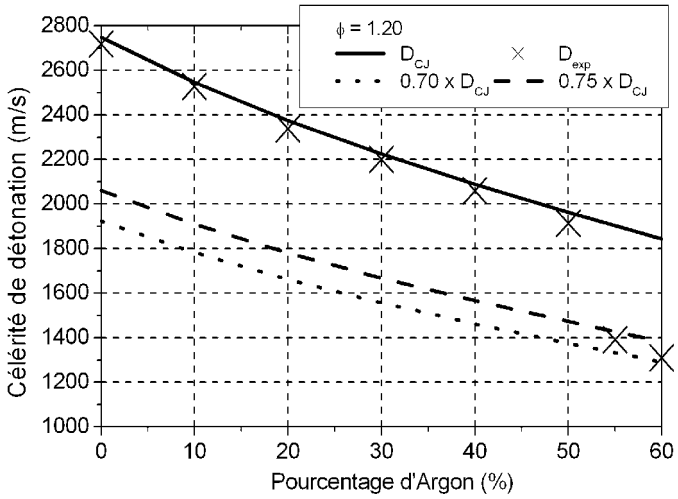


FIG. 1.13 – Célérités de détonation mesurées (D_{exp}) et calculées (D_{CJ}) en fonction du pourcentage d'Ar dans le mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4$ à $\Phi = 1,2$, $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$, Luche et al. [37].

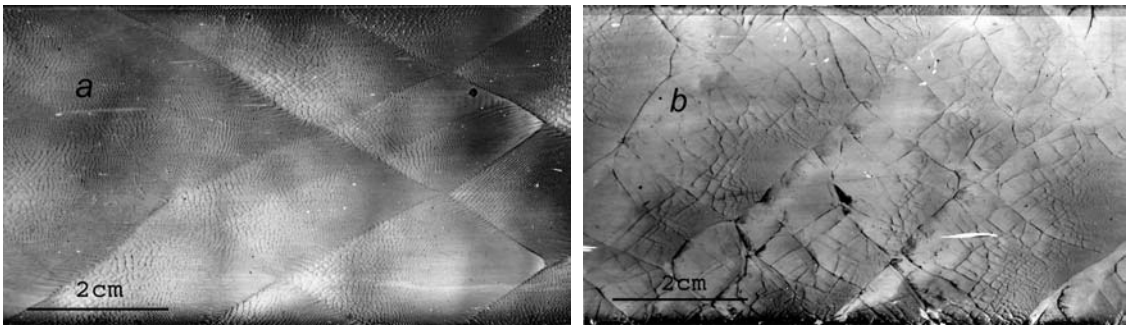


FIG. 1.14 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4 - Ar$ ($\Phi = 1,2$) à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$ dilué par différents pourcentages d'Ar : (a) 30%, (b) 60%, Luche et al. [37] (la détonation se propage de droite à gauche).

L'existence des détonations à basse-célérité dans ces mélanges est une conséquence naturelle du taux de libération non-monotone. Zeldovich et Kompaneets [38] ont démontré que des détonations de ce type peuvent exister sous l'effet de pertes aux parois. Kuznetsov [39], considérant le cas de N maxima du taux de libération d'énergie, a démontré qu'il existe $N + 1$ régimes de détonation stables séparés par N régimes instables. Par exemple, pour une libération d'énergie monotone en présence de pertes $N = 1$ et la dépendance de la célérité de détonation avec le diamètre du tube (or unconfined charge) a une forme en S, si bien qu'il existe un domaine de diamètre pour lequel trois régimes de détonation sont possibles mais où seules les détonations normales et de basse-célérité sont stables.

La stabilité des détonations basse-célérité a ensuite été analysée par Khasainov et al. [40]. Les auteurs ont démontré qu'une libération d'énergie libérée en aval du plan CJ peut engendrer la formation d'un second choc qui peut rejoindre le front de détonation principal et

changer sa célérité pour celle du régime normal. La transition du régime basse-célérité au régime normal a été montrée par Khasainov [41] dans des mélanges réactifs gazeux contenant des particules d'aluminium.

1.4.3 Modélisations numériques de la détonation

Les premières simulations numériques monodimensionnelles par différences finies ont été réalisées par Fickett et Wood [42] selon la méthode des caractéristiques en 1966. Dès l'année suivante, Mader a réalisé les premières simulations numériques bidimensionnelles en utilisant des schémas lagrangien et eulérien [43, 44]. Ce n'est cependant qu'en 1978 que Taki et Fujiwara [45] parviennent pour la première fois à modéliser les points triples et leur trajectoire cellulaire, au moyen d'un schéma de cinétique chimique comprenant une phase d'induction et une phase de libération d'énergie chimique. Dès lors, de nombreuses équipes ont apporté leur contribution à l'étude numérique de la structure cellulaire de détonation en 2D [46, 47, 48, 49, 50] et plus récemment en 3D [51, 52].

En 1998, Gamezo et al. [53] ont mis en évidence l'existence de trois niveaux de cellules de tailles très différentes dans la détonation des supernovae de type Ia, au moyen de simulations numériques bidimensionnelles considérant une cinétique chimique réduite. Cependant, du fait du caractère multi-échelle du phénomène, les trois types de cellules n'ont pu être modélisés simultanément.

1.5 Diffraction de la détonation

De nombreuses études ont été consacrées au phénomène de diffraction de la détonation [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62].

Un détonation qui se propage dans un tube *diffracte* lorsqu'elle est soumise à un élargissement du confinement. Cet élargissement engendre une courbure du front susceptible de provoquer le découplage du choc de tête et de la zone réactionnelle et éventuellement l'extinction de la détonation.

L'intérêt de l'étude du phénomène de diffraction concerne aussi bien le domaine de la sécurité industrielle que celui de la propulsion par détonation. En ce qui concerne la sécurité industrielle, il s'agit par exemple de préciser sous quelles conditions une détonation accidentelle survenant dans une canalisation est susceptible de se propager à l'ensemble d'une installation. L'objectif dans ce cas est d'empêcher la propagation de la détonation. Du point de vue de la propulsion par détonation au contraire, il s'agit de favoriser la propagation de la détonation et notamment l'amorçage de la charge réactive dans la chambre du moteur à partir de la diffraction de la détonation issue d'un tube de petit diamètre.

1.5.1 Phénoménologie de la diffraction de la détonation d'un tube au demi espace libre

Lorsqu'une onde de détonation sort d'un tube et donc n'est plus confinée, des ondes de raréfactions émergent à sa périphérie et se propagent dans l'onde vers l'axe du système. Le

processus de diffraction dépend de la géométrie du système dont dépend l'expansion et de la production chimique derrière l'onde. Ce phénomène a plusieurs issues possibles que l'on peut classer en 3 cas selon le diamètre d du tube :

1. Cas sous-critique ($d < d_c$) : la détente latérale que subit l'onde de détonation à la dicontinuité de confinement provoque le découplage du choc précurseur et de la zone de réaction. On observe la disparition des cellules de détonation depuis la paroi du tube vers l'axe du système suivant un cône appelé *cône d'extinction.* L'intérieur du cône correspond à la détonation non perturbée et sa frontière au lieu d'interaction entre le front de détonation et l'onde de raréfaction (figure 1.15). Lorsque la détonation est complètement éteinte, un système choc-flamme découplé se propage dans l'espace libre sans réamorçage de la détonation.

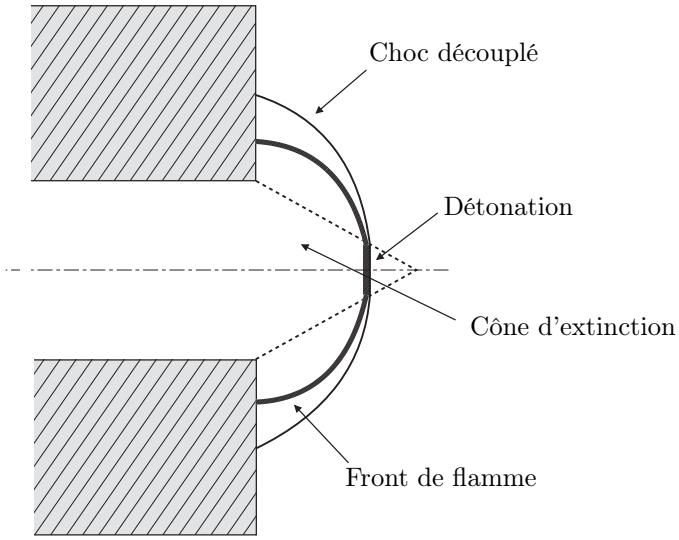


FIG. 1.15 – Schématisation de la diffraction de la détonation.

2. Cas critique ($d \sim d_c$) : dans un premier temps, la détonation s'éteint suivant le cône d'extinction comme dans le cas sous-critique, puis à la distance $R_c \sim 1,6\ d_c$ la détonation réapparaît (figure 1.16). Cette détonation, initialement forte, relaxe vers l'état CJ.
3. Cas sur-critique ($d > d_c$) : la détente n'atteint pas l'axe du système. On observe un ou plusieurs points de ré-amorçage situés sur la frontière du cône (figure 1.17). Ils génèrent une *super-détonation*, i.e. une détonation qui se propage dans la zone de mélange frais comprise entre le choc et la flamme découplés et qui se caractérise par des cellules de très petite dimension. Plus le diamètre du tube s'approche du diamètre critique, plus les points de ré-amorçage sont près de la pointe du cône d'extinction.

Conditions critiques de transmission

Zeldovich et Kogarko [1] ont les premiers relié une longueur hydrodynamique caractéristique du système, le diamètre critique d_c, et une longueur caractéristique de la cinétique

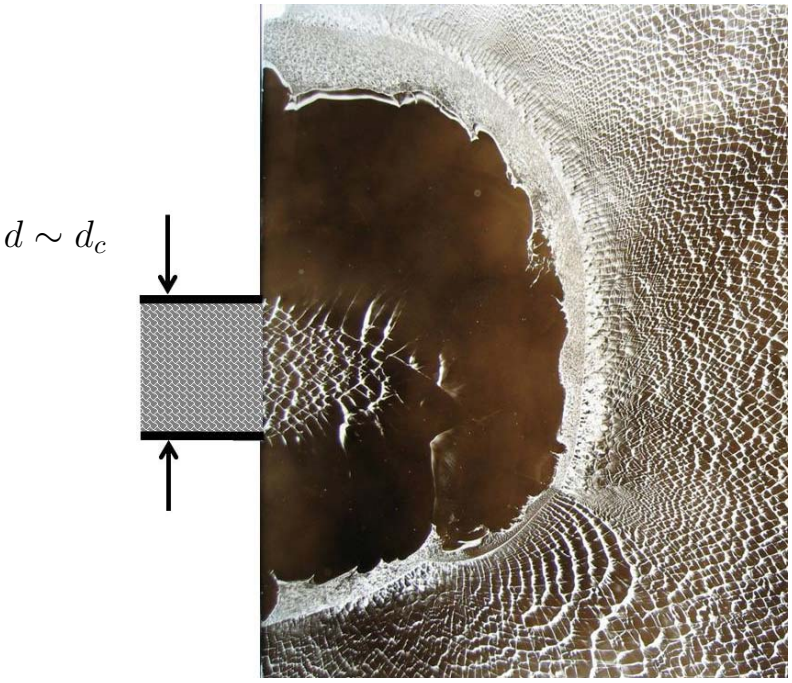


FIG. 1.16 – Photographie de transmission critique de la détonation.

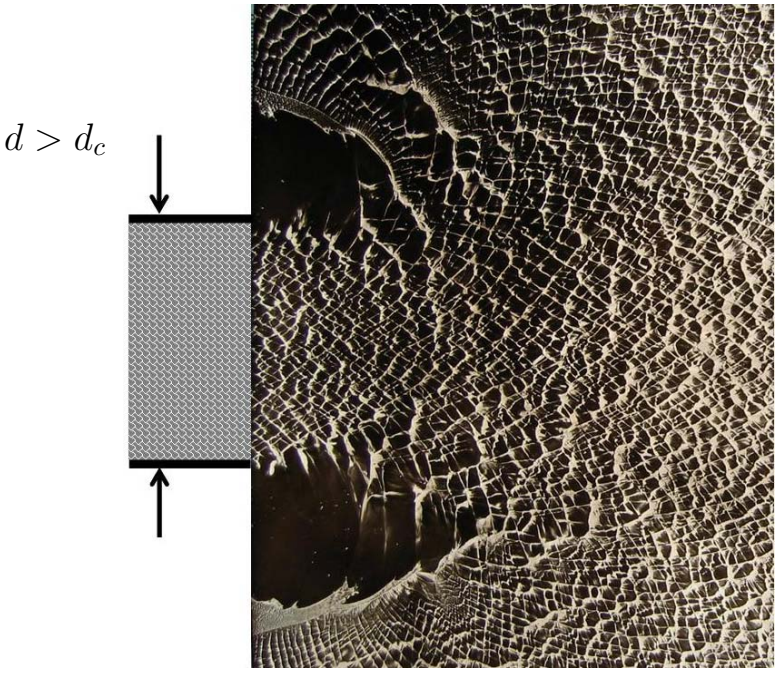


FIG. 1.17 – Photographie de la transmission sur-critique de la détonation.

chimique du phénomène de détonation, la distance Δ entre l'onde de choc précurseur et la zone de blocage sonique :

$$d_c = 15\ \Delta \tag{1.31}$$

Des expériences menées avec des mélanges acétylène-oxygène stœchiométriques ont permis à Mitrofanov et Soloukhin [5] de modifier la relation précédente en remplaçant la longueur

chimique par la taille de la cellule de détonation λ découverte entre temps :

$$d_c = 13\ \lambda \tag{1.32}$$

Cette corrélation $d_c = 13\ \lambda$ a ensuite été généralisée par Moen et al. [6] et Knystaustas et al. [63] à une grande gamme de mélanges combustible-oxygène-azote pour de multiples dilutions et pressions initiales.

Plusieurs travaux expérimentaux [7, 8, 64] ont cependant démontré que la valeur du coefficient de la corrélation augmente pour les mélanges combustible-oxygène avec la dilution par un gaz inerte monoatomique. Le tableau 1.1 présente la valeur du rapport d_c/λ obtenu par Desbordes et al. [8] pour plusieurs dilutions avec les inertes ($He,\ Ar,\ Kr\ \ldots$) dans le mélange acétylène/oxygène soechiométrique pour lequel $d_c/\lambda \sim 13$. On remarque

$C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ I$	$\mathcal{Z}$	d_c/λ
/	0	$10 - 13$
$I = He$	10,5	24
	15	26
$I = Ar$	3,5	13
	10,5	24
	15	26
$I = Kr$	10,5	24
	15	26

TAB. 1.1 – Valeur de d_c/λ du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ I$ ($I = He$, Ar et Kr) pour plusieurs valeurs de $\mathcal{Z}$ [8].

en particulier, et ceci quelque soit l'inerte, que la valeur de d_c/λ croît avec $\mathcal{Z}$ au delà de $\mathcal{Z} = 3,5$ et que $d_c/\lambda = 26$ pour $\mathcal{Z} = 15$.

Desbordes et Vachon [65] et Desbordes [66] ont étudié la diffraction des détonations fortes pour des taux de forces allant jusqu'à $f = D/D_{CJ} = 1,3$. Pour $f < 1,15$, ils ont constaté que la corrélation $d_c = 13\ \lambda$ se vérifie. En revanche, pour des valeurs supérieures de f, le coefficient de la corrélation atteint la valeur de 26.

1.5.2 Phénoménologie de la diffraction d'un tube à un divergent conique

La première étude de la transmission critique de la détonation dans des éléments coniques a été réalisée par Kogarko [67]. Ces travaux ont par la suite été complétés par Gubin et al. [68] et Borisov et al. [69]. Plus récemment, Khasainov et al. [70] ont étudié expérimentalement et numériquement la diffraction de la détonation dans le mélange acétylène/oxygène stœchiométrique à partir de tubes de diamètres 26 et 52 mm vers des cônes d'angle de demi-ouverture α compris entre 5^o et 90^o. Les résultats expérimentaux (figure 1.18) montrent que :

- le rapport d_c/λ augmente proportionnellement à α jusqu'à une valeur critique $\alpha \sim 40^o$. Au-delà de cette valeur, la présence du cône ne favorise plus la transition de la détonation.

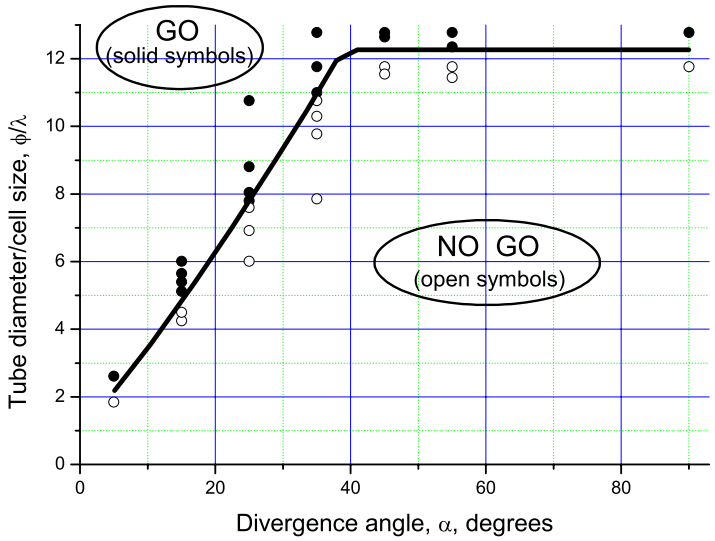


FIG. 1.18 – Evolution du rapport d_c/λ avec l'angle de demi ouverture α, Khasainov et al. [70] ($\Phi \equiv d$ en légende de figure).

– le réamorçage se fait via une super-détonation de deux manières différentes suivant l'angle de demi-ouverture :
  – si $\alpha < 40^o$, la super-détonation se forme sur les parois du cône et se propage vers l'axe du système,
  – si $\alpha > 40^o$ la super-détonation apparaît sur l'axe et se propage vers les parois du cône.

Chapitre 2

Etude expérimentale de la diffraction de la détonation dans les mélanges stoechiométriques $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude expérimentale de la diffraction, d'un tube dans un cône, de la détonation du mélange stœchiométrique $C_2H_2+2,5\ O_2+\mathcal{Z}\ Ar$ pour $\mathcal{Z} = 3,5\,;\,6,5$ et 15. Le but est de constituer une base de données fiable pour analyser les mécanismes élémentaires impliqués lors de la diffraction et analyser leur évolution en fonction de la dilution en argon et de l'ouverture du cône. Après avoir décrit le dispositif expérimental utilisé, nous présentons les résultats obtenus.

2.1 Dispositif expérimental

2.1.1 Description générale

L'installation que nous avons utilisée (figure 2.1) est composée des éléments suivants :

- Un tube à détonation en acier inoxydable de longueur 7 m, de diamètre intérieur 52 mm et d'épaisseur de paroi 4 mm. Il est fermé à l'une de ses extrémités où se trouve le dispositif d'amorçage et ouvert à l'autre pour permettre la diffraction de l'onde de détonation.
- Une enceinte de longueur 500 mm et de diamètre intérieur 380 mm. Elle est reliée à l'extrémité ouverte du tube et contient les divergents coniques.
- Un demi cône de demi-angle d'ouverture α à l'intérieur duquel s'opère la diffraction (cf. partie 2.1.2).
- Un système d'amorçage à l'extrémité fermée du tube de détonation. Trois techniques d'initiation différentes ont été utilisées selon la détonabilité du mélange étudié : le fil explosé, l'inflammateur et le tube à choc (cf. partie 2.1.3). Une spire de Schelkin est également installée dans cette partie du tube pour favoriser la transition déflagration-détonation.
- Deux capteurs de pression positionnés près de la sortie du tube et distants de 60 cm.

Ils servent à mesurer la célérité moyenne et la pression de détonation juste avant la diffraction, ce qui permet de contrôler le régime de l'onde.

- Une plaque de verre carrée de côté 30 *cm* et d'épaisseur 5 *mm*, placée sur le demi-cône, la face en contact passe précisément par l'axe de symétrie du système. Elle est recouverte de suie provenant de la combustion de l'acétone. Ce dispositif permet de recueillir la structure cellulaire de la détonation lors du phénomène de diffraction.
- Une pompe à vide à palettes *Leybold* , de débit 8 m^3/h, permet d'obtenir une pression minimale inférieure au millibar.
- Une bouteille en acier de 50 l contient le prémélange réactif. Pour des raisons de sécurité, la pression maximale dans la bouteille est limitée à 2 *bar*. La masse molaire de l'argon étant légèrement plus élevée que celle de l'acétylène et de l'oxygène, la bouteille est placée horizontalement sur un support équipé de roulements à billes, ce qui permet de la faire tourner sur elle-même et donc d'homogénéiser le mélange avant son injection dans le tube à détonation.
- Une jauge de pression statique mesure la pression initiale du mélange injecté avant chaque expérience.
- Une grille placée au fond de l'enceinte pour casser l'onde de choc. Elle limite les risques que la plaque de verre ne soit brisée par l'onde de choc après sa réflection sur le fond de l'enceinte.

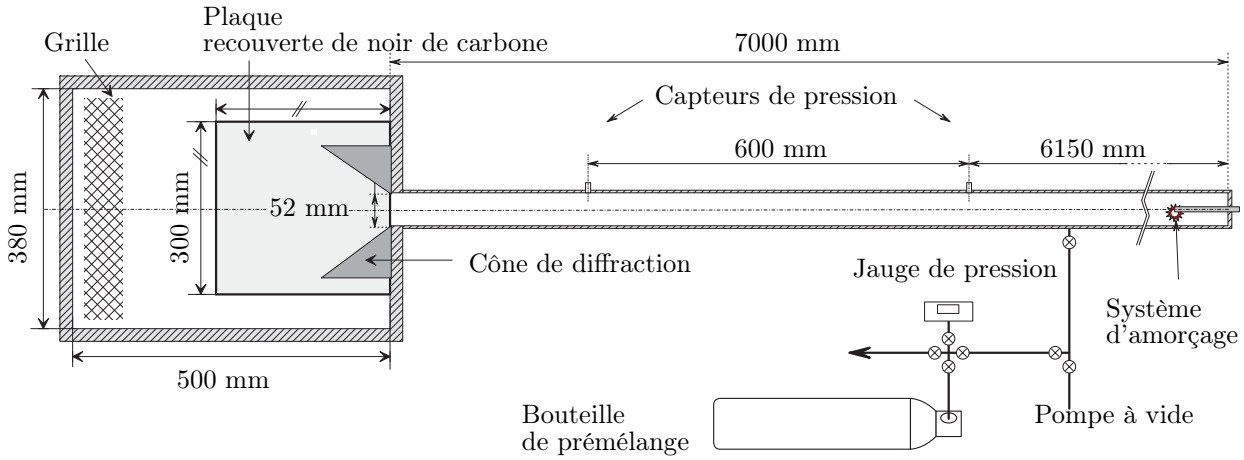


FIG. 2.1 – Schéma du dispositif expérimental.

2.1.2 Les cônes de diffraction

Les demi-cônes utilisés sont présentés sur la figure 2.2. Ils ont été réalisés en dural avec pour demi-angle au sommet $\alpha = 15^o,\ 25^o,\ 35^o,\ 45^o$ et 55^o. La longueur de la génératrice de chaque demi-cône est au moins égale à deux fois le diamètre du tube de sorte que, dans les conditions critiques, le réamorçage de la détonation se produise à l'intérieur du demi-cône. Pour $\alpha = 15^o$, cette longueur est égale à 6,5 fois le diamètre du tube.

La figure 2.3 montre l'assemblage plaque de verre/demi-cône. L'ensemble est maintenu par du ruban adhésif.

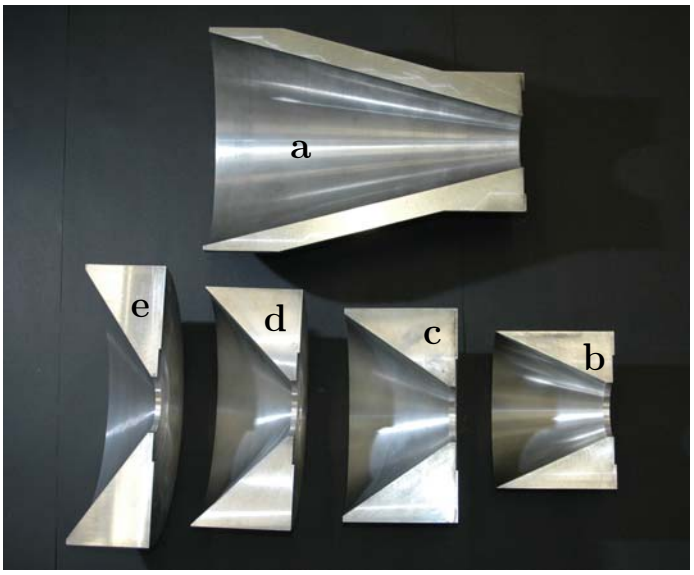


FIG. 2.2 – Demi-cônes de demi-angle d'ouverture $\alpha =$ (a) 15^o, (b) 25^o, (c) 35^o, (d) 45^o, (e) 55^o.

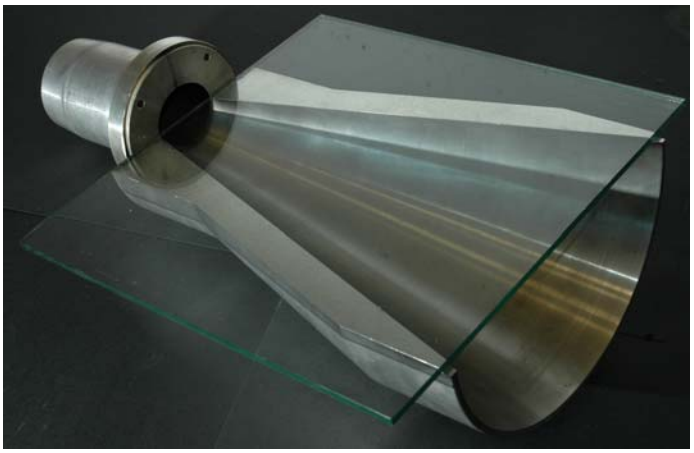


FIG. 2.3 – Photographie de l'assemblage demi-cône/plaque de verre.

2.1.3 Initiation de la détonation

La détonabilité du mélange étudié varie largement avec la dilution en gaz inerte ainsi qu'avec la pression initiale [6, 7, 8]. C'est pourquoi nous avons utilisé trois techniques d'initiation différentes en énergie fournie : le fil explosé, l'inflammateur et le tube à choc.

1. **le fil explosé**. Il est efficace pour les mélanges sensibles. Un fil de platine pur de 10 à 20 mm de longueur et de $0,1$ mm de diamètre est soumis à une décharge électrique suffisamment intense pour provoquer sa sublimation. Le plasma génère une onde de choc dans le milieu gazeux environnant. La capacité C du système d'amorçage est constituée de deux éléments de $2,2$ μF montés en parallèle et chargés sous une tension maximale de 4 kV. L'énergie ainsi libérée ($W = 1/2\ CV^2$) est de l'ordre de 35 J.
2. **l'inflammateur**. Si le fil explosé ne suffit pas à amorcer la détonation, on peut utiliser un inflammateur. L'inflammateur est constitué de quelques milligrammes de poudre

pyrotechnique dont l'inflammation s'effectue grâce à une étincelle de faible intensité. La détonation est obtenue par le mécanisme de transition déflagration-détonation favorisée par la présence d'une spire de Schelkin.

3. **le tube à choc**. Dans le cas des mélanges très peu sensibles (forte concentration en gaz inerte et faible pression initiale) la détonation a été amorcée par la technique du tube à choc. Une préchambre de diamètre intérieur 52 mm et de longueur 150 mm est raccordée en amont du tube à détonation. Cette préchambre est remplie d'un prémélange très sensible acétylène-oxygène stœchiométrique. La préchambre et le tube à détonation contenant le mélange d'étude sont séparés par une membrane en mylar d'épaisseur 23 μm. La détonation amorcée dans la préchambre (par la technique du fil explosé) initie la détonation dans le mélange d'étude par le mécanisme de transition choc-détonation.

2.1.4 Pression et célérité de détonation

La pression de l'onde de détonation dans le tube a été mesurée au moyen de deux capteurs piézo-électriques de type Kistler 603B (domaine de pression $0 - 200$ bar et temps de réponse 1 μs). Ces deux capteurs distants de 60 cm sont maintenus par des adaptateurs en téflon vissés sur la paroi du tube de manière à ce que leur surface sensible (de diamètre 5 mm) affleure la paroi interne. Chaque capteur est relié à un amplificateur de charge Kistler 5011 (bande passante 0-200 kHz) et l'acquisition des signaux a été effectuée au moyen d'un oscilloscope Tektronix TDS 420A.

Le couple de signaux fournis par les capteurs (figure 2.4) permet de déterminer la pression et la célérité de détonation de la manière suivante :

- **mesure de P_{CJ} :** Dans le cas de la propagation de la détonation dans un tube de 52 mm, il a été montré au laboratoire [71] que l'extrapolation à $t = 0$ du signal situé après le pic de pression correspond à $0,75$ P_{CJ}.
- **mesure de D_{CJ} :** Connaissant la distance qui sépare les deux capteurs (60 cm), la mesure du temps écoulé entre les signaux de pression permet d'accéder à la célérité moyenne de détonation. Compte tenu du temps de réponse des capteurs, l'erreur sur la mesure de célérité est de l'ordre de 1%.

2.1.5 Enregistrement des structures cellulaires

Nous avons utilisé la méthode des traces sur une plaque recouverte de suie pour enregistrer la structure cellulaire de la détonation [2]. La plaque est placée dans le sens de l'écoulement. Des surpressions localisées dans l'onde de détonation au niveau des points triples provoquent l'enlèvement local de cette suie le long de leur trajectoire, ce qui permet d'enregistrer la structure cellulaire.

La plaque utilisée est en verre, ce qui facilite l'observation de la structure, en particulier à petite échelle, grâce au rétro-éclairage.

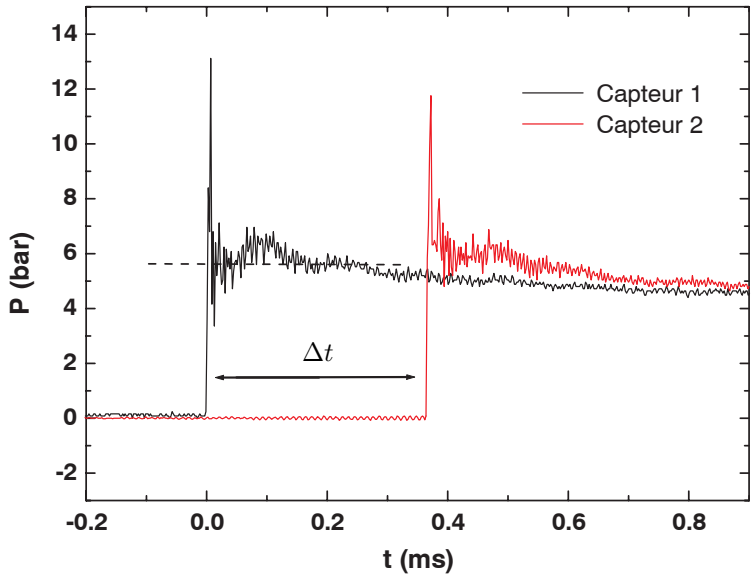


FIG. 2.4 – Signaux émis par les capteurs de pression lors de la détonation du mélange $C_2H_2+2,5\ O_2+15\ Ar$ à $P_o = 446\ mbar$.

2.1.6 Mélanges réactifs

Nous avons étudié le mélange stœchiométrique acétylène-oxygène dilué avec $\mathcal{Z}$ moles d'argon :

$$C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar \tag{2.1}$$

Sept valeurs de $\mathcal{Z}$ ont été considérées. Elles correspondent à des pourcentages molaires d'Ar compris entre 50% et 81% (tableau 2.1) :

$\mathcal{Z}$	$3,5$	$4,3$	$5,25$	$6,5$	$8,2$	$10,5$	15
% d'Ar	50	55	60	65	70	75	81

TAB. 2.1 – Fraction molaire d'argon dans les mélanges étudiés.

Parmi tous les mélanges réactifs C_nH_m/O_2 habituellement étudiés, c'est le mélange $C_2H_2-O_2$ qui est le plus sensible à la détonation, ce qui permet, même en diluant fortement avec un inerte, d'en étudier la détonation dans des installations à l'échelle du laboratoire.

2.2 Caractérisation de l'onde de détonation dans le tube de détonation

2.2.1 Célérités et Pressions de détonation

Dans ce paragraphe, nous comparons les valeurs mesurées et calculées de célérité et pression de détonation.

Célérité

Les graphiques des figures 2.5 et 2.6 présentent les célérités mesurées (D_{exp}) et calculées par le code CHEMKIN (D_{CJ}). L'ensemble des valeurs numériques est donné dans l'Annexe 1.

A pression initiale fixée, on constate que la célérité de détonation décroît avec l'augmentation de $\mathcal{Z}$. Cette décroissance est une conséquence de la baisse de la chaleur de réaction massique Q ($D \simeq \sqrt{2\ (\gamma^2 - 1)\ Q}$).

On remarque également que les valeurs mesurées pour $3,5 < \mathcal{Z} < 10,5$ sont systématiquement inférieures aux valeurs théoriques de 1% à 1,5%. Ce léger écart peut être considéré comme une conséquence des pertes aux parois (thermiques et visqueuses). Nous pouvons donc considérer que les détonations étudiées sont autonomes et stationnaires.

Pour $\mathcal{Z} = 15$ (figure 2.5), on constate que l'écart entre valeurs mesurées et valeurs calculées s'accroît avec la diminution de la pression initiale et atteint 7,5% pour $P_o = 80\ mbar$. Dans les cas de très basses pressions initiales, les expériences ont été conduites

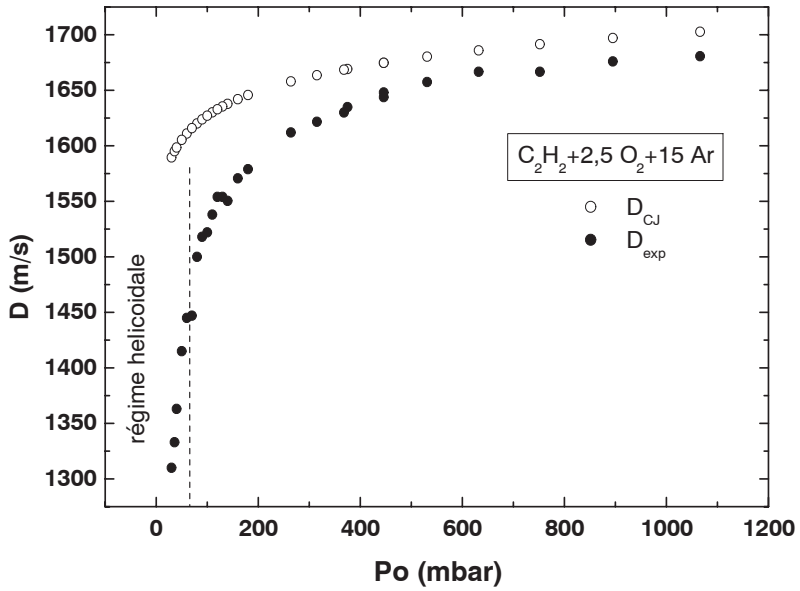


FIG. 2.5 – Comparaison des valeurs mesurées D_{exp} et calculées D_{CJ} de la célérité de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$.

avec un tube à détonation de 16 m de longueur pour s'assurer que la détonation étudiée était autonome et donc pas sous l'influence de l'énergie libérée par l'amorçage. Cette baisse de célérité correspond à une perte d'environ 15% de la chaleur de réaction potentiellement disponible. Pour $P < 80\ mbar$, la détonation devient hélicoïdale.

Pression

Les graphiques de la figure 2.7 présentent pour chaque valeur de $\mathcal{Z}$ les valeurs des pressions mesurées (P_{exp}) et calculées (P_{CJ}).

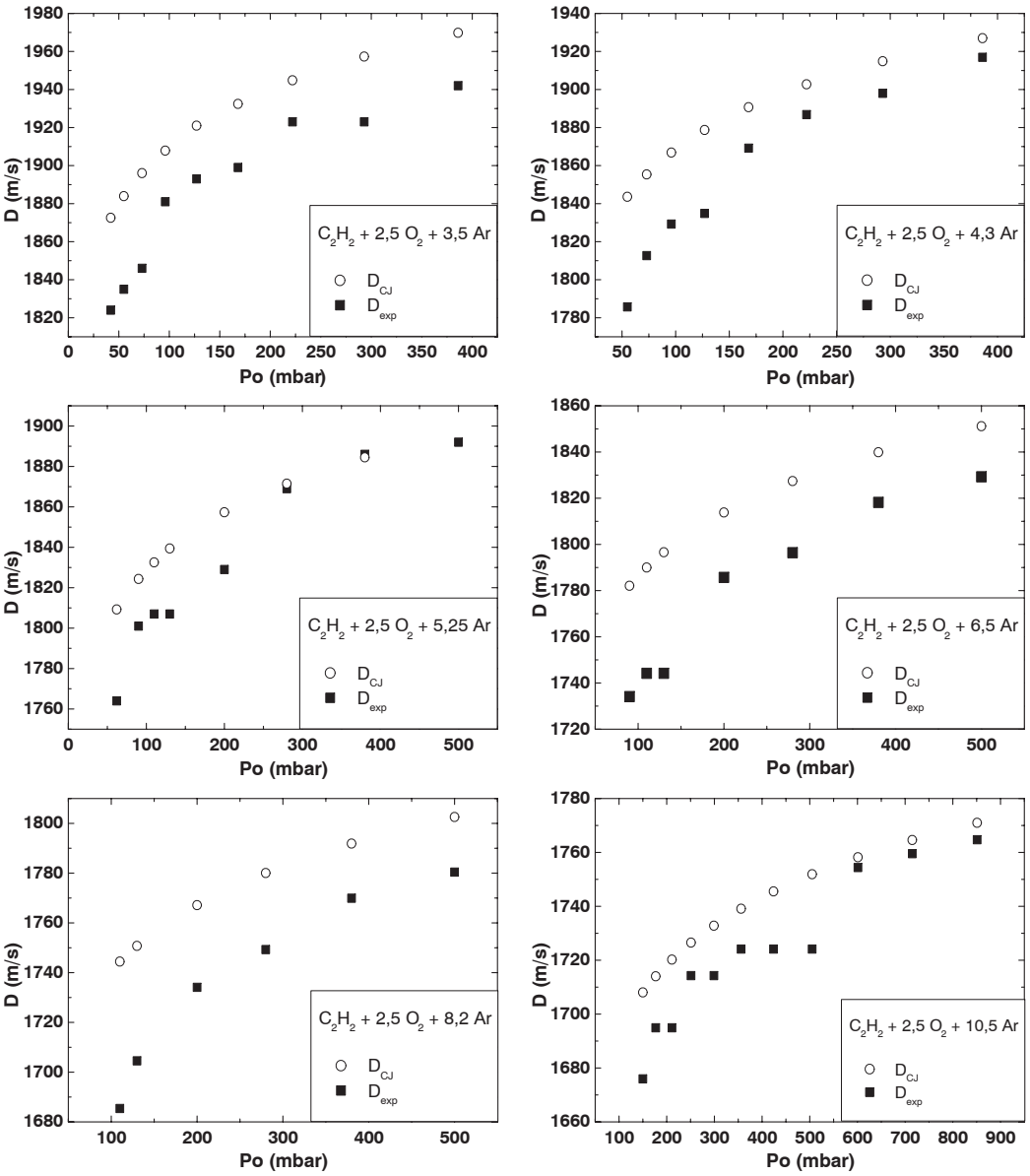


FIG. 2.6 – Comparaison des valeurs mesurées D_{exp} et calculées D_{CJ} de la célérité de détonation, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ($\mathcal{Z} = 3,5$ à $\mathcal{Z} = 10,5$).

Là encore, quelle que soit la valeur de $\mathcal{Z}$, on constate un bon accord entre les deux groupes de valeurs.

2.2.2 Caractérisation de la structure cellulaire dans le tube de détonation

La structure cellulaire a été enregistrée dans le tube (ie. avant la diffraction) par la méthode des traces au moyen de plaques de verre de dimension $25 \times 4,5 \times 5\ mm$ insérées près de l'extrémité ouverte du tube juste après le dernier capteur de pression. Pour un nombre de cellules inférieur ou égal à trois sur un diamètre et notamment dans le cas du régime hélicoïdal, nous avons remplacé la plaque de verre par une coquille en acier de diamètre externe 52 mm et d'épaisseur 1 mm, afin de perturber le moins possible la structure cellulaire. Cette coquille, de longueur $1,5\ m$ et dont le diamètre externe correspond

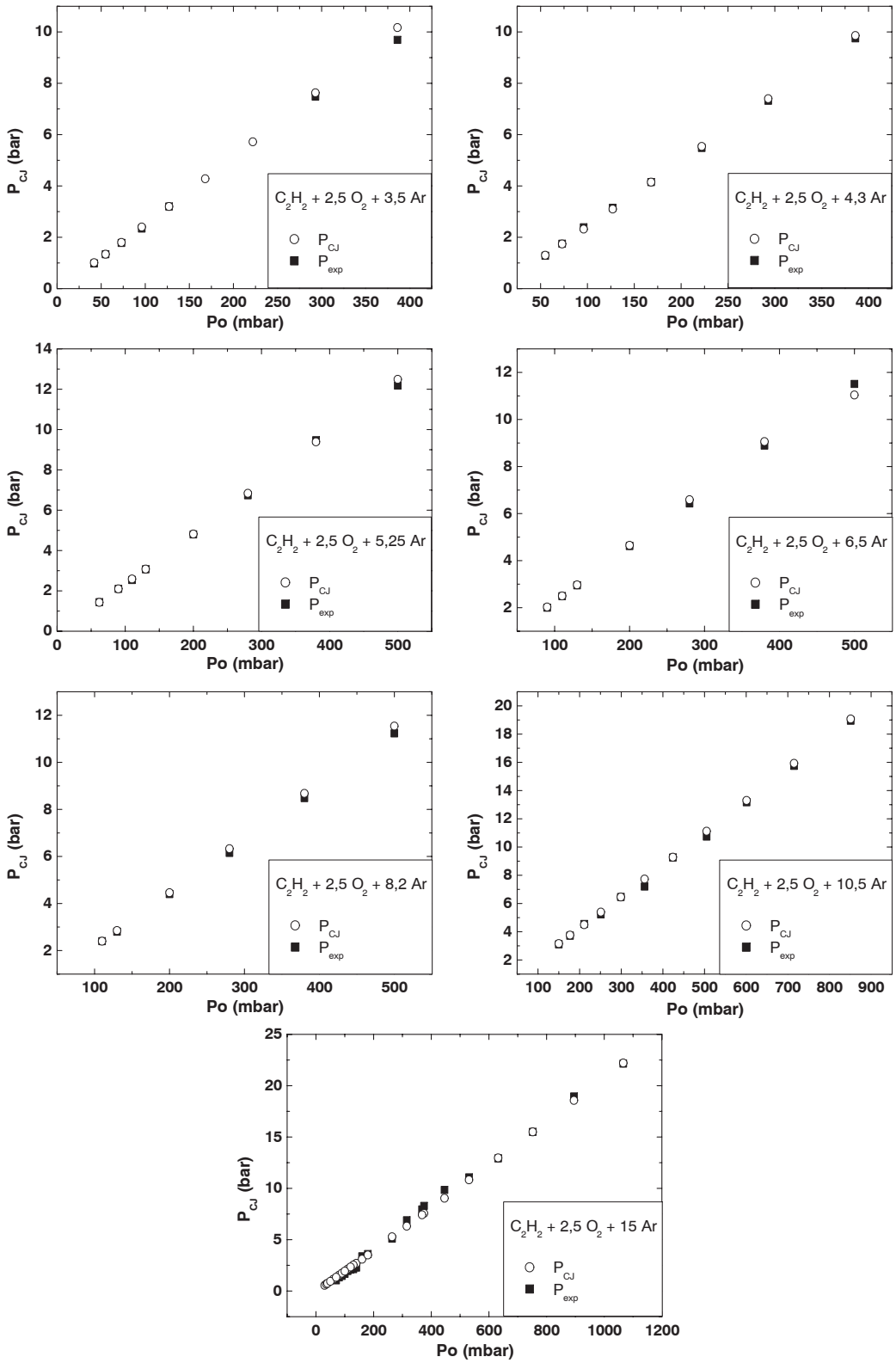


FIG. 2.7 – Comparaison des valeurs mesurées P_{exp} et calculée P_{CJ} de la pression de détonation, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ($\mathcal{Z} = 3,5$ à $\mathcal{Z} = 10,5$).

au diamètre interne du tube, est insérée dans le tube juste avant les capteurs de pression. Des exemples d'enregistrement de structure cellulaire sur plaque et sur coquille sont donnés sur les figures 2.8, 2.9 et 2.10.

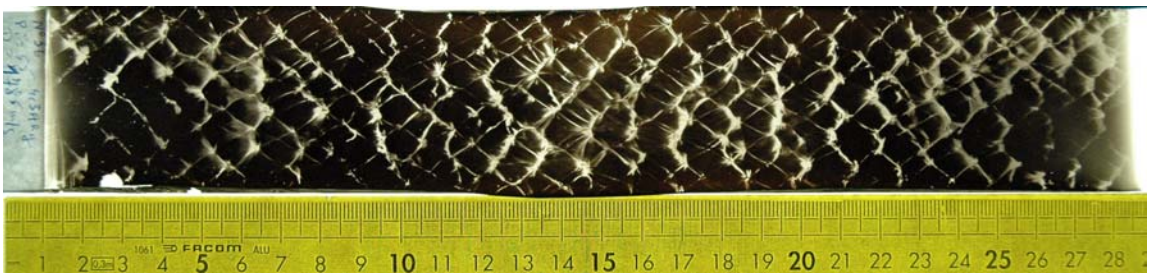


FIG. 2.8 – Structure cellulaire de la détonation du mélange C_2H_2+2, 5 O_2+15 Ar enregistrée sur plaque de verre ($P_o = 140\ mbar$).

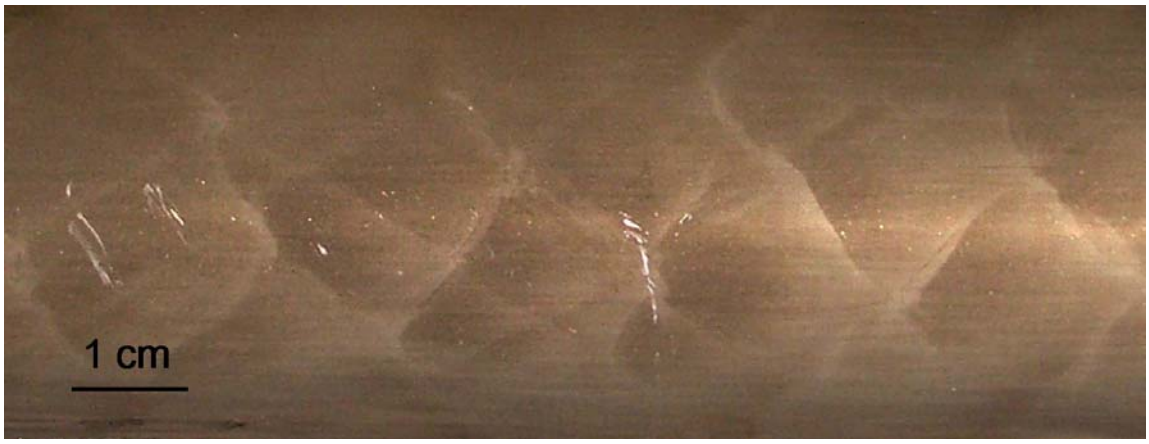


FIG. 2.9 – Structure cellulaire de la détonation du mélange C_2H_2+2, 5 O_2+15 Ar enregistrée sur coquille ($P_o = 80\ mbar$).

FIG. 2.10 – Structure hélicoidale de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ enregistrée sur coquille ($P_o = 36\ mbar$).

Variation de λ avec la pression initiale P_o

La figure 5.22 présente les enregistrements de structures cellulaires pour $\mathcal{Z} = 3,5$ et une pression initiale P_o variant de 42 à 386 $mbar$. La taille caractéristique des cellules de détonation diminue lorsque la pression initiale croît. La figure 2.12 rassemble les valeurs mesurées de λ (mm) pour tous les mélanges étudiés en fonction de P_o $(mbar)$. Les résultats obtenus sont décrits par une loi du type $\lambda \propto P_o^{-n}$, où $n > 0$, ce qui donne pour chaque valeur de $\mathcal{Z}$:

$$\mathcal{Z} = 3,5 \ : \ \lambda = 928 \ P_o^{-1,21} \tag{2.2a}$$

$$\mathcal{Z} = 4,3 \ : \ \lambda = 912 \ P_o^{-1,18} \tag{2.2b}$$

$$\mathcal{Z} = 5,25 \ : \ \lambda = 987 \ P_o^{-1,17} \tag{2.2c}$$

$$\mathcal{Z} = 6,5 \ : \ \lambda = 1221 \ P_o^{-1,16} \tag{2.2d}$$

$$\mathcal{Z} = 8,2 \ : \ \lambda = 2089 \ P_o^{-1,23} \tag{2.2e}$$

$$\mathcal{Z} = 10,5 \ : \ \lambda = 7570 \ P_o^{-1,37} \tag{2.2f}$$

$$\mathcal{Z} = 15 \ : \ \lambda = 3586 \ P_o^{-1,19} \tag{2.2g}$$

On constate que la pente n varie peu avec la dilution en argon, sa valeur moyenne est environ $n \simeq 1,20$.

Pour le cas $\mathcal{Z} = 15$ la régression n'a été faite qu'à partir des pression supérieures à 300 $mbar$, car pour les pressions inférieures la chute de la célérité de détonation engendre des cellules de tailles anormalements importantes.

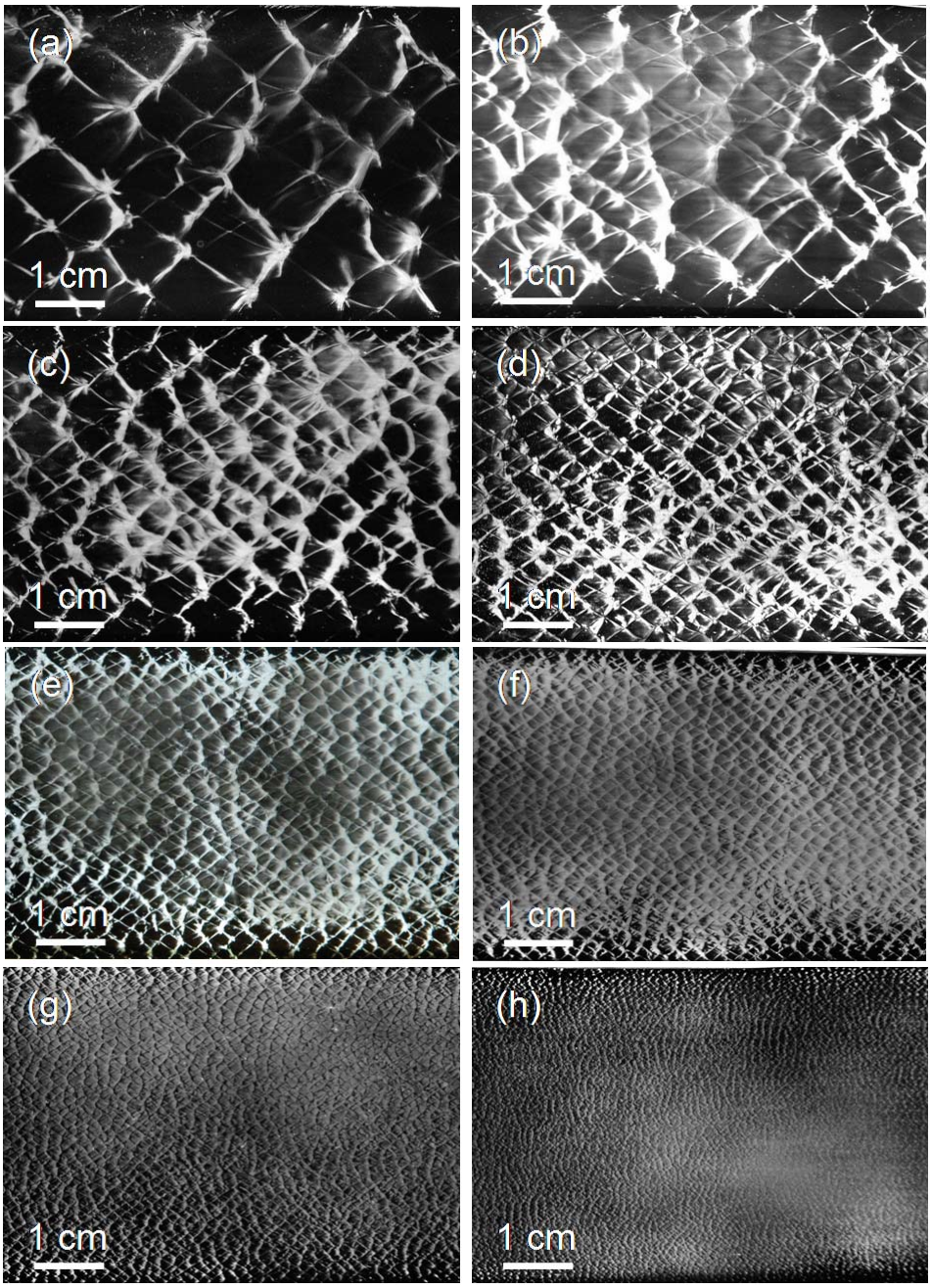


FIG. 2.11 – Photographie de la structure cellulaire de détonation du mélange $C_2H_2+2,5O_2+3,5Ar$ (50% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 42 mbar, (b) 55 mbar, (c) 73 mbar, (d) 96 mbar, (e) 127 mbar, (f) 168 mbar, (g) 222 mbar, (h) 386 mbar.

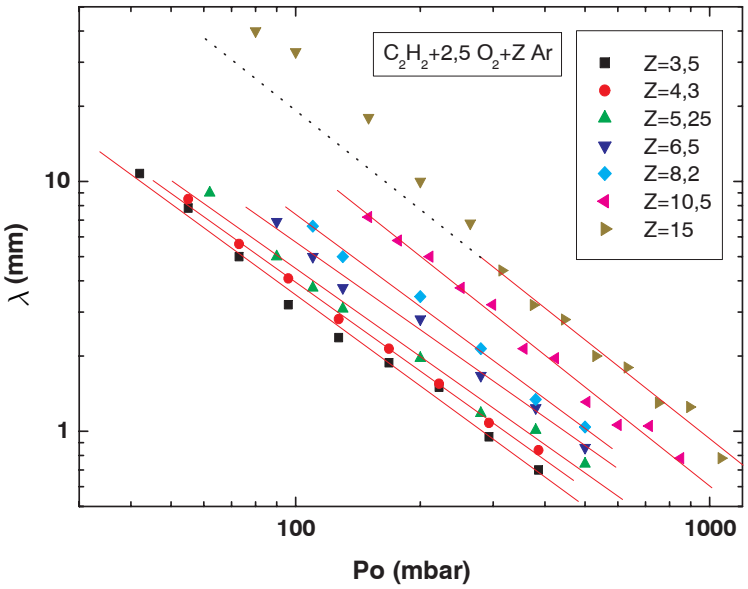


FIG. 2.12 – Evolution de la taille caractéristique λ en fonction de la pression initiale P_o.

2.3 Diffraction de la détonation

2.3.1 Pression critique de diffraction

Les figures 2.13a et 2.13b montrent les traces laissées sur la plaque recouverte de noir de carbone lors de la diffraction de la détonation pour $\mathcal{Z} = 6,5$, $\alpha = 25^o$ et deux valeurs de P_o. Pour $P_o = 95\ mbar$, la détonation s'éteint (figure 2.13a) : le régime est sous-critique. Pour $P_o = 120\ mbar$, la détonation s'éteint puis se réamorce sur la paroi du cône et la détonation se propage dans tout le volume. Dans ce cas, la transition est réussie (figure 2.13b) : le régime est sur-critique. Nous évaluerons la valeur de la pression critique P_c comme la moyenne des pression sous- et sur-critiques les plus proches.

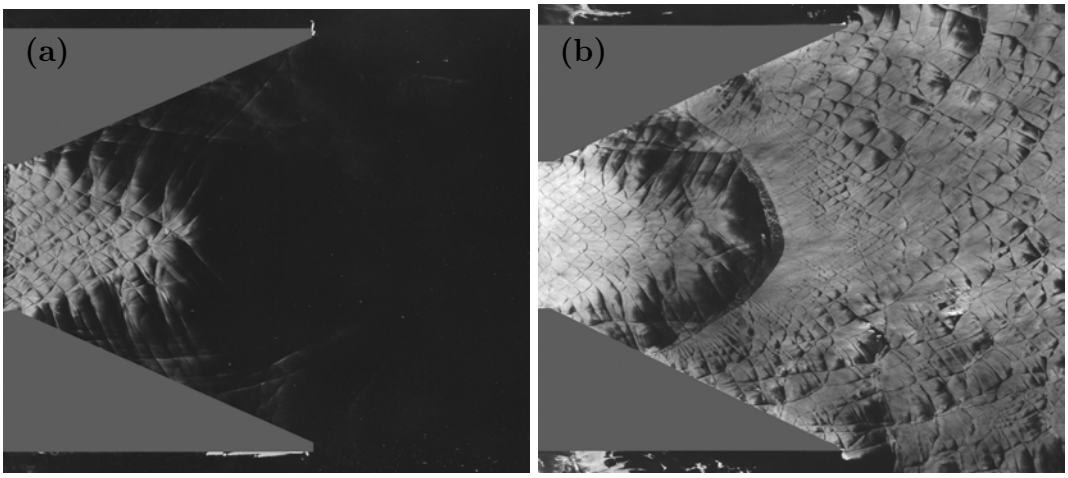


FIG. 2.13 – Traces de diffraction de détonation pour $\alpha = 25^o$ et : (a) $P_o = 95\ mbar$ et (b) $P_o = 120\ mbar$, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 6,5\ Ar$.

Ainsi, nous avons déterminé expérimentalement l'évolution de la pression critique de diffraction P_c en fonction de α pour $\mathcal{Z} = 5,5\,;\ 6,5$ et 15. Les résultats sont présentés sur les figures 2.14.

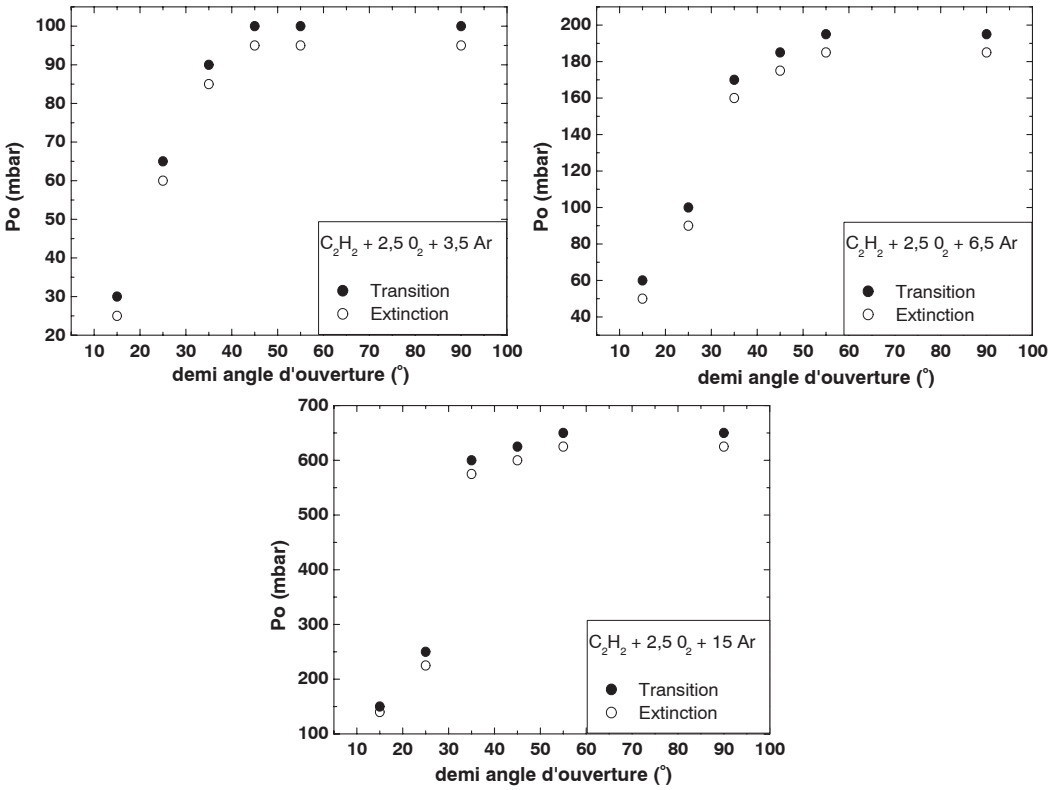


FIG. 2.14 – Evolution de la pression initiale du mélange pour la transmission critique de la détonation en fonction de α.

A $\mathcal{Z}$ fixé, on constate que P_c augmente avec α jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle P_c n'évolue plus. Par exemple, pour $\mathcal{Z} = 3,5$, $P_c = Cte$ pour $\alpha \geq 35^o$. Cette valeur limite de α augmente avec $\mathcal{Z}$ et pour $\mathcal{Z} = 15$, $P_c = Cte$ quand $\alpha_{lim} \simeq 55^o$.

Compte tenu de la corrélation $\lambda = a\ P_o^{-n}$ établie précédemment, nous avons déterminé λ pour chaque valeur de P_c, ce qui a permis de tracer l'évolution du nombre critique d_c/λ de cellules de détonation en fonction de l'angle de divergence α pour les trois valeurs de $\mathcal{Z}$.

Pour $\mathcal{Z} = 3,5$ (figure 2.14), l'évolution de d_c/λ avec α est approximativement linéaire pour $\alpha < 40^o$, comme pour $\mathcal{Z} = 0$ [70]. Pour les plus grandes dilutions en Ar ($\mathcal{Z} = 6,5$ et 15), cette variation n'est plus linéaire.

Pour chaque valeur de $\mathcal{Z}$, le rapport d_c/λ atteint une valeur limite qui augmente avec $\mathcal{Z}$. Ainsi, $(d/\lambda)_c$=13, 19, 32 respectivement pour $\mathcal{Z} = 3,5\,;\ 6,5$ et 15. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Moen et al. [7], Shepherd et al. [64] et Desbordes et al. [8]. Ces valeurs de d_c/λ sont obtenues pour $\alpha \geq 35^o$ avec $\mathcal{Z} = 3,5$ et pour $\alpha \geq 55^o$ avec $\mathcal{Z} = 6,5$ et 15.

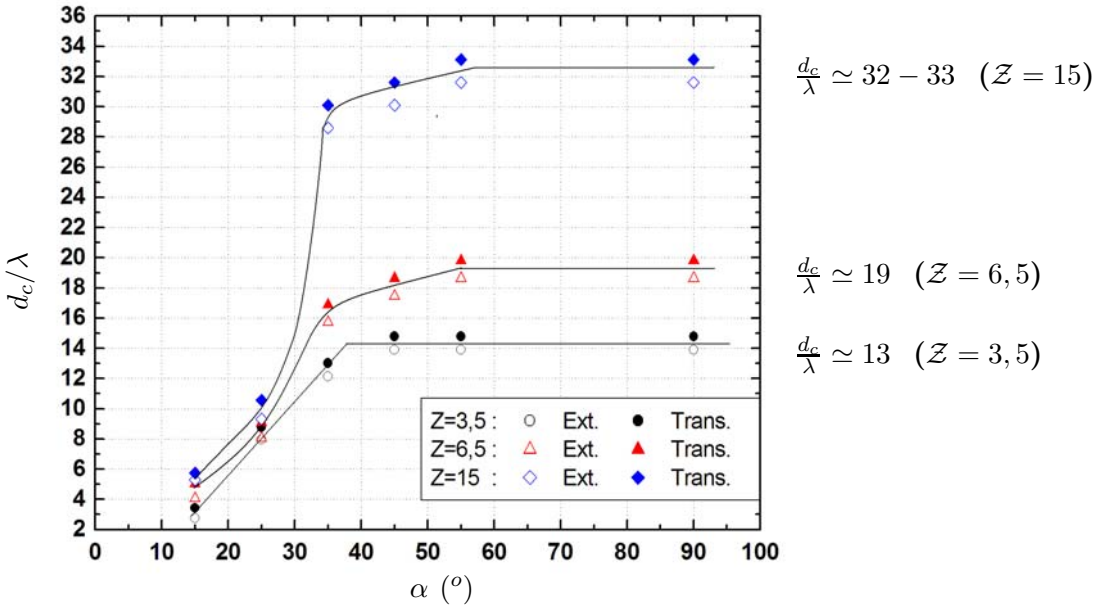


FIG. 2.15 – Evolution du nombre de cellules nécessaire à la diffraction critique de la détonation en fonction de α, pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ avec $\mathcal{Z} = 3,5,\ 6,5$ et 15.

2.3.2 Description des mécanismes de transmission

Les mécanismes de transmission de la détonation du tube dans l'espace libre au travers de cônes diffèrent en fonction de l'angle d'ouverture et de la dilution en argon. Nous allons présenter et décrire quelques enregistrements représentatifs de cas d'extinction et de transmission pour 4 valeurs de l'angle α (55^o, 25^o, 15^o et 5^o) et à chaque fois comparer les cas $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 15$. Pour $\alpha = 55^o$, on compare les cas $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 7$, car pour $\mathcal{Z} = 15$ les enregistrements sont difficilement photographiables.

$\underline{\alpha = 55^o}$

Cette valeur de α fait partie du domaine pour lequel le divergent ne favorise plus la transmission de la détonation, quelque soit le mélange.

La comparaison de la transmission sous-critique pour $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 7$ (figure 2.16) montre que dans le cas non dilué le cône d'extinction est clairement délimité. Dans le cas $\mathcal{Z} = 7$, on constate en revanche que des traces apparaissent au-delà des côtés et de la pointe du cône d'extinction.

Dans le cas sur-critique (figure 2.17) les mécanismes de diffraction sont très semblables pour $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 7$. En effet, pour chaque mélange, le réamorçage part du cône d'extinction. La détonation se propage ensuite dans une couche de mélange comprimé entre le choc divergent et la flamme, ce qui donne naissance à des zones étroites en forme d'arcs de cercles constituées de cellules de petites tailles. Ces détonations interagissent avec la paroi du cône, ce qui donne naissance à la détonation dans tout le volume.

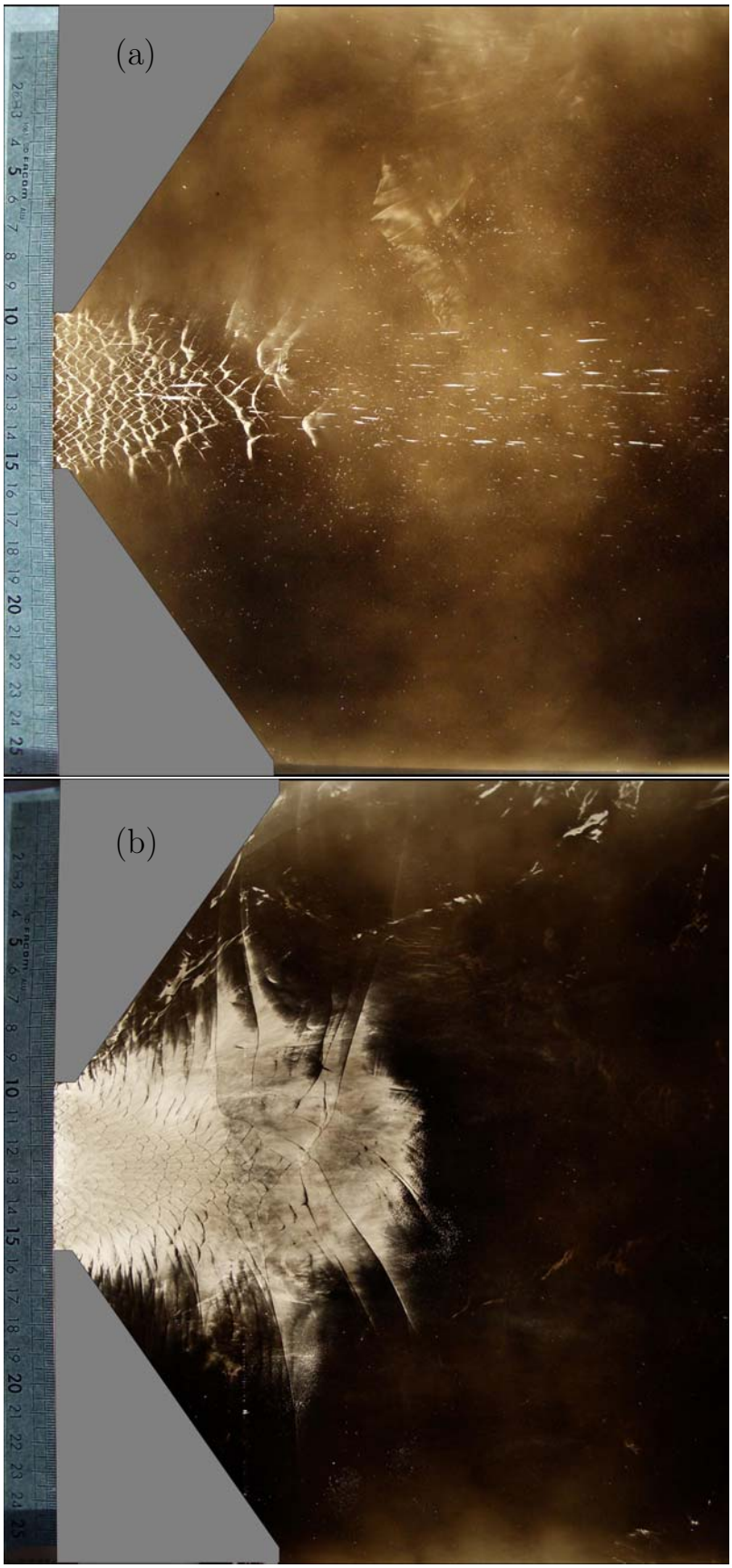


FIG. 2.16 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 55^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 38\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 7$ et $P_o = 185\ mbar$. Cas d'une transmission sous-critique.

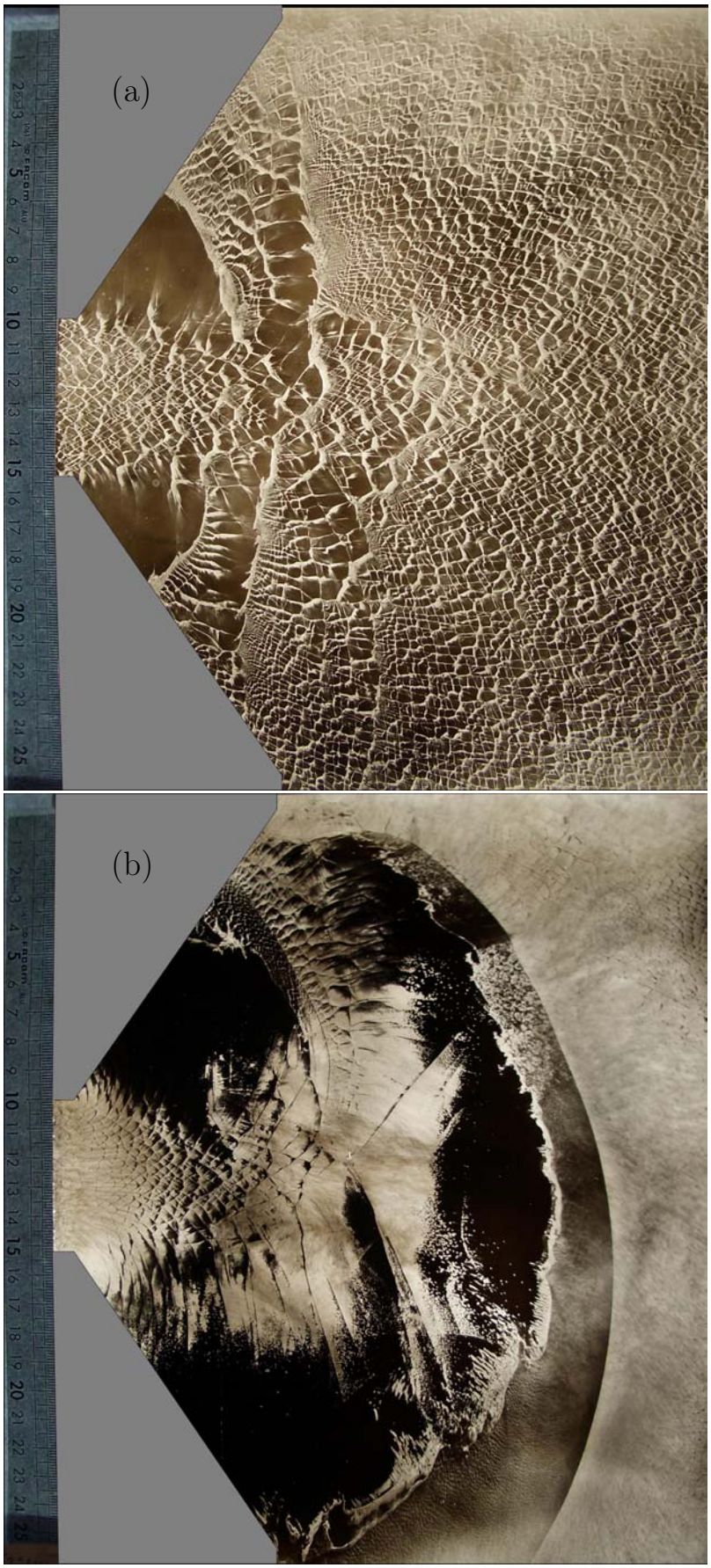


FIG. 2.17 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 55^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 42\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 7$ et $P_o = 195\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique.

$\underline{\alpha = 25^o}$

Pour cet angle on compare les mélanges avec $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 15$. Dans le cas sous-critique (figure 2.18), les observations sont similaires à celles faites pour $\alpha = 55^o$. Pour $\mathcal{Z} = 15$ cependant, on observe un réseau régulier de traces qui part du cône d'extinction et se réfléchit sur la paroi. Le croisement entre ces traces incidentes et réfléchies donne des structures semblables aux structures cellulaires de détonation.

Dans le cas sur-critique (figure 2.19), la détonation s'éteint (cône d'extinction). Pour chaque mélange, la détonation se réamorce sur la paroi du cône. Pour $\mathcal{Z} = 15$, les traces issues du cône d'extinction rejoignent la zone de réamorçage.

$\underline{\alpha = 15^o}$

Dans le cas sous-critique (figure 2.20), le cône d'extinction n'est pas très nettement délimité, ce qui est dû au fait que les cellules sont assez larges ($\lambda \simeq 15\ mm$). La détonation s'éteint rapidement pour $\mathcal{Z} = 0$. Au contraire, pour $\mathcal{Z} = 15$ on n'observe pas de cône d'extinction : un nombre de cellules à peu près constant (3-4) se maintient à l'intérieur du divergent sur une distance supérieure à 2 d, ce qui signifie que leur taille augmente. Les comportements pour $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 15$ sont donc très différents.

Dans le cas sur-critique (figure 2.21) avec ici $P_o \simeq 1,5\ P_c$, on observe pour $\mathcal{Z} = 0$ un cône d'extinction puis rapidement le réamorçage de la détonation à la paroi. Au delà de cette zone, les cellules ont une taille moyenne proche de celle dans le tube. La structuration est assez irrégulière puisque de nouvelles cellules sont générées au cours de la propagation de la détonation. Pour $\mathcal{Z} = 15$ et comme dans le cas sous-critique, il n'y a pas de cône d'extinction et la structure cellulaire issue du tube s'adapte à la dimension du divergent. Puisqu'il n'y a pas génération de nouvelles cellules, la taille de celles-ci augmente régulièrement au cours de la diffraction. A la distance $\lambda \simeq 2d$, une sous-structuration commence à apparaître dans la première moitié des cellules principales. Cette sous-structure est du type décrit par Manzhalei [29].lorsque $Ea/RT > 6,5$.

$\underline{\alpha = 5^o}$

Nous avons également effectué des expériences avec un cône d'angle $\alpha = 5^o$ et de 40 cm de longueur (longueur maximale possible dans notre installation). L'objectif de ces expériences était de voir, pour les fortes dilutions en argon ($\mathcal{Z} = 15$ et $\mathcal{Z} = 21$) l'effet de la courbure de l'onde de détonation à l'intérieur du cône sur l'évolution de la structure cellulaire. En effet, les enregistrements présentés précédemment ont montré pour $\mathcal{Z} = 15$ que, lorsque la détonation passe du tube dans le cône, le nombre de cellules est conservé et donc que leur taille augmente. Cet effet – dû à la détente générée au passage de l'élargissement – devrait être compensé par l'effet de la diminution de la courbure de l'onde de détonation au cours de sa propagation à l'intérieur du cône.

Quelle que soit la valeur de $\mathcal{Z}$, on n'observe pas de cône d'extinction (figure 2.22). La

taille moyenne de la structure cellulaire reste constante tout le long du cône pour $\mathcal{Z} = 0$ et elle croît continuellement pour $\mathcal{Z} = 15$. Le comportement attendu, à savoir la diminution des cellules après leur augmentation, n'est donc pas observé dans ces conditions expérimentales.

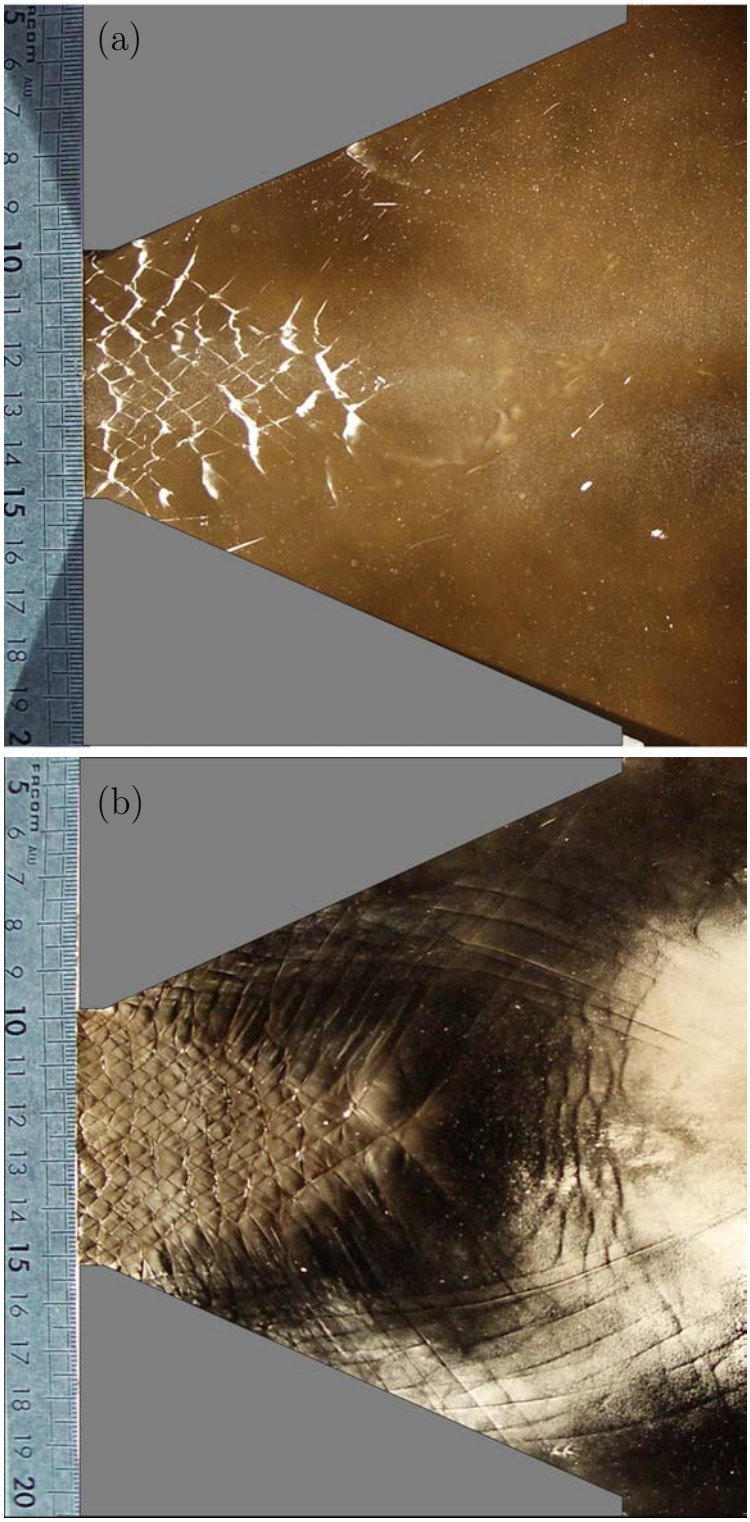


FIG. 2.18 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 25^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 25$ $mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 225$ $mbar$. Cas d'une transmission sous-critique.

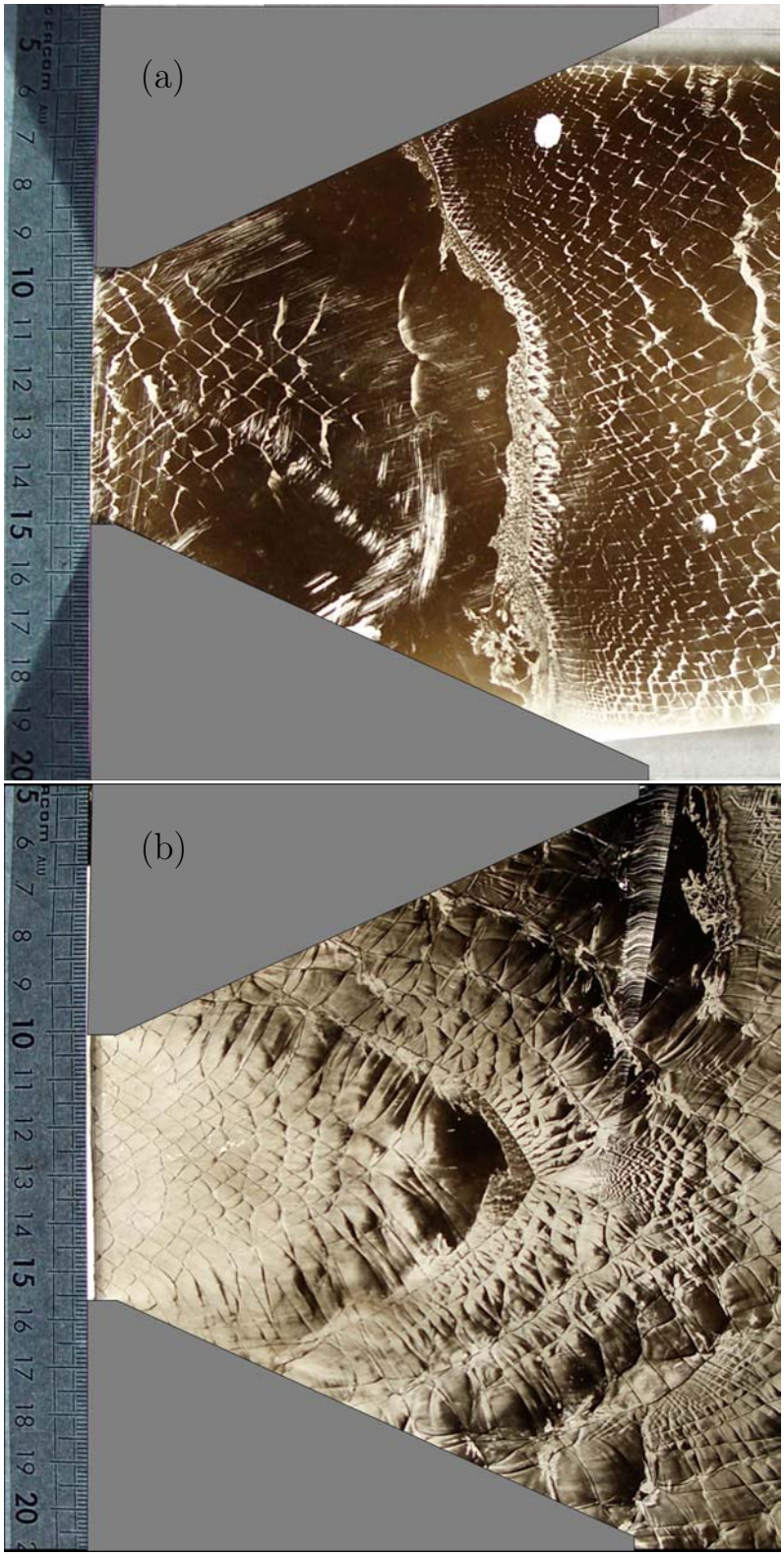


FIG. 2.19 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 25^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 30\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 300\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique.

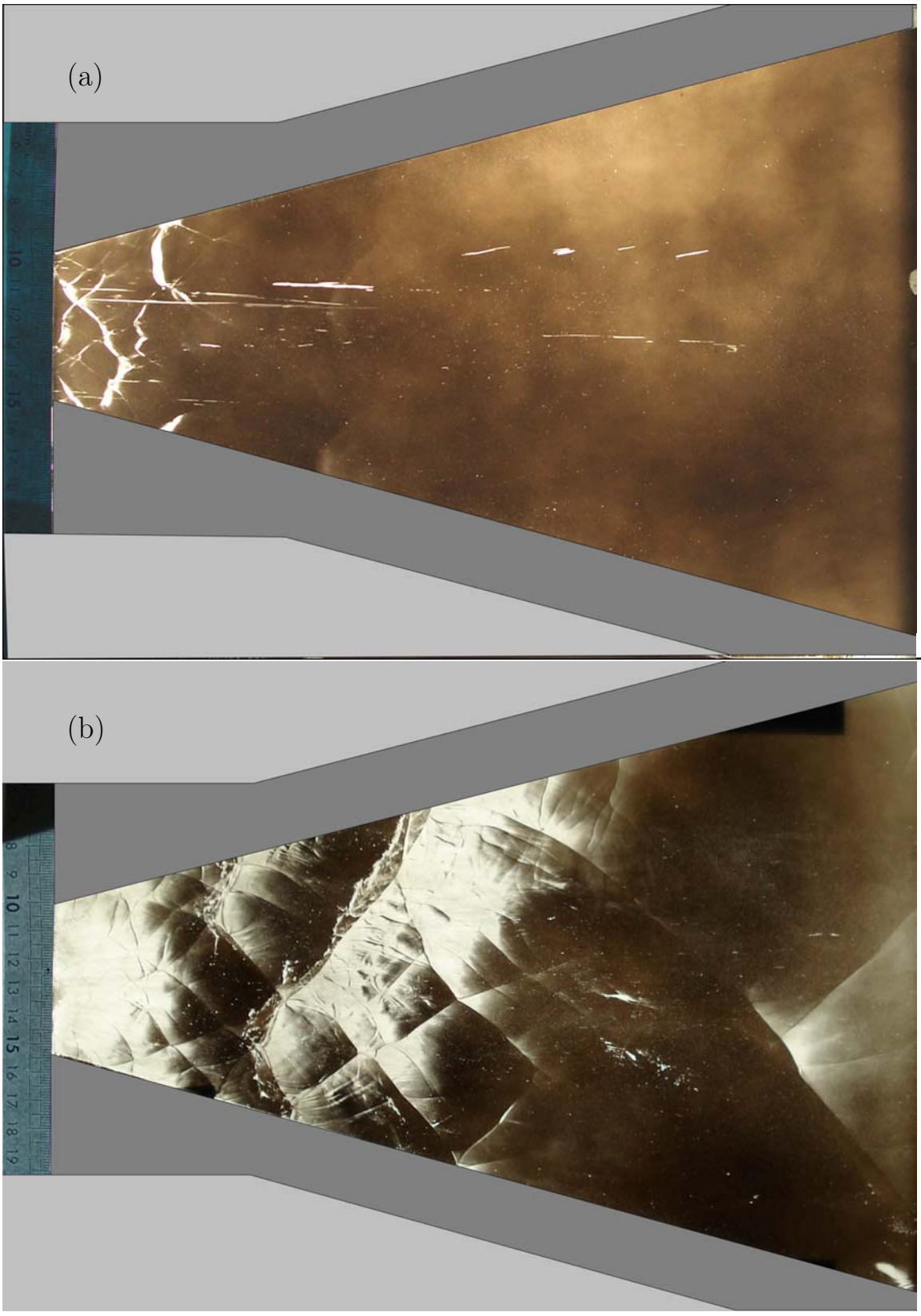


FIG. 2.20 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 15^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 15\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 130\ mbar$. Cas d'une transmission sous-critique.

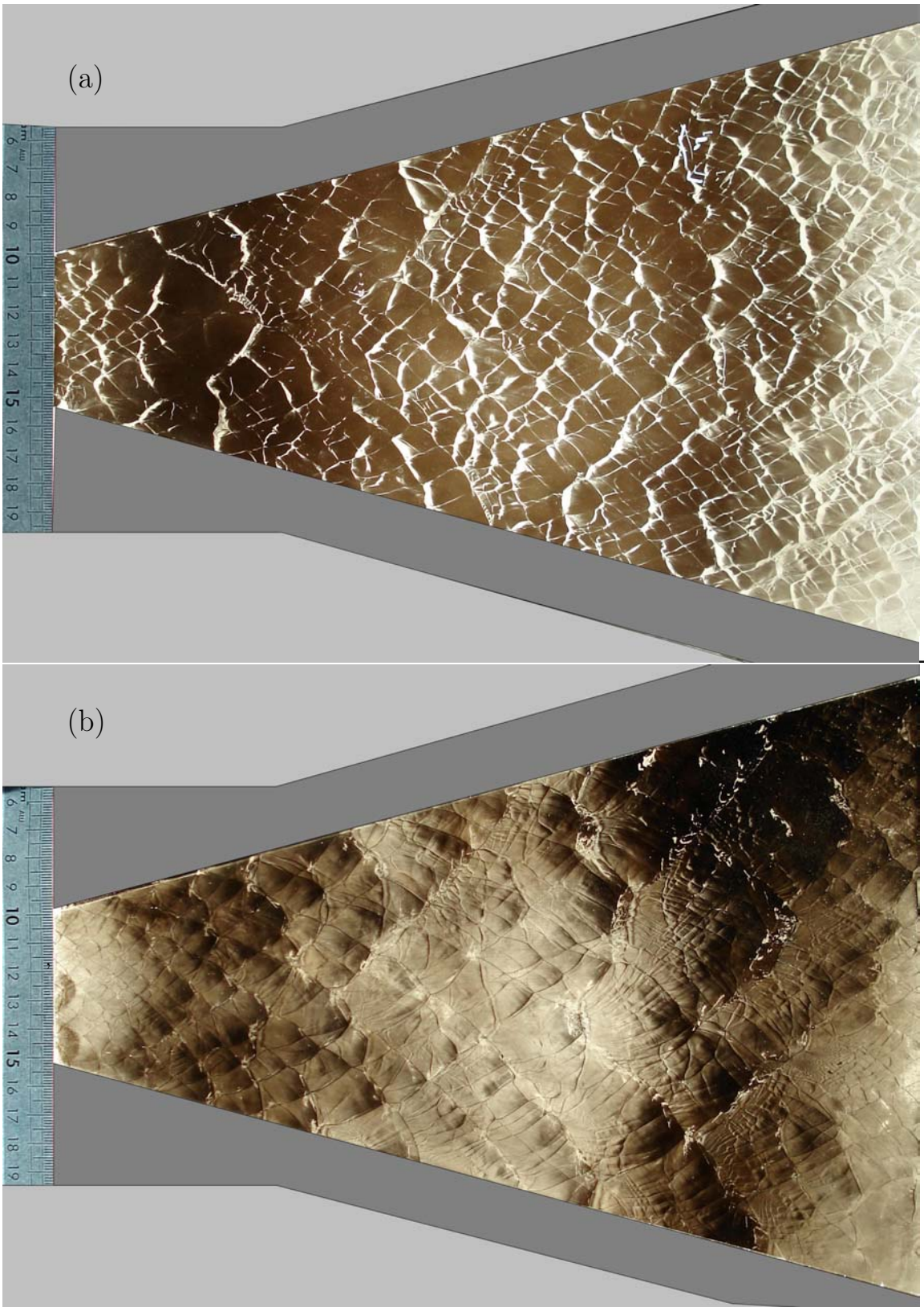


FIG. 2.21 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 15^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 26\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 200\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique.

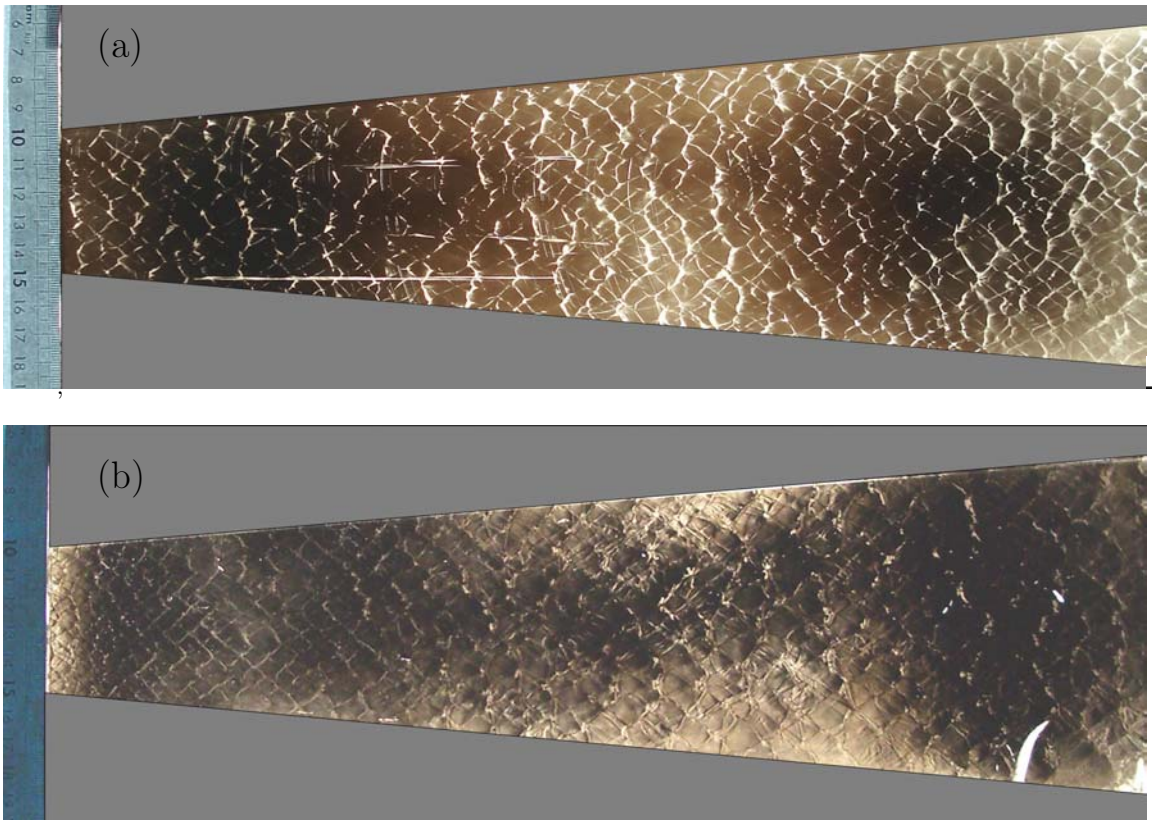


FIG. 2.22 – Structure cellulaire de détonation pour $\alpha = 5^o$ avec (a) $\mathcal{Z} = 0$ et $P_o = 20\ mbar$ (b) $\mathcal{Z} = 15$ et $P_o = 230\ mbar$. Cas d'une transmission sur-critique.

2.4 Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de déterminer les conditions critiques de diffraction de la détonation dans le mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ et d'analyser les mécanismes élémentaires impliqués en fonction de la dilution en argon ($\mathcal{Z}$) et de l'ouverture du cône (α).

Nous avons déterminé expérimentalement l'évolution du rapport d_c/λ en fonction de α pour $\mathcal{Z} = 5,5\,;\ 6,5$ et 15. L'allure des courbes obtenues dépend de la valeur de $\mathcal{Z}$:

- pour $\mathcal{Z} = 3,5$, l'évolution de d_c/λ avec α est approximativement linéaire pour $\alpha < 40^o$. Pour $\alpha \geq 40^o$, d_c/λ atteint la valeur limite $d_c/\lambda = 13$. Ces résultats sont tout à fait semblables à ceux obtenus avec $\mathcal{Z} = 0$ [70] ;
- pour $\mathcal{Z} = 6,5$ et 15, l'évolution de d_c/λ avec α n'est plus linéaire et le plateau apparaît pour $\alpha \geq 55^o$. La valeur limite de d_c/λ est de 19 et 32 pour $Z = 6,5$ et 15 respectivement.

Pour des conditions critiques et sur-critiques, deux mécanismes de ré-initiation sont observés en fonction de l'angle de divergence α, indépendamment de la valeur de $\mathcal{Z}$. Pour $15^o \leq \alpha \leq 35^o$, la ré-initiation se produit à la paroi du cône. Une super-détonation se propage alors transversalement vers l'axe du système dans la zone de mélange comprimé

entre l'onde de choc et la flamme découplée. La taille caractéristique de la structure cellulaire dans cette zone est très petite, ce qui traduit les hauts niveaux de pression de la super-détonation. Pour les plus grandes valeurs de α ($\alpha > 35^o$), la super-détonation naît au voisinage de l'axe et se propage transversalement dans la zone de mélange comprimé entre le choc et la flamme en direction de la paroi du cône.

Dans les conditions sous-critiques, critiques et même sur-critiques, pour $\alpha \geq 35^o$, les limites du cône d'extinction sont clairement définies pour $Z = 0$, alors que pour $\mathcal{Z} > 7$ des traces apparaissent au-delà du cône d'extinction.

Si l'angle du divergent est faible ($\alpha \leq 15^o$) l'influence de la dilution est encore plus manifeste. En effet, pour ces valeurs de α et au voisinage des conditions critiques, on n'observe jamais de cône d'extinction avec les mélanges dilués, alors qu'il existe pour $Z = 0$ même pour $P_o > P_c$. Dans le cas des mélanges dilués, la taille des cellules augmente lors de la propagation à l'intérieur du cône et – en fonction de la pression initiale – la détonation peut s'éteindre (cas sous-critique) ou de nouvelles cellules de petites dimension sont générées (cas sur-critique).

L'objectif des chapitres suivants est d'expliquer comment la dilution par l'argon d'un mélange réactif modifie les conditions et mécanismes de la diffraction de la détonation.

Chapitre 3

Calculs de la zone de réaction de la détonation plane stationnaire avec une cinétique chimique détaillée et réduite

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la libération d'énergie dans la zone de réaction de l'onde de détonation monodimensionnelle plane stationnaire des mélanges étudiés dans le cadre du modèle ZND. Les calculs sont réalisés au moyen d'une cinétique chimique détaillée – développée par Djebaili et al. en 1994 (Annexe 2) – comprenant 67 espèces chimiques et 365 réactions, qui utilise la base de données thermodynamiques CHEMKIN.

Ces résultats nous ont permis de développer un modèle de cinétique réduite que nous avons implanté dans un code de simulation numérique (chapitres 4 et 5).

3.1 Structure de l'onde stationnaire avec une cinétique chimique détaillée (Djebaili et al., 1994, Annexe 2)

3.1.1 Position du problème

Les calculs monodimensionnels stationnaires de l'onde de détonation des mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ont été menés au moyen des programmes CHEMKIN [72] et ZND [73], dont les schémas de fonctionnement sont donnés en figure 3.1.

CHEMKIN est un programme qui permet de représenter la cinétique chimique de façon simple. C'est un interpréteur (*CKINTERP.F*) dont le rôle est de lire la description symbolique d'un mécanisme cinétique comprenant des réactions élémentaires contenues dans un fichier texte (*Chem.inp*), de vérifier la balance atomique de chacune des réactions et d'extraire les données thermodynamiques dont il a besoin d'un second fichier texte (*Therm.dat*). Le résultat de ces opérations est la création d'un fichier de sortie au format binaire (*Chem.bin*) contenant toutes les informations nécessaires au programme de calcul.

Les équations de la cinétique chimique sont intégrées par le programme ZND le long de la droite de Rayleigh-Michelson (figure 1.2) représentant le trajet thermodynamique d'une particule réactive dans le plan $(P, 1/\rho)$ à partir de l'état ZND derrière le choc en direction de

l'état de fin de réaction CJ. L'évolution sur cette droite se fait par états thermodynamiques successifs en supposant l'équilibre thermodynamique local : connaissant les caractéristiques thermodynamiques locales (P, T, ρ), on détermine la composition chimique à l'aide des données contenues dans le fichier *Chem.inp*, lequel est réactualisé à chaque pas d'intégration. Le calcul s'arrête lorsque le nombre de Mach dans l'onde de détonation se rapproche de 1, à 10^{-4} près.

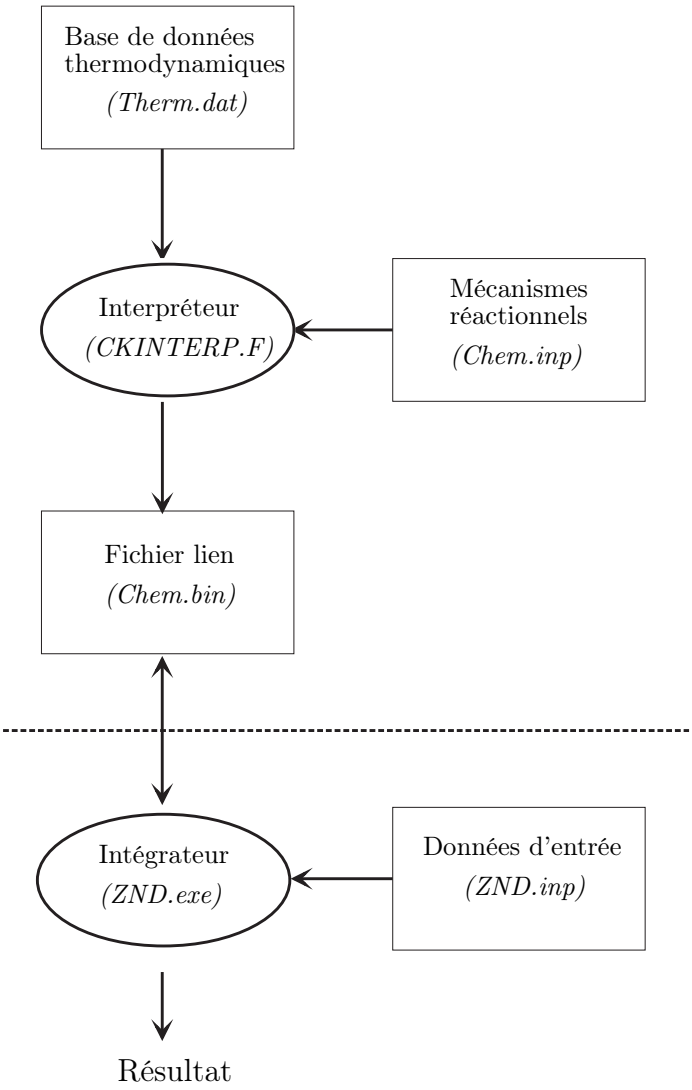


FIG. 3.1 – Schéma de fonctionnement des programmes CHEMKIN et ZND.

3.1.2 Profils des paramètres thermodynamiques et des espèces chimiques

Profils thermodynamiques

La zone de réaction des mélanges a été calculée pour $\mathcal{Z} = 0$; 3,5 ; 4,3 ; 5,25 ; 6,5 ; 8,2 ; 10,5 et 15 à la pression initiale $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$. D'après les profils de température issus de ces calculs (figure 3.2), il apparaît clairement que la libération d'énergie dépend de la concentration en argon. En effet, dans le cas $\mathcal{Z} = 0$, la température s'élève brutalement au delà de T_{CJ}, puis redescend, ce qui est la conséquence habituelle de la conversion d'une

partie de l'énergie thermique en énergie cinétique, en fin de réaction. Dans ce cas, l'énergie chimique est libérée lors d'une seule étape exothermique globale.

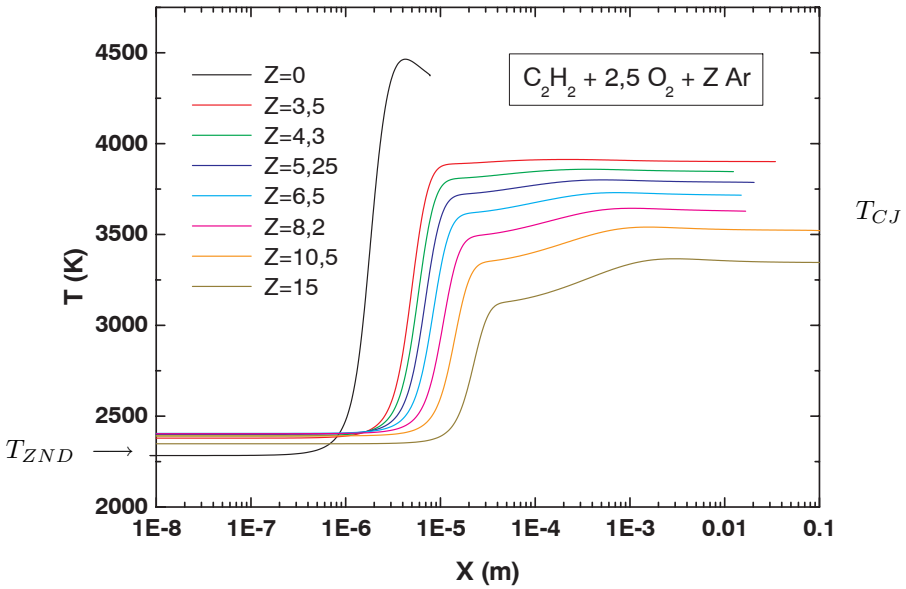


FIG. 3.2 – Evolution du profil de température dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2+2,5\,O_2+\mathcal{Z}\,Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

Si $\mathcal{Z} \geq 3,5$, le profil de température non seulement ne redescend pas, mais montre une deuxième augmentation de température d'autant plus forte que Z est grand. L'énergie chimique est ainsi libérée en deux étapes exothermiques globales de temps caractéristiques très différents, la proportion d'énergie totale contenue dans la seconde étape semblant croître simultanément à $\mathcal{Z}$. Par exemple, dans le cas $\mathcal{Z} = 15$, la température augmente rapidement de $T_{ZND} = 2312\ K$ à une valeur intermédiaire $T_{1-2} = 3075\ K$, puis continue de croître beaucoup plus lentement pour atteindre la valeur de fin de réaction $T_{CJ} = 3283\ K$.

Ces deux étapes successives sont également clairement identifiables sur les profils de pression (P), volume spécifique ($v = 1/\rho$) et vitesse matérielle (w) présentés figure 3.3, 3.4 et 3.5 respectivement.

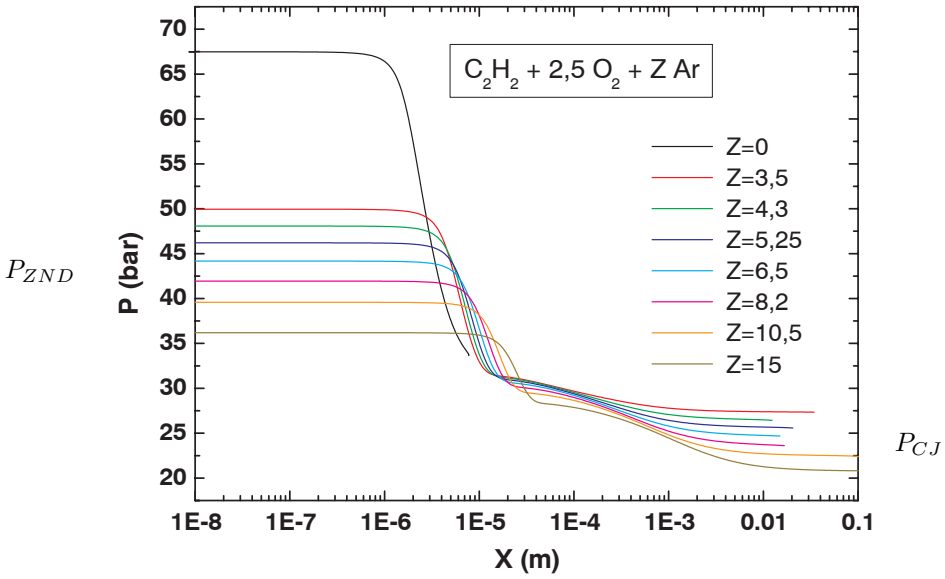


FIG. 3.3 – Evolution du profil de pression dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

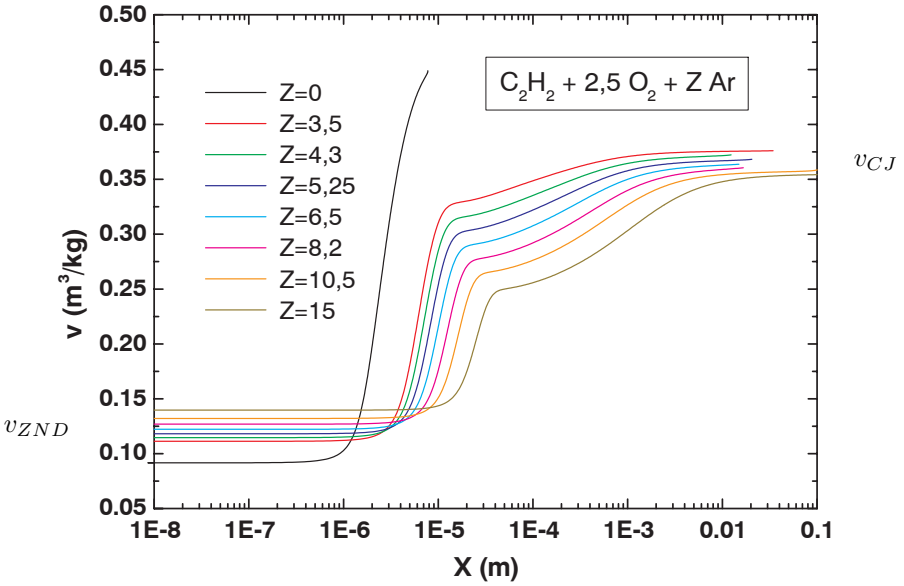


FIG. 3.4 – Evolution du profil de volume spécifique dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

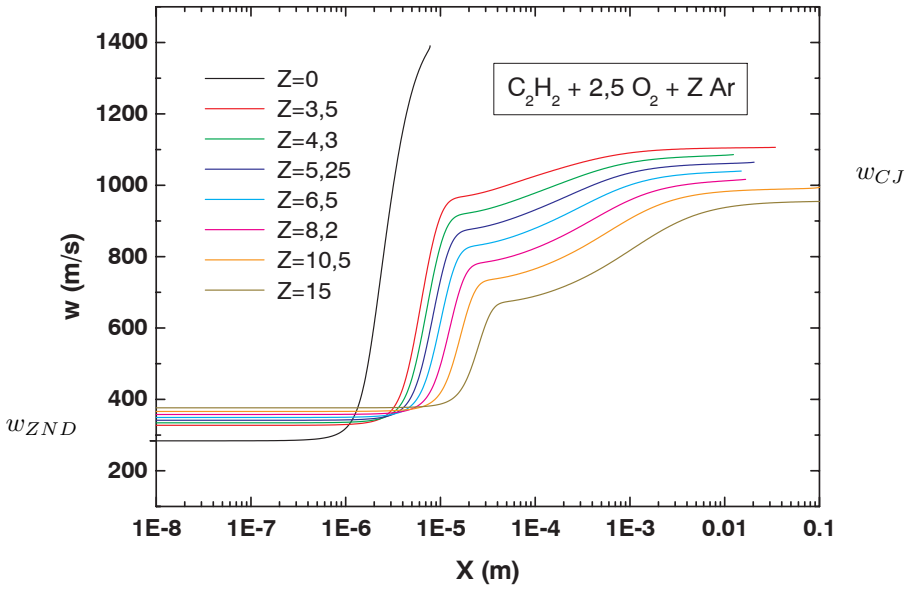


FIG. 3.5 – Evolution du profil de vitesse matérielle dans la zone de réaction lors de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$, en fonction de $\mathcal{Z}$ pour $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

Profils des espèces chimiques

Dans le but d'identifier les mécanismes chimiques conduisant à la libération d'énergie chimique en deux étapes, nous avons reporté les profils de concentration des espèces chimiques majoritaires qui représentent plus de $99,5\%$ en volume (hors argon) du mélange dans l'onde de détonation.

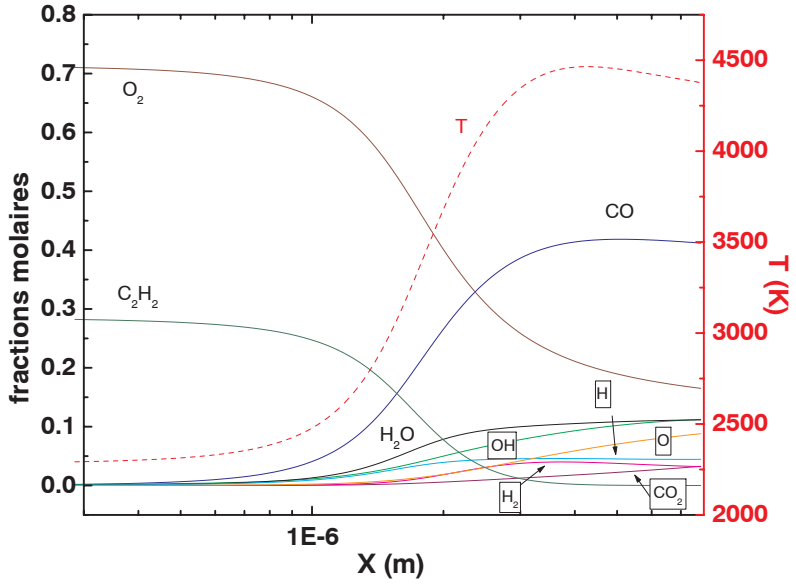
Pour mettre en évidence l'effet de la dilution en inerte sur les mécanismes chimiques, on compare le cas non dilué $\mathcal{Z} = 0$ (figure 3.6) aux cas $\mathcal{Z} = 3,5$ (figure 3.7) et $\mathcal{Z} = 15$ (figure 3.8).

Dans le cas $\mathcal{Z} = 0$, on observe une seule étape globale au cours de laquelle C_2H_2 est entièrement consommé. En fin de réaction, au niveau du plan CJ, $T_{CJ} = 4375\ K$. Cette température très élevée est responsable de la présence de nombreuses espèces dissociées (OH, O, H ...). On note en particulier la présence d'une forte proportion de CO, $\chi_{CO} = 0,41$ et $\chi_{CO_2} = 0,03$.

Dans le cas $\mathcal{Z} = 3,5$, les mécanismes chimiques conduisant à la libération d'énergie en deux étapes sont clairement identifiables. Chaque étape exothermique peut ainsi être associée à une réaction chimique globale :

– la première étape exothermique correspond à la combustion du C_2H_2. Comme pour $\mathcal{Z} = 0$, cette combustion produit directement du CO et non du CO_2. La concentration en CO est maximale à $X = 1,23.10^{-5}\ m$ où $T_{1-2} = 3887\ K$ et $\chi_{CO} = 0,23$. On affectera dans la suite la position X correspondant à la concentration maximale de CO et la température correspondante de l'indice $1-2$ (X_{1-2} et T_{1-2}). Cet indice marque la fin de la première réaction et le début de la seconde.

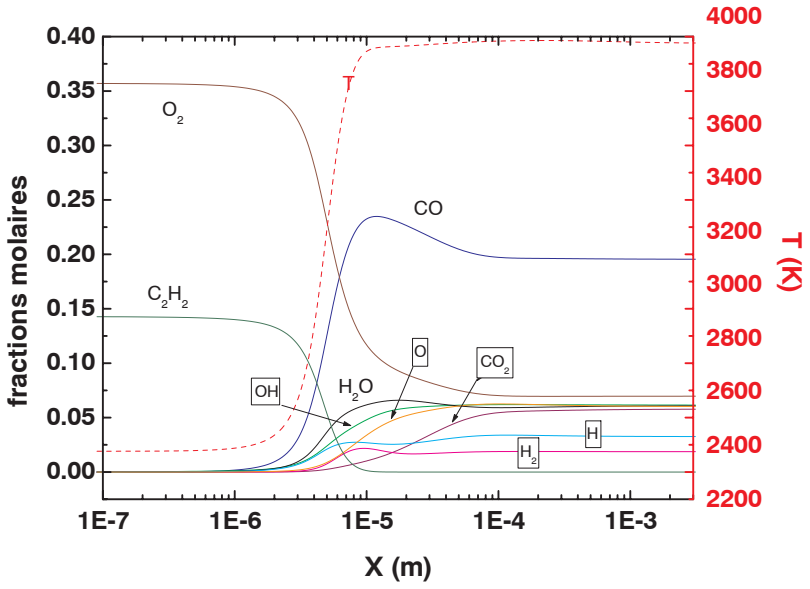
– la seconde étape exothermique correspond à l'oxydation d'une partie du CO en CO_2. La température augmente de T_{1-2} à $T_{CJ} = 3905\ K$. En fin de réaction, CO constitue toujours l'espèce majoritaire, $\chi_{CO} = 0,2$ alors que $\chi_{CO_2} = 0,06$. En effet, la température T_{CJ}, bien qu'inférieure au cas $\mathcal{Z} = 0$, reste très élevée, ce qui favorise la présence du CO par rapport au CO_2 et également celle des espèces OH, O, H et H_2.



$\underline{\mathcal{Z} = 0}$

1 seul étape globale

FIG. 3.6 – Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 0$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.



$\underline{\mathcal{Z} = 3,5}$

2 étapes exothermiques

- combustion de $C_2H_2 \rightarrow CO$

- oxydation de $CO \rightarrow CO_2$

FIG. 3.7 – Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 3,5$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

Dans le cas $\mathcal{Z} = 15$ (figure 3.8), les deux étapes réactionnelles sont encore plus marquées :

- la première étape exothermique est très semblable au cas $\mathcal{Z} = 3,5$. C_2H_2 est entièrement consommé et CO est le produit majoritaire. A $X_{1-2} = 4,3.10^{-5}\ m$, $T_{1-2} = 3122\ K$ et $\chi_{CO} = 0,096$.
- au cours de la seconde étape la production de CO est plus importante que dans le cas $\mathcal{Z} = 3,5$. La proportion des espèces dissociées est également plus faible, ce qui s'explique par la baisse de la température ($T_{CJ} = 3345\ K$). Parallèlement, on observe que l'élévation de température relative à la seconde étape exothermique est plus importante quand $\mathcal{Z} = 15$ ($T_{CJ} - T_{1-2} = 225\ K$) que quand $\mathcal{Z} = 3,5$ ($T_{CJ} - T_{1-2} = 18\ K$).

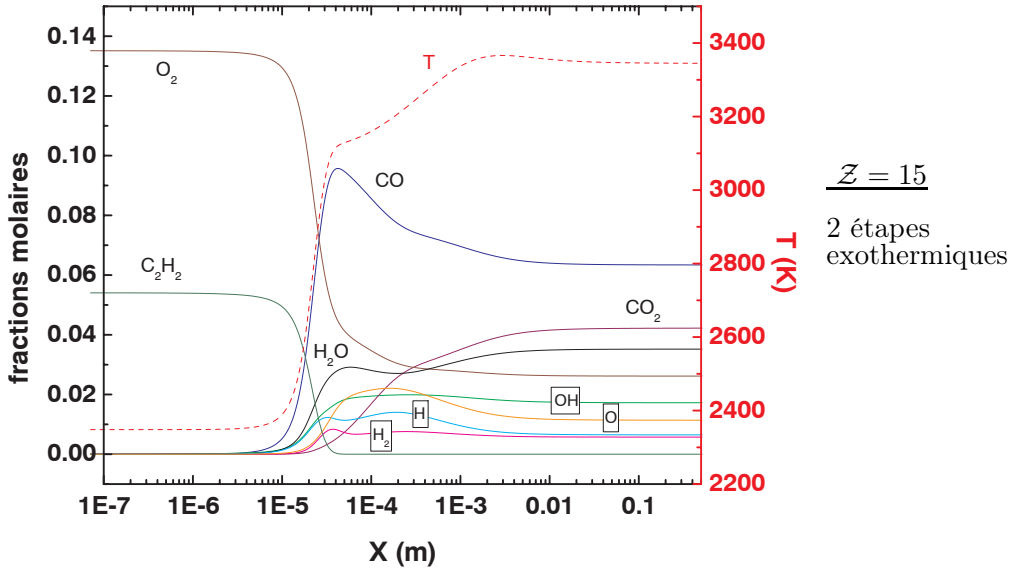


FIG. 3.8 – Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 15$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$.

Afin de distinguer encore plus clairement les deux mécanismes relatifs aux deux étapes exothermiques, un calcul dans l'onde de détonation stationnaire a été mené pour $\mathcal{Z} = 60$ à $P_o = 1\ bar$ et $T_o = 293\ K$ (figure 3.9). Dans ces conditions, la température reste inférieure à 2200 K et la dissociation est négligeable. En particulier, $T_{1-2} \simeq 2000\ K$.

Les deux étapes exothermiques successives apparaissent clairement. La première étape correspond à la production de CO et la seconde à l'oxydation du CO en CO_2. T_{CJ} égale à 2110 K étant très basse, il n'y a plus de dissociation, donc pratiquement plus de CO en fin de réaction. La composition des produits de réaction est celle de l'état standard.

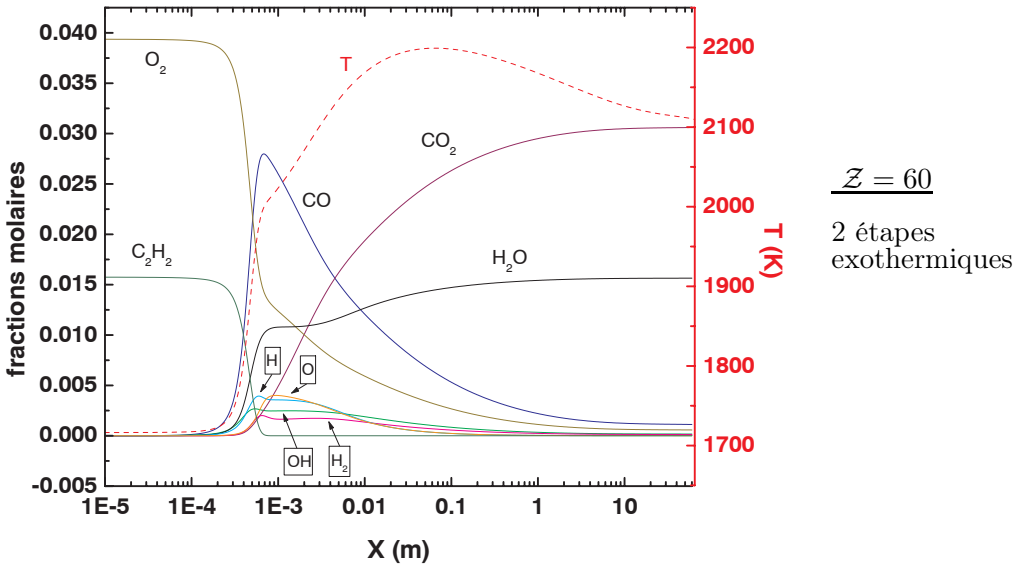


FIG. 3.9 – Evolution de la température et des fractions molaires des espèces majoritaires pour $\mathcal{Z} = 60$ à $P_o = 1$ *bar* et $T_o = 293$ K.

3.2 Modèle de cinétique réduite

3.2.1 Objectif

Le caractère non-monotone de la libération de l'énergie chimique est suffisamment marqué pour supposer qu'il ait une influence sur les caractéristiques de diffraction de la détonation de ces mélanges.

Dans le but de simuler numériquement nos expériences de diffraction (cf. chapitre 2) et compte tenu du fait qu'il n'est pas encore possible (temps de calcul trop long) de les mener avec le schéma détaillé de cinétique chimique utilisé précédemment, nous avons développé un modèle de cinétique chimique réduite comprenant seulement trois espèces chimiques et deux étapes exothermiques irréversibles successives.

Un tel modèle ne saurait rendre compte parfaitement du phénomène physique complexe de détonation. Cependant, les calculs instationnaires menés jusqu'à maintenant avec une seule étape exothermique suffisent à reproduire certaines caractéristiques essentielles : la variation de la taille de la cellule avec la pression initiale, de la forme $\lambda \propto P_o^{-n}$, ou encore l'augmentation de la régularité de la structure cellulaire lorsque E_a/RT_{ZND} croît. L'objectif est d'établir un modèle simplifié permettant néanmoins de simuler numériquement les principales observations expérimentales relatives à l'influence de la dilution par l'argon sur les caractéristiques de diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2$.

3.2.2 Le modèle à deux étapes exothermiques successives

La modélisation de chocs réactifs se ramène à la résolution des équations de conservation de masse, quantité de mouvement, énergie et espèces (on néglige les phénomènes dissipatifs).

Dans le cas général *instationnaire* où N espèces chimiques interviennent, le système à résoudre est constitué de $(N+2)$ équations hyperboliques non-linéaires :

$$\begin{cases} \partial\rho/\partial t = -\nabla(\rho\mathbf{u}) \\ \partial(\rho\mathbf{u})/\partial \mathrm{t} = -\nabla(\rho\mathbf{u}) - \nabla \mathrm{P} \\ \partial(\rho E)/\partial t = -\nabla(\rho E\mathbf{u}) - \nabla(\mathrm{P}\mathbf{u}) \\ \partial\left(\rho \mathrm{Y_k}\right)/\partial \mathrm{t} = -\nabla\left(\rho \mathrm{Y_k}\mathbf{u}\right) + \rho\ \mathrm{dY_k/dt} \quad , \text{ avec } \ \mathrm{k} = 1, \ldots, \mathrm{N}-1 \end{cases} \tag{3.1}$$

où t, ρ, P, E, $\mathbf{u}$ et Y_k sont respectivement le temps, la masse volumique, la pression, l'énergie totale, le vecteur vitesse matérielle et la fraction massique de l'espèce k. Le système 3.1 doit être complété par une équation d'état.

Notre modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques successives et irréversibles :

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \tag{3.2}$$

Sur la base de cette hypothèse, il faut exprimer l'énergie totale E et préciser les termes de production chimique.

Chaleurs de réaction

On considère que les trois espèces A, B et C sont des gaz caloriquement parfaits (leurs capacités calorifiques ne dépendent pas de la température) mais qu'ils peuvent avoir des capacités calorifiques différentes. On néglige le phénomène de dissociation chimique. Dans le cadre de ces deux hypothèses, on définit un terme d'énergie potentielle chimique q tel que :

$$q(t) = E^*_A - E^*(t) \tag{3.3}$$

où l'exposant * fait référence à l'état standard. Cela permet de décomposer l'énergie en trois termes : l'énergie potentielle q, l'énergie interne $C_v\ T$ et l'énergie cinétique $u^2/2$:

$$E = q + C_v\ T + \frac{u^2}{2} \tag{3.4}$$

où C_v est la capacité calorifique massique et q et C_v dépendent à tout instant et uniquement de la composition chimique du mélange gazeux.

Puisque l'on néglige la dissociation chimique, les états standards peuvent être déterminés à composition figée, soit :

$$E^*(t) = Y_A\ E^*_A + Y_B\ E^*_B + Y_C\ E^*_C \tag{3.5}$$

avec $Y_A + Y_B + Y_C = 1$, où Y_k est la fraction massqiue de l'espèce k, d'où,

$$\begin{aligned} q(t) &= E^*_A - E^*(t) \\ &= (1 - Y_A)E^*_A - Y_B.E^*_B - Y_C.E^*_C \\ &= (1 - Y_A)E^*_A - (1 - Y_A - Y_C)E^*_B - Y_C.E^*_C \\ &= (1 - Y_A)(E^*_A - E^*_B) + Y_C(E^*_B - E^*_C) \end{aligned}$$

On introduit Q_1 et Q_2 les chaleurs massiques de réaction de l'étape 1 et de l'étape 2 respectivement, telles que :

$$\begin{cases} Q_1 = E_A^* - E_B^* \\ Q_2 = E_B^* - E_C^* \end{cases} \tag{3.6}$$

On introduit également β_1 et β_2 les degrés d'avancement de l'étape 1 et de l'étape 2 respectivement, tels que :

$$\begin{cases} \beta_1 = 1 - Y_A \\ \beta_2 = Y_C \end{cases} \tag{3.7}$$

Ainsi, l'enthalpie massique globale de réaction s'exprime :

$$q = \beta_1 Q_1 + \beta_2 Q_2 \tag{3.8}$$

soit l'énergie totale :

$$E = \beta_1 Q_1 + \beta_2 Q_2 + C_v\ T + \frac{u^2}{2} \tag{3.9}$$

Cinétique chimique

Il reste à expliciter les termes de production dY_A/dt, dY_B/dt et dY_C/dt dans l'équation de conservation des espèces chimiques du système 3.1. En vertu de la transformation 3.7, on exprime en fait $d\beta_1/dt$ et $d\beta_2/dt$. Le taux de réaction de chaque étape est modélisé par une loi d'Arrhénius et l'on obtient dans notre formalisme :

$$\begin{cases} d\beta_1/dt = K_1\ (1-\beta_1)^{n_1} \\ \\ d\beta_2/dt = K_2\ (\beta_1 - \beta_2)^{n_2} \\ \\ K_i = Z_i\ \rho^{n_i}\ exp(-Ea_i/RT) \quad ,\ avec\ \ i = 1,\ 2 \\ \\ \beta_1(0) = \beta_2(0) = 0 \end{cases} \tag{3.10}$$

où Z_i est le facteur préexponentiel, n_i l'ordre de réaction et E_i l'énergie d'activation et K_i la constante de vitesse de la réaction i.

3.2.3 Expression des capacités calorifiques et masses molaires derrière le choc

Les formules approchées 1.13 à 1.17 et 1.19 à 1.22 obtenues avec les modèles stationnaires qui considèrent γ constant donnent des résultats relativement proches de la réalité, compte tenu de leur simplicité. En particulier, les célérités de détonation prédites par le modèle CJ ne diffèrent généralement des valeurs calculées en considérant une cinétique chimique détaillée que de 1 ou 2%. Néanmoins, une erreur non négligeable peut apparaître sur les valeurs des températures et des pressions.

De même, les simulations numériques menées avec l'hypothèse d'un γ constant [74] et au moyen d'un mécanisme chimique détaillé donnent des valeurs de célérités et pressions de détonation correctes, mais pas pour la température. Par ailleurs, des simulations numériques de la détonation du mélange $H_2/O_2/Ar$ utilisant un modèle chimique à deux étapes réactionnelles donnent des valeurs de célérité de détonation trop grandes [75].

Ces résultats tendent à démontrer que l'hypothèse d'un rapport de capacité calorifique constant (γ constant) ne permet pas de donner une approximation correcte et simultanée de toutes les variables thermodynamiques (T, P et v) et de la célérité de détonation (D). C'est pourquoi, afin de faire correspondre le mieux possible les résultats obtenus au moyen de notre schéma cinétique réduit et ceux obtenus avec le schéma cinétique détaillé, nous prenons comme hypothèse dans notre modèle C_v et W (masse molaire) variables dans l'onde de détonation.

Nous avons précédemment fait l'hypothèse que les capacités calorifiques de chacun des éléments A, B et C peuvent être différentes, mais qu'elles sont indépendantes de la température. On peut donc considérer l'expression suivante de la capacité calorifique massique totale :

$$C_v = Y_A\ C_{v,A} + Y_B\ C_{v,B} + Y_C\ C_{v,C} \tag{3.11}$$

où $C_{v,A}$, $C_{v,B}$ et $C_{v,C}$ sont respectivement les capacités calorifiques massique des espèces A, B et C. L'expression 3.11 peut être réécrite en introduisant les degrés d'avancement de la première réaction $\beta_1 = 1 - Y_A$ et de la seconde $\beta_2 = Y_C$:

$$C_v = (1-\beta_1)C_{v,A} + (\beta_1 - \beta_2)C_{v,B} + \beta_2 C_{v,C} \tag{3.12}$$

De la même manière, on fait varier la masse molaire totale W de sa valeur initiale W_A à sa valeur finale W_C selon l'équation :

$$\frac{1}{W} = \frac{1-\beta_1}{W_A} + \frac{\beta_1 - \beta_2}{W_B} + \frac{\beta_2}{W_C} \tag{3.13}$$

où W_A, W_B et W_C sont respectivement les masses molaires des espèces A, B et C.

3.2.4 Le système d'équations à résoudre

Dans le système de coordonnées liées au front de détonation stationnaire ($X = D\ t - x$, et $X = 0$ au choc), on peut mettre les équations de conservation sous la forme d'un système d'équations différentielles ordinaires couplées :

$$\frac{d\beta_1}{dX} = K_1'\ (1-\beta_1)^{n_1} \tag{3.14a}$$

$$\frac{d\beta_2}{dX} = K_2'\ (\beta_1 - \beta_2)^{n_2} \tag{3.14b}$$

$$\frac{dv}{dX} = \frac{Q_1\ \frac{d\beta_1}{dX} + Q_2\ \frac{d\beta_2}{dX}}{\frac{\gamma P}{\gamma - 1}\ (1 - M^2)} \tag{3.14c}$$

$$\frac{dP}{dX} = -\frac{D^2}{v_o^2}\ \frac{dv}{dX} \tag{3.14d}$$

où $K_i' = K_i(v_o/vD)$. Au système 3.14 s'ajoute la loi d'état des gaz parfaits pour relier les paramètres intensifs :

$$Pv = rT \tag{3.15}$$

avec $r = R/W$, ainsi que les équations précédemment définies qui traduisent l'évolution de la capacité calorifique (équation 3.16) et de la masse molaire (équation 3.17) au cours de la réaction :

$$C_v = (1 - \beta_1)C_{v,A} + (\beta_1 - \beta_2)C_{v,B} + \beta_2\ C_{v,C} \tag{3.16}$$

$$\frac{1}{W} = \frac{1 - \beta_1}{W_A} + \frac{\beta_1 - \beta_2}{W_B} + \frac{\beta_2}{W_C} \tag{3.17}$$

Ce système d'équations est résolu avec la méthode GEAR [76, 77]. Cette méthode est spécialement conçue pour la résolution de systèmes comprenant des équations "raides" (comme celles faisant intervenir des taux de réaction chimique) et "non raides". Les équations "raides" sont intégrées avec un schéma d'Euler implicite d'ordre variable. Les équations "non raides" sont intégrées avec un schéma prédicteur-correcteur d'Adams d'ordre variable.

3.2.5 Détermination des paramètres thermodynamiques

Il s'agit maintenant de déterminer les masses molaires (W_A, W_B, W_C), les capacités calorifiques massiques ($C_{v,A}$, $C_{v,B}$, $C_{v,C}$), ainsi que les chaleurs massiques de réaction (Q_1, Q_2) qui permettent au modèle réduit d'approximer le mieux possible les résultats obtenus avec la cinétique détaillée.

Le modèle réduit ignore la dissociation chimique et l'influence de la température sur les capacités calorifiques. En conséquence, les paramètres que nous cherchons à déterminer ne sont pas directement déductibles d'un calcul mené avec CHEMKIN .

La méthode de détermination des paramètres recherchés est décrite dans la suite pour le cas du mélange C_2H_2+2,5 O_2+15 Ar à la pression initiale $P_o = 330\ mbar$ et la température initiale $T_o = 293\ K$. Le tableau 3.1 indique les états thermodynamiques caractéristiques dans la zone de réaction de ce mélange, déterminés au moyen du schéma de cinétique détaillé.

Etat	$P\ (bar)$	$T\ (K)$	$w\ (m/s)$	$W\ (g/mol)$
0	0,330	293	1663,8	$38,122 = W_A$
ZND	11,438	2264,7	371,07	38,122
1-2	8,866	3019,3	670,35	$36,295 = W_B$
CJ	6,621	3201,0	931,66	$37,075 = W_C$

TAB. 3.1 – Evolution des états thermodynamiques lors de la détonation de $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 330\ mbar$. w : vitesse du gaz par rapport au front de détonation.

Détermination des masses molaires

La masse molaire de chacun des éléments A, B et C est déduite directement des résultats des calculs menés avec le schéma cinétique détaillé. La masse molaire W_A correspond à la masse molaire du mélange frais W_o ($W_o = W_{ZND}$ puisqu'il n'y a pas de changement de la composition du mélange lors de la compression adiabatique), et W_C correspond à la masse

molaire de fin de réaction, i.e. W_{CJ}. La seconde réaction est beaucoup plus lente que la première. En vertu de cela, on fait l'approximation qu'à l'état $1-2$, qui correspond au pic de concentration de CO, seule l'espèce B est présente dans le mélange. On considère donc que $W_B = W_{1-2}$. En résumé, on a :

$$\begin{cases} W_A = W_o = W_{ZND} \\ W_B = W_{1-2} \\ W_C = W_{CJ} \end{cases} \tag{3.18}$$

Dans le cas présenté dans le tableau 3.1, $W_A = 38,122\ g/mol$, $W_B = 36,295\ g/mol$ et $W_C = 37,075\ g/mol$. On constate que la masse molaire varie peu au cours de la réaction. Cela est dû au fait que l'argon – présent en grandes proportions – n'intervient pas dans la réaction chimique en tant qu'espèce réactive. La masse molaire est maximale dans le mélange initial (i.e. W_A) et atteint sa valeur minimale au niveau du pic d'oxyde de carbone (i.e. W_B). L'écart entre ces deux valeurs extrêmes est inférieur à 5%.

Détermination de la capacité calorifique de A, $C_{v,A}$

On peut imaginer plusieurs méthodologies pour parvenir à approximer les résultats fournis par le code CHEMKIN. Ici, on fixe la célérité de détonation à sa valeur théorique obtenue avec une cinétique détaillée, i.e. $D = 1663,8\ m/s$.

Parmi les variables thermodynamiques intensives que l'on souhaite approximer (T, P et v), la température a une importance toute particulière puisqu'elle joue un rôle primordial sur la cinétique chimique. On impose donc que le modèle réduit fournisse exactement la même valeur de T_{ZND} que celle calculée par CHEMKIN, i.e. $T_{ZND} = 2264,7\ K$. Pour cela, on fait l'hypothèse que la capacité calorifique ne varie pas entre l'état initial et l'état ZND, et on détermine une capacité calorifique moyenne qui – pour la célérité D imposée – donne la bonne valeur de T_{ZND}. En fait, la capacité calorifique augmente lors de la compression adiabatique en raison de l'augmentation de la température (cf. tableau 3.1). La valeur de la capacité calorifique moyenne $C_{v,A}$ se déduit directement de l'expression du saut de température au travers d'une onde de choc :

$$\frac{T_{ZND}}{T_o} = \left[\frac{2\gamma M_o^2 - \gamma + 1}{\gamma + 1}\right]\left[\frac{(\gamma - 1)M_o^2 + 2}{(\gamma + 1)M_o^2}\right] \tag{3.19}$$

Avec les conditions $D = 1663,8\ m/s$ et $T_{ZND} = 2264,7\ K$, $\gamma = 1 + R/W_o C_{v,A}$ et $M_o^2 = D^2/\gamma R T_o$, la relation 3.19 impose que $C_{v,A} = 448,992\ J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Détermination de $C_{v,C}$ et de la chaleur de réaction totale Q

Il faut maintenant déterminer la capacité calorifique finale et la chaleur de réaction totale qui permettent d'obtenir la bonne valeur de T_{CJ}. La théorie *Chapman-Jouguet* permet d'aboutir à l'expression suivante de la température CJ lorsque le rapport des capacités

calorifiques γ est constant :

$$T_{CJ} = \frac{\gamma}{(\gamma+1)^2} \times \frac{(D^2 + rT_o)^2}{rD^2} \tag{3.20}$$

Dans le cas où la capacité calorifique varie au cours de la réaction, l'expression 3.20 devient :

$$T_{CJ} = \frac{\gamma_{CJ}(\gamma_o - \gamma_{CJ} + 1)}{(\gamma_o + 1)(\gamma_{CJ} + 1)} \times \frac{(D^2 + r_o T_o)^2}{r_o D^2} \tag{3.21}$$

où γ_o est le coefficient polytropique des gaz frais (i.e. de l'espèce A) et γ_{CJ} celui des gaz brûlés (i.e. de l'espèce C). Le coefficient γ_{CJ} est l'unique inconnue de l'équation 3.21 et peut donc être directement déterminé. Pour le cas $P_o = 330\ mbar$, le calcul aboutit à $\gamma_{CJ} = \gamma_C = 1,483$, soit $C_{v,C} = 464,3\ J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Quelle que soit la concentration en argon, les profils de température calculés par CHEMKIN présentent un maximum. Pour ajuster notre modèle en deux étapes, il est nécessaire de comprendre l'origine de ce maximum et en fonction de quels paramètres il est susceptible de fluctuer.

On commence par différencier l'équation des gaz parfaits $Pv = rT$ par rapport à la distance au choc X (ou au temps car $d/dt = w\ d/dX$) :

$$\frac{dT}{dX} = \frac{1}{r}\ \left(\frac{dP}{dX}\ v + P\ \frac{dv}{dX}\right) \tag{3.22}$$

Dans l'équation 3.22, on remplace la dérivée de la pression par celle du volume massique grâce à l'expression de la droite de Rayleigh-Michelson (équation 3.14d) et l'on obtient l'expression suivante pour décrire l'évolution de la température dans l'onde de détonation :

$$\frac{dT}{dX} = \frac{dv/dX}{r}\ (P - \dot{m}^2\ v) \tag{3.23}$$

où $\dot{m} = D/v_o$ est le débit massique de gaz. La température présente donc un extremum (qui est un maximum) dans l'onde de détonation lorsque $P = \dot{m}^2\ v$:

$$T_{max} = \frac{1}{4} \times \frac{(D^2 + r_o T_o)^2}{r_{\mathrm{Tmax}} D^2} \tag{3.24}$$

où $r_{\mathrm{Tmax}} = R/W_{\mathrm{Tmax}}$ avec W_{Tmax} la masse molaire au point de température maximale. On remarque que l'amplitude du pic de température dépend de la masse molaire à travers r_{Tmax}. Puisque nous avons attribué à D et W les valeurs fournies par CHEMKIN, le pic de température devrait être correctement approximé.

On constate de plus que la valeur du pic de température, tout comme T_{CJ}, ne dépend de la capacité calorifique que par sa valeur initiale et sa valeur finale. On peut donc déterminer $C_{v,C}$ et Q en utilisant des valeurs arbitraires pour $C_{v,B}$ et Q_1.

Nous avons vu dans la partie 1.2.1 que seule la valeur de $D = D_{CJ}$ permet que la détonation soit autonome et stationnaire. Si l'on fixe D, une seule valeur de Q correspond à l'état CJ. Dans l'équation 3.14c, le numérateur et le dénominateur tendent tous deux

vers 0. Si le dénominateur atteint la valeur 0 avant le numérateur, $dv/dX = \infty$, ce qui est physiquement impossible. Dans cette condition – qui correspond à une valeur de Q trop grande – le calcul diverge. Si le numérateur atteint la valeur 0 avant le dénominateur, alors cela signifie que la réaction chimique est achevée avant que $M = 1$, ce qui est en désaccord avec la condition *Chapman-Jouguet*. La seule valeur de Q correcte correspond donc au cas où le numérateur et le dénominateur atteignent zéro simultanément. Numériquement, cela revient à déterminer la plus grande valeur de Q pour laquelle le calcul ne diverge pas. On arrête le calcul lorsque M_o se rapproche de l'unité à 10^{-4} près. On obtient $Q = 997\ kJ/kg$.

Détermination de $C_{v,B}$, de Q_1 et de Q_2

On a vu dans le paragraphe précédent que l'état CJ ne dépend que des conditions initiales, de D et γ_{CJ} et pas des caractéristiques de l'onde de détonation au cours de la réaction. En conséquence, l'unique contrainte attachée à la détermination de $C_{v,B}$ et Q_1 est d'approximer correctement les paramètres thermodynamiques de l'état 1-2 (T_{1-2}, P_{1-2} etc ...).

Il existe une infinité de couples ($C_{v,B}$, Q_1) qui permettent d'aboutir à la valeur de T_{1-2} souhaitée. Rappelons qu'on a déterminé précédemment que $C_{v,A} \simeq C_{v,C}$ et $W_A \simeq W_C$. Dans le cadre de notre modèle, on peut donc considérer que le rapport des capacités calorifiques γ est constant, ce qui permet d'exprimer les adiabatiques intermédiaires de la façon suivante :

$$\omega = \frac{k_\gamma - \sigma + 2\beta\frac{Q}{P_o v_o}}{k_\gamma \sigma - 1} \tag{3.25}$$

où $k_\gamma = (\gamma+1)/(\gamma-1)$ et β correspond à l'avancement global de la réaction qui représente la fraction de la chaleur de réaction totale libérée dans l'onde. Puisque l'on connaît ω_{1-2} et σ_{1-2}, on peut déterminer $\beta_{1-2} = Q_1/Q \simeq 0,77$, soit :

$$\begin{cases} Q_1 = 768\ kJ/kg \\ \\ Q_2 = 229\ kJ/kg \end{cases} \tag{3.26}$$

On obtient la bonne valeur de température $T_{1-2} = 3019,3\ K$ si l'on considère $C_{v,B} = 474,0\ J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Comparaison des grandeurs thermodynamiques obtenues avec les cinétiques détaillée et réduite

Le tableau 3.2 présente la comparaison des valeurs de T, P et w fournis par CHEMKIN et ceux que donnent le modèle réduit à deux étapes dans l'onde de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 330\ mbar$. L'état 1-2 correspond au pic de CO dans le calcul effectué avec le modèle détaillé. Or, le modèle réduit ne considérant pas les espèces chimiques, l'état 1-2 avec ce modèle correspond aux valeurs finales pour $Z_2 = 0$, i.e. sans seconde réaction (cas non physique puisque D conserve sa valeur CJ). Les profils de température, pression, volume spécifique et masse molaire obtenus avec la cinétique détaillée

modèle	T_{ZND}	T_{1-2} (K)	T_{CJ}	P_{ZND}	P_{1-2} (bar)	P_{CJ}	w_{ZND}	w_{1-2} (m/s)	w_{CJ}
détaillé	2264,7	3019,3	3201,0	11,438	8,866	6,621	371,07	670,35	931,66
réduit	2264,7	3019,5	3202,0	11,438	8,867	6,629	371,07	670,22	930,85
écart (%)	0	0,01	0,03	$< 10^{-4}$	0,01	0,12	$< 10^{-4}$	0,02	0,09

TAB. 3.2 – Comparaison des valeurs de T, P et w obtenues avec la cinétique détaillée et la cinétique réduite pour la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $Po = 330\ mbar$ et $T_o = 293\ K$.

et le modèle de cinétique réduite sont présentés sur les figures 3.10. Quelle que soit la grandeur considérée, l'écart entre les résultats des calculs menés avec une cinétique détaillée et une cinétique réduite est très faible. En effet, le plus grand écart concerne P_{CJ} et atteint seulement $0,12\%$!

3.3 Conclusion

Les résultats obtenus avec le modèle de cinétique détaillé montrent que la dilution par l'argon du mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ est responsable de la libération non monotone de l'énergie chimique dans la zone de réaction de la détonation. Cette libération d'énergie se produit en deux étapes globales de temps caractéristiques très différents et d'autant plus marqués que la dilution est élevée. L'analyse de l'évolution des espèces chimiques dans la zone de réaction montre que la libération d'énergie repose principalement sur les réactions d'oxydation successives :

$$\underbrace{C_2H_2 + O_2}_{A} \longrightarrow \underbrace{formation\ de\ CO}_{B} \longrightarrow \underbrace{formation\ de\ CO_2}_{C}$$

Le caractère non monotone de la libération de l'énergie chimique est suffisamment marqué pour supposer qu'il ait une influence sur les caractéristiques de la diffraction de la détonation de ces mélanges. Nous avons donc développé un modèle de cinétique chimique réduit comprenant trois espèces (A, B, C) et basé sur l'hypothèse que l'énergie est libérée en deux étapes exothermiques successives et irréversibles :

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Ce modèle réduit peut être ajusté pour reproduire très précisément les résultats obtenus avec le modèle détaillé. Il doit maintenant être validé dans un code instationnaire : c'est l'objet du chapitre suivant.

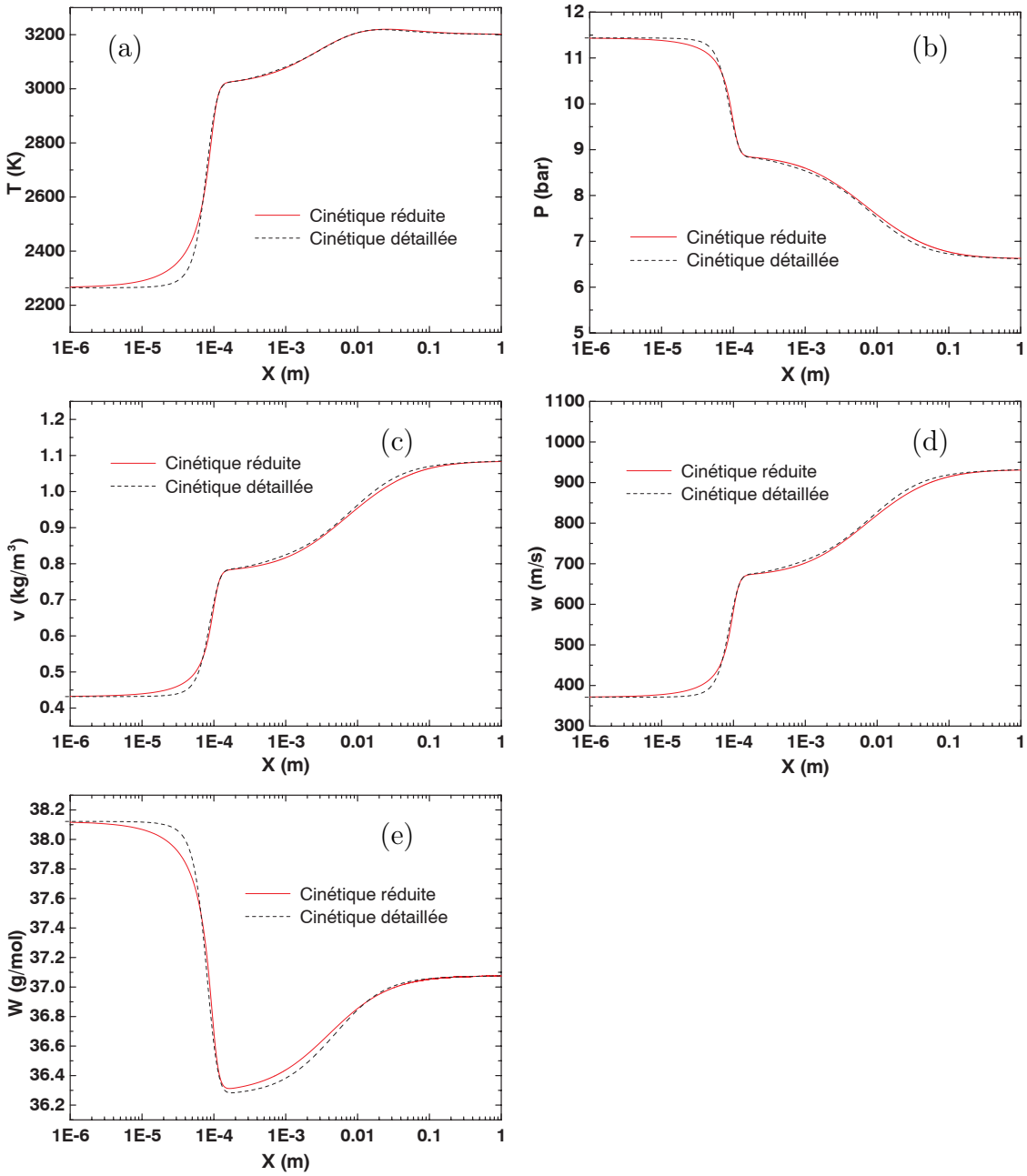


FIG. 3.10 – Comparaison des profils de (a) Température, (b) Pression, (c) Volume spécifique, (d) vitesse du gaz par rapport au front de détonation, (e) Masse molaire, obtenus avec la cinétique détaillée et avec la cinétique réduite.

Chapitre 4

Calculs instationnaires des détonations à double structure cellulaire

Nous avons vu dans le chapitre précédent que dans l'onde de détonation des mélanges acétylène/oxygène fortement dilués par l'argon (plus de 50% en volume), l'énergie chimique est libérée lors de deux étapes exothermiques successives de temps caractéristiques très différents. Ce comportement particulier est similaire à celui décrit pour les mélanges dont NO_2 est l'oxydant et qui présentent, sous certaines conditions de richesse, une structure cellulaire composée de deux niveaux de cellules (figure 4.1). La seule différence notable entre ces deux types de détonation réside dans la répartition de l'énergie chimique libérée entre chacune des étapes exothermiques : la quantité d'énergie libérée lors de la deuxième étape est plus grande dans le cas des détonations à double structure. Le modèle de cinétique réduite présenté dans la partie 3.2 peut donc s'avérer utile pour modéliser le phénomène de double structuration cellulaire. L'objet de ce chapitre est de tester ce modèle sur les systèmes à

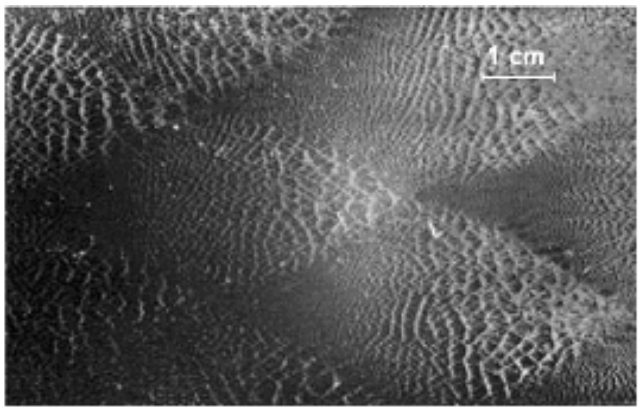


FIG. 4.1 – Structure cellulaire du mélange $H_2 + 0.25(NO_2/N_2O_4)$ à $P_o = 0,5\ bar$ [32].

double structure tels que les mélanges $H_2 - NO_2/N_2O_4$, pour ensuite l'appliquer au mélange acétylène/oxygène dilué par l'argon, ce qui sera l'objet du chapitre 5. Pour cela nous avons utilisé le code EFAE [78] (Enhanced Fuel Air Explosion) développé par Boris Khasainov.

4.1 Description du code EFAE

Comme nous l'avons rappelé dans la partie 3.2.2, la modélisation d'un choc réactif considérant N espèces chimiques nécessite la résolution d'un système de $N+2$ équations différentielles couplées de la forme :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla.\mathbf{f}(\mathbf{u}) = \mathbf{S} \tag{4.1}$$

où $\mathbf{u}$, $\mathbf{f}$ et $\mathbf{S}$ sont les vecteurs :

$$\mathbf{u} \equiv \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ E \\ \rho Y_1 \\ \vdots \\ \rho Y_N \end{pmatrix} \quad \mathbf{f} \equiv \begin{pmatrix} \rho u \\ P + \rho u^2 \\ u(E+P) \\ u\rho Y_1 \\ \vdots \\ u\rho Y_N \end{pmatrix} \quad \mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \rho W_1 \\ \vdots \\ \rho W_N \end{pmatrix} \tag{4.2}$$

Le principal problème de la modélisation des détonations est la présence de forts gradients dus à l'onde de choc. Tout l'enjeu est de parvenir à rendre compte de ces gradients avec un nombre de mailles numériques minimal. En effet, la finesse du maillage contrôle directement le temps de calcul et les gradients contrôlent la dynamique du système. Le code EFAE utilisé pour résoudre le système 4.1 est basé sur la technique FCT [79]. Il fournit un précision d'ordre 4 en espace et 2 en temps.

4.1.1 L'algorithme EFAE

EFAE est un algorithme basé sur la méthode des différences finies. Il peut traiter un large domaine de géométries (planes, axi-symétriques, présence d'obstacles ...) et de conditions aux limites. Il est associé à la méthode à étapes de calcul fractionné ou "time splitting" qui consiste à résoudre indépendamment les processus individuels et à coupler ensuite les résultats des calculs partiels. Dans notre cas, la résolution de la partie chimique est séparée de la partie physique, elle-même divisée pour chacune des dimensions spatiales.

Le principe du flux corrigé et du pas de temps fractionné

L'algorithme de FCT est basé sur le schéma explicite à trois points suivants pour déterminer ρ_i^{n+1} à partir de ρ_i^n, où $\rho_i^n = \rho(x,t)$ est une variable quelconque :

$$\rho_i^{n+1} = a_i \rho_{i-1}^n + b_i \rho_i^n + c_i \rho_{i+1}^n \tag{4.3}$$

Cet algorithme général est réécrit dans une forme équivalente qui garantit la conservation de nos grandeurs :

$$\rho_i^{n+1} = \rho_i^n - \underbrace{\frac{1}{2}[\epsilon_{i+\frac{1}{2}}(\rho_{i+1}^n + \rho_i^n) - \epsilon_{i-\frac{1}{2}}(\rho_i^n + \rho_{i-1}^n)]}_{convection} + \underbrace{[\nu_{i+\frac{1}{2}}(\rho_{i+1}^n - \rho_i^n) - \nu_{i-\frac{1}{2}}(\rho_i^n - \rho_{i-1}^n)]}_{diffusion\ numerique} \tag{4.4}$$

où $\epsilon_{i+\frac{1}{2}} \equiv v_{i+\frac{1}{2}}\ (\Delta t/\Delta x)$, l'indice $i+\frac{1}{2}$ correspondant à la frontière entre les mailles numériques i et $i+1$, ϵ est la fraction de maille parcourue par le fluide pendant Δt et ν est

un coefficient adimensionnel de diffusion numérique. L'introduction du terme non physique de diffusion numérique s'explique par le fait que la discrétisation du domaine engendre un aplatissement de la solution au voisinage des forts gradients (et ce d'autant plus que le maillage est large) semblable à première vue à une diffusion physique. Le second terme de l'équation 4.4 sert à contrebalancer ce phénomène.

La valeur du paramètre ν reste à déterminer. Un analyse de stabilité montre qu'il faut nécessairement que $\nu > \epsilon^2/2$. De plus, la monotonicité de la solution – c.a.d. la non-introduction de maxima non physiques – n'est assurée que si $1-2 \geq \nu \geq |\epsilon|/2$. Cependant, cette dernière contrainte n'est pas acceptable car elle produirait une anti-diffusion trop importante dans les zones où les profils varient peu. L'idée est donc d'utiliser une valeur de ν qui dépende du profil de nos variables et qui soit telle que :

$$\frac{1}{2} \geq \nu \geq \frac{1}{2}\,|\epsilon| \geq \frac{1}{2}\,\epsilon^2 \tag{4.5}$$

FCT introduit un facteur d'ajustement (c dans l'équation 4.6) tel que $c \approx 1-|\epsilon|$ dans les zones de forts gradients et $c \approx 0$ dans les zones lisses :

$$\nu \approx \frac{|\epsilon|}{2}\,(c+|\epsilon|) \tag{4.6}$$

Application du FCT à notre système d'équations couplées

La méthode FCT intègre temporellement le système 4.1 en deux étapes après avoir déterminé le pas Δt. Les équations de conservation sont tout d'abord intégrées du temps initial t^o au temps $t^o + \Delta t/2$. Cette étape intermédiaire permet de calculer les termes de flux et de sources au milieu de la maille numérique. Ensuite, les équations sont intégrées de t^o à $t^o + \Delta t$ en se servant de ces termes moyens. La procédure d'intégration complète est détaillée en Annexe 3.

Cette division du pas d'intégration permet à l'algorithme de passer de l'ordre un à l'ordre deux en temps. Ce second ordre en temps permet également que la phase ait une précision d'ordre quatre.

Pour résoudre un problème multi-dimensionnel, FCT décompose les gradients et intègre successivement chaque équation suivant toutes les directions spatiales. L'équation de transport bidimensionnelle qui s'écrit généralement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + S_x + S_y \tag{4.7}$$

est décomposée en :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + S_x \\ \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + S_y \end{cases} \tag{4.8}$$

En deux dimensions, la procédure est la suivante :

1. Choisir un pas de temps Δt pour lequel ρ est avancé de ρ^o à ρ^n.

2. Avec FCT, on résout l'équation dans la direction X : ρ^o est avancé de Δt pour obtenir un valeur intermédiaire ρ_x.
3. Avec FCT, on résout l'équation dans la direction Y en partant de la solution de l'étape précédente : ρ_x est avancé de Δt pour obtenir ρ_{xy}.
4. On pose $\rho^n = \rho_{xy}$ et on reprend à l'étape 1.

En théorie, un biais peut apparaître dans la solution suivant que l'on commence par intégrer suivant la direction X ou la direction Y. Une manière simple de surmonter ce problème est de mener le calcul deux fois en commençant l'intégration par x puis par y, puis de faire la moyenne des deux résultats obtenus :

$$\rho^n = \frac{1}{2}(\rho_{xy} + \rho_{yx}) \tag{4.9}$$

En pratique, ce biais est souvent faible (comme dans notre cas) et, si ce n'est pas le cas, il est plus avantageux d'utiliser un algorithme purement multi-dimensionnel.

4.1.2 Le maillage adaptatif

Le choix du type de discrétisation du domaine est aussi primordial en simulation numérique que le choix du modèle physique ou que celui de l'algorithme de résolution des équations de conservation. La méthode FCT sur laquelle est basé le code EFAE a été conçue pour limiter la diffusion numérique dans les représentations de type Eulérien. Une approche Lagrangienne multidimensionnelle est difficilement envisageable pour simuler le phénomène de détonation en raison du fort gradient de vitesse matérielle au niveau du front de choc qui engendrerait une trop grande distorsion du maillage. Le code EFAE utilise des grilles eulériennes orthogonales car les formules de différences finies y sont simples.

La problème du maillage en détonation

Pour simuler correctement le phénomène de détonation dans un milieux gazeux homogène, on considère généralement qu'il faut une centaine de mailles numériques au travers d'une cellule de détonation [80]. Or, la dimension des cellules est généralement petite (de l'ordre de quelques millimètres) et très inférieure à la taille caractéristique du domaine de propagation de la détonation. Ainsi, il est déraisonnable en matière de temps de calcul (et de mémoire vive) de mailler uniformément tout le domaine. En effet, si l'on considère une détonation ayant une taille de cellule de 1 mm se propageant dans un tube identique à celui utilisé dans la partie expérimentale (7 m de longueur et 52 mm de diamètre), alors le nombre de mailles nécessaire pour mener le calcul serait d'environ $5200 \times 700000 \approx 3,5.10^9$. Une méthode d'adaptation du maillage a donc été utilisée qui permet de réduire considérablement le temps de calcul tout en conservant la qualité de la solution.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, dans le cas des détonations, la zone de réaction est suivie d'un plan sonique, le plan *Chapman-Jouguet* (CJ). Aucune perturbation engendrée derrière ce plan CJ ne peut rattraper le front : la zone de réaction (subsonique

dans le référentiel de l'onde de détonation) est indépendante des conditions régnant en aval du plan sonique. Or, les travaux présentés dans ce mémoire portent exclusivement sur la structure du front de détonation et non sur la zone de détente derrière ce front. On peut donc se permettre de ne mailler finement que la zone de réaction ($Mach < 1$).

La méthode utilisée

Pour réduire le nombre de mailles le long de l'axe X (direction de propagation), nous avons utilisé une méthode qui permet de conserver une bonne résolution dans la zone de réaction avec un nombre total de mailles acceptable. La dimension des mailles n'est modifiée que dans la direction X ($\Delta Y = Cte$).

La procédure d'adaptation du maillage est la suivante : au début du calcul, la détonation numérique se propage dans un tube de diamètre égal au diamètre réel mais de longueur très inférieure à celle du dispositif expérimental. Les mailles sont initialement carrées et de dimension minimale : $\Delta X_{min} = \Delta Y$. Lorsque l'onde de détonation atteint la limite du domaine initial, la procédure d'adaptation est enclenchée. Une fraction prédéterminée du nombre de mailles total N_X (généralement la moitié : $N_X/2$) garde la dimension minimale juste derrière le front de choc, alors que celles situées en aval sont allongées dans la direction X suivant un progression géométrique :

$$\frac{\Delta X_{i-1}}{\Delta X_i} = q_g \tag{4.10}$$

où q_g est le facteur géométrique tel que $1 < q_g \leq 1,2$ et q_g augmente au cours de la propagation de la détonation. Le surplus de mailles est replacé devant le choc. Ce processus de remaillage est utilisé chaque fois que la détonation arrive à la frontière droite de la grille.

Pour obtenir un résultat de bonne qualité, il faut s'assurer que le maillage reste suffisamment fin dans la zone subsonique comprise entre le choc précurseur et la fin de la réaction chimique. La figure 4.2 présente le résultat d'un calcul 1D où apparaissent simultanément la dimension de la maille ΔX, la pression P et le nombre de Mach en fonction de la distance dans le tube. On voit que la zone de réaction qui est située entre le choc et le point où les courbes de pression et de Mach coupent la droite pointillée est bien résolue avec le maillage le plus fin. Ensuite, la grille s'espace progressivement dans la zone de détente des gaz brûlés selon la relation 4.10 jusqu'à une valeur maximale prédéfinie $\Delta X_{max} \simeq Dt/100$. En 2D, le caractère instationnaire de l'onde de détonation fait que la zone de réaction peut localement être très épaisse. De plus, le front étant plissé, la distance séparant le point le plus avancé du choc de la zone la plus reculée de fin de combustion peut être beaucoup plus importante qu'en 1D. Il convient donc de maintenir un maillage fin sur une longueur supérieure à celle de la zone subsonique fourni par un calcul stationnaire du type de ceux présentés au chapitre 2.

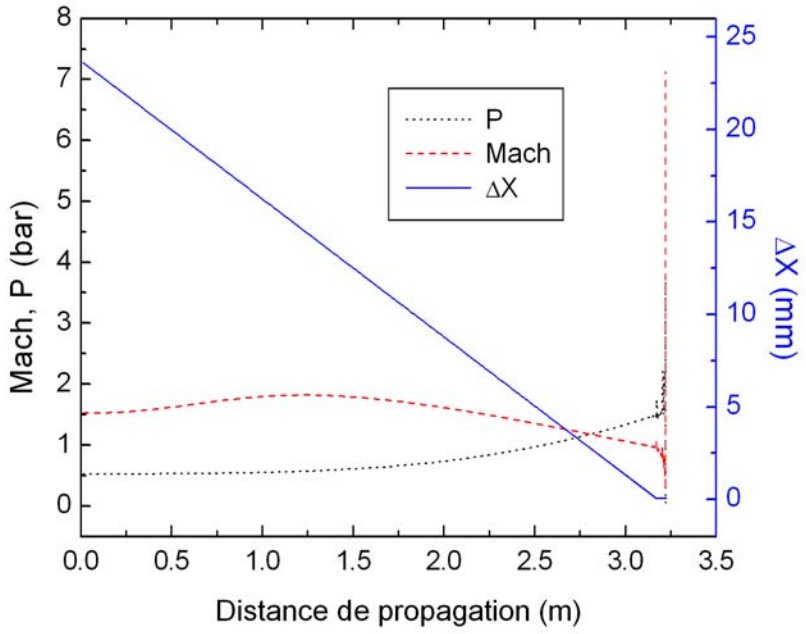


FIG. 4.2 – Représentation de l'évolution de la maille numérique, du profil de pression et du nombre de Mach dans l'onde de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $P_o = 625\ mbar$ et $T_o = 293\ K$.

4.2 Choix des paramètres d'entrée

4.2.1 Description de la chimie et du maillage

Dans nos simulations, la détonation est bidimensionnelle et se propage dans une conduite plane. Le domaine de calcul est de 2000 × 800 mailles, lesquelles ont une dimension minimale de $\Delta X_{min} = \Delta Y_{min} = 5.10^{-5}\ m$. Le maillage reste uniforme et de dimension minimale sur une distance de 5 cm suivant le front de détonation (1000 mailles), ce qui permet de modéliser correctement toute la zone subsonique dans le référentiel lié à l'onde de choc. Derrière cette zone uniforme, la dimension longitudinale ΔX augmente progressivement selon la procédure qui vient d'être décrite. Le nombre de Courant maximum est fixé à 0,4.

Pour simuler le caractère non monotone de la libération d'énergie, nous avons supposé qu'elle s'effectue en deux étapes exothermiques successives $A \rightarrow B \rightarrow C$:

$$\begin{cases} d\beta_1/dt = K_1(1-\beta_1) \\ d\beta_2/dt = K_2(\beta_1-\beta_2) \\ \beta_1(0) = \beta_2(0) = 0 \end{cases} \tag{4.11}$$

Le taux de réaction de chaque étape est modélisé par une loi d'Arrhenius :

$$K_i = Z_i \rho^{n_i} exp\ (-\frac{Ea_i}{RT}) \tag{4.12}$$

avec $i = 1, 2$, où Z_i est le facteur pré-exponentiel, ρ la masse volumique, n_i l'ordre de la réaction et Ea_i l'énergie d'activation. Dans toute l'étude présentée dans ce chapitre, nous

n'avons cependant fait varier que le paramètre Z_2. Les paramètres n_i et E_i sont maintenus constants et leurs valeurs sont de plus identiques pour les deux réactions : $n_1 = n_2 = 1$ et $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$. On fait l'hypothèse simplificatrice que capacité calorifique massique et masse molaire ne varient pas durant tout le processus et valent respectivement $C_v = 1097,6\ J.kg^{-1}.K^{-1}$ et $M = 30,3\ g/mol$. Les conditions thermodynamiques initiales sont : $T_0 = 293\ K$ et $P_0 = 0,05\ bar$. Dans ces conditions, la célérité de détonation Chapman-Jouguet est $D_{CJ} = 2271\ m/s$.

Avant de présenter les résultats de calculs *bidimensionnels instationnaires*, il est intéressant de considérer les solutions *monodimensionnelles stationnaires* des équations de conservation. Celles-ci ont été obtenues au moyen de la méthode décrite dans la partie 3.2. Les calculs stationnaires permettent en particulier de définir des longueurs d'induction (distance séparant le choc du maximum de gradient de température) pour chacune des deux étapes de notre modèle. La figure 4.3 montre un exemple typique de profil de température au sein de l'onde de détonation quand l'énergie est libérée en deux étapes successives avec nos paramètres d'entrée. On voit que, dans un premier temps, la température (courbe noire) augmente rapidement de $T_{ZND} = 2147\ K$ en $X = 0$ à une température intermédiaire qui correspond à la fin de la première réaction $T_{1-2} = 3670\ K$. Ensuite, la température augmente beaucoup plus lentement pour atteindre finalement la valeur *Chapman-Jouguet* $T_{CJ} = 4800\ K$ quand la seconde réaction est achevée. La courbe rouge correspond au gradient de température et caractérise la non monotonicité du taux de libération d'énergie. Le maximum de cette courbe est utilisé pour définir les longueurs d'induction relatives à chaque étape exothermique.

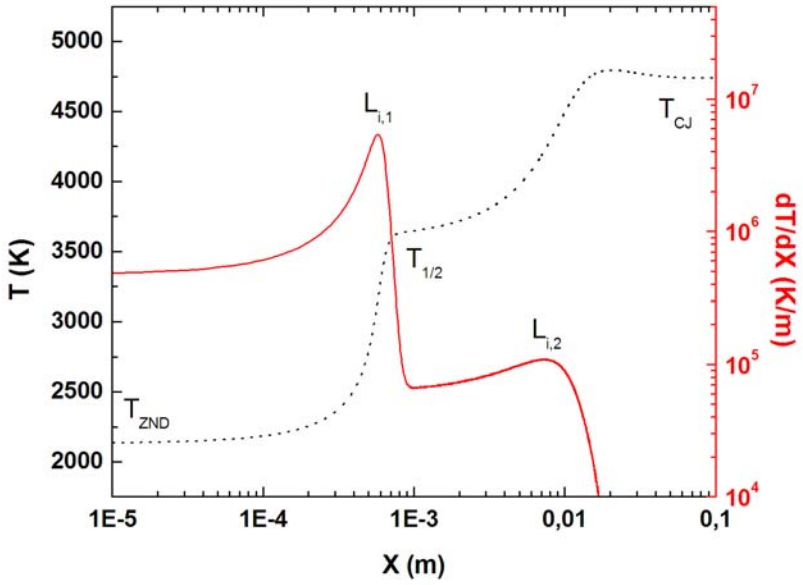


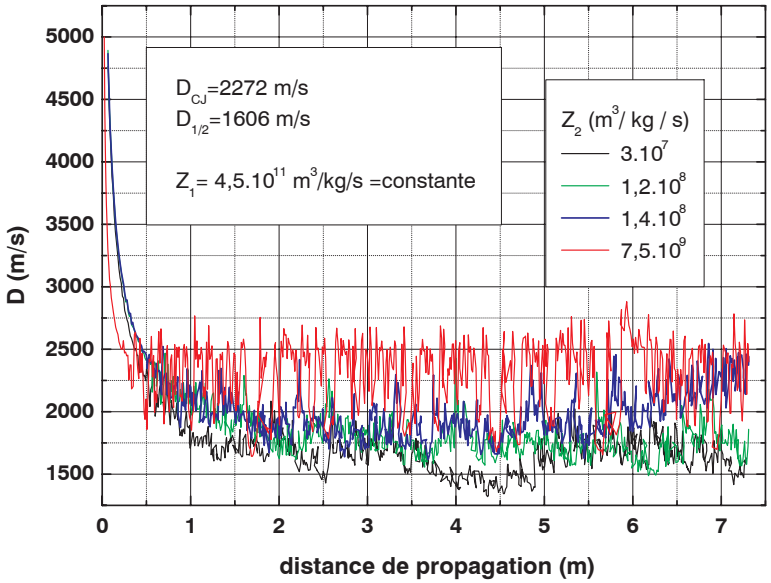
FIG. 4.3 – Exemple de profil de température (trait pointillé) et du gradient de température derrière l'onde de choc, dans le cas d'une libération d'énergie non-monotone.

4.2.2 Régime de transition

Nous proposons ici d'illustrer la spécificité de la libération d'énergie en deux étapes par la mise en évidence d'un phénomène de transition de régime. L'épaisseur de la zone de réaction complète dépend du taux de réaction relatif à chaque étape. Néanmoins, ni l'état final *Chapman-Jouguet* (CJ) ni l'état intermédiaire correspondant à la fin de la première étape $(1-2)$ ne sont affectés par la cinétique puisque notre modèle ignore toute forme de perte.

Par souci de simplicité, le phénomène de transition est ici étudié dans le cas monodimensionnel. Comme indiqué précédemment, les énergies d'activation de chaque étape sont $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$ et $n_1 = n_2 = 1$. Nous considérons le taux de réaction de la première étape $(d\beta_1/dt)$ constant avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, mais faisons varier celui de la seconde $(d\beta_2/dt)$ à travers quatre valeurs attribuées à Z_2 : $3,0.10^7$, $1,2.10^8$, $1,4.10^8$ et $7,5.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

La figure 4.4 présente l'évolution de la célérité de la détonation en fonction de la distance parcourue par l'onde. Pour chacun des quatre cas considérés, on note que la célérité est initialement très élevée. Cela est une conséquence du fait qu'une quantité importante d'énergie est déposée au début du tube pour permettre l'amorçage du mélange : le régime est initialement fort et la détonation est "poussée" par l'énergie d'amorçage (effet piston). La détonation relaxe ensuite vers un régime autonome où les conditions d'amorçage n'influent plus sur les caractéristiques de propagation. On distingue trois comportements différents suivant la valeur du facteur pré-exponentiel Z_2.



en bleu : observation de la transition entre la libération de l'énergie de l'étape 1 et la libération de l'énergie de l'étape 2.

FIG. 4.4 – Illustration de la dynamique du régime de transition en fonction de la valeur de Z_2, pour $Z_2 = 3.10^7\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe noire), $1,2.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe verte), $1,4.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe bleue) et $7,5.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ (courbe rouge). $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Pour la plus grande valeur du facteur pré-exponentiel de la seconde réaction $Z_2 = 7,5.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, la détonation relaxe directement du régime fort au régime autonome et quasi-stationnaire CJ qui est atteint après environ $0,5\ m$ de propagation (courbe rouge). On constate que, même dans le cas monodimensionnel, la propagation de l'onde a un régime pulsatoire : la célérité calculée varie entre 1700 et 2800 m/s. Cela est une conséquence de la forte dépendance à la température du taux de réaction comme le démontrent les calculs de stabilité hydrodynamiques d' Erpenbeck [81]. Néanmoins, la célérité moyenne de détonation correspond bien à la célérité CJ, i.e. $D_{CJ} = 2271\ m/s$.

Pour la plus faible valeur $Z_2 = 3,0.10^7\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, la détonation relaxe du régime fort vers un régime autonome qui n'est pas le régime CJ. En effet, la célérité $D_{1-2} = 1606\ m/s$ est notablement inférieure à D_{CJ}. Dans ce cas, la seconde réaction est très lente et le temps nécessaire pour libérer toute l'énergie qu'elle contient peut être important. L'initiation de la détonation est donc suivie dans un premier temps d'un régime pour lequel l'énergie libérée correspond à celle de la première étape uniquement ($D_{1-2} = 1606\ m/s$). Le comportement est similaire lorsque l'on augmente la valeur du facteur pré-exponentiel à la valeur $Z_2 = 1,2.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. Néanmoins, en l'absence de pertes, ce régime de détonation "basse-vitesse" devrait tendre progressivement vers l'état final CJ quand toute l'énergie a été libérée.

Quand $Z_2 = 1,4.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, on observe clairement sur le graphique (courbe bleue) que la détonation transite depuis le régime pour lequel seule l'énergie de la première étape soutient la détonation ($D_{1-2} = 1606\ m/s$) vers le régime CJ pour lequel l'énergie relative aux deux étapes exothermiques a été libérée ($D_{CJ} = 2271\ m/s$). Ce phénomène de transition de régime est similaire à celui observé dans les mélanges réactifs gazeux contenant des particules d'aluminium [82].

4.3 Influence de la cinétique chimique sur la structure cellulaire de détonation

4.3.1 Influence du taux de réaction de la seconde étape

La structure cellulaire de la détonation est enregistrée expérimentalement par la méthode des plaques enfumées. Cette méthode, décrite dans la partie 2.1.5, consiste à introduire une plaque recouverte de suie dans l'écoulement. Les points triples qui sont des zones de très fortes pressions enlèvent localement la suie, ce qui permet d'enregistrer leur trajectoire. Pour extraire la trajectoire des points triples lors de nos calculs numériques, on exploite leur caractéristique de pression locale élevée. Les plaques enfumées expérimentales sont remplacées par des "plaques numériques" indiquant la valeur de la plus forte pression atteinte en chaque point du système.

Nous considérons dans cette première étude que les deux réactions $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$ libèrent la même quantité d'énergie ($Q_1 = Q_2$). En effet, les doubles structures cellulaires

observées expérimentalement par les auteurs précités correspondent à la détonation de mélanges pour lesquels l'énergie est répartie en proportions comparables entre les deux étapes réactionnelles exothermiques [32, 33, 34, 35]. Nous fixons la cinétique de la première réaction ($Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$) et faisons varier celle de la seconde. Trois types de structures cellulaires de détonation apparaissent en fonction de la valeur attribuée à Z_2. Pour chaque cas considéré, le résultat du calcul stationnaire est également présenté.

a) Etude de T=f(X), dT/dX=f(X) et structure cellulaire

Seconde réaction rapide (Z_2 grand)

Pour rendre la seconde réaction rapide, on attribue à Z_2 une valeur importante. Deux cas sont considérés dans cette sous-section :

– *Le premier cas*, $Z_2 = 6,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, correspond à une seconde réaction très rapide. Le profil stationnaire de température (figure 4.5) est comparable à celui obtenu lorsque l'énergie est libérée de manière monotone en une seule étape. Ainsi, le gradient de température ne présente qu'un seul maximum $(dT/dX)_{max} = 1,60.10^7\ K/m$ pour une longueur d'induction $L_i = 3,3.10^{-4}\ m$.

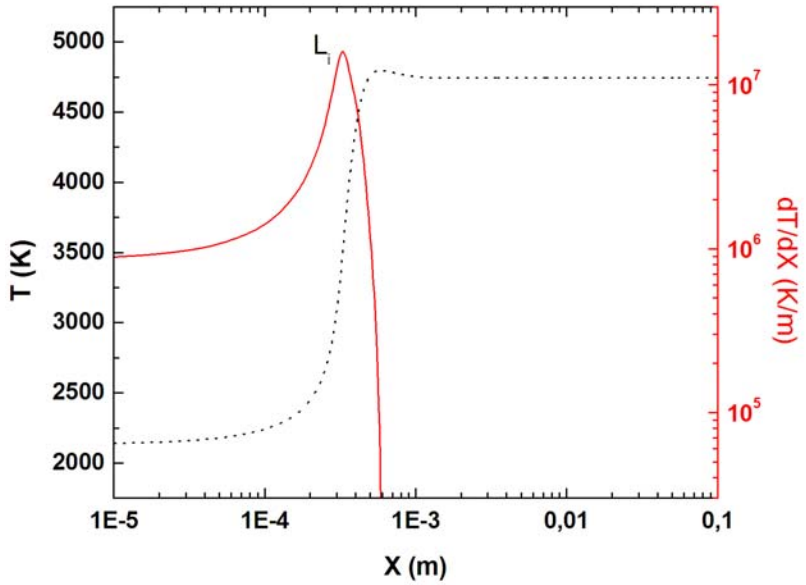


FIG. 4.5 – Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 6.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Le calcul bidimensionnel instationnaire de la figure 4.6 révèle une structure cellulaire composée d'un seul réseau de cellules de petite taille. La largeur caractéristique moyenne λ_1 des cellules est d'environ 2 mm. On constate également que la structure cellulaire est assez irrégulière, ce qui est le cas des détonations pour lesquelles l'énergie d'activation réduite est telle que $Ea/RT_{ZND} > 6$ (critère de Manzhalei [29]). Dans

le cas de ce calcul, $Ea/RT_{ZND} \simeq 14$ ($E_a = 250\ kJ/mol$; $R = 8,314\ J\ mol^{-1}K^{-1}$ et $T_{ZND} \simeq 2150\ K$).

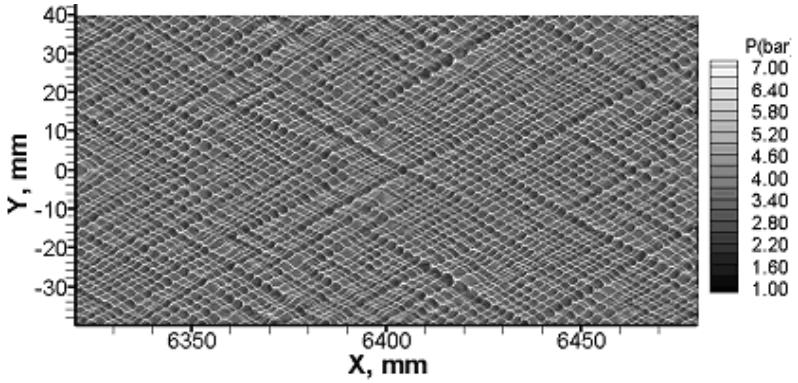


FIG. 4.6 – Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6{\cdot}10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

– *La seconde valeur* : $Z_2 = 1,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, est 6 fois inférieure à la précédente et correspond à la plus faible valeur du taux de seconde réaction pour lequel le gradient de température stationnaire ne présente qu'un seul maximum (figure 4.7). Ce maximum vaut $(dT/dX)_{max} = 1,04.10^7\ K/m$, il apparaît à la distance $L_i = 3,20.10^{-4}\ m$. Ainsi, la longueur d'induction est très proche de la valeur obtenue dans le cas précédent, mais le maximum du gradient de température est plus faible d'environ 60%.

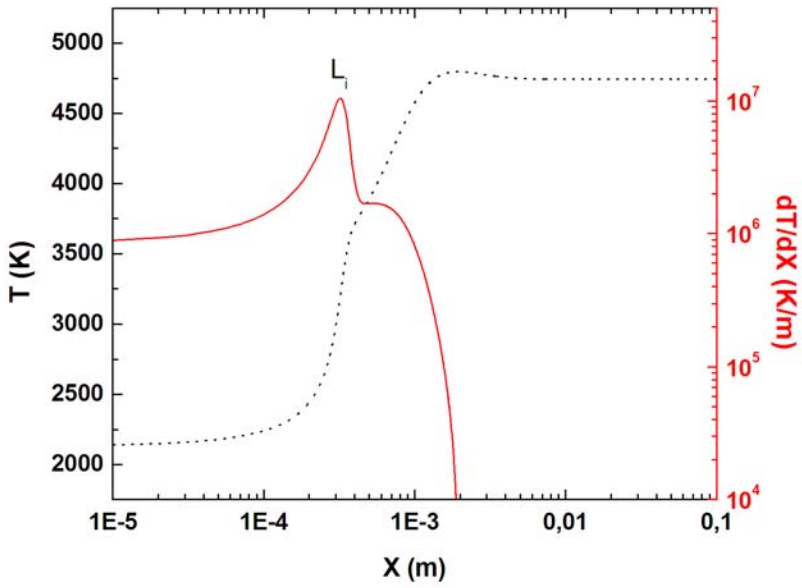


FIG. 4.7 – Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 1{\cdot}10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Le calcul bidimensionnel mené avec $Z_2 = 1,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ne présente qu'un seul niveau de cellules (figure 4.8). Néanmoins, la dimension caractéristique $\lambda_1 \simeq 4\ mm$

est deux fois plus grande que celle observée sur la figure 4.6. Etant donné que L_i reste quasi-constante lorsque Z_2 passe de $Z_2 = 6,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ à $Z_2 = 1,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$, on peut conclure que la longueur d'induction n'est pas seule responsable de la taille caractéristique des cellules de détonation, mais que le maximum du taux de libération d'énergie joue également un rôle important.

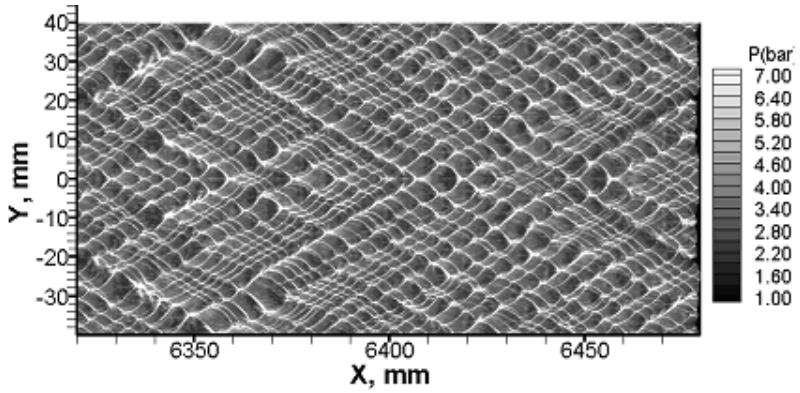


FIG. 4.8 – Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 1,0.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Seconde réaction lente (Z_2 très petit)

Au contraire, pour une valeur de Z_2 très petite, la seconde réaction est lente et la détonation doit se propager sur une grande distance pour que toute l'énergie chimique soit libérée. On observe le même phénomène de transition de régime que dans la partie 4.2.2 : la détonation transite progressivement du régime pour lequel la chaleur de réaction libérée correspond à celle contenue dans la première étape ($D_{1-2} = 1606\ m/s$) vers le régime stationnaire idéal Chapman-Jouguet où l'énergie relative aux deux réactions est entièrement libérée ($D_{CJ} = 2271\ m/s$).

La figure 4.9, présente un résultat correspondant à $Z_2 = 6,0.10^5\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ à une distance pour laquelle $D \simeq 1635\ m/s$. A cet instant, on a bien $D_{1-2} < D < D_{CJ}$ et seule une faible partie de l'énergie contenue dans la deuxième étape est libérée et contribue à la propagation de la détonation. En conséquence, la pression moyenne est visiblement plus faible que dans le cas précédent et ainsi la figure 4.9 est plus sombre que la figure 4.8 (l'échelle est identique pour les figures 4.9 à 4.8). Cette situation est comparable au cas des détonations basse-vitesse observées expérimentalement [36, 37] où l'essentiel de l'énergie contenue dans la seconde réaction est perdu aux parois (figure 4.10). Néanmoins, notre modèle ne considérant aucun phénomène de pertes, la détonation atteindra inéluctablement l'état CJ après la période de transition.

Dans ces conditions, la structure de la détonation (figure 4.9) est constituée de cellules de taille caractéristique d'environ 40 mm, de même origine que celles obtenues dans le calcul précédent, mais beaucoup plus grandes. Certaines grandes cellules contiennent en leur début

un sous-réseau de cellules d'un ordre de grandeur plus petit. Ce phénomène – clairement visible en X=6230 mm et X=6250 mm – n'est pas une conséquence du caractère non monotone de la libération d'énergie. En effet, une telle structure est couramment observée dans les mélanges combustible/oxygène dont l'énergie d'activation respecte le critère de Manzhalei précité. Le résultat de nos simulations est en effet qualitativement semblable aux enregistrements de structures cellulaires observées lors des détonations basse-vitesse comme celui présenté figure 4.10. Dans ce cas de calcul, $E_1/RT_{choc} \simeq 24$. Ainsi, notre modèle de cinétique réduite à deux réactions exothermiques successives semble être utile pour interpréter les détonations basse-vitesse observées dans les gaz.

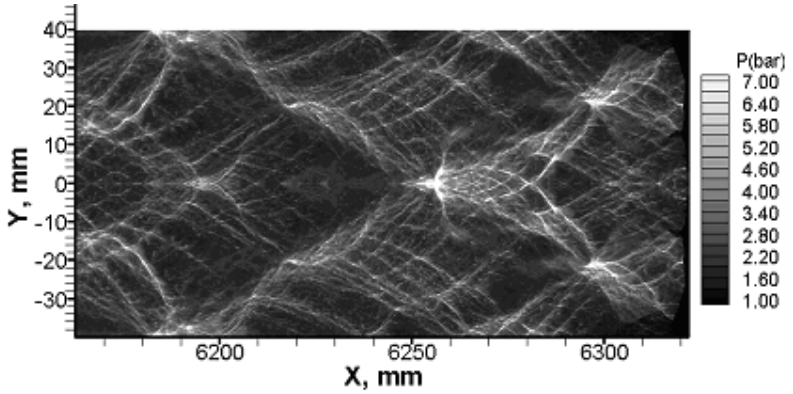


FIG. 4.9 – Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6,0.10^5\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

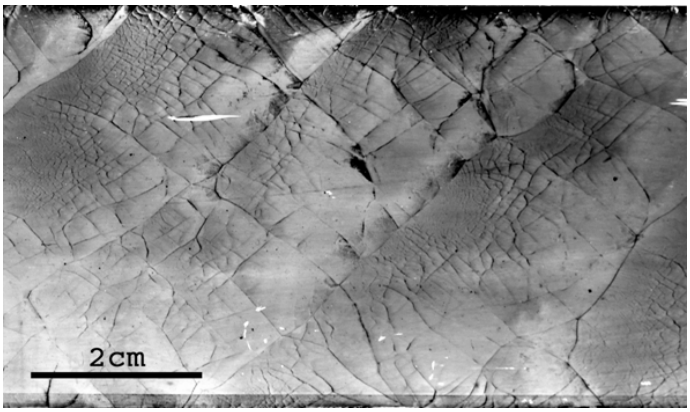


FIG. 4.10 – Photographie de la structure cellulaire de détonation du mélange $H_2 - NO_2/N_2O_4 - 30\%Ar$ ($\rho = 1,2\ kg/m^3$) à $P_o = 1\ bar$ [37].

Valeur intermédiaire de Z_2 : double structure cellulaire

Finalement, une valeur intermédiaire de $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ a été considérée. La solution stationnaire présentée figure 4.11 fait clairement apparaître les deux étapes exothermiques et chaque réaction peut se voir associée une longueur d'induction : $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$ avec $(dT/dX)_{max,1} = 9,69.10^6\ K/m$ pour la première réaction, et une longueur d'induction

environ 10 fois plus grande $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$ avec $(dT/dX)_{max,2} = 1,02.10^{5}\ K/m$ pour la seconde réaction. On a $L_{i,1}/L_{i,2} \approx 0,1$, ce qui correspond approximativement au rapport $K_2/K_1 = (Z_2/Z_1) \times (\rho_{1-2}/\rho_{ZND}) \times exp[E/R \times (1/T_{ZND} - 1/T_{1-2})]$.

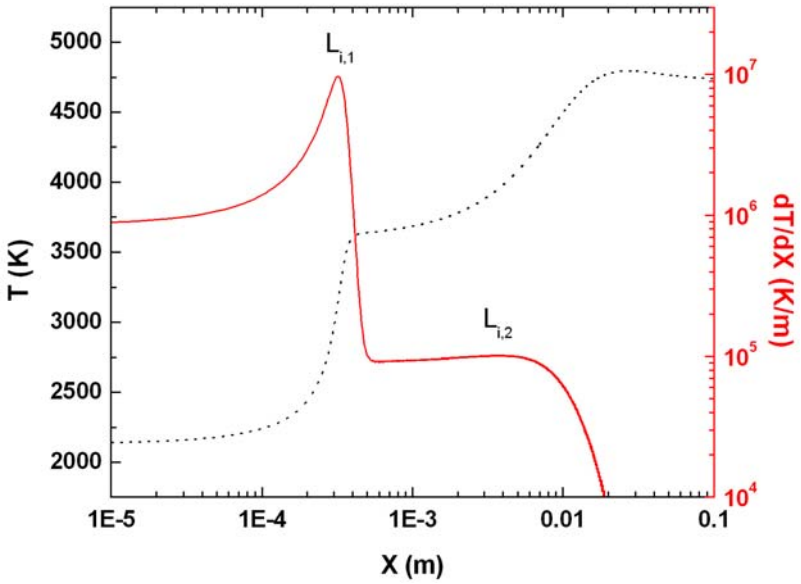


FIG. 4.11 – Profils 1D de température (trait pointillé) et de son gradient dans l'onde de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Les simulations bidimensionnelles (figure 4.12) montrent que, quand le régime autonome et stationnaire est atteint (D proche de D_{CJ}), deux réseaux de cellules de tailles différentes coexistent : de grandes cellules de taille caractéristique $\lambda_2 = 80\ mm$ contiennent des cellules beaucoup plus petites (λ_1 de l'ordre de quelques mm). On constate qu'au milieu des grandes cellules – où $D \approx D_{CJ}$ – $\lambda_1/\lambda_2 \approx 0,05$, ce qui est proche du rapport des longueurs d'induction $L_{i,1}/L_{i,2} \approx 0,1$. Contrairement au cas de la figure 4.9, les petites cellules remplissent entièrement chaque grande. Conformément aux résultats obtenus expérimentalement (cf. figure 4.1), λ_1 croît au sein des grandes structures suivant le sens de propagation de la détonation. Au début des grandes cellules, la détonation est localement très forte, ce qui implique une diminution de $L_{i,1}$. Dans ces conditions, la sous-structure observée expérimentalement est très petite. Les calculs aboutissent cependant à une valeur de λ_1 supérieure à celle obtenue expérimentalement. Cela est dû au fait que le maillage utilisé ne permet pas de rendre compte des échelles trop petites.

La figure 4.13 correspond à la même cinétique mais avec une maille numérique deux fois plus grande ($\Delta X_{min} = \Delta Y_{min} = 10^{-4}\ m$), ce qui a permis de mener le calcul dans un canal plus large : 160 mm (1600 mailles selon y) au lieu de 40 mm. On constate que les grandes cellules ne semblent pas affectées par le changement de maillage et $\lambda_2 = 80\ mm$ comme sur la figure 4.12. En revanche, l'augmentation de λ_1 au sein des grandes cellules est moins marquée.

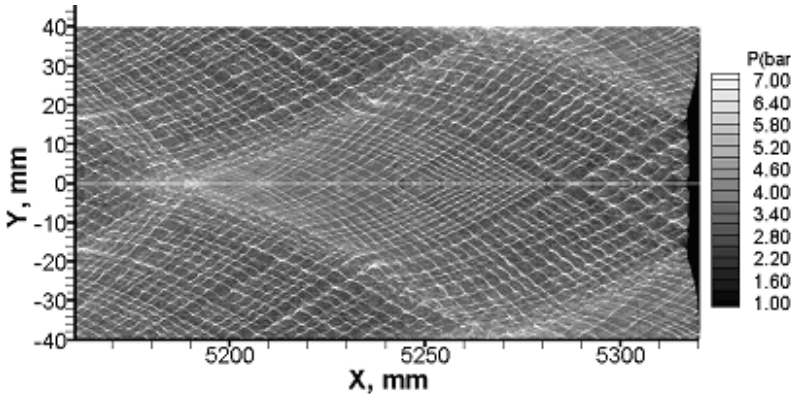


FIG. 4.12 – Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ avec $\Delta X_{min} = \Delta Y = 5.10^{-5}\ m$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

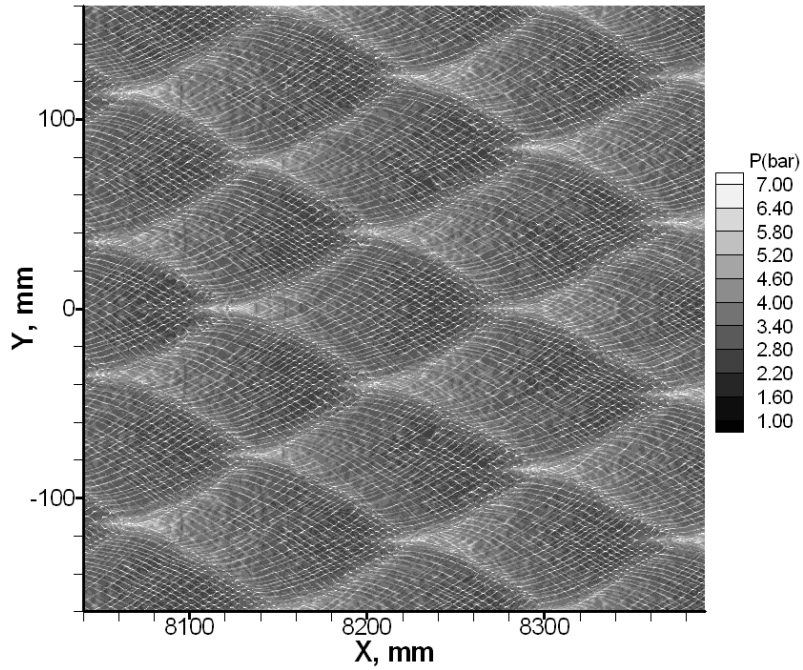


FIG. 4.13 – Structure cellulaire de détonation pour $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ avec $\Delta X_{min} = \Delta Y_{min} = 10^{-4}\ m$. $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

Malgré la difficulté de modéliser les plus petites cellules, les calculs montrent sans ambiguïté qu'une détonation à deux niveaux de structure cellulaire liée à une libération d'énergie non-monotone produite par deux réactions successives peut être reproduite numériquement.

b) Etude du champ de pression P=f(X) et de concentration A=f(X)

Il est important de comprendre comment évoluent la pression et les réactions chimiques au sein de l'onde de détonation au cours de sa propagation. Dans un premier temps, analysons la figure 4.14 qui présente le champ de pression (partie supérieure) et celui de la concentration de l'espèce A au même instant. Il apparaît que la zone de réaction de la

première étape est tellement fine que sa forme est similaire à celle du front de choc. On remarque cependant la présence de petites poches de gaz frais derrière le front, près du plan $y = 0$. Néanmoins, nous focaliserons notre attention sur le profil d'avancement de la seconde étape uniquement. La première étape étant notablement plus rapide que la seconde, on peut facilement estimer la concentration massique de l'espèce intermédiaire comme $B = 1 - C$.

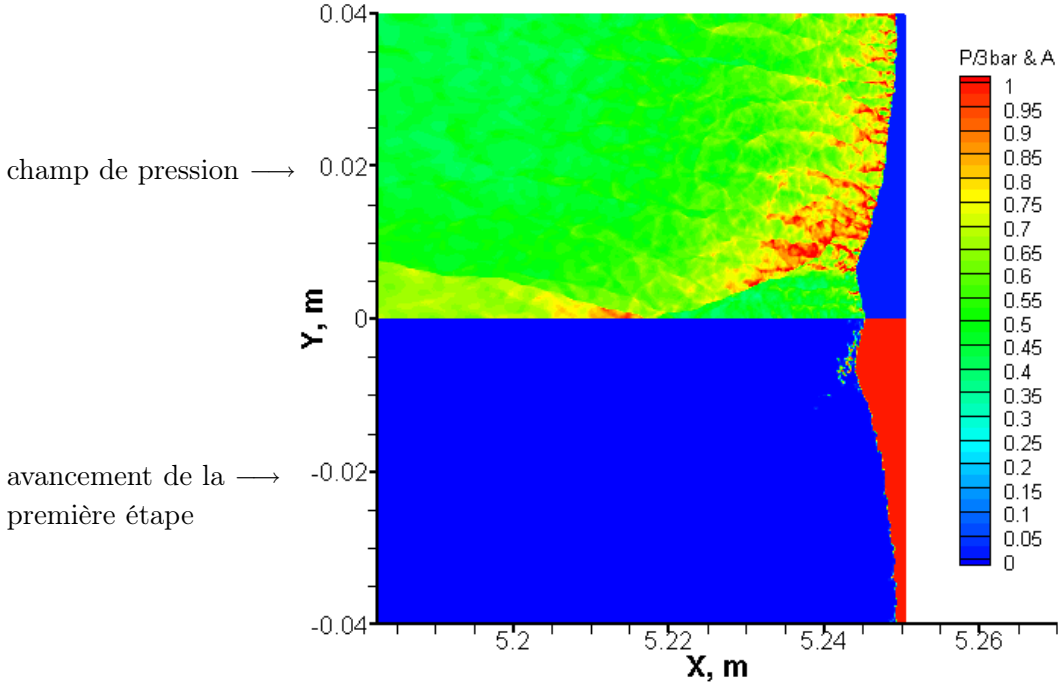


FIG. 4.14 – Champs de pression (en haut) et de concentration de l'espèce A à $t = 2,331\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

On observe aisément sur le champ de pression que le front de détonation comprend deux types d'ondes transverses : de petites ondes qui apparaissent comme conséquence de la première étape exothermique et d'autres ondes beaucoup plus grandes dues à la seconde. La trajectoire des petites ondes transverses laisse sur les plaques numériques la structure cellulaire de taille caractéristique λ_1 et de la même manière la trajectoire des grandes ondes transverses définit la structure de taille caractéristique λ_2.

Les résultats pour ce même calcul sont présentés à plusieurs instants successifs sur les figures 4.15 et 4.16, où les champs de pression (P) sont présentés dans la colonne de gauche la colonne de droite correspondant aux champs de concentration massique de l'espèce C.

A $t = 2,277\ ms$ (figure 4.15-a), deux grandes ondes transverses viennent de rentrer en collision sur le plan de symétrie du système. La pression atteinte à ce point de collision est très élevée et la détonation forte ainsi générée se propage à une célérité supérieure à D_{CJ}. Le profil de concentration correspondant montre que la zone de réaction est beaucoup plus fine dans la zone où la détonation est forte.

Aux instants suivants (figures 4.15-b et 4.15-c), les grandes ondes transverses se pro-

pagent vers les parois du canal. La vitesse longitudinale du choc au niveau du plan de symétrie commence à diminuer, les petites ondes transverses s'affaiblissent parallèlement à la diminution de la pression moyenne. Les champs de concentration correspondant à ces deux instants montrent l'épaississement progressif de la zone de réaction le long du plan $y = 0$.

Les figures 4.16 correspondent à des instants consécutifs à la réflexion des grandes ondes transverses sur les parois du système. Deux détonations fortes apparaissent sur ces parois et, comme précédemment, la pression y atteint un niveau très élevé et l'épaisseur de la flamme est beaucoup plus fine qu'au niveau de l'axe. En effet, le long de l'axe, la célérité de détonation décroît d'une valeur proche de D_{CJ} (figure 4.16-b) à $D < D_{CJ}$ (figure 4.16-c), les petites ondes transverses s'affaiblissent et la zone de réaction s'épaissit.

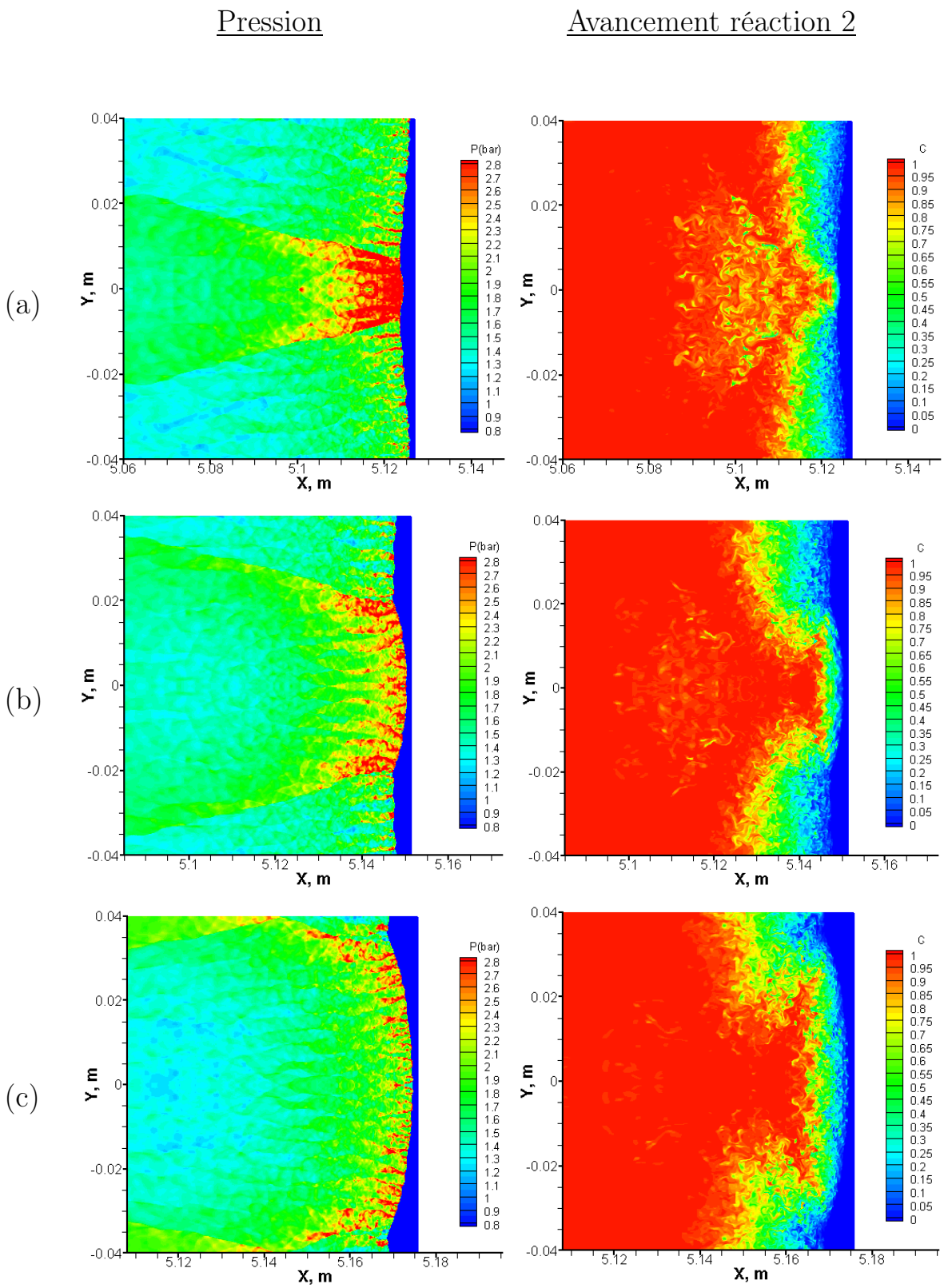


FIG. 4.15 – Champ de pression (P) et concentration de l'espèce C aux instants (a) $t = 2,277\ ms$, (b) $t = 2,287\ ms$ et (c) $t = 2,298\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

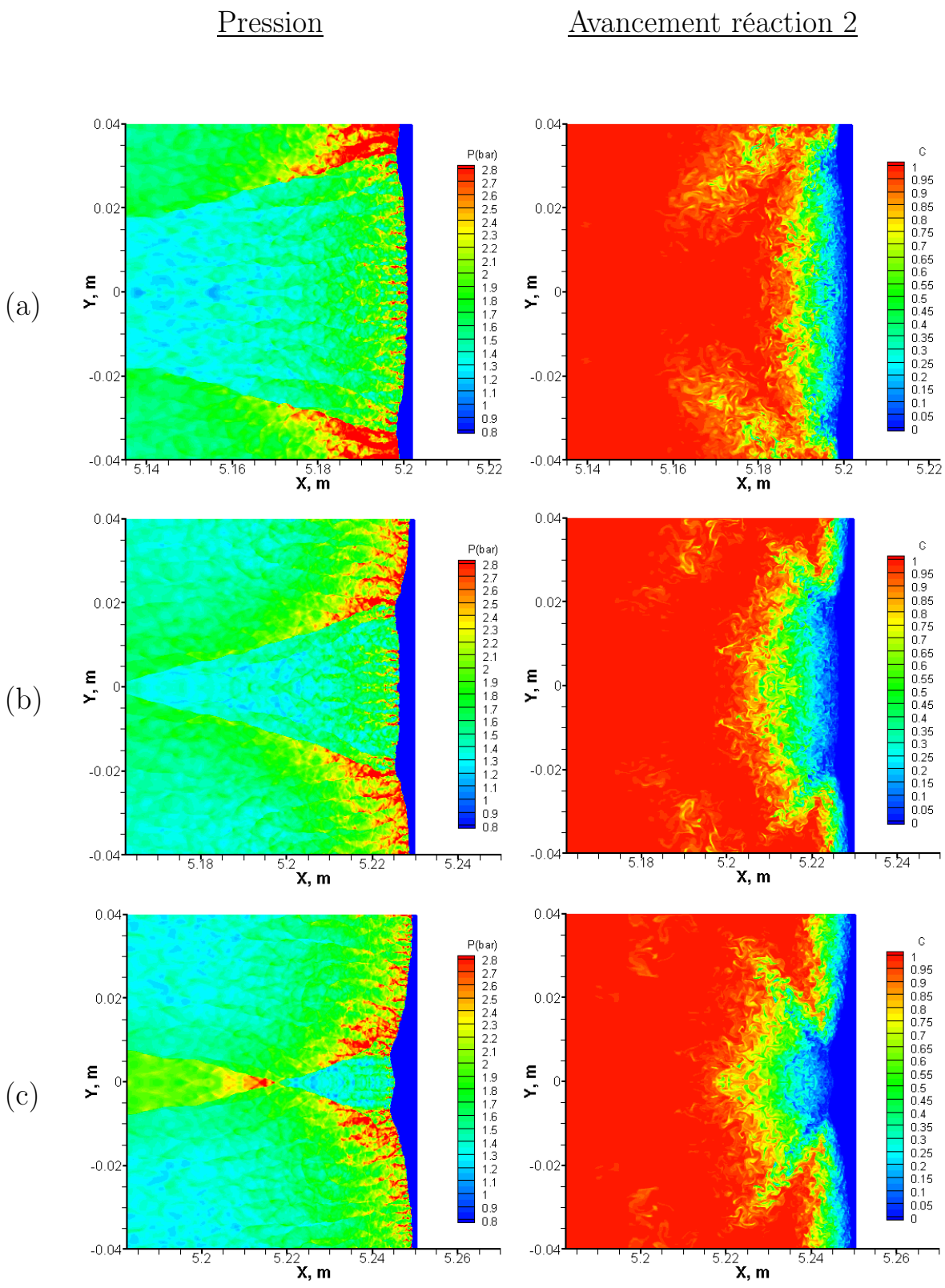


FIG. 4.16 – Champ de pression (P) et concentration de l'espèce C aux instants (a) $t = 2,304\ ms$, (b) $t = 2,310\ ms$ et (c) $t = 2,322\ ms$, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

4.3.2 Apparition de la double structure cellulaire

Les résultats de simulation faisant apparaître une double structure cellulaire présentés jusqu'à maintenant (figures 4.12 et 4.13) correspondent au cas d'un régime autonome quasi-stationnaire pour lequel les deux niveaux de cellules sont parfaitement établis. Cette partie traite du développement de la structure cellulaire double au cours de la propagation de la détonation.

La figure 4.17 retrace l'histoire de la trajectoire des points triples de la détonation en fonction de sa distance de propagation ($Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$; $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$). En $X = 4990\ mm$, la détonation est plane, c'est le résultat d'un calcul mené jusque là en $1D$.

Dans les premiers instants de propagation (jusqu'à $X \simeq 5000\ mm$), aucune trace traduisant l'existence d'un point triple n'est visible sur l'enregistrement numérique. Cependant, le front cesse d'être parfaitement plan et de petites perturbations transverses au front commencent à se développer. Ces perturbations – non visibles sur la figure en raison de l'échelle de pression choisie – sont engendrées par le "bruit numérique" inhérent à toute modélisation numérique. Ce "bruit" favorise la formation des points triples dans l'onde de détonation.

Les perturbations transversales, initialement très faibles, sont rapidement amplifiées par le fort couplage entre l'hydrodynamique et le terme de production chimique (loi d'Arrhénius). Ainsi, dès $X = 5000\ mm$, le front de détonation a une structure complexe engendrée par l'apparition de points triples qui se déplacent le long du front dont la trajectoire détermine des cellules de dimension λ_1. La détonation n'est cependant constituée que d'un seul niveau de cellules.

Dans les instants suivants, on constate que les petites cellules deviennent de plus en plus irrégulières. Parallèlement à cela, il est manifeste qu'à partir de $X = 5310\ mm$ le front de détonation commence à se plisser : des perturbations transversales, d'amplitudes bien supérieures à celles qui sont à l'origine du réseau de petites cellules, commencent à s'amplifier. Finalement, de la même manière que sont apparus les points triples engendrés par la première étape exothermique, les perturbations transversales de grande amplitude croissent jusquŠà former une onde de choc. Une première collision de points triples a lieu en $X = 5405\ mm$. Les grandes cellules ainsi formées ont une taille caractéristique $\lambda_2 \simeq 80\ mm$.

Le double réseau de cellules obtenu est périodique. Aucune conclusion ne peut ici être tirée sur la régularité de la grande cellule. En effet, le fait que λ_2 soit de la dimension du diamètre du canal a un effet stabilisateur sur la structure. Un calcul mené dans un canal de diamètre d supérieur ($d \simeq 4\ \lambda_2$ sur la figure 4.13) présente un réseau de grandes cellules plus irrégulier.

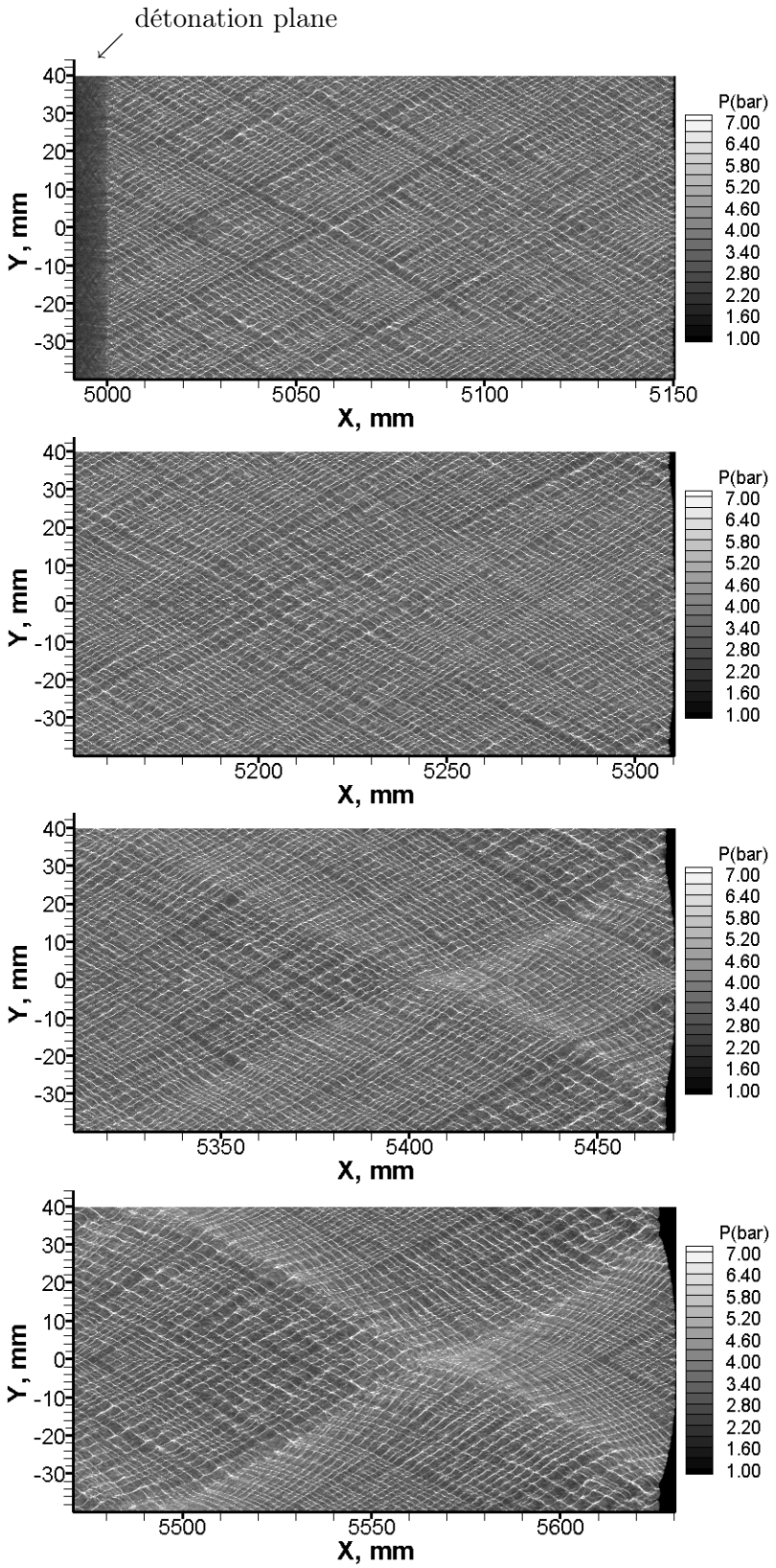


FIG. 4.17 – Apparition de la double structure cellulaire, pour $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$.

4.3.3 Influence de l'énergie d'activation

Dans cette partie nous étudions l'influence des énergies d'activation (Ea_1 et Ea_2) de chacune des deux étapes sur la structure cellulaire de détonation.

La partie précédente a permis d'obtenir certaines informations sur les conditions d'existence de la double structure. En particulier – et conformément aux observations antérieures – le réseau de grandes cellules n'est apparu dans nos modélisations numériques que lorsque la dérivée de la température présente deux maxima. Nous avons également constaté dans le cas où la seconde réaction est suffisamment rapide que la valeur de λ ne dépend pas uniquement de la longueur d'induction L_i (calculée en stationnaire), mais également du taux de libération d'énergie (à travers la valeur de $(dT/dX)_{max,1}$). C'est ce dernier point que permet d'approfondir l'étude des énergies d'activation.

Pour une longueur d'induction L_i donnée, il est en effet possible de définir une infinité de couples $(Ea_i\,;\,Z_i)$ dans l'expression du taux de libération d'énergie. Ces couples ont été déterminés à l'aide de calculs de l'onde de détonation stationnaire menés avec le modèle de cinétique réduite. Dans toute cette partie, les longueurs d'induction de la première et de la seconde étape restent inchangées, à savoir :

$$\begin{cases} L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m \\ L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m \end{cases} \tag{4.13}$$

Ces valeurs ont permis de simuler la double structure de détonation. En revanche, les maxima du gradient de température varient considérablement avec la modification des valeurs d'énergies d'activation. Dans la partie 4.3, nous avons fixé $Ea_1 = Ea_2 = 250\ kJ/mol$. Ici, on considère des énergies d'activation variant pour Ea_1 de 102 à 360 kJ/mol et pour Ea_2 de 250 à 432 kJ/mol. On ne modifie pas les ordres de réactions qui sont $n_1 = n_2 = 1$.

Influence de Ea_1

Les paramètres du taux de libération d'énergie de la seconde étape sont d'abord fixés aux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} Ea_2 = 250\ kJ/mol \\ Z_2 = 6,0.10^{8}\ m^3kg^{-1}s^{-1} \end{cases} \tag{4.14}$$

Au moyen de calculs de l'onde de détonation stationnaire, on détermine sept valeurs du couple $(Ea_1\,;\,Z_1)$ qui donnent toutes $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$ (tableau 4.1). On constate que la valeur maximale du gradient de température augmente considérablement lorsque l'on modifie l'énergie d'activation (de $Ea_1 = 102$ à 360 kJ/mol). Ainsi, l'augmentation de Ea_1 d'un facteur d'environ $3,5$ fait croître le maximum du gradient $(dT/dX)_{max,1}$ d'un facteur 30 : $(dT/dX)_{max,1} = 1,42.10^6$ pour $Ea_1 = 102$ et $(dT/dX)_{max,1} = 4,20.10^7\ K/m$ pour $Ea_1 = 360\ kJ/mol$. Par conséquent, si dans tous les cas l'énergie chimique contenue dans la première étape est entièrement libérée à une distance au front de choc comparable, la libération d'énergie est d'autant plus "brusque" que l'énergie d'activation est grande. Cela est clairement visible sur les profils de température de l'onde de détonation stationnaire calculés pour les sept couples $(Ea_1\,;\,Z_1)$ du tableau 4.1 et présentés à la figure 4.18.

Ea_1 (kJ/kg)	Z_1 $(m^3kg^{-1}s^{-1})$	$(dT/dX)_{max,1}$ (K/m)
102	$1,50.10^8$	$1,42.10^6$
128	$7,58.10^8$	$2,24.10^6$
160	$4,46.10^9$	$3,37.10^6$
200	$3,58.10^{10}$	$5,37.10^6$
250	$4,50.10^{11}$	$9,69.10^6$
300	$5,72.10^{12}$	$1,86.10^7$
360	$1,28.10^{14}$	$4,20.10^7$

TAB. 4.1 – Ensemble de couples (Ea_1 ; Z_1) et valeurs du gradient maximum de température pour le cas où $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}$ m.

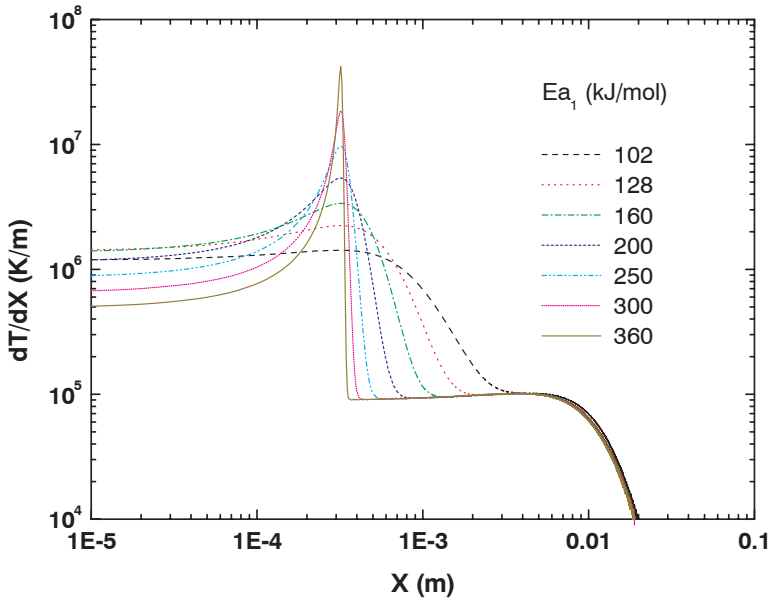


FIG. 4.18 – Profils des gradients de température pour chacun des couples (Ea_1 ; Z_1) présentés au tableau 4.1 où $L_{i,1} = 3,2.10^{-4}$ m.

Les calculs bidimensionnels instationnaires ont étés menés avec une méthodologie identique à celle de la partie 4.3 : le domaine de calcul est de 2000×800 mailles, lesquelles ont une dimension minimale de $\Delta X_{min} = \Delta Y_{min} = 5.10^{-5}$ m et le maillage reste uniforme sur une distance de 50 mm suivant le front de détonation (1000 mailles).

La figure 4.19 présente le résultat obtenu lorsque $Ea_1 = 102$ kJ/mol. Dans ces conditions, la valeur maximale du gradient de température est $(dT/dX)_{max,1} = 1,42.10^6$ K/m. Un seul réseau de cellules apparaît. Ces cellules sont très irrégulières puisque leurs tailles caractéristiques varient entre $\lambda \simeq 2$ mm et $\lambda \simeq 20$ mm.

La figure 4.20 présente le résultat obtenu pour une énergie d'activation 20% plus grande que celle de la figure 4.19, i.e. $Ea_1 = 128$ kJ/mol. Parallèlement, le maximum du gradient

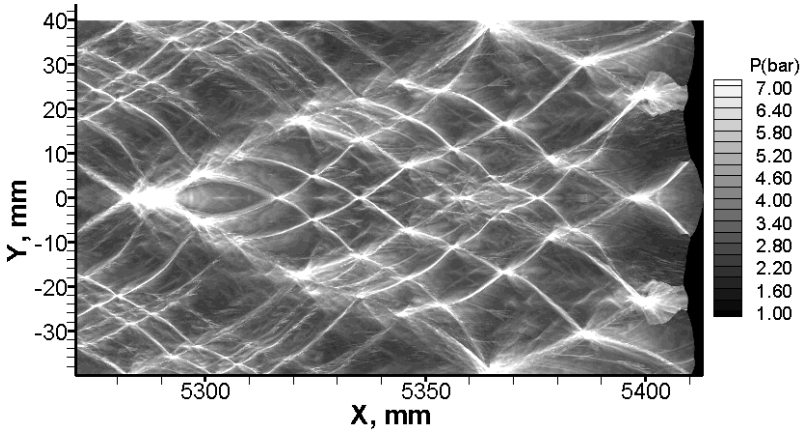


FIG. 4.19 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 102\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 1,50.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

de température augmente d'environ 60% pour atteindre $(dT/dX)_{max,1} = 2,24.10^6\ K/m$. Là encore, on ne distingue qu'un seul réseau de cellules irrégulières, dont on peut estimer la taille moyenne à environ $\lambda \simeq 5\ mm$. Il est manifeste que la taille caractéristique moyenne des cellules de détonation de la figure 4.20 est inférieure à celles de la figure 4.19. Ce résultat semble suivre la tendance générale déjà décrite dans la partie 4.3 (grandes valeurs de Z_2) qui montre que la taille des cellules de détonation diminue quand le maximum du gradient de température dans l'onde de détonation stationnaire augmente.

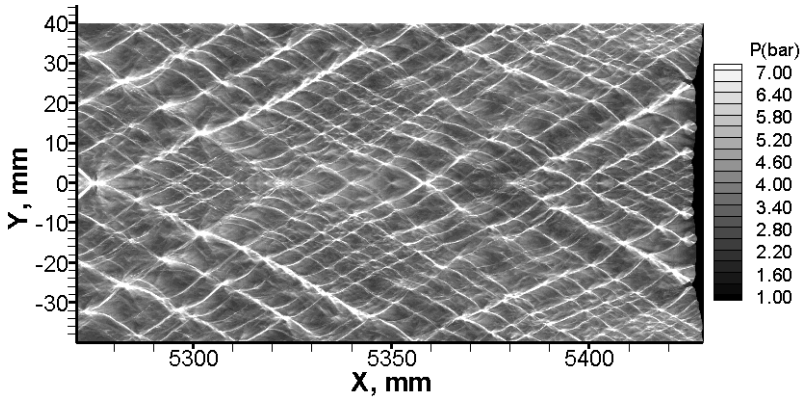


FIG. 4.20 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 128\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 7,58.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

La figure 4.21 est le résultat d'un calcul mené avec une énergie d'activation encore plus grande, i.e. $Ea_1 = 160\ kJ/mol$ ce qui correspond à $(dT/dX)_{max,1} = 3,37.10^6\ K/m$. Deux réseaux de cellules coexistent : le réseau de petites cellules est compris dans des cellules de tailles caractéristiques beaucoup plus grandes. Les cellules correspondant à la première libération d'énergie ont une taille caractéristique $\lambda_1 \simeq 3\ mm$, et les grandes cellules sont de

la largeur du domaine de calcul, soit $\lambda_2 = 80\ mm$. Contrairement au cas de double structure présenté dans la partie précédente, les limites de chaque grande cellule sont cependant moins marquées. Néanmoins, on peut déjà constater l'augmentation de λ_1 au sein de chaque grande cellule dans la sens de la propagation de la détonation.

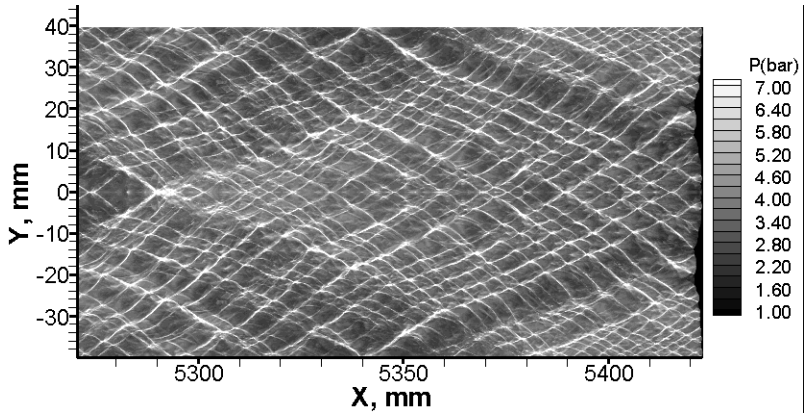


FIG. 4.21 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 160\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,46.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

Les figures 4.22, 4.23 et 4.24 ont été obtenues avec $Ea_1 = 200$; 250 et 300 kJ/mol respectivement. La valeur $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ pour laquelle $(dT/dX)_{max,1} = 9,69.10^6\ K/m$ correspond à notre "cas de référence" déjà commenté dans la partie précédente. $Ea_1 = 200\ kJ/mol$ correspond à une énergie 20% inférieure et un gradient maximum $(dT/dX)_{max,1} = 5,37.10^6\ K/m$ deux fois plus petit. $Ea_1 = 300\ kJ/mol$ correspond à une énergie 20% supérieure et un gradient maximum $(dT/dX)_{max,1} = 1,86.10^7\ K/m$ deux fois plus grand. Dans cette gamme d'énergies d'activation, la double structuration apparaît clairement et les résultats sont très similaires en dépit de l'importante variation du maximum de $(dT/dX)_{max,1}$.

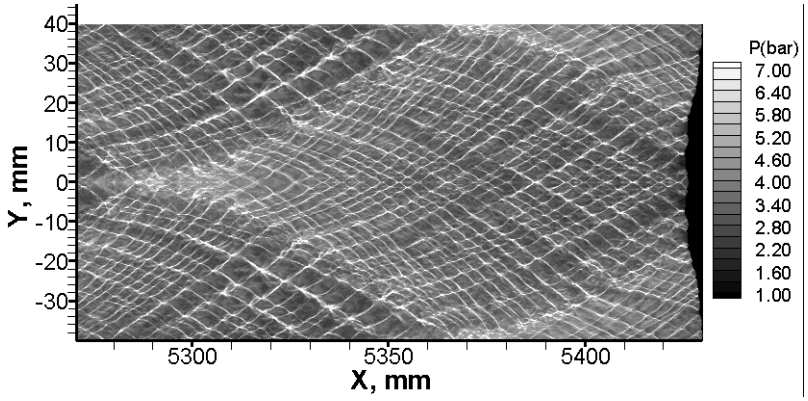


FIG. 4.22 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 200\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 3,58.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

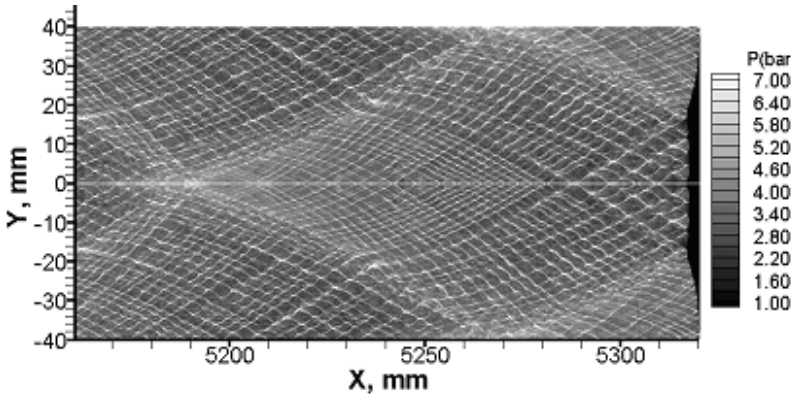


FIG. 4.23 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,50.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

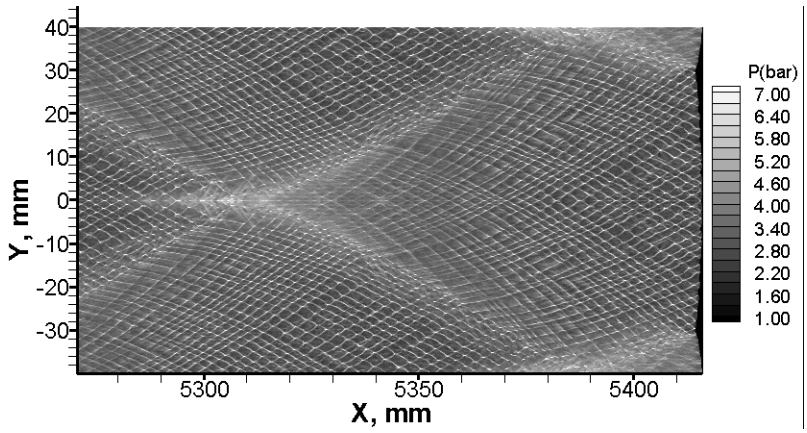


FIG. 4.24 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 300\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 5,72.10^{12}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

La figure 4.25 ($Ea_1 = 360\ kJ/mol$) est un cas limite où la première réaction est trop raide pour être bien résolue par le maillage. En conséquence, aucune structure n'est observable en début des grandes cellules où la détonation est localement forte. Par contre, la grande cellule conserve sa largeur caractéristique.

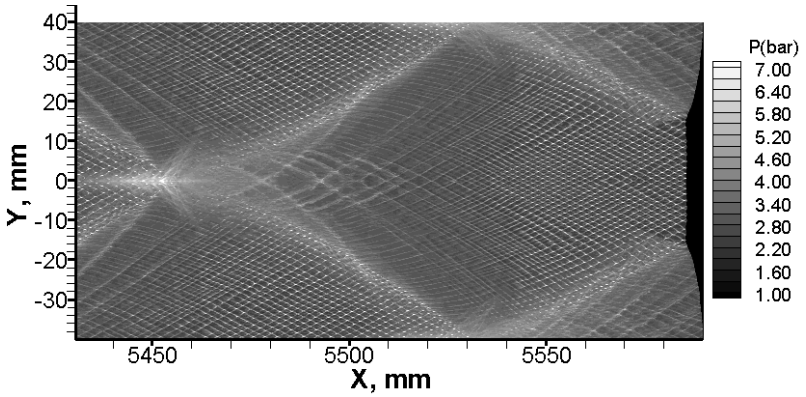


FIG. 4.25 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 360\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 250\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 1,28.10^{14}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 6,0.10^8\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,1} = 3,2.10^{-4}\ m$).

Influence de Ea_2

Les paramètres du taux de réaction de la première étape ont maintenant les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} Ea_1 = 250\ kJ/mol \\ Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1} \end{cases} \tag{4.15}$$

De la même manière que précédemment, on détermine des couples (Ea_2 ; Z_2) qui donnent tous une même longueur d'induction de seconde étape : $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$. Les quatres valeurs de Ea_2 considérées (tableau 4.2) sont toutes égales ou supérieures à la valeur de référence $Ea_2 = 250\ kJ/mol$. En effet, pour des valeurs inférieures, la dérivée de la température ne présente pas de second maximum et $L_{i,2}$ n'est donc pas défini. Les profils de

$Ea_2\ (kJ/kg)$	$Z_2\ (m^3kg^{-1}s^{-1})$	$(dT/dX)_{max,2}\ (K/m)$
250	$6,00.10^8$	$1,02.10^5$
300	$4,06.10^9$	$1,54.10^5$
360	$3,26.10^{10}$	$2,18.10^5$
432	$3,34.10^{11}$	$2,94.10^5$

TAB. 4.2 – Ensemble de couples (Ea_2 ; Z_2) et valeurs du gradient maximum de température pour le cas où $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$.

température de l'onde stationnaire sont présentés figure 4.26. Le gradient maximum de température $(dT/dX)_{max,2}$ varie d'un facteur trois sur la plage des valeurs de Ea_2 considérées : $(dT/dX)_{max,2} = 1,02.10^5\ K/m$ pour $Ea_2 = 250\ kJ/mol$ et $(dT/dX)_{max,2} = 2,94.10^5 K/m$ pour $Ea_2 = 432\ kJ/mol$.

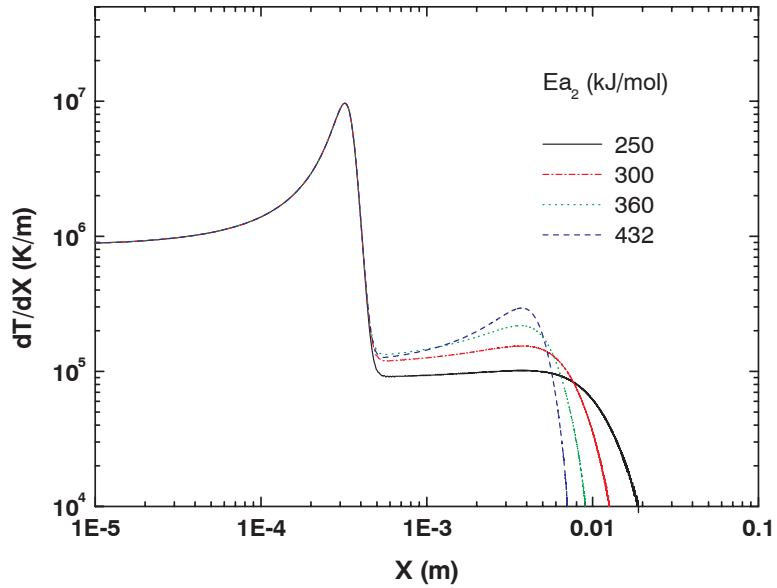


FIG. 4.26 – Profils des gradients de température pour chacun des couples $(Ea_2\,;\,Z_2)$ présentés au tableau 4.2 où $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$.

La figure 4.27 présente la structure cellulaire obtenue lorsque l'énergie d'activation de la seconde réaction est de 20% supérieure au cas de référence, i.e. $Ea_2 = 300\ kJ/mol$. Dans ces conditions, le maximum de $(dT/dX)_{max,2}$ augmente d'environ 50% de $1,02.10^5$ à $1,54.10^5\ K/m$. La structure cellulaire reste composée de deux niveaux de cellules, $\lambda_1 \simeq 1\ mm$ et $\lambda_2 = 80\ mm$. Certaines différences sont cependant à noter comparativement au cas de référence (figure 4.23) : tout d'abord, les grandes cellules sont moins régulières que dans le cas de référence ; ensuite, la largeur des petites cellules ne varie pratiquement pas en fonction de leur position dans les grandes cellules.

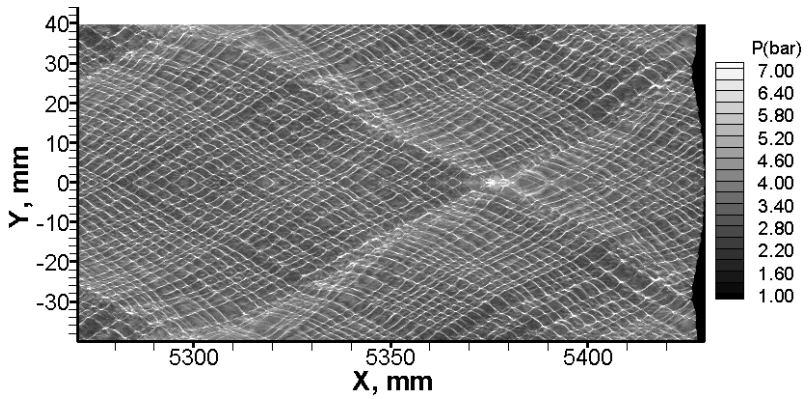


FIG. 4.27 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 300\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 4,06.10^9\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ $(L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m)$.

Les figures 4.28 et 4.29 sont obtenues avec $Ea_2 = 360$ et $432\ kJ/mol$ respectivement. Ces deux figures sont semblables. Un seul réseau de cellules apparaît, celui relatif à la

première étape exothermique.

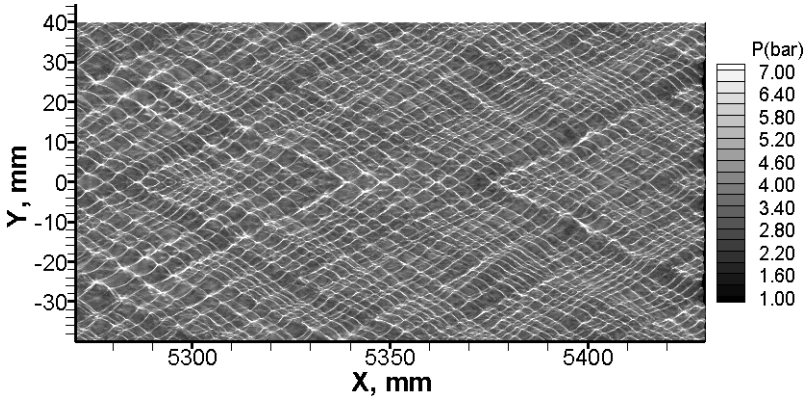


FIG. 4.28 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 360\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,26.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$).

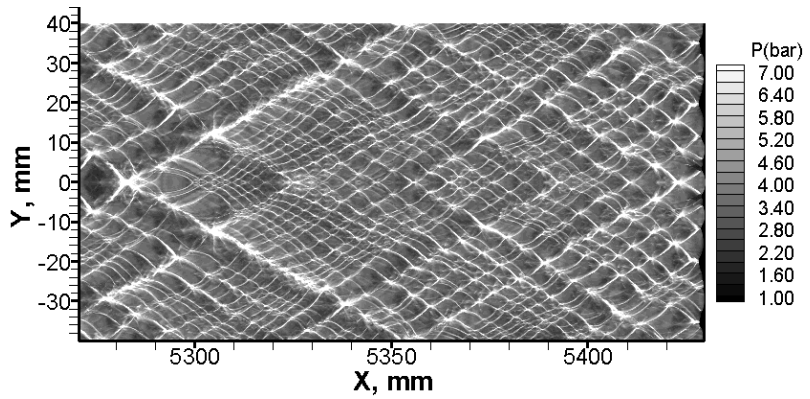


FIG. 4.29 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 250\ kJ/mol$ et $Ea_2 = 432\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 4,5.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,34.10^{11}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$).

Cas de deux grandes énergies d'activation

Nous avons vu qu'augmenter $(dT/dX)_{max_1}$ entraîne la diminution de λ_1. Ce n'est pas le cas pour λ_2. En effet, les figures 4.27 à 4.29 qui correspondent à des valeurs de $(dT/dX)_{max,2}$ supérieures au cas de référence, ne présentent pas une diminution de λ_2. Nous avons observé que la double structuration semble n'apparaître que pour des rapports λ_2/λ_1 suffisamment grands (cf. figures 4.19 et 4.20). La figure 4.30 présente le résultat d'un calcul mené avec la même valeur de Ea_2 que sur la figure 4.28 ($Ea_2 = 360\ kJ/mol$), mais pour Ea_1 20% plus grande, i.e. $Ea_1 = 300\ \ kJ/mol$. On observe cette fois une double structure cellulaire : Les grandes cellules ont une largeur $\lambda_2 = 40\ mm$, c'est-à-dire deux fois moins que dans le cas de référence (i.e. $Ea_2 = 250\ kJ/mol$), et sont entièrement remplies par les petites cellules de quelques millimètres de largeur très irrégulières. La résolution numérique n'est

cependant pas suffisante pour reproduire l'augmentation de λ_1 au sein des grandes cellules dans le sens de propagation de la détonation.

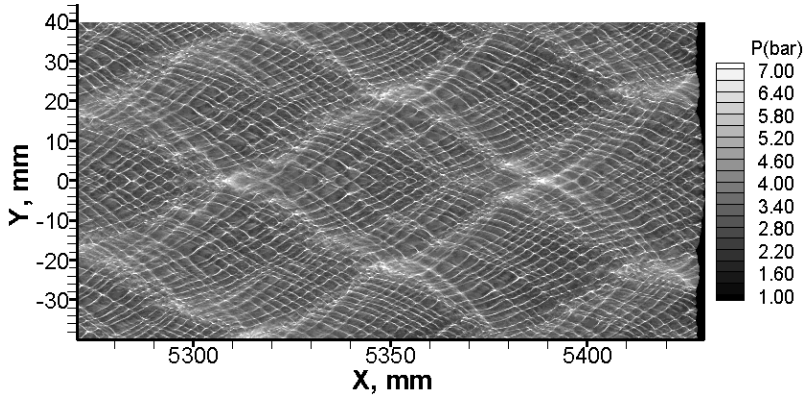


FIG. 4.30 – Structure cellulaire de détonation pour $Ea_1 = 300\ kJ/mol$ $Ea_2 = 360\ kJ/mol$, avec $Z_1 = 5,72.10^{12}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ et $Z_2 = 3,26.10^{10}\ m^3kg^{-1}s^{-1}$ ($L_{i,2} = 3,2.10^{-4}\ m$ et $L_{i,2} = 3,8.10^{-3}\ m$).

4.4 Conclusion

Nos simulations numériques menées dans le cas d'une libération d'énergie non-monotone (2 étapes exothermiques successives) ont permis de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux relatifs à la structure cellulaire de détonation du nitrométhane gazeux et des mélanges $Combustible - NO_2/N_2O_4$.

L'influence de la cinétique de la deuxième étape réactionnelle sur la structure cellulaire de détonation a été mise en évidence et trois types de structures ont pu être obtenus :

- si la deuxième réaction est très rapide, la structure cellulaire de détonation est uniquement contrôlée par la première réaction et le résultat obtenu est comparable à celui observé dans le cas où l'énergie chimique est libérée de manière monotone. Il apparaît que la longueur d'induction L_i n'est pas seule responsable de la taille caractéristique de la cellule de détonation λ. En effet, pour une même valeur de L_i, l'augmentation du taux de réaction provoque la diminution de λ ;
- si la deuxième réaction est très lente, toute l'énergie chimique correspondante ne contribue pas à la propagation de la détonation tant que celle-ci ne s'est pas propagée sur une distance suffisante. La détonation est alors non idéale et ses caractéristiques sont inférieures aux valeurs théoriques. La taille de la structure cellulaire calculée dans ces conditions est beaucoup plus grande que celle où les deux étapes exothermiques sont très proches. Ces cellules contiennent dans leur première moitié une sous-structure qui n'est pas due à la libération non monotone de l'énergie mais plutôt au fait que la valeur de l'énergie d'activation réduite respecte le critère de Manzhalei, c'est-à-dire $E/RT_{ZND} > 6$;

– pour certaines vitesses intermédiaires de la deuxième réaction, les calculs montrent que l'onde de détonation engendre une double structure cellulaire constituée d'un réseau dont les cellules principales sont remplies entièrement par une structure secondaire constituée de très petites cellules. Conformément aux observations expérimentales, la taille des cellules de la structure secondaire croît au sein des grandes cellules suivant le sens de propagation de la détonation.

En variant les énergies d'activation la première étape (Ea_1) et de la seconde étape (Ea_2), nous avons été en mesure d'étudier l'influence du maximum du taux de libération d'énergie de chacune des deux étapes sur la structure cellulaire de détonation. Nos simulations numériques ont permis de mettre en évidence certains comportements des détonations à double structure cellulaire :

– comme nous l'avions décrit précédemment (partie 4.3.1) les simulations apportent la confirmation que la longueur d'induction n'est pas seule responsable de la taille caractéristique des cellules de détonation et que plus $(dT/dX)_{max}$ est grand, plus λ est petit. Cette observation est valable pour chacune des deux étapes exothermiques ;
– la double structuration cellulaire n'existe que pour des rapports λ_2/λ_1 suffisamment grands. Il est donc nécessaire, pour observer deux niveaux de cellules, que les deux étapes exothermiques aient des temps caractéristiques très différents ;
– si les conditions d'existence de la double structure sont remplies, alors le taux de libération d'énergie de la première étape n'a pas d'influence sur λ_2.

Considérant, par les résultats obtenus dans ce chapitre, que notre modèle de cinétique chimique réduite est validé, nous l'avons utilisé pour simuler la propagation et la diffraction de la détonation dans le mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ dilué par l'argon. Ce travail constitue l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Calculs instationnaires des détonations des mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$

L'objectif de ce chapitre est de modéliser numériquement avec le code EFAE la diffraction de la détonation dans le mélange C_2H_2/O_2 stœchiométrique dilué par l'argon. Les configurations simulées sont les mêmes que celles utilisées expérimentalement (chapitre 2), à savoir que la détonation diffracte dans des cônes d'ouverture variant entre 0 et 180^o.

La modélisation de la libération de l'énergie chimique en deux étapes exothermiques utilise le schéma de cinétique réduit décrit dans le chapitre 3.

5.1 Description de la cinétique à deux étapes

5.1.1 Détermination des énergies d'activations et ordres de réaction

Le schéma réduit comprend deux variables d'avancement β_1 et β_2 relatives à deux étapes réactionnelles successives $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$. Les évolutions de β_1 et β_2 suivent des lois d'Arrhénius :

$$\begin{cases} d\beta_1/dt = Z_1\ (1-\beta_1)^{n_1}\ \rho^{n_1}\ exp(-Ea_1/RT) \\ \\ d\beta_2/dt = Z_2\ (\beta_1-\beta_2)^{n_2}\ \rho^{n_2}\ exp(-Ea_2/RT) \end{cases} \tag{5.1}$$

Il s'agit de trouver les deux couples (Ea_1, n_1) et (Ea_2, n_2) pour déterminer le modèle de cinétique réduite.

Dans l'hypothèse d'une libération d'énergie chimique en une étape exothermique globale, l'énergie d'activation du mélange C_2H_2/O_2 a pu être déterminée expérimentalement (Annexe 4) : $E_a \simeq 105\ kJ/mol$. Cependant, les calculs de l'onde de détonation stationnaire menée avec une cinétique détaillée (partie 3.1) ont montré que l'énergie est libérée en deux étapes successives lorsque ce mélange est dilué par l'argon. Nous allons donc utiliser le programme CHEMKIN pour déterminer les énergies d'activation Ea_1 et Ea_2 relatives à la première et à la seconde étape exothermique, respectivement.

Le caractère non-monotone de la libération d'énergie est d'autant plus marqué que la dilution est importante, puisque la fraction d'énergie chimique totale libérée lors de la se-

conde étape augmente avec $\mathcal{Z}$. L'ensemble des calculs présentés dans la suite de ce chapitre ont donc été menés avec $\mathcal{Z} = 15$, c.a.d. la plus forte dilution en inerte considérée expérimentalement (chapitre 2).

Pour une relation globale s'écrivant :

$$C + O_2 + I \longrightarrow P \tag{5.2}$$

où C désigne le combustible, I l'inerte et P les produits de combustion, le délai d'induction peut s'exprimer sous la forme :

$$\tau_i = A\ [C]^{\xi_1}[O_2]^{\xi_2}[I]^{\xi_3} exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right) \tag{5.3}$$

où l'indice c fait référence aux conditions de choc (correspond à l'état ZND si $D = D_{CJ}$) ; les termes entre crochets représentent les concentrations molaires des espèces considérées ; les coefficients ξ_1, ξ_2, ξ_3 et la constante A sont des valeurs propres au mélange. L'ordre global de la réaction est donné par $n = -\xi_1 - \xi_2 - \xi_3$. Si l'on remplace la concentration molaire de l'espèce k par le terme équivalent $\rho\chi_k/M_k$ avec χ_k et M_k la fraction molaire et la masse molaire de l'espèce k respectivement, l'expression 5.3 peut être réécrite :

$$\tau_i = K'\ \rho^{-n}\ exp\left(\frac{Ea}{RT_{ZND}}\right) \tag{5.4}$$

soit,

$$ln\left(\tau_i\ \rho^n\right) = K + \frac{Ea}{RT_{ZND}} \tag{5.5}$$

où K et K' ($K = ln\ K'$) sont des constantes caractéristiques du mélange. On obtient la valeur de E_a en déterminant la pente de la courbe $ln(\tau_i\ \rho^n) = f(1/T_{ZND})$.

Dans le paragraphe 1.3, nous avons défini τ_i comme le temps nécessaire au gaz pour passer de l'état choqué à l'état où le gradient de température est maximum dans l'onde de détonation. Cependant, comme le montre la figure 5.1 obtenue avec une cinétique détaillée dans le cas où $P_o = 330\ mbar$, la dérivée de la température ne présente qu'un seul maximum correspondant à la première étape exothermique (des calculs menés à des pressions initiales différentes donnent des résultats similaires). Pour exprimer le temps d'induction de la seconde étape ($\tau_{i,2}$), nous sommes donc contraint d'utiliser un autre critère.

Les deux réactions sont qualifiées de successives dans le sens où les produits de la première sont les réactifs de la seconde et qu'elles sont de temps caractéristiques très différents. La réalité n'est pas aussi tranchée puisque les deux réactions exothermiques peuvent, sur une petite période de temps, se dérouler simultanément. Pour déterminer $\tau_{i,1}$ et $\tau_{i,2}$, il faut choisir un moyen de délimiter ces deux réactions. On choisit le pic de CO comme séparateur. Durant la première étape, la température passe de T_{ZND} à T_{CO} (température pour

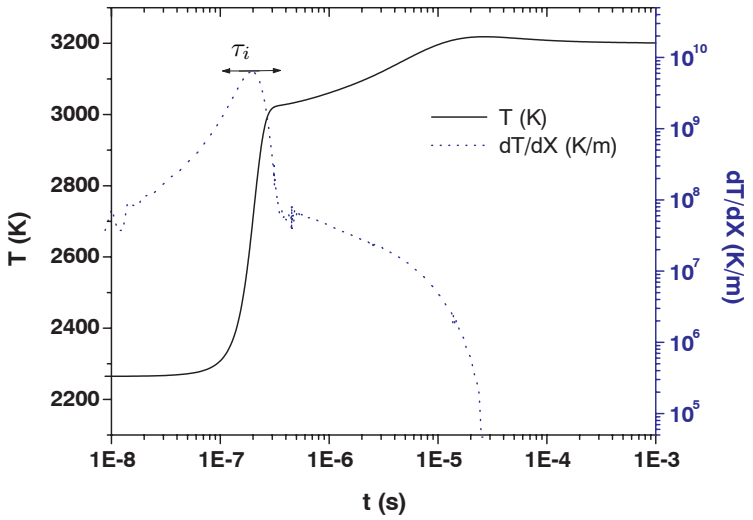


FIG. 5.1 – Profil de température et de sa dérivée dans l'onde de détonation du mélange C_2H_2+2,5 O_2+15 Ar à $Po = 330\ mbar$.

laquelle χ_{CO} est maximale), puis augmente durant la seconde étape de T_{CO} à T_{CJ}. Si, durant une étape donnée, la température s'élève de ΔT, on considère que le temps d'induction correspond au temps nécessaire pour que la température s'élève de $\Delta T/2$, soit :

$$\begin{cases} \tau_{i,1} = t\left(\frac{T_{ZND}+T_{CO}}{2}\right) \\ \tau_{i,2} = t\left(\frac{T_{CO}+T_{CJ}}{2}\right) \end{cases} \tag{5.6}$$

La figure 5.2 montre comment $\tau_{i,1}$ et $\tau_{i,2}$ peuvent être déterminés géométriquement. La première étape présente un maximum dans le taux de libération d'énergie. On peut

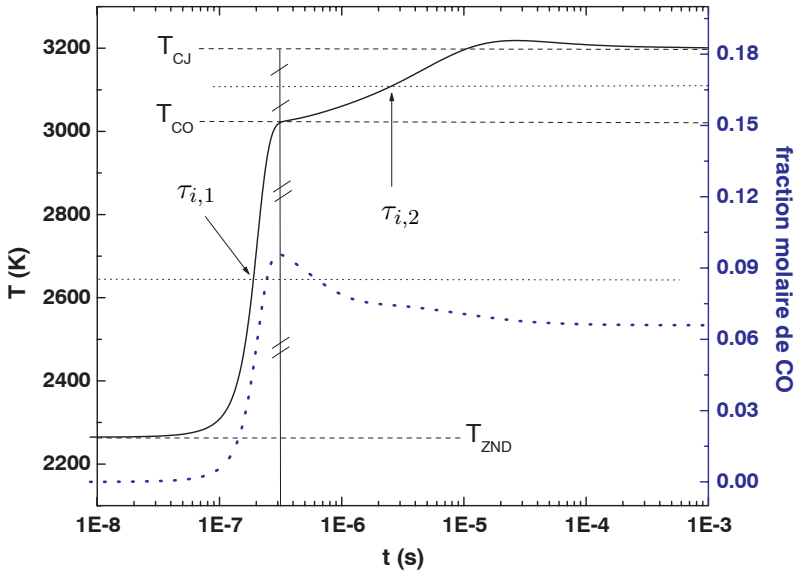


FIG. 5.2 – Représentation des temps d'induction de deux étapes exothermiques : $\tau_{i,1}$ et $\tau_{i,2}$, pour $P_o = 330\ mbar$ et $Z = 15$.

donc comparer le résultat donné par la nouvelle définition du temps d'induction avec celui donné par la définition classique. Cette comparaison est présentée à la figure 5.3 où Ea_1 est recherchée sur un intervalle de température correspondant à celui de nos expériences. L'ordre de réaction global n'est pas connu a priori. On peut cependant l'estimer à partir de la taille des cellules de détonation puisque $\lambda \propto P_o^{-n}$. Dans le cas où $\mathcal{Z} = 15$, nous avons déterminé expérimentalement $n_1 = 1,19$ (cf. equation 2.2g). La valeur de n_1 est ici fixée à $0,955$ car elle permet d'obtenir précisément $Ea_1 = 25\ kcal/mol = 104\ 305\ J/mol$, c'est-à-dire la valeur déterminée expérimentalement et qui a été utilisée dans les travaux numériques antérieurs [70].

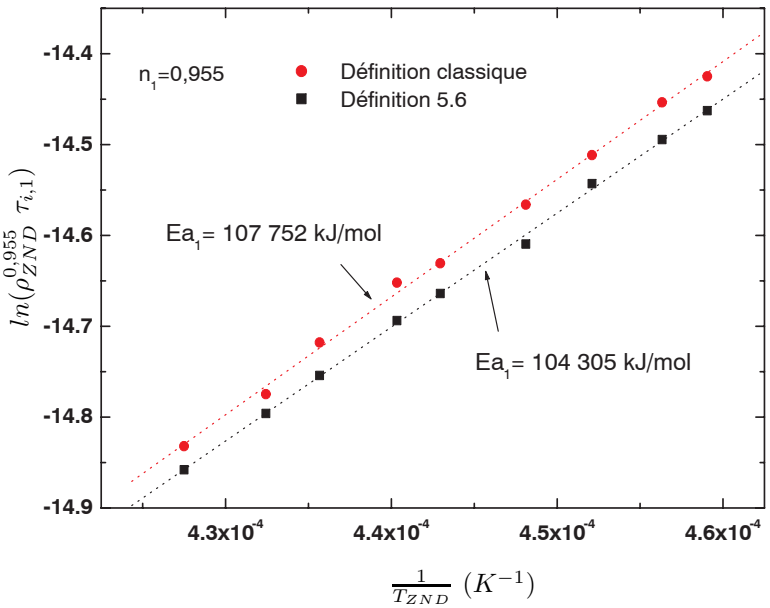


FIG. 5.3 – Comparaison des valeurs de Ea_1 déterminées en considérant pour la valeur de $\tau_{i,1}$ celle correspondant au gradient de température maximal et celle issue de la définition 5.6, dans le cas du mélange C_2H_2+2,5 O_2+15 Ar et pour $100 < P_o(mbar) < 900$.

Les deux définitions de τ_i donnent des valeurs de Ea_1 très proches : $Ea_1 = 107\ 752\ J/mol$ avec la définition classique et $Ea_1 = 104\ 305\ J/mol$ avec la nouvelle définition, soit un écart d'environ 3%. On peut donc se servir de l'expression 5.6 pour déterminer Ea_2. Si on fixe $n_2 = 1,5$, la régression $ln(\rho_{1-2}^{n_2}\tau_{i,2}) = f(1/T_{1-2})$ est à peu près linéaire et correspond à une énergie d'activation pour la seconde étape $Ea_2 = 129\ 981\ J/mol$.

Finalement, on obtient les couples $(n_i,\ Ea_i)$ suivants :

$$\begin{cases} (n_1\ ;\ Ea_1) = (0,955\ ;\ 104\ 305\ J/mol) \\ (n_2\ ;\ Ea_2) = (1,5\ ;\ 129\ 981\ J/mol) \end{cases} \tag{5.7}$$

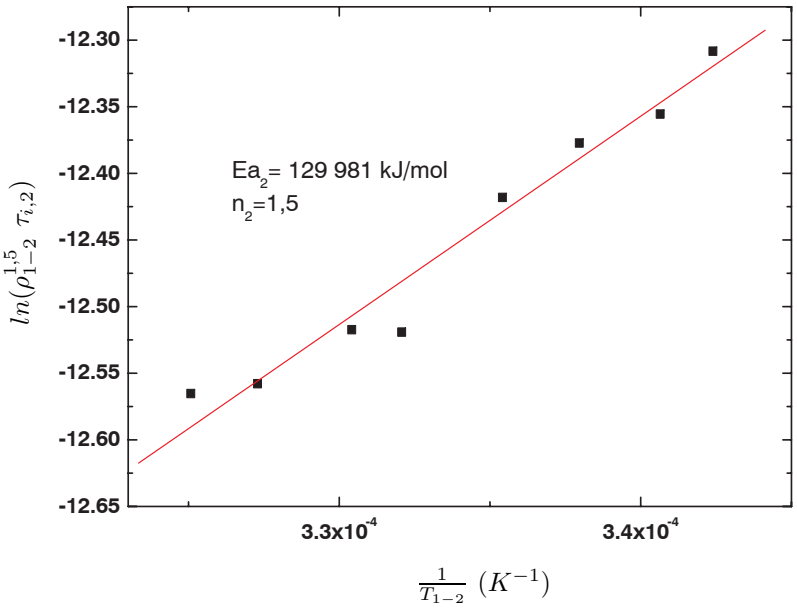


FIG. 5.4 – Détermination de Ea_2 à partir de la définition 5.6 de $\tau_{i,2}$, dans le cas du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ et pour $100 < P_o(mbar) < 900$.

5.1.2 Validation de la corrélation $\lambda \propto P_o^n$

Avant de procéder aux calculs de diffraction, il est nécessaire de vérifier que les paramètres cinétiques qui viennent d'être déterminés permettent d'obtenir une évolution correcte de la taille caractéristique de la cellule de détonation autonome (λ) avec la pression initiale du mélange frais (P_o).

Pour $\mathcal{Z} = 15$, la taille caractéristique de la cellule (mm) est reliée à la pression initiale ($mbar$) par la corrélation 2.2g, c'est-à-dire :

$$\lambda = 3586,3\ P_o^{-1,19}$$

Le tableau 5.1 présente une série de couples (λ, P_o) obtenus à partir de cette dernière corrélation expérimentale :

P_o ($mbar$)	188	237	330	417	581
λ (mm)	10	$7,5$	5	$3,75$	$2,5$

TAB. 5.1 – Valeur de λ en fonction de P_o selon l'expression 2.2g (mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$).

Description de la géométrie et du maillage

Pour les cinq pressions du tableau 5.1, nous avons mené les calculs instationnaires au moyen du code EFAE (cf. chapitre 4.1). Un nombre minimal de 50 mailles numériques par cellule de détonation est fixé, soit $\Delta X = 2.10^{-4}$; $1,5.10^{-4}$; 1.10^{-4} ; $7,5.10^{-5}$ et 5.10^{-5} m pour $P_o = 188$; 237 ; 330 ; 417 et 581 $mbar$ respectivement.

Les calculs sont menés au sein d'un tube de rayon R. Du fait de la symétrie de révolution du système, le calcul est axisymétrique et n'est réalisé que pour les coordonnées radiales r comprises entre $r = 0$ et $r = R$. Le domaine de calcul est de 1000×250 mailles.

L'adaptation de maillage décrite dans la partie 4.1.2 est ici encore utilisée. La zone de maillage uniforme est fixée à 500 mailles suivant l'axe X. Aucune adaptation du maillage n'est faite dans la direction radiale ($\Delta Y = Cte$).

Détermination des facteurs pré-exponentiels et résultats

Pour obtenir la bonne valeur de λ, il reste à ajuster la valeur des facteurs pré-exponentiels des deux expressions du taux de réaction (cf. equations 5.1). En accord avec les calculs de cinétique détaillée de la partie 3.1, Z_2 doit être tel que la seconde étape soit significativement plus lente que la première. Pour $P_o = 330\ mbar$, on obtient la valeur de λ souhaitée (i.e. $\lambda = 5\ mm$) lorsque $Z_1 = 5.10^7\ kg^{-0,955}m^{2,88}s^{-1}$. Si la seconde réaction est lente, elle n'influe pas sur la valeur de λ. On choisit $Z_2 = 5.10^6\ kg^{-1,5}m^{4,5}s^{-1}$.

Les profils de température dans l'onde de détonation stationnaire sont présentés figure 5.5 pour chacune des pressions du tableau 5.1. On constate naturellement que les deux étapes sont d'autant plus rapides que la pression initiale augmente.

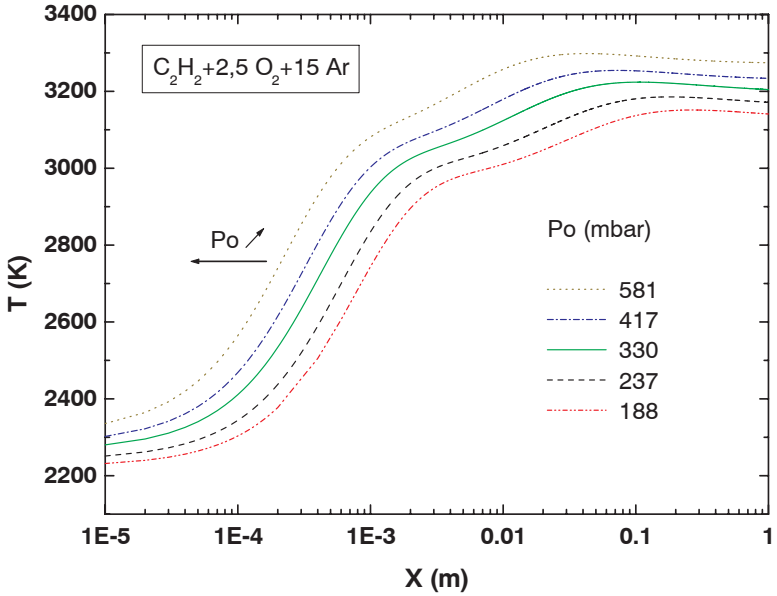


FIG. 5.5 – Profil de température dans l'onde stationnaire pour différentes valeurs de la pression initiale P_o, dans le cas du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$.

Pour ces mêmes valeurs de Z_1 et Z_2, les simulations numériques menées pour toutes les pressions initiales du tableau 5.1 aboutissent aux structures cellulaires présentées figure 5.6. On constate que les tailles de cellules correspondent de façon satisfaisante à celles souhaitées.

Pour valider définitivement cette cinétique, il faut s'assurer qu'un affinement du maillage

ne modifie pas notablement les résultats. Pour cela, nous avons mené la même série de calculs avec un maillage deux fois plus fin (figure 5.7). La dimension des cellules de détonation diminue légèrement et la structure est plus irrégulière, ce qui est une conséquence habituelle de l'amélioration de la résolution. Cela est en accord avec les observations faites au chapitre 4. Cela dit, ces modifications sont de faible ampleur et la corrélation $\lambda \propto P_o^{-n}$ n'est pas invalidée.

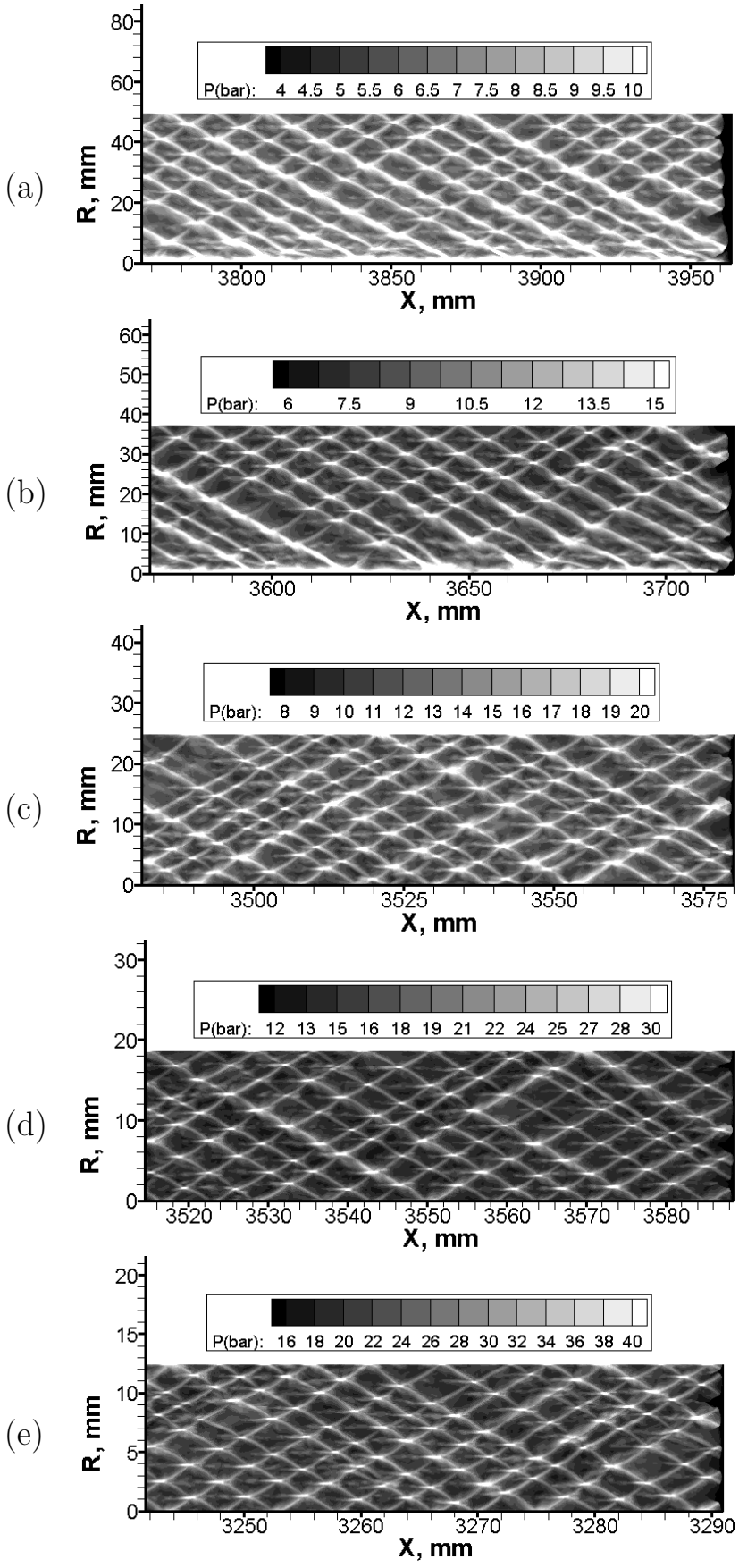


FIG. 5.6 – Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) avec $\Delta X_{min} = 2.10^{-4}$ m pour P_o = (a) 188 mbar, (b) 237 mbar, (c) 330 mbar, (d) 417 mbar, (e) 581 mbar.

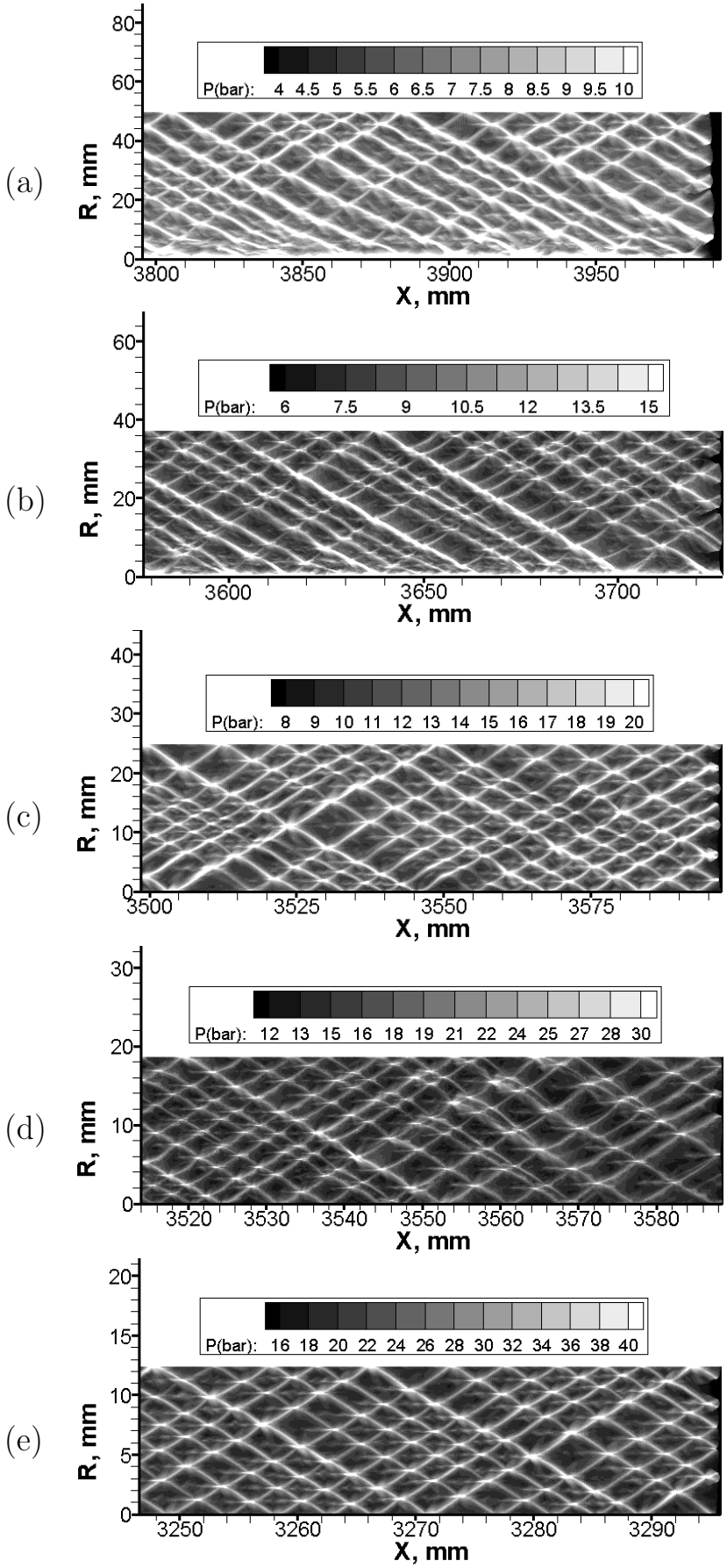


FIG. 5.7 – Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) avec $\Delta X_{min} = 10^{-4}$ m pour P_o = (a) 188 mbar, (b) 237 mbar, (c) 330 mbar, (d) 417 mbar, (e) 581 mbar.

5.1.3 Influence de la seconde étape sur la structure cellulaire

Bien que la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ présente une libération d'énergie en deux étapes successives quand $\mathcal{Z} \geq 6,5$, sa structure cellulaire n'est toujours composée que d'un seul niveau de cellules. On s'intéresse ici à l'influence de la seconde étape sur cette structure. On choisit de travailler à la pression initiale $P_o = 188\ mbar$, car les cellules de détonation sont relativement grandes ($\lambda \simeq 10\ mm$), ce qui permet l'utilisation d'une maille numérique large et diminue donc le temps de calcul. On fixe le temps de réaction de la première étape avec les paramètres suivants pour la loi d'Arrhénius :

$$\begin{cases} Z_1 = 5.10^7\ kg^{-0,955}m^{2,865}s^{-1} \\ \\ Ea_1 = 104\ 305\ J/mol \\ \\ n_1 = 0,955 \end{cases} \tag{5.8}$$

Pour la seconde étape, on fixe également les valeurs de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction aux valeurs définies dans le paragraphe précédent :

$$\begin{cases} Ea_2 = 129\ 981\ J/mol \\ \\ n_2 = 1,5 \end{cases} \tag{5.9}$$

et l'on modifie le taux de réaction de la seconde étape en attribuant plusieurs valeurs à Z_2.

Influence de Z_2 sur les caractéristiques de détonation et sa structure cellulaire

Cinq valeurs du facteur pré-exponentiel Z_2 sont considérées dans les calculs : $Z_2 = 1,25.10^6$; $2,5.10^6$; 5.10^6 ; 1.10^7 et $2.10^7\ kg^{-1,5}m^{4,5}s^{-1}$. Ainsi, les calculs sont menés sur une large gamme de Z_2, dont les valeurs extrêmes diffèrent d'un facteur 16. Néanmoins, la seconde réaction reste dans tous les cas significativement plus lente que la première, comme le montrent les profils de température dans l'onde stationnaire présentés figure 5.8.

Les calculs bidimensionnels instationnaires sont menés avec une procédure identique à celle utilisée précédemment (cf. partie 5.1.2). Le domaine comprend 1000×250 mailles, le mode de calcul est axisymétrique dans un tube de rayon 50 mm et la maille est de largeur minimale $\Delta X_{min} = \Delta Y = 2.10^{-4}\ m$. Les résultats des calculs instationnaires sont présentés figure 5.9.

On constate que dans la gamme de Z_2 considérée, la seconde étape semble avoir peu d'influence sur la largeur des cellules de détonation. En effet, dans tous les résultats, on a $\lambda \simeq 10\ mm$ (figure 5.9).

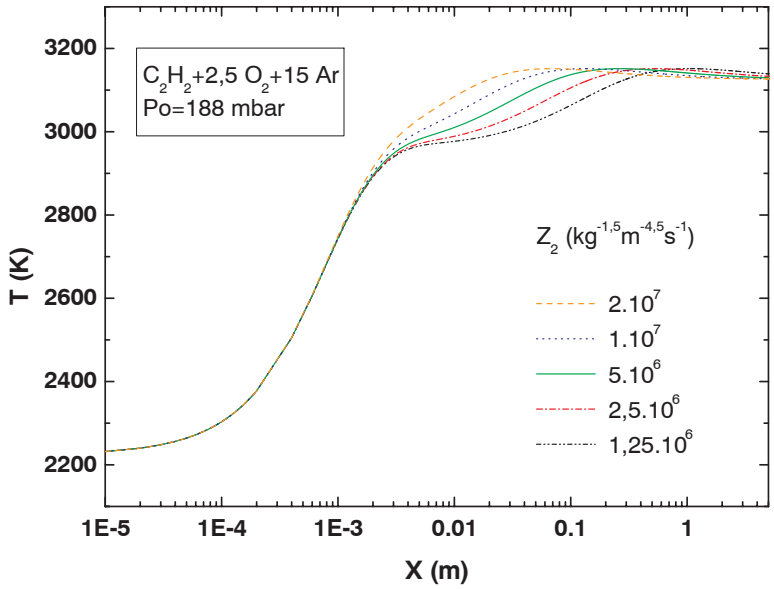


FIG. 5.8 – Profils de température obtenus avec la cinétique réduite à $P_o = 188\ mbar$ pour $Z_1 = 5.10^7\ kg^{-0,955}m^{2,88}s^{-1}$ et différentes valeurs de Z_2.

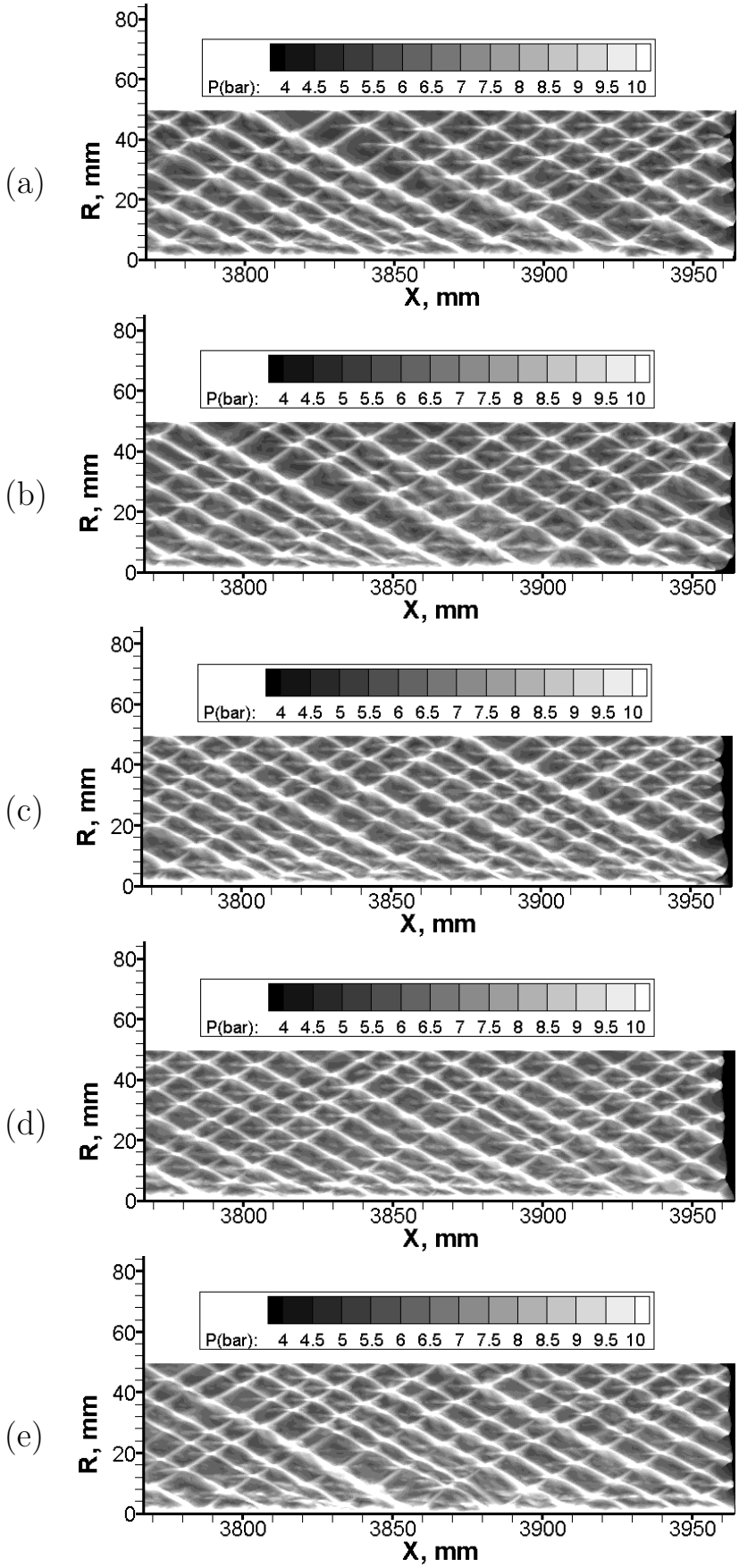


FIG. 5.9 – Structure cellulaire de la détonation ($D = D_{CJ}$) pour $P_o = 188$ $mbar$ avec $Z_2 =$ (a) $1,25.10^6$, (b) $2,5.10^6$, (c) 5.10^6, (d) 1.10^7, (e) 2.10^7 $kg^{-1,5}m^{4,5}s^{-1}$.

Suppression de la seconde étape ($Z_2 = 0$)

Le cas d'une seconde réaction infiniment lente ($Z_2 = 0$) est particulier. En effet, sous cette condition, la détonation n'est soutenue que par la première réaction exothermique : $Q = Q_1$. La figure 5.10 présente le résultat obtenu pour $Z_2 = 0$. Puisque la chaleur de réaction libérée est inférieure au cas précédent, la célérité de détonation diminue également et $D = 1532\ m/s$. Cette célérité est inférieure à $D_{CJ} = 1646\ m/s$ d'environ 7%. On constate un accroissement de la largeur des cellules de détonation et $\lambda \simeq 14 - 16,5\ mm$, soit une augmentation d'environ 50% par rapport au cas où $Z_2 \neq 0$ (figure 5.9-c). Cela est une conséquence directe de la baisse de la célérité. En effet, la diminution de D provoque la chute de T_{ZND} qui passe de 2223 K quand $D = D_{CJ} = 1646\ m/s$ ($Z_2 \neq 0$) à 1961 K quand $D = 1532\ m/s$ ($Z_2 = 0$) : la longueur d'induction L_i et donc λ augmentent ($\lambda \propto L_i$).

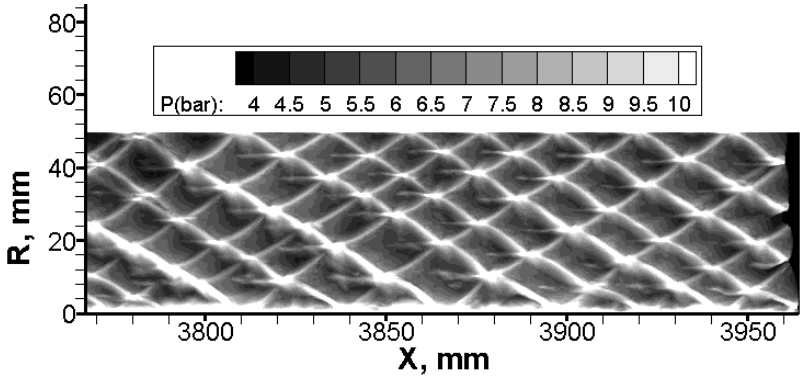


FIG. 5.10 – Structure cellulaire de détonation lorsque $Z_2 = 0$ pour $P_o = 188\ mbar$ ($D = 1532\ m/s$).

5.2 Diffraction de la détonation

Cette partie traite de la modélisation numérique de la diffraction de la détonation autonome et stationnaire du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$. L'objectif est de reproduire les principales observations expérimentales relatives à ce mélange et détaillées dans le chapitre 2.

5.2.1 Géométrie et procédure de calcul

Le phénomène de diffraction de détonation est auto-semblable. Ainsi, les caractéristiques de diffraction sont inchangées si l'on multiplie par un même facteur K le diamètre du tube (d) et la taille de la cellule (λ). Si l'on souhaite étudier les caractéristiques de diffraction en fonction du rapport d/λ, deux méthodes sont donc théoriquement équivalentes : on peut soit fixer le diamètre du tube et modifier la taille de la cellule (en jouant sur la pression initiale par exemple), soit modifier le diamètre interne du tube (d) pour une valeur de λ constante.

Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus pour une même pression initiale $P_o = 188\ mbar$, ce qui correspond à une cellule de dimension caractéristique $\lambda \simeq 10\ mm$.

Le diamètre du tube est modifié pour étudier l'influence du nombre de cellules dans le tube sur les caractéristiques de diffraction.

La géométrie du système est semblable à celle décrite dans la partie expérimentale : la détonation se propage dans un tube de diamètre constant puis diffracte dans des éléments de forme conique d'angle de demi-ouverture α. Comme nous l'avons précisé auparavant, le système a une symétrie de révolution et le calcul est donc axisymétrique. La dimension minimale de la maille numérique est de $\Delta X_{min} = \Delta Y = 2.10^{-4}\ m$. Le domaine de calcul comprend 2000 mailles dans la direction X, dont 1500 ont une taille constante. Ainsi, le résolution reste maximale sur une distance de 30 cm en aval du front de détonation. La zone de maillage fin est donc allongée comparativement à la partie précédente afin de permettre que le front de détonation soit bien résolu numériquement, même quand il est courbé par le phénomène de diffraction. Aucune adaptation de maillage n'est effectuée dans la direction Y où le nombre de mailles considéré N_y varie en fonction du diamètre du tube que l'on souhaite modéliser : $N_y = d/2.10^{-4}$, où d s'exprime en mètres.

Les parois du cône sont approximées dans le maillage rectangulaire par une succession d'éléments verticaux et horizontaux considérés comme des murs rigides pour les composantes respectivement verticales et horizontales de vitesse dans l'écoulement. La résolution est suffisamment fine pour que la paroi du cône paraisse lisse.

5.2.2 Conditions critiques de diffraction

Le calcul de diffraction est mené pour des diamètres internes de tube variant de 52 mm à 416 mm, ce qui correspond à un rapport d/λ allant de 5 à 40.

Les figures 5.11 et 5.12 montrent les structures cellulaires de détonation lorsque $d/\lambda = 5$ pour $\alpha = 15^o$ et $12,5^o$ respectivement. Dans le cas où $\alpha = 15^o$ (figure 5.11), la structure cellulaire disparaît à partir de $X \simeq 4230\ mm$. Il y a extinction de la détonation : c'est le cas sous-critique. Au contraire, si l'on diminue l'angle d'ouverture jusqu'à $\alpha = 12,5^o$ (figure 5.12), la structure cellulaire existe partout dans le cône. Il y a transition de la détonation : c'est le cas sur-critique.

La réduction de l'angle d'ouverture du cône a donc pour effet de favoriser la transition de la détonation. Pour chaque valeur du rapport d/λ, il existe un angle de demi-ouverture critique α_c qui sépare les régimes sous- et sur-critiques. Cet angle critique peut être estimé aussi précisément que désiré ; dans le cas ou $d/\lambda = 5$ on a $12,5^o < \alpha_c < 15^o$.

5.2.3 Mécanismes de diffraction

Différents mécanismes de diffraction sont observés à l'intérieur du cône en fonction du nombre de cellules (d/λ) incluses dans le diamètre de l'onde de détonation. Nous considérons successivement des valeurs de d/λ petites et grandes, respectivement égales à 5 et 18.

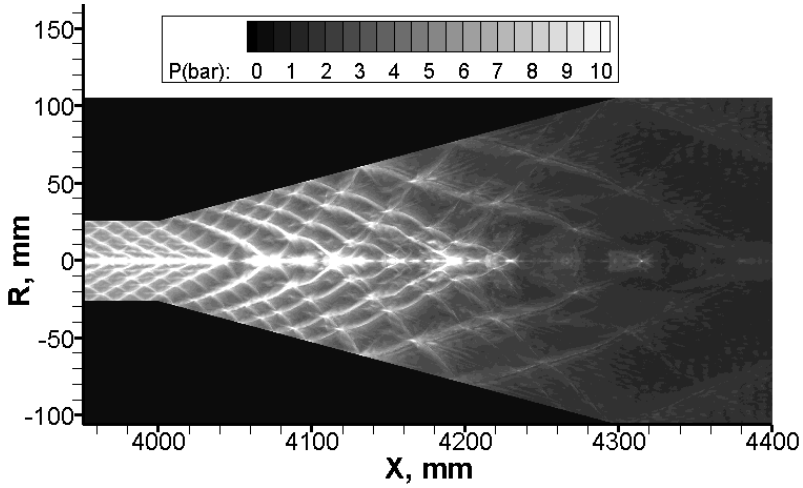


FIG. 5.11 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 15^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sous-critique.

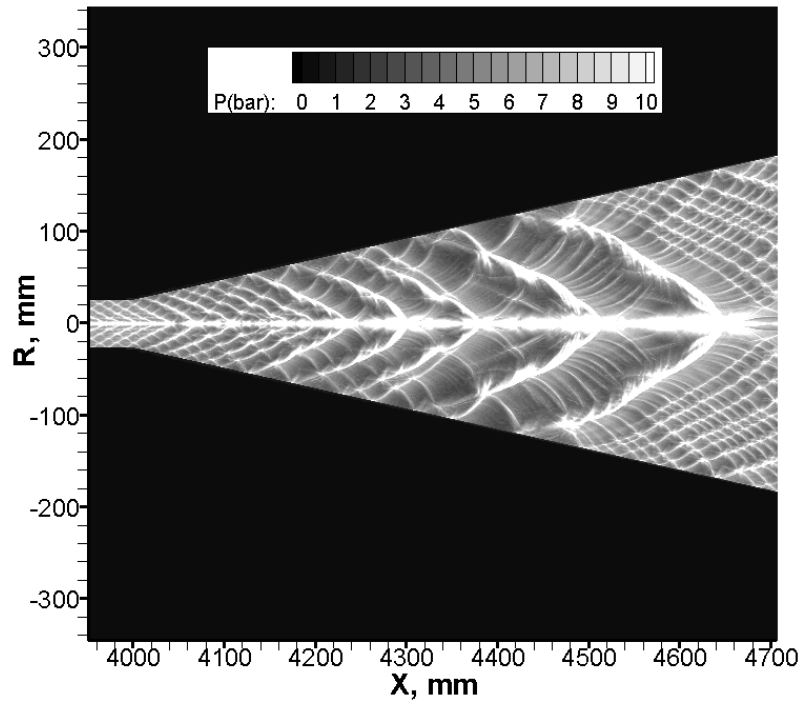


FIG. 5.12 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 12,5^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sur-critique.

Rapport d/λ petit : $d/\lambda = 5$

- Structure cellulaire

Pour $\alpha \leq 20^o$ environ, on observe un comportement en diffraction différent dans les mélanges fortement dilués, comparativement aux mélanges purs. Les figures 5.11 et 5.12

correspondent à des mélanges fortement dilués ($\mathcal{Z} = 15$) dans les cas sous- et sur-critique.

Dans le mélange non-dilué (figure 5.13), pour $\alpha = 15^o$ et $\lambda \simeq 10\ mm$, les simulations numériques montrent clairement que la détonation s'éteint au passage de la rupture de confinement [70]. En revanche, dans les mêmes conditions ($\alpha = 15\,;\ \lambda = 10\ mm$) avec $\mathcal{Z} = 15$ (figure 5.11), la structure cellulaire s'adapte dans un premier temps au diamètre du cône avec des cellules dont la taille caractéristique augmente et dont le nombre reste constant jusqu'en $X \simeq 4200\ mm$. Ainsi, la largeur des cellules croît de $\lambda \simeq 10\ mm$ au début du cône à $\lambda \simeq 30\ mm$ pour les plus grandes en $X = 4200\ mm$. Ensuite, la structure cellulaire disparaît définitivement. Il n'y a cependant pas d'extinction locale de la détonation à la rupture de confinement et l'on n'observe pas de cône d'extinction. Ce résultat est conforme aux observations expérimentales (figure 2.20-b).

Dans le cas où $\alpha = 12,5^o$ (figure 5.12), la dimension des cellules augmente dans un premier temps de manière analogue au cas précédent. Néanmoins, à partir de la distance $X = 4500\ mm$, de nouvelles cellules de petites tailles sont générées, si bien qu'il y a continuité de la structure cellulaire. Expérimentalement, on observe également le même comportement (figure 2.21-b).

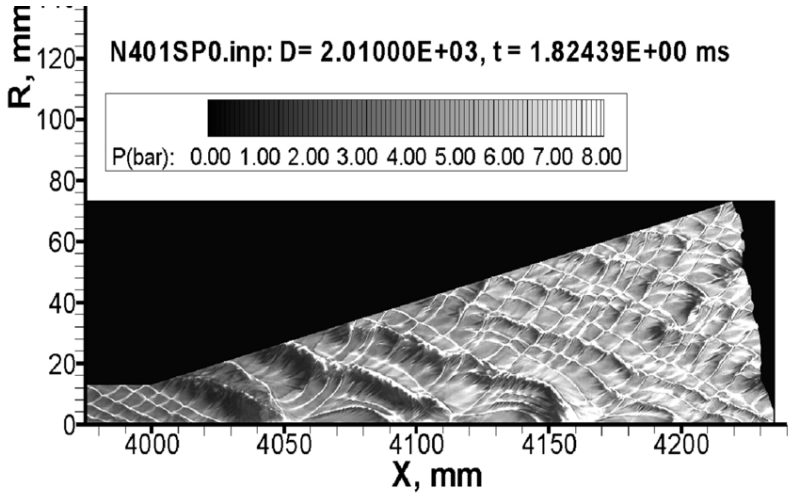


FIG. 5.13 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 15^o$ pour $d_c/\lambda = 5$, cas sur-critique.

- Evolution du champ de pression et d'avancement des réactions

La figure 5.14 présente l'évolution du champ de pression et d'avancement des deux réactions à quatre instants successifs de la propagation de la détonation pour $\alpha = 12,5^o$ (figure 5.12).

A $t = 2,024\ ms$ (figure 5.14-a), la détonation qui se propage dans le tube est autonome et stationnaire, soit $D = D_{CJ} = 1646\ m/s$. On observe 10 zones de forte pression au niveau

du front, qui correspondent à 10 points triples. Ces points triples sont séparés les uns des autres de 5 mm en moyenne, soit $\lambda/2$ (cf. figure 5.12). Le profil de l'avancement de la première réaction montre (partie supérieure de la figure) que celle-ci est très rapide. La zone de réaction de la première étape suit le front de choc. En revanche, la seconde étape (partie inférieure de la figure) est notablement plus lente. La zone de réaction a un profil irrégulier. La distance séparant le front de la zone de demi-réaction de la seconde étape ($\beta_2 = 0,5$) est d'environ 20 mm.

A $t = 2,144$ ms (figure 5.14-b), le front commence à diffracter et la célérité de l'onde sur l'axe du système diminue (D=1600 m/s). On observe 10 points triples dans le diamètre, soit le même nombre qu'avant le début de la diffraction, si bien que la taille moyenne des cellules est maintenant de 13 mm. La première étape réactionnelle n'est pas découplée du front de choc, néanmoins sa zone de réaction est beaucoup plus irrégulière qu'à l'instant précédent et des poches de gaz frais apparaissent derrière le front de détonation. La seconde étape est quant à elle considérablement retardée. L'onde de raréfaction émergeant du changement de confinement a épaissi la zone de réaction de la seconde étape si bien que la distance entre le front et le lieu où $\beta_2 = 0,5$ est maintenant d'environ 60 mm. L'énergie libérée par la seconde étape ne participe plus à la propagation de la détonation. On remarque également que la seconde réaction est nettement plus rapide sur l'axe du système. Cela n'est pas physique, c'est une conséquence du caractère axisymétrique de la simulation. Il est difficile de quantifier l'influence de ce phénomène sur la diffraction.

A $t = 2,294$ ms (figure 5.14-c), la diffraction se poursuit et la célérité continue à diminuer ($D = 1440$ m/s). Il n'y a plus que 8 points triples sur le front de détonation. La distance maximale séparant deux points triples est maintenant d'environ 25 mm, soit près de 5 fois plus qu'avant le début de la diffraction. La longueur de demi-réaction de la seconde étape est maintenant de près de 200 mm !

A $t = 2,594$ ms (figure 5.14-d), de nouveaux point triples sont apparus spontanément, on en compte 32. La seconde étape est simultanément accélérée.

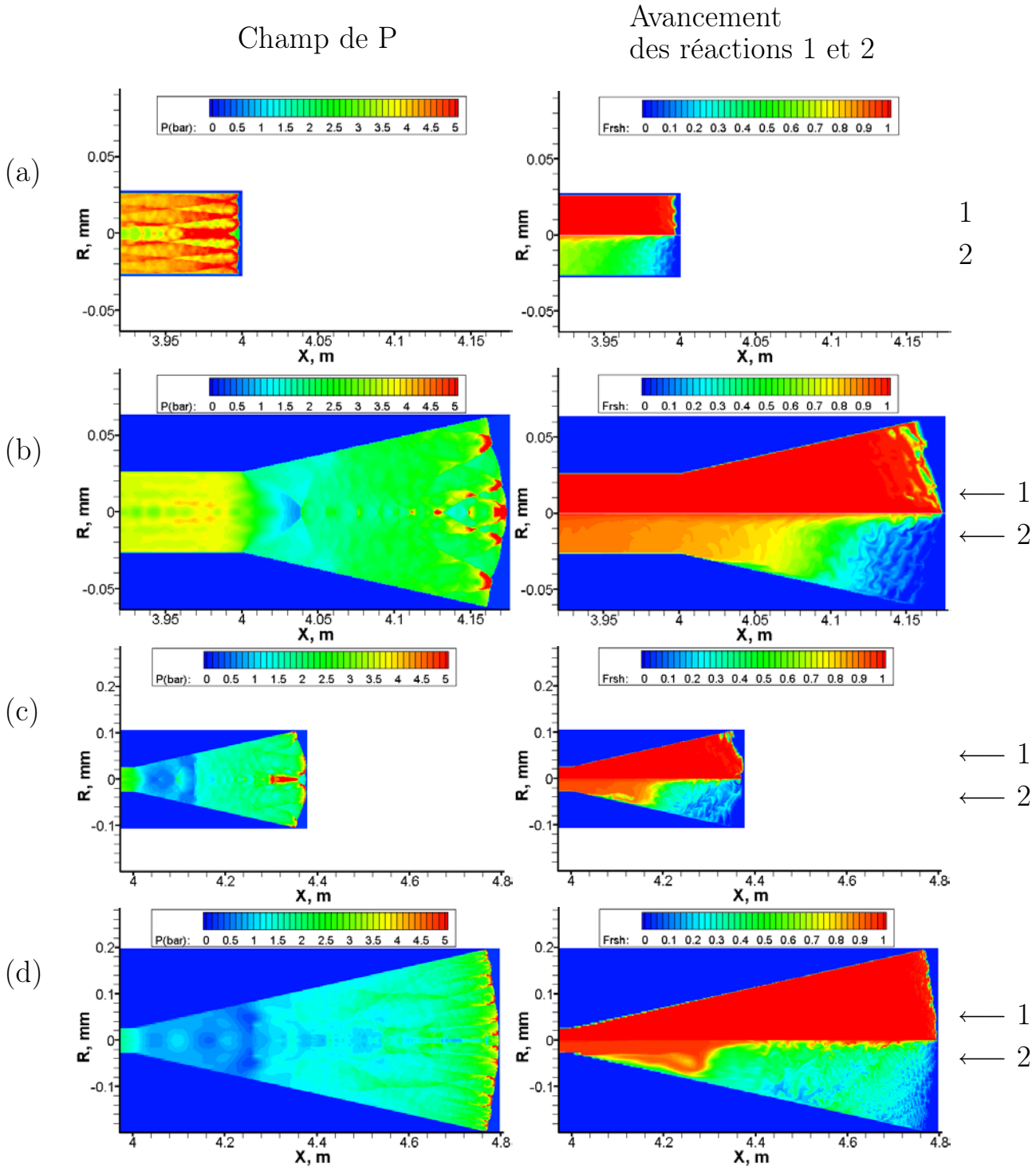


FIG. 5.14 – Colonne de gauche : champs de pression ; colonne de droite : avancement des réactions 1 et 2 respectivement partie supérieure et inférieure d'une même image, aux instants $t = (a)\ 2,024\ ms$, $(b)\ 2,144\ ms$, $(c)\ 2,294\ ms$, $(d)\ 2,594\ ms$ pour $d/\lambda = 5$ et $\alpha = 12,5^o$, cas sur-critique.

Grand rapport d/λ ($d/\lambda = 18$)

- Structure cellulaire

Pour $\alpha > 20^o$ environ, le comportement en diffraction est différent de celui qui vient d'être décrit. La figure 5.15 correspond au cas où $d/\lambda = 18$ et une valeur de $\alpha = 50^o$ pour laquelle le régime est sous-critique. La rupture de confinement entraîne ici la disparition locale de la structure cellulaire le long de la paroi du cône. Cependant, le cône d'extinction n'a pas un profil "classique" : il n'est pas délimité par la trajectoire de l'onde de raréfaction (cf. partie1.5.1). La zone d'extinction est très allongée et des cellules élargies par la diffraction existent sur l'axe du système jusqu'à $X = 4550\ mm$. Ce résultat est conforme aux observations expérimentales (figure 2.16-b).

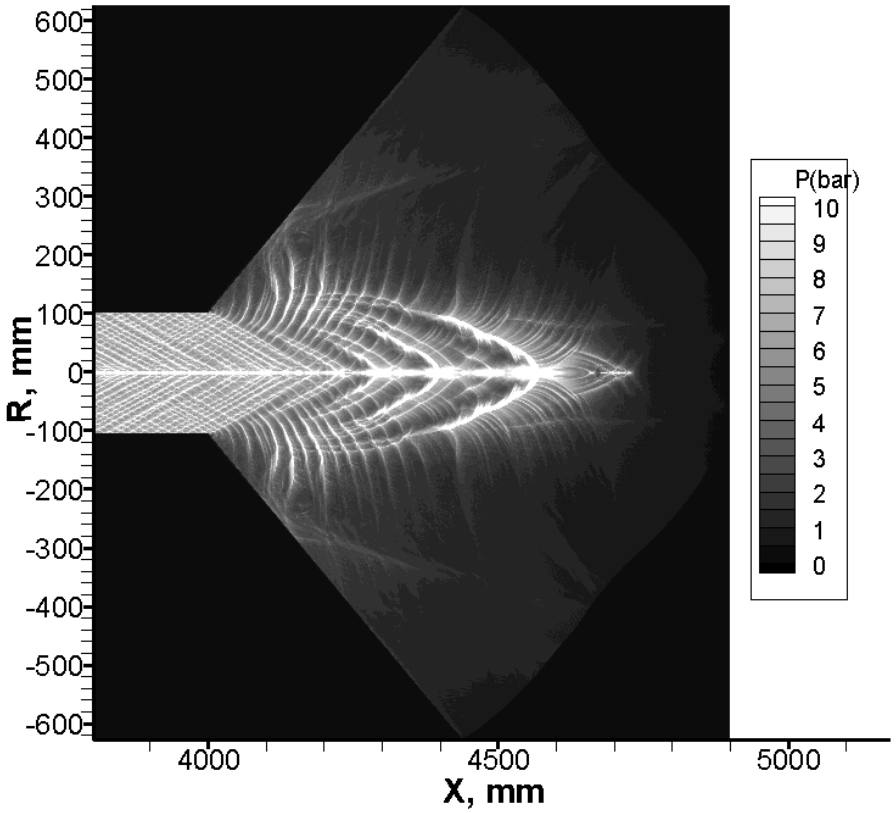


FIG. 5.15 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 50^o$ pour $d_c/\lambda = 18$, cas sous-critique.

La figure 5.16 présente le résultat d'un calcul mené avec la même valeur de $d/\lambda = 18$, mais un angle $\alpha = 47,5^o$ plus faible et pour lequel le régime est sur-critique. Comme précédemment, la détonation s'éteint localement le long du cône. Cependant, des chocs transverses continuent de se propager en direction de la paroi et, en $X = 4200\ mm$, l'interaction de deux chocs suffisamment forts permet la formation d'un point de réamorçage de la détonation. Depuis ce point, une super-détonation (cf. partie1.5.1) réamorce le mélange

dans l'ensemble du système.

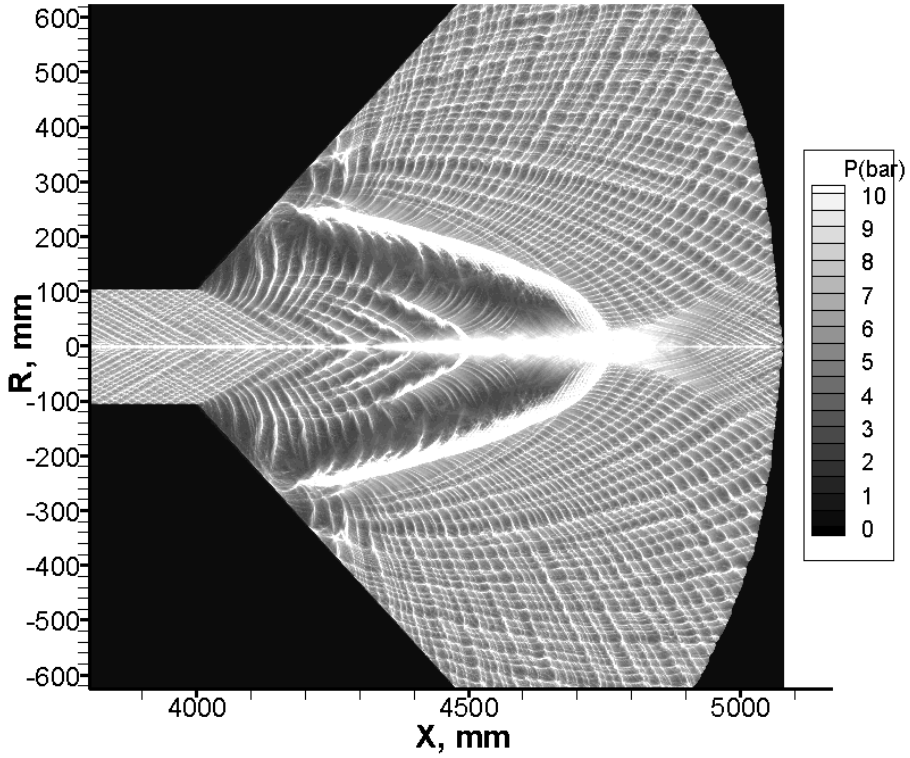


FIG. 5.16 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 47,5^o$ pour $d_c/\lambda = 18$, cas sur-critique.

- Evolution du champ de pression et d'avancement des réactions

La figure 5.17 présente l'évolution des champs de pression et d'avancement des deux réactions à quatre instants successifs de la propagation de la détonation pour $\alpha = 47,5^o$.

A $t = 2,0\ ms$ (figure 5.17-a), la détonation se propage encore à l'intérieur du tube. Elle est autonome et stationnaire, soit $D = D_{CJ} = 1646\ m/s$. On observe 35 points triples sur le front de détonation.

A $t = 2,1\ ms$ (figure 5.17-b), la détonation commence à diffracter. Les ondes de raréfaction se propagent des parois vers l'axe du système. La zone perturbée par ces ondes de raréfaction est clairement visible, elle correspond aux zones vertes sur le graphique, zones de plus faibles pressions. Des points triples subsistent néanmoins dans cette zone perturbée, en dehors des limites habituelles du cône d'extinction. Une zone d'environ 70 mm autour de l'axe n'est pas encore perturbée et le champ de pression qui y règne ainsi que l'espacement des points triples sont inchangés par rapport à l'instant précédent. Dans la zone non-perturbée, les champs d'avancement de la première et de la seconde réaction sont identiques à ceux de l'instant précédent. Au contraire, en se rapprochant des parois du cône dans la zone perturbée, les fronts des première et seconde réactions deviennent plus irréguliers. Au niveau de la paroi, le choc et la flamme sont découplés.

A $t = 2,3\ ms$ (figure 5.17-c), les ondes de raréfaction ont atteint l'axe. La célérité sur l'axe chute à $D = 1550\ m/s$. Les points triples ont presque tous disparus et les deux étapes réactionnelles sont découplées du choc de tête sur la quasi-totalité du front de détonation. Cependant, en $X = 4250\ mm$, on observe près de la paroi un point de très haute pression qui correspond au réamorçage de la détonation. Pour cette même valeur de X, on observe une super-détonation qui commence à se propager dans les gaz frais comprimés par l'onde de choc. La première réaction est très rapide (pratiquement confondue avec le choc). La seconde réaction est également accélérée.

A $t = 2,5\ ms$ (figure 5.17-d), la super détonation s'est propagée en direction de l'axe du système en réamorçant la détonation dans tout le volume (réapparition d'une structure cellulaire). La première et la seconde étape réactionnelle sont recouplées au choc de tête.

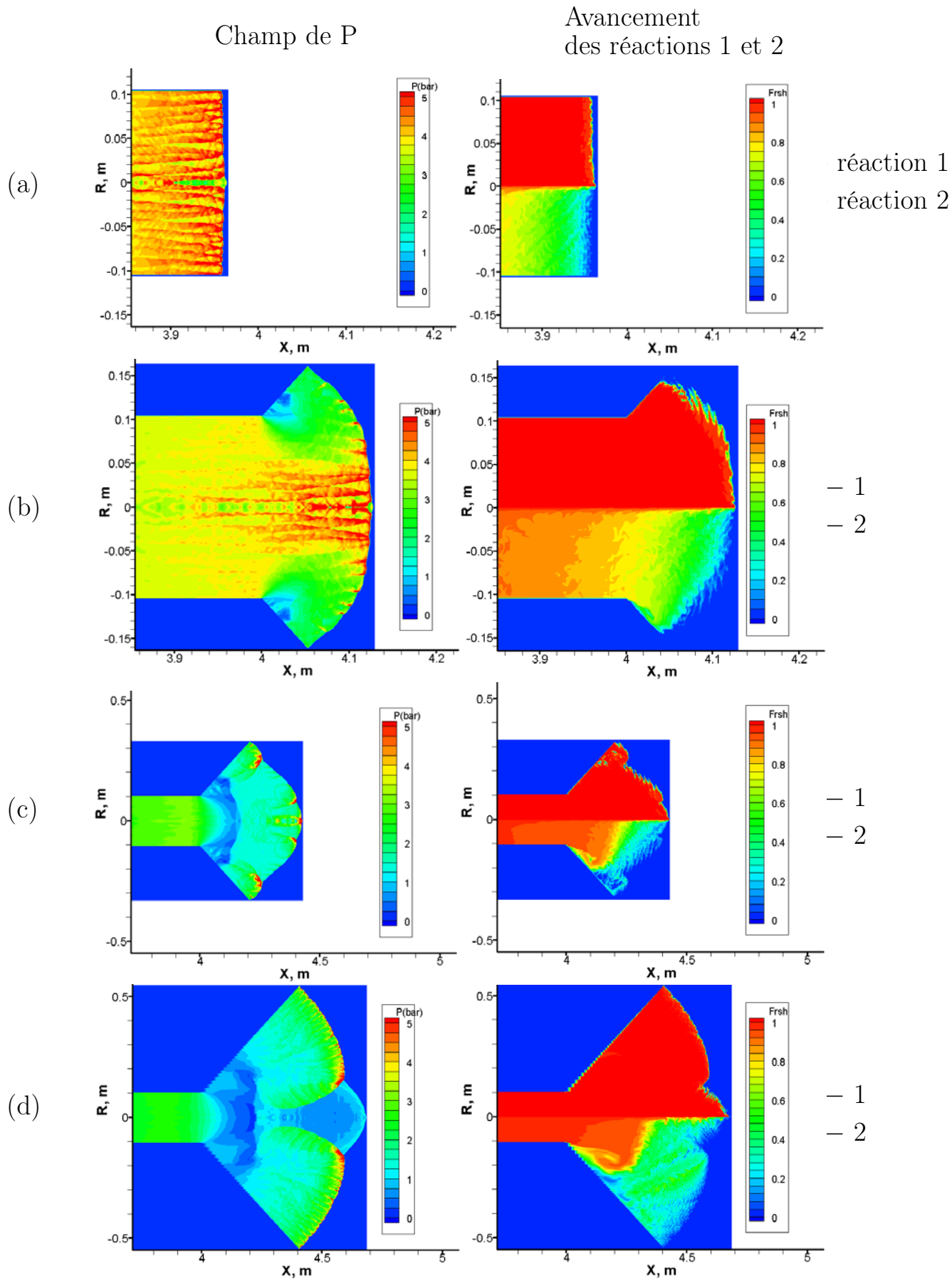


FIG. 5.17 – Evolution des champs de pression (colonne de gauche) et d'avancement des réactions 1 et 2 (colonne de droite) aux instants successifs $t = (a)\ 2,0\ ms$, $(b)\ 2,1\ ms$, $(c)\ 2,3\ ms$, $(d)\ 2,5\ ms$ pour $d/\lambda = 18$ et $\alpha = 47,5^o$.

Cas de la diffraction à $\alpha = 90^o$

- Structure cellulaire

Dans le cas où $\mathcal{Z} = 15$ et $\alpha \geq 20^o$, le mécanisme d'extinction de la détonation est différent de celui observé dans les mélanges non-dilués puisque la zone d'extinction est très allongée (figure 5.15). Si la détonation diffracte directement du cône dans l'espace libre, ce phénomène est d'autant plus marqué.

La figure 5.18 présente le résultat d'un calcul mené avec $\mathcal{Z} = 15$ et $\alpha = 90^o$. La zone d'extinction est extrêmement allongée. Sur une distance d'environ 4 d, la propagation auto-entretenue est en effet confinée au diamètre du tube. On constate cependant l'agrandissement des cellules de la détonation non-confinée en dehors du tube comparativement aux cellules de la détonation initiale au sein du tube. A une distance d'environ 4 d la détonation s'éteint.

La figure 5.19 présente le résultat d'une expérience mené dans le mélange C_2H_2/O_2 avec $\mathcal{Z} = 21$ et $\alpha = 90^o$ [83]. Le résultat est très semblable à ce qui a été obtenu numériquement, mais doit cependant être considéré avec quelque réserve puisqu'aucune observation similaire n'apparaît dans la littérature. Nous avons tenté de reproduire l'expérience, mais le niveau de pression très élévé n'a pas premis de recueillir de structure cellulaire et de confirmer le résultat de la figure 5.19.

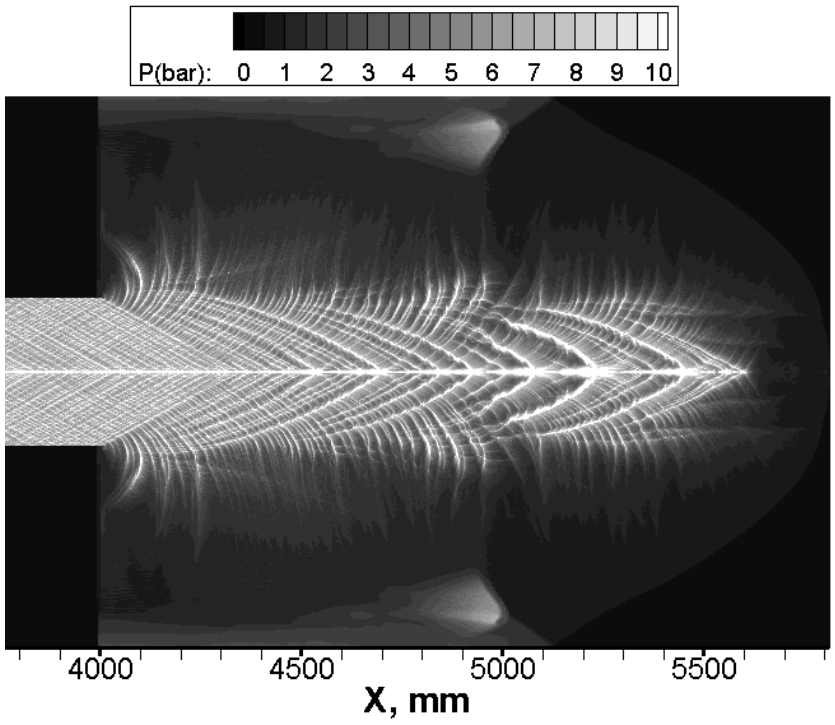


FIG. 5.18 – Simulation numérique de la structure cellulaire de détonation lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 90^o$ pour $d_c/\lambda = 30$, cas sous-critique.

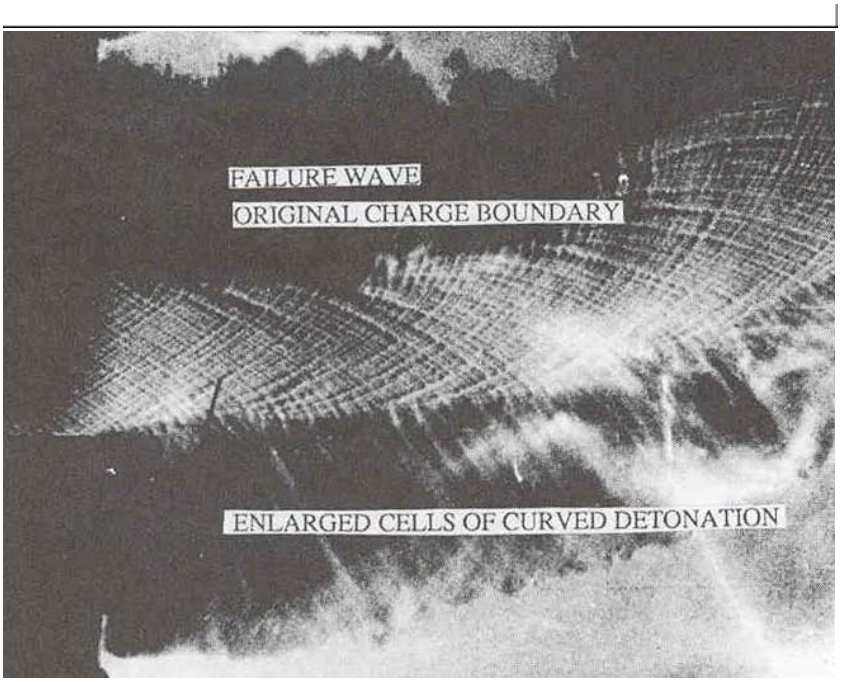


FIG. 5.19 – Structure cellulaire expérimentale obtenu lors de la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 21\ Ar$ dans un cône de demi-angle d'ouverture $\alpha = 90^o$ [83].

- Evolution du champ de pression et d'avancement des réactions

La figure 5.20 présente l'évolution du champ de pression et d'avancement des deux réactions à quatre instants successifs de la propagation de la détonation pour $d/\lambda = 30$ et $\alpha = 90^o$.

A $t = 2,1\ ms$ (figure 5.20-a), la détonation commence à diffracter. Comme sur la figure 5.17-b, la zone perturbée par les ondes de raréfaction est clairement visible (zone verte), et des points triples subsistent en dehors des limites habituelles du cône d'extinction. Au niveau de la paroi, le choc et la flamme sont découplés.

A $t = 2,5\ ms$ (figure 5.20-b), les ondes de raréfaction ont atteint l'axe. La célérité sur l'axe chute à $D = 1580\ m/s$. La seconde étape est fortement retardée, mais la première reste couplée au front de choc si bien que des points triples persistent autour de l'axe sur un diamètre à peu près égal à celui du tube.

A $t = 2,7\ ms$ (figure 5.20-c), la super détonation s'est propagée sur une distance d'environ 3 d. La célérité continue à diminuer $D = 1560\ m/s$ et le front de première réaction devient irrégulier. Néanmoins, des points triples persistent près de l'axe.

A $t = 3,1\ ms$ (figure 5.20-d), les deux fronts de réactions sont découplées du choc de tête. La détonation est éteinte.

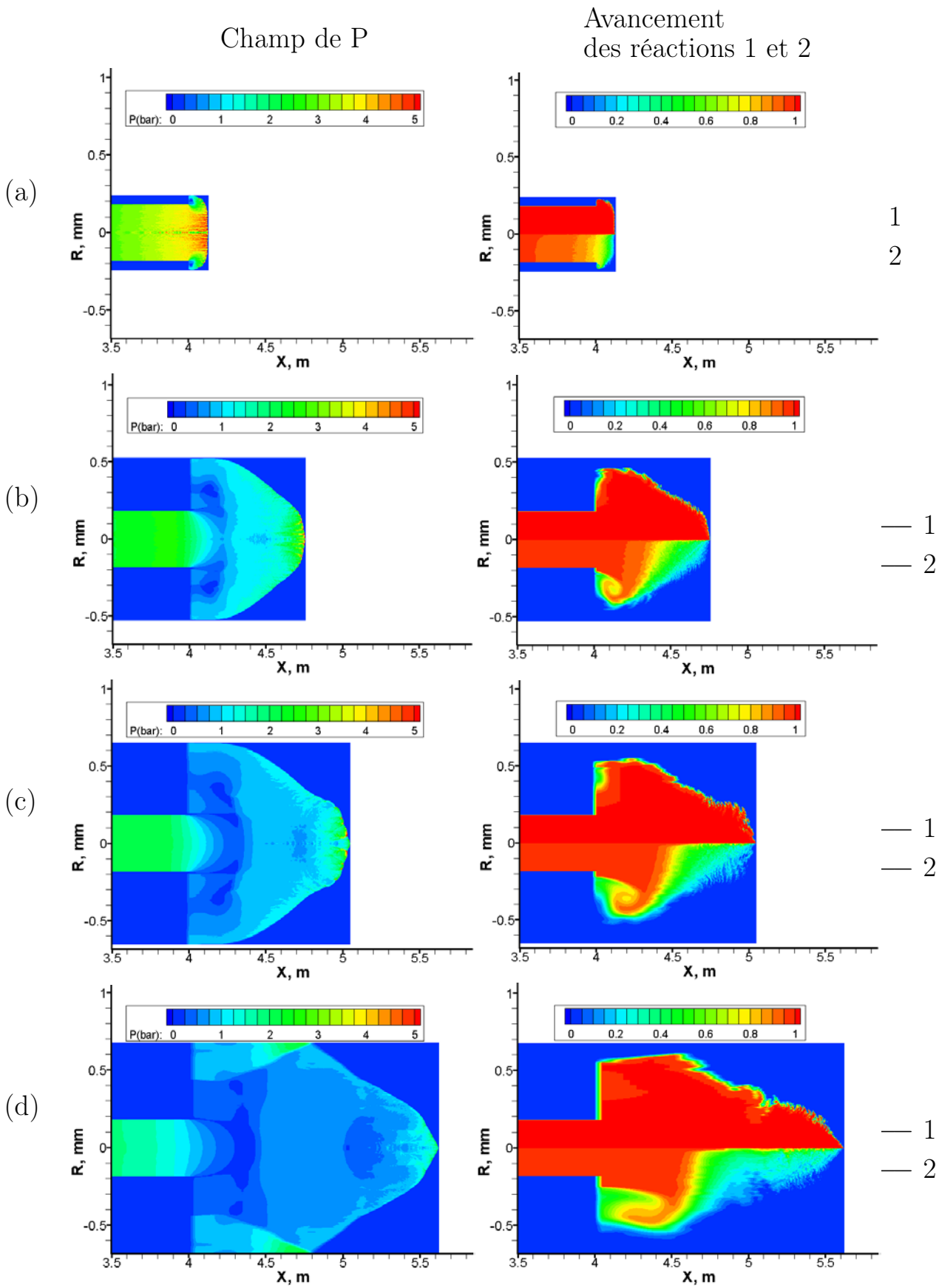


FIG. 5.20 – Evolution des champs de pression (colonne de gauche) et d'avancement des réactions 1 et 2 (colonne de droite) aux instants successifs $t = (a)\ 2,1\ ms$, $(b)\ 2,5\ ms$, $(c)\ 2,7\ ms$, $(d)\ 3,1\ ms$ pour $d/\lambda = 35$ et $\alpha = 90^o$.

5.2.4 Diagramme $d_c/\lambda = f(\alpha)$

La valeur de l'angle critique de transmission a pu être déterminée pour des rapports d_c/λ allant de 5 à 35. Les résultats sont donnés dans le diagramme 5.21 qui est équivalent à celui déterminé dans la partie expérimentale (cf. diagramme 2.15).

On constate que pour $\alpha \leq 25^o$, les résultats des calculs numériques sont en bon accord avec les données expérimentales, à savoir $d_c/\lambda \simeq 5$ pour $\alpha = 15^o$ et $d_c/\lambda \simeq 10$ pour $\alpha = 25^o$. De même, pour les très grandes valeurs du demi-angle d'ouverture, $\alpha > 70^o$, les simulations numériques aboutissent à $d_c/\lambda \gg 13$. En effet, on a $30 \leq d_c/\lambda \leq 35$. Ce résultat est en accord avec le résultat expérimental $d_c/\lambda \simeq 32$.

Certaines différences apparaissent néanmoins entre simulations numériques et résultats expérimentaux. Tout d'abord, pour $10^o \leq \alpha \leq 65 - 70^o$, les calculs numériques aboutissent à une évolution qui semble pratiquement linéaire entre α et d_c/λ. Au contraire, les résultats expérimentaux montrent une transition brutale des conditions critiques à partir de $d_c/\lambda \simeq 10$ pour $\alpha = 25^o$ jusqu'à $d_c/\lambda \simeq 29$ pour $\alpha = 35^o$, puis d_c/λ augmente lentement jusqu'à $d_c/\lambda \simeq 32$ pour $\alpha \geq 55^o$.

La deuxième différence concerne la valeur maximale de l'angle d'ouverture au-dessus de laquelle la détonation se comporte comme si elle débouchait directement dans l'espace libre. En expérimental, on constate la courbe présente un plateau pour $\alpha > 55^o$. En numérique ce plateau se situe aux environs de $\alpha > 65 - 70^o$.

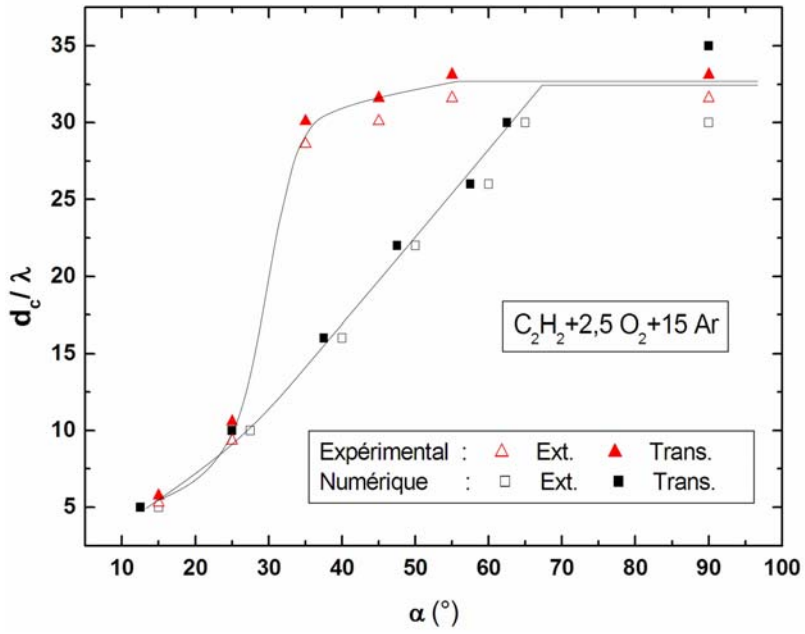


FIG. 5.21 – Evolution du rapport d_c/λ avec le demi-angle d'ouverture α dans le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$.

5.3 Conclusion

Les simulations numériques de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ menés avec le code EFAE ont permis d'obtenir certains résultats essentiels à la compréhension de son comportement en diffraction.

Nous avons d'abord modélisé le régime stationnaire de détonation dans ces mélanges à l'intérieur du tube. L'influence de la seconde étape sur la structure cellulaire a été mise en évidence, en jouant sur la valeur du facteur pré-exponentiel Z_2 dans l'expression du taux de réaction $d\beta_2/dt = Z_2\ (\beta_1 - \beta_2)^{n_2}\ \rho^{n_2}\ exp(-Ea_2/RT)$. Les résultats montrent que :

- si $Z_2 > 0$, une fois le régime autonome atteint, $D = D_{CJ}$ et par conséquent toute l'énergie chimique participe à l'entretien de la détonation. Le taux de réaction de la seconde étape semble avoir une influence négligeable sur la structure cellulaire. En effet, la taille moyenne des cellules reste identique ($\lambda \simeq 10\ mm$) pour les valeurs extrêmes de Z_2 considérées ($Z_2 = 1,25$ et $Z_2 = 2.10^7\ kg^{-1,5}m^{4,5}s^{-1}$).
- si $Z_2 = 0$, alors la seconde réaction n'intervient pas et la détonation n'est soutenue que par l'énergie chimique libérée dans la première étape ($Q = Q_1$). La célérité de détonation ($D = 1532\ m/s$) est inférieure au cas normal d'environ 7%. La largeur des cellules de détonation augmente parallèlement d'environ 50% pour atteindre $\lambda \simeq 14 - 16,5\ mm$.

Certains résultats expérimentaux de diffraction (chapitre 2) spécifiques à ce mélange ont été retranscrits numériquement.

Tout d'abord, pour les très grandes valeurs du demi-angle d'ouverture, $\alpha > 70^o$, les simulations numériques (menées avec $\mathcal{Z} = 15$) aboutissent à $30 \leq d_c/\lambda \leq 35$. Ce résultat est en accord avec le résultat expérimental $d_c/\lambda \simeq 32$.

Les calculs révèlent également une modification des mécanismes de diffraction suivant que le mélange est dilué ou non dilué :

- si $\mathcal{Z} = 0$, pour $\alpha > 5^o$ on observe toujours un cône d'extinction qui suit la trajectoire des ondes de raréfaction émergeant de la rupture de confinement.
- si $\mathcal{Z} = 15$, on n'observe pas de cône d'extinction lorsque $\alpha < 20^o$, mais les cellules s'agrandissent et sont remplies dans leur première moitié de sous-structures de petites tailles. De plus, pour les grands angles d'ouverture ($\alpha > 35^o$), le cône d'extinction a une forme allongée.

Ces résultats sont conformes aux observations expérimentales.

Conclusion

Un moyen simple d'estimer la détonabilité d'un mélange réactif est de déterminer le diamètre critique de diffraction de sa détonation : d_c, c'est-à-dire le diamètre minimal d'un tube duquel la détonation diffracte dans l'espace libre sans s'éteindre. Ce diamètre critique est relié à la largeur de la cellule de détonation (λ) par la corrélation $d_c = k_c\ \lambda$, où $k_c = 13$ pour les mélanges combustible-O_2. Or, de nombreuses études ont révélé que le facteur k_c augmente avec la dilution du mélange par un gaz inerte monoatomique. L'objectif de notre travail a été d'expliquer l'accroissement de k_c en combinant des études expérimentales et numériques.

Notre étude expérimentale porte sur la diffraction de la détonation du mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ ($\mathcal{Z} = 3,5\,;\ 6,5$ et 15) dans des cônes d'ouverture comprise entre 10 et 180^o. Nous avons déterminé les conditions critiques de diffraction de la détonation dans ces mélanges et analysé les mécanismes élémentaires impliqués, en fonction de la dilution en argon ($\mathcal{Z}$) et de l'ouverture du cône (α).

Nous avons déterminé expérimentalement l'évolution du rapport d_c/λ en fonction de α pour nos trois valeurs de Z. Les résultats essentiels montrent que :

1. si $\mathcal{Z} = 3,5$, la courbe obtenue est semblable à celle du cas non dilué ($\mathcal{Z} = 0$). L'évolution du nombre de cellules d_c/λ est linéaire avec α pour $\alpha < 40^o$. Au-delà de cette valeur limite $\alpha_{lim} = 40^o$, le nombre de cellules nécessaire à la transmission de la détonation est constant et égal à 13.
2. pour une dilution plus élevée ($\mathcal{Z} = 6,5$ et 15), d_c/λ ne croît plus linéairement avec α, mais augmente brutalement entre $\alpha = 25^o$ et $\alpha = 35^o$. Au-delà de $\alpha = 35^o$, le rapport d_c/λ continue de croître – mais plus lentement – jusqu'à sa valeur limite.
3. la valeur de α_{lim} augmente avec la dilution, $\alpha_{lim} = 40^o$ si $\mathcal{Z} = 0$ et $\mathcal{Z} = 3,5$, alors que $\alpha_{lim} = 50^o$ si $\mathcal{Z} = 6,5$ et $\mathcal{Z} = 15$.
4. dans le cas $\alpha \geq \alpha_{lim}$, on constate que la valeur maximale du rapport d_c/λ augmente avec la dilution : $d_c/\lambda = 19$ et 32 pour $Z = 6,5$ et 15 respectivement.

Deux mécanismes de ré-initiation ont été observés en fonction de l'angle de divergence α, indépendamment de la valeur de $\mathcal{Z}$. Pour $15 \leq \alpha \leq 35^o$, la ré-initiation se produit à la paroi du cône. Une super-détonation se propage alors transversalement vers l'axe du système dans la zone de mélange comprimé entre l'onde de choc et la flamme découplée. La

taille caractéristique de la structure cellulaire dans cette zone est très petite, ce qui traduit les hauts niveaux de pression de la super-détonation. Pour les plus grandes valeurs de α ($\alpha > 35^o$), la super-détonation naît au voisinage de l'axe et se propage transversalement dans la zone de mélange comprimé entre le choc et la flamme en direction de la paroi.

Le mécanisme d'extinction pour $\alpha > 35^o$ diffère suivant que le mélange est dilué par l'argon ou pas. En effet, si $\mathcal{Z} = 0$, les limites du cône d'extinction sont clairement définies, alors que pour $\mathcal{Z} > 0$ des traces apparaissent en dehors du cône d'extinction.

Si l'angle du divergent est faible ($\alpha \leq 15^o$), l'influence de la dilution est encore plus manifeste. En effet, pour ces valeurs de α, on n'observe pas de cône d'extinction dans les mélanges dilués, contrairement au cas $\mathcal{Z} = 0$ où ce cône apparaît, même pour $P_o > P_c$. Les cellules s'adaptent dans un premier temps au diamètre du système et – en fonction de la pression initiale – il y a ensuite soit extinction de la détonation (cas sous-critique), soit génération de nouvelles cellules de petite dimension (cas sur-critique).

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire nous ont conduit à rechercher une explication à ces comportements dans la forme de la loi de libération de l'énergie chimique à l'intérieur de l'onde de détonation. C'est pourquoi nous avons calculé la zone de réaction de l'onde de détonation 1D plane stationnaire des mélanges étudiés.

Les résultats obtenus montrent que la dilution par l'argon du mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ provoque la libération non monotone de l'énergie chimique dans la zone de réaction de la détonation. Cette libération d'énergie se produit en deux étapes globales de temps caractéristiques très différents et d'autant plus marquées que la dilution est élevée. L'analyse de l'évolution des espèces chimiques dans la zone de réaction montre que la libération d'énergie repose principalement sur les réactions d'oxydation successives :

$$Combustble + O_2 \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2$$

Le caractère non monotone de la libération de l'énergie chimique est suffisamment marqué pour supposer qu'il ait une influence sur les caractéristiques de la diffraction de la détonation de ces mélanges. Nous avons donc développé un modèle de cinétique chimique réduit comprenant trois espèces (A, B, C) et basé sur l'hypothèse que l'énergie est libérée en deux étapes exothermiques successives et irréversibles :

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Ce modèle réduit a été ajusté pour reproduire très précisément les résultats obtenus avec le modèle détaillé. Il a également été validé dans un code instationnaire pour simuler la détonation de mélanges dont NO_2 est l'oxydant ; mélanges qui sont également caractérisés par une libération non monotone de l'énergie chimique et qui présentent, sous certaines conditions de richesse, une structure cellulaire composée de deux niveaux de cellules.

Nos simulations numériques ont permis de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux relatifs à la double structure cellulaire de détonation où des grandes cellules sont entièrement remplies de cellules beaucoup plus petites et dont la taille augmente dans le sens de propagation de la détonation. Nous avons montré que :

1. la longueur d'induction n'est pas seule responsable de la taille caractéristique des cellules de détonation. Pour une longueur d'induction donnée, plus le taux de libération d'énergie est grand, plus λ est petit ;
2. la double structuration cellulaire n'existe que pour des rapports λ_2/λ_1 suffisamment grands. Il est donc nécessaire pour observer deux niveaux de cellules que les deux étapes exothermiques aient des temps caractéristiques très différents ;
3. si les conditions d'existence de la double structure sont remplies, alors le taux de libération d'énergie de la première étape n'a pas d'influence sur λ_2 ;
4. si la deuxième réaction est trop lente, de sorte que l'énergie chimique correspondante ne contribue pas à la propagation de la détonation, alors les cellules principales contiennent dans leur première moitié une sous-structure qui est due au fait que la valeur de l'énergie d'activation réduite respecte le critère de Manzhalei, c'est-à-dire $E/RT_{ZND} > 6$

Considérant ainsi que notre modèle de cinétique chimique réduite validé, nous l'avons utilisé pour simuler la propagation et la diffraction de la détonation dans le mélange stœchiométrique $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$.

Nous avons d'abord modélisé le régime quasi-stationnaire de la détonation dans le tube. L'influence de la seconde étape sur la structure cellulaire a été mise en évidence, le résultat principal étant que si la seconde étape est suffisamment lente par rapport à la première, elle n'affecte pas la structure cellulaire de détonation.

La diffraction de la détonation de notre mélange a été étudiée dans des configurations identiques à celles utilisées expérimentalement, à savoir dans des cônes d'ouverture variant entre 0^o et 180^o. Certains résultats expérimentaux de diffraction spécifiques à ce mélange ($\mathcal{Z} = 15$) ont été reproduits numériquement :

1. telle que l'augmentation du rapport d_c/λ avec la dilution en argon. Pour $\alpha = 90^o$, on obtient $30 \leq d_c/\lambda \leq 35$, ce qui est en accord avec le résultat expérimental $d_c/\lambda \simeq 32$;
2. la valeur de α_{lim} augmente avec la dilution par l'argon. $\alpha_{lim} = 40^o$ pour $Z = 0$ et $\alpha_{lim} = 70^o$ pour $Z = 15$. Cependant, cette dernière valeur ($\alpha_{lim} = 70^o$) est supérieure à celle constatée expérimentalement, $\alpha_{lim} = 50^o$;
3. pour les faibles angles d'ouverture ($\alpha \leq 20^o$), on n'observe pas de cône d'extinction. La taille des cellules augmente progressivement jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle, soit la détonation s'éteint, soit il y a génération de nouvelles cellules de petites tailles et transition vers l'espace libre. Ce résultat est conforme aux observations expérimentales ;

4. pour les grands angles d'ouverture ($\alpha > 35^o$) on observe une structure cellulaire en dehors des limites habituelles du cône d'extinction. Pour des conditions proches des conditions critiques, on observe même que la détonation se propage sur une grande distance ($\simeq 4\ d$) autour de l'axe dans une zone de diamètre égal à celui du tube.

L'accord entre les résultats expérimentaux et numériques révèle le rôle fondamental de la loi de libération de l'énergie chimique dans les processus stationnaire et transitoire des détonations. Pour les mélanges dilués par l'argon, l'énergie chimique est libérée dans l'onde de détonation lors de deux étapes successives de temps caractéristiques très différents. Au cours de la diffraction, l'énergie contenue dans la seconde étape est libérée de manière tellement retardée qu'elle ne contribue plus à la propagation de la détonation, ce qui favorise l'extinction. Il faut donc plus de cellules dans le diamètre du tube pour que la détonation diffracte. Quand la dilution augmente, la proportion d'énergie chimique libérée lors de la seconde étape croît également. Ainsi, k_c augmente avec la dilution en inerte.

Bibliographie

[1] Zeldovich Y.B., Kogarko S.M., *Etude Expérimentale de la Détonation Sphérique dans les Gaz*, Z.E.T.P. 26 : 1744-1772 (1956)

[2] Denisov Yu. N., Troshin Ya. K., *On the Mechanism of Detonation Combustion*, 8^{th} International Symposium on Combustion : 600-606 (1959)

[3] Schelkin K.I., Troshin Ya. K., *Non-Stationnary Phenomena in the Gaseous Detonation Front*, Combustion and Flame 7 : 143-151 (1963)

[4] He L., Clavin P., *On the Direct Initiation of Gaseous Detonation by an Energy Source*, J. Flu. Mech. 277 : 227-248 (1994)

[5] Mitrofanov V.V., Soloukhin R.I., *Diffraction of Multifront Detonation Waves*, Dokl. Akad. Nauk SSSR 159(5) : 1003-1006 (1964)

[6] Moen I.O., Funk J.W., Wards S.A., Rude G.M., Thibault P.A., *Detonation Length Scales for Fuel-Air Explosives*, Progress in Astronautics and Aeronautics 94 : 55-79 (1984)

[7] Moen I.O., Thomas G.O., Bjerketvedt D., Thibault P.A., *Influence of Cellular Regularity on the Behaviour of Gaseous Detonation*, Progress in Astronautics and Aeronautics 106 : 220-243 (1986)

[8] Desbordes D., Guerraud C., Hamada L., Presles H.N., *Failure of the Classical Dynamic Parameters Relationships in Highly Regular Cellular Detonation Systems*, American Institute of Aeronautics and Astronautics 153 : 347-359 (1993)

[9] Ciccarelli G., Boccio J., Ginsberg T., Tawaga H., *The Influence of Initial Temperature on Flame Acceleration and Deflagration to Detonation Transition*, Proceedings of the Combustion Institute 26 (1996)

[10] Guilly V., Luche J., Virot F., Desbordes D., Khasainov B., Presles H.N., *On the Effect the Heat Release Law on Detonation Cellular Structure and Detonation Behaviour in Gases*, Pulsed and Continuous Detonations, Torus Press Publisher, ISBN 5 : 199-204 (2006)

[11] Chapman D.L., *On the Rate of Explosion in Gases*, Philos. Mag. 47 : 90-104 (1899)

[12] Jouguet E., *On the Propagation of Chemical Reactions in Gases*, J. de Mathématiques Pures et Appliquées 1 : 337-425 (1905), continué en 2 : 5-85 (1906)

[13] Zeldovich Ya.B., *On the Theory of the Propagation of Detonation in Gaseous Systems*, J. Exp. Theor. Phys. 10 : 542-568 (1940)

[14] Von Neumann J., *Theory of Detonation Waves*, Progress Report to the National Defense Research Commitee, OSDR Rep. No. 549 (1942), 34pp

[15] Doering W., *Uber den Detonationvorgang in Gasen*, Annalen der Physik 435(6-7) : 421-436 (1943)

[16] Campbell C., Woodhead D.W., *The Ignition of Gases by an Explosion Wave*, J. Chem. Soc. : 1572-1578 (1927)

[17] White D., *Turbulent Structure of Gaseous Detonation*, Phys. Fluids 4 : 465-480 (1961)

[18] Voitsekhovskii B.V., Mitrofanov V.V., Topchian M.E., *Struktura fronta detonastii i gaza*, Akad. Nauk., SSSR, Novosibirsk. Traduction : *The Structure of a Detonation Front in Gases*, Combustion, Explosion and Shock Waves 5(3) : 267-273 (1969)

[19] Fickett W., Davis W.C., *Detonation*, University of California Press, Berkeley : 338-340 (1979)

[20] Urtiew P.A., Tarver C.M., *Effects of Cellular Structure on the Behaviour of Gaseous Detonation Waves Under Transient Conditions*, Progress in Astronautics and Aeronautics 75 : 370-384 (1981)

[21] Bull D.C, Elsworth J.E., Shuff P.J., Metcalfe E., *Detonation Cell Structure in Fuel/Air Mixtures*, Combustion and Flame 45 : 7-22 (1982)

[22] Kaneshige M., Shepherd J.E., *Detonation Database*, Explosion Dynamics Laboratory Report FM97-8 (1997)

[23] Strehlow R.A., *Gas Phase Detonation : Recent Developments*, Combustion and Flame 12 : 81-101 (1968)

[24] Strehlow R.A., *Transverse Waves in Detonations : II. Structure and Spacing in* $H_2 - O_2$, $C_2H_2 - O_2$, $C_2H_4 - O_2$ *and* $CH_4 - O_2$, AIAA journal 7(3) : 492-496 (1969)

[25] Libouton J.C., Jacques A., Van Tiggelen P., *Cinétique, structure et entretien des ondes de détonation*, Actes du colloque international Berthelot-Vieille-Mallard-Le Chatelier vol.2 : 437-442 (1981)

[26] Shepherd J.E., Moen I.O., Murray S.B., Thibault P.A., *Analysis of the Cellular Structure of Detonation*, Twenty-first Symposium International on Combustion : 1649-1657 (1996)

[27] Knystautas R., Guirao C.M., Lee J.H., Sulmistras A., *Measurements of Cell Size in Hydrocarbon-Air Mixtures and Predictions of Critical Tube Diameter, Critical Initiation Energy, and Detonability Limits*, Progress in Astronautics and Aeronautics 94 : 23-37 (1984)

[28] Auffret Y., Desbordes D., Presles H.N., *Detonation Structure and Detonability of* $C_2H_2 - O_2$ *mixtures at elevated initial temperature*, Shock Waves 11 : 89-96 (2001)

[29] Manzhalei, V.I., *Fine Structure of the Leading Front of a Gas Detonation*, Fizika Gorenia i Vzryva 13(3) : 470-472 (1977)

[30] Austin J.M., *The role of Instability in Gaseous Detonation*, Thesis of the California Institute of Technology (2003)

[31] Presles H.N., Desbordes D., Guirard M., Guerraud C., *Gaseous Nitromethane and Nitromethane-oxygen Mixtures : a new detonation structure*, Shock Waves 6 : 111-114 (1996)

[32] Joubert F., Desbordes D., Presles H.N., *Structure cellulaire de la détonation des mélanges* $H_2 - NO_2/N_2O_4$, C.R. Mécanique 331 : 365-372 (2003)

[33] Joubert F., *Etude de la détonation de mélanges réactifs constitués d'un combustible (*H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4*) et d'un oxyde d'azote,* N_2O *et* NO_2/N_2O_4, Thèse de l'université de Poitiers (2001)

[34] Lamoureux N., Matignon C., Sturtzer M.O., Desbordes D., Presles H.N., *Interprétation de la double structure observée dans l'onde de détonation du nitrométhane gazeux*, C.R. Acad. Sci. Paris 329 (IIb) : 687-692 (2001)

[35] Sturtzer M.O., Lamoureux N., Matignon C., Desbordes D., Presles H.N., *On the origin of the double cellular structure of the detonation in gaseous nitromethane and its mixtures with oxygen*, Shock Waves (2004)

[36] Desbordes D., Presles H.N., Joubert F., Gbagdo Douala C., *Etude de la détonation de mélanges pauvres* $H_2 - NO_2/N_2O_4$, C.R. Mécanique 332 : 993-999 (2004)

[37] Luche J., Desbordes D., Presles H.N., *Détonation de mélanges* $H_2 - NO_2/N_2O_4$, C.R. Mécanique 334 : 323-327 (2006)

[38] Zeldovich Ya. B., Kompaneets A.S., *Theory of Detonation*, Academic Press : 133-205 (1960)

[39] Kuznetsov N.M., *Nonuniqueness and Satability of Detonation Modes*, Soviet Physics 25 : 199-204 (1968)

[40] Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Borisov A.A., Korotkov A.I., *Effect of Exothermic Reactions Downstream of the CJ Plane on Detonation Stability*, Acta Astronautica 6 : 557-568 (1979)

[41] Khasainov B., Veyssière B., *Initiation of Detonation Regimes in Hybrid Two-phase Mixtures*, Shock Waves 6 : 9-15 (1996)

[42] Fickett W., Wood W.W., *Flow Calculations for Pulsating One-dimensional Detonations*, Phys. Fluids 9 : 903-916 (1966)

[43] Mader C.L., *The time-dependent Reactions Zones of Ideal Gases, Nitromethane, and Liquid TNT*, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3764 (1967)

[44] Mader C.L., *Numerical Calculations of Detonation Failure and Shock Initiation*, Fifth Symposium International on Detonation, Office of Naval Research Report DR-193 (1970)

[45] Taki S., Fujiwara T., *Numerical Simulation of Triple Shock Behaviour of Gaseous Detonation*, Eighteenth Symposium International on Combustion : 1671-1681 (1980)

[46] Oran E.S., Boris J.P., Young T., Flanigan M., Burks T., Picone M., *Numerical Simulations of Detonations in Hydrogen-Air and Methane-Air Mixtures*, Eighteenth Symposium International on Combustion : 1641-1649 (1981)

[47] Oran E.S., Kailasanath K., Guirguis R.H., *Numerical Simulations of the Development and Structure of Detonations*, Progress in Astronautics and Aeronautics 114 : 155-169 (1988)

[48] Kailasanath K., Oran E.S., Boris J.P., Young T.R., *Determination of Detonation Cell Size and the Role of Transverse Waves in Two-dimensional Detonations*, Combustion and Flame 61 : 199-209 (1985)

[49] Schöffel S.U., Ebert F., *Numerical Analyses Concerning the Spatial Dynamics of an Initially Plane Gaseous ZND Detonation*, Progress in Astronautics and Aeronautics 114 : 3-31 (1988)

[50] Lefebvre M.H., Oran E.S., Kailasanath K., Van Tiggelen P.J., *Simulation of Cellular Structure in a Detonation Wave*, Progress in Astronautics and Aeronautics 153 : 64-77 (1993)

[51] Fujiwara T., Reddy K.V., *Propagation Mechanism of Detonation – three-dimentional phenomena*, Memoirs of the Faculty of Engineering 41(1), Nagoya University (1989)

[52] Williams D.N., Bauwens L., Oran E.S., *Detailed Structure and Propagation of the Three-dimensional Detonations*, Twenty-sixth Symposium International on Combustion : 2991-2998 (1996)

[53] Gamezo V.N., Wheeler J.C., Khokhlov A.M., Oran E.S., *Multi-level Structure of Cellular Detonations in Type IA Supernovae*, The Astrophysical Journal 512 : 827-842(1998)

[54] Oran E.S., Jones D.A., Sichel M., *Numerical Simulations of the Development and Structure of Detonations*, Progress in Astronautics and Aeronautics 114 : 155-169 (1988)

[55] Efimenko A.A., Dorofeev S.B., Shepherd J.E., *Chemical Reaction Kinetics and Detonation Modelling*, Proc. of the Twenty-fifth Int. Symp. on Combustion, Août, Irvine, CA (1994)

[56] Pantow E.G., Fischer M., Kratzel Th., *Decoupling and Recoupling of Detonation Waves Associated with Sudden Expansion*, Shock Waves 6 : 133-137 (1996)

[57] Tonello A., Sichel M., Oran E.S., *Numerical Simulation of the Diffraction of Planar Detonations in $H_2 - O_2$ Mixtures*, Progress in Astronautics and Aeronautics : 3033-3039 (1996)

[58] Jones D.A., Kemister G., Oran E.S., Sichel M., *The Influence of Cellular Structure on Detonation Transmission*, Shock Waves 6 : 119-129 (1996)

[59] Jones D.A., Kemister G., Tonello N.A., Oran E.S., Sichel M., *Numerical Simulation of Detonation Reignition in $H_2 - O_2$ Mixtures in Area Expansions*, Shock Waves 10 : 33-41 (2000)

[60] Katta V.R., Chin F., Schauer F., *Numerical Studies on Cellular Detonation Wave Subjected to Sudden Expansion*, Seventeenth International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 25-30 Juillet, Heidelberg, Allemagne (1999)

[61] Murray S.B., Thibault P.A., Zhang F., Bjerketvedt D., Sulmitras A., Thomas G.O., Jenssen A., Moen I.O., *The Role of Energy Distribution on the Transmission of Detonation*, International Colloquium on Control of Detonation Processes, 4-7 Juillet, Moscou (2000)

[62] Arienti M., *A Numerical and Analytical Study of Detonation*, PhD Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, Calofornia (2002)

[63] Knystautas R., Lee J.H., Guirao C.M., *The Critical Tube Diameter for Detonation Failure in Hydrocarbon-Air Mixtures*, Combustion and Flame 48 : 63-83 (1982)

[64] Shepherd J.E., Moen I.O., Murray S.B., Thibault P.A., *Ananlysis of the Cellular Structure of Detonations*, Twenty-first Symposium International on Combustion : 1649-1658 (1986)

[65] Desbordes D., Vachon M., *Critical Diameter of Diffraction for Strong Plane Detonations*, Dynamics of Explosions, Progress in Astronautics and Aeronautics 106 : 131-143 (1986)

[66] Desbordes D., *Transmission of Overdriven Plane Detonations : Critical Diameter as a Function of Cell Regularity and Size*, Progress in Astronautics and Aeronautics 114 : 170-185 (1988)

[67] Kogarko S.M., *On the Possibility of Detonation of Gaseous Mixtures in Conical Tubes*, Izvestia Akad. Nauk SSSR. Otdelenie Khimicheskikh Nauk 4 : 419-426 (1956)

[68] Gubin S.A., Kogarko S.M., Mikhalkin V.N., *Experimental Studies of Detonation in Conical Tubes*, Fizika Gorenia i Vzryva 18(5) : 111-117 (1982). Traduction : Combustion Explosion and Shock Waves 18 : 592-597 (1982)

[69] Borisov A.A., Khomik S.V., Mikhalkin V.R., Saneev E.V., *Critical Energy of Direct Detonation Initiation in Gaseous Mixtures*, Dynamics of Explosions, Progress in Astronautics ans Aeronautics 133 : 142-155 (1989)

[70] Khasainov B., Presles H.N., Desbordes D., Demontis P., Vidal P., *Detonation Diffraction from Circular Tubes to Cones*, Shock Waves : 114-124 (2005)

[71] Desbordes D., Manson N., Brossard J., *Influence of Walls on Pressure Behind Self-Sustained Expanding Cylindical and Plane Detonations in Gases*, Progress in Astronautics and Aeronautics 87 : 302-317 (1982)

[72] Kee R., Rupley F., Miller J.A., *Chemkin II : A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*, Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009B, UC-706 (1989)

[73] Détails sur ZND : http ://www.galcit.caltech.edu/EDL/projects/pde/pde_resources.html

[74] Lefebvre M.H., Oran E.S., Kailasanath K., Van Tiggelen P.J., *Simulation of Cellular Structure in a Detonation Wave*, Progress in Astronautics and Aeronautics 153 : 64-77 (1993)

[75] Lefebvre M.H., Oran E.S., Kailasanath K., Van Tiggelen P.J., *The Influence of the Heat Capacity and Diluent on Detonation Structure*, Combustion and Flame 95 : 206-218 (1993)

[76] Gear C.W., *The Automatic Integration of Stiff Ordinary Differential Equations*, Proceedings of the IFIP Congress, North-Holland, Amsterdam : 187-193 (1969)

[77] Gear C.W., *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971)

[78] Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Presles H.N., Vidal P., *Numerical Modeling of Non-Ideal Detonations in Ammonium Nitrate/Aluminium Mixtures and Their Blast Effect*, Twelfth International Detonation Symposium, San Diego, California (2002)

[79] Boris J.P., Landsberg A.M., Oran E.S., Gardner J.H., *LCPFCT - A Flux-Corrected Transport Algorithm for Solving Generalized Continuity Equations*, Naval Laboratory Report No. NRL/MR/6410-93-7192 (1993)

[80] Oran E.S., Boris J.P., Young T., Flanigan M., Burks T., Picone M., *Numerical Simulations of Detonations in Hydrogen-Air and Methane-Air Mixtures*, 18^{th} Symposium International on Combustion : 1641-1649 (1981)

[81] Erpenbeck J.J., *Stability of Idealized One-reaction Detonations*, Phys. Fluids 7 : 684-696 (1964)

[82] Veyssière B., Arfi P., Khasainov B.A., *Detonations of Starch Suspensions in Gaseous O_2/N_2 and Stoichiometric $H_2/0_2$ Mixtures*, Combustion and Flame 117 : 477-492 (1999)

[83] Lee J.H., *On the Critical Diameter*, Dynamics of exothermicity, vol. 2, Book series, Combustion and Science Technology, Gordon and Breach Publishers (1996)

[84] Kistiakowsky G.B., Richard L.W., J. Chem. Phys. 36 : 1707-1714 (1962)

[85] Soloukhin R.I., *Multihead Structure of Gaseous Detonation*, Combustion and Flame 10 : 51-58 (1966)

[86] Vandermeiren B., Van Tiggelen P.J., *Cellular Structure in Detonation of Acetylene-Oxygen Mixtures*, Progress in Astronautics and Aeronautics 94 : 104-117 (1984)

[87] Vasiliev A.A., Nikolaev Yu., *Closed Theorical Model of a Detonation Cell*, Acta Astronautica 5 : 983-996 (1978)

[88] Gravilenko T.P., Prokhorov E.S., *Overdriven gaseous Detonation*, Progress in Astronautics and Aeronautics 87 : 244-250 (1983)

[89] Huang Z.W., Xu B., *Relation Between Cell Size and Detonation Parameters in Overdriven Gaseous Detonations*, Combustion and Flame 67 : 95-98 (1987)

Annexe 1

P_o $(mbar)$	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
42	1824	1872,56	2,6	0,982	1,012	3,0
55	1835	1883,95	2,6	1,338	1,338	0,0
73	1846	1896,05	2,6	1,775	1,796	1,2
96	1881	1907,88	1,4	2,338	2,389	2,1
127	1893	1921,00	1,5	3,200	3,196	0,1
168	1899	1932,43	1,7	4,277	4,277	0,0
222	1923	1944,84	1,1	5,708	5,716	0,1
293	1923	1957,32	1,8	7,477	7,630	2,0
386	1942	1969,81	1,4	9,692	10,166	4,7

TAB. 5.2 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 3,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o $(mbar)$	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
55	1785,71	1843,61	3,1	1,276	1,298	1,7
73	1812,68	1855,36	2,3	1,754	1,743	0,6
96	1829,26	1866,86	2,0	2,385	2,317	2,9
127	1834,86	1878,72	2,3	3,154	3,100	1,7
168	1869,15	1890,70	1,1	4,153	4,148	0,1
222	1886,79	1902,75	0,8	5,476	5,543	1,2
293	1898,00	1914,86	0,9	7,323	7,398	1,0
386	1916,93	1926,99	0,5	9,753	9,856	1,0

TAB. 5.3 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 4,3\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o $(mbar)$	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
62	1764	1809,24	2,5	1,442	1,426	1,1
90	1801	1824,33	1,3	2,100	2,101	0,05
110	1807	1832,54	1,4	2,538	2,588	1,9
130	1807	1839,42	1,8	3,070	3,079	0,3
200	1829	1857,33	1,5	4,802	4,818	0,3
280	1869	1871,50	0,1	6,738	6,836	1,4
380	1886	1884,49	0,1	9,470	9,391	0,8
500	1892	1896,25	0,2	12,180	12,492	2,5

TAB. 5.4 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 5,25\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o $(mbar)$	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
90	1734,10	1782,09	2,7	2,000	2,029	1,4
110	1744,18	1789,99	2,6	2,492	2,499	0,3
130	1744,18	1796,60	2,9	2,953	2,972	0,6
200	1785,71	1813,82	1,5	4,615	4,649	0,7
280	1796,41	1827,43	1,7	6,431	6,594	2,5
380	1818,18	1839,89	1,2	8,892	9,056	1,8
500	1829,27	1851,17	1,2	11,507	12,042	4,4

TAB. 5.5 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 6,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o $(mbar)$	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
110	1685,39	1744,46	3,4	2,400	2,400	0,0
130	1704,55	1750,76	2,6	2,800	2,854	1,9
200	1734,10	1767,14	1,9	4,400	4,462	1,4
280	1749,27	1780,06	1,7	6,154	6,326	2,7
380	1769,91	1791,89	1,2	8,477	8,683	2,4
500	1780,42	1802,58	1,2	11,231	11,543	2,7

TAB. 5.6 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 8,2\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o ($mbar$)	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
150	1675,97	1708,05	1,9	3,107	3,160	1,7
177	1694,91	1714,03	1,1	3,72	3,759	1,0
211	1694,91	1720,22	1,5	4,55	4,496	1,2
251	1714,28	1726,54	0,7	5,23	5,394	3,0
299	1714,28	1732,81	1,1	6,46	6,455	0,1
356	1724,13	1739,10	0,9	7,2	7,728	6,8
424	1724,13	1745,54	1,2	9,261	9,283	0,2
505	1724,13	1751,91	1,6	10,738	11,124	3,5
601	1754,39	1758,21	0,2	13,169	13,299	1,0
715	1759,53	1764,60	0,3	15,753	15,930	1,1
851	1764,70	1770,99	0,4	18,95	19,069	0,6

TAB. 5.7 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 10,5\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

P_o ($mbar$)	D^{exp} (m/s)	D_{CJ}^{theo} (m/s)	$\Delta D/D_{CJ}$ (%)	P^{exp} (bar)	P_{CJ}^{theo} (bar)	$\Delta P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
30	1310	1590	17,6	/	0,56	/
36	1333	1595	16,4	/	0,67	/
40	1363	1598	14,7	/	0,75	/
50	1415	1605	11,8	/	0,95	/
60	1445	1611	10,3	/	1,14	/
70	1447	1616	10,4	1,04	1,34	22,4
80	1500	1620	7,4	1,33	1,54	13,6
90	1518	1624	6,5	1,47	1,74	15,5
100	1522	1627	6,5	1,67	1,94	13,9
110	1538	1630	5,6	1,95	2,14	8,9
120	1554	1633	4,8	2,08	2,34	11,1
130	1554	1635	5,0	2,13	2,54	16,1
140	1550	1638	5,4	2,28	2,70	15,5
160	1571	1642	4,3	3,38	3,10	9,0
180	1579	1646	4,1	3,60	3,51	2,6
264	1612	1658	2,8	5,1	5,28	3,4
315	1622	1664	2,5	6,89	6,32	9,01
368	1630	1668	2,3	7,95	7,42	7,1
375	1635	1669	2,0	8,29	7,56	9,7
446	1644	1675	1,9	9,85	9,04	8,4
531	1657	1680	1,4	11,07	10,83	2,2
632	1667	1686	1,1	12,92	12,97	0,4
752	1667	1691	1,4	15,50	15,50	$\simeq 0$
895	1676	1697	1,2	18,95	18,57	2,0
1066	1681	1703	1,3	22,15	22,21	0,3

TAB. 5.8 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques des pressions et célérités de détonation, pour le mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + 15\ Ar$ à $T_o = 293\ K$.

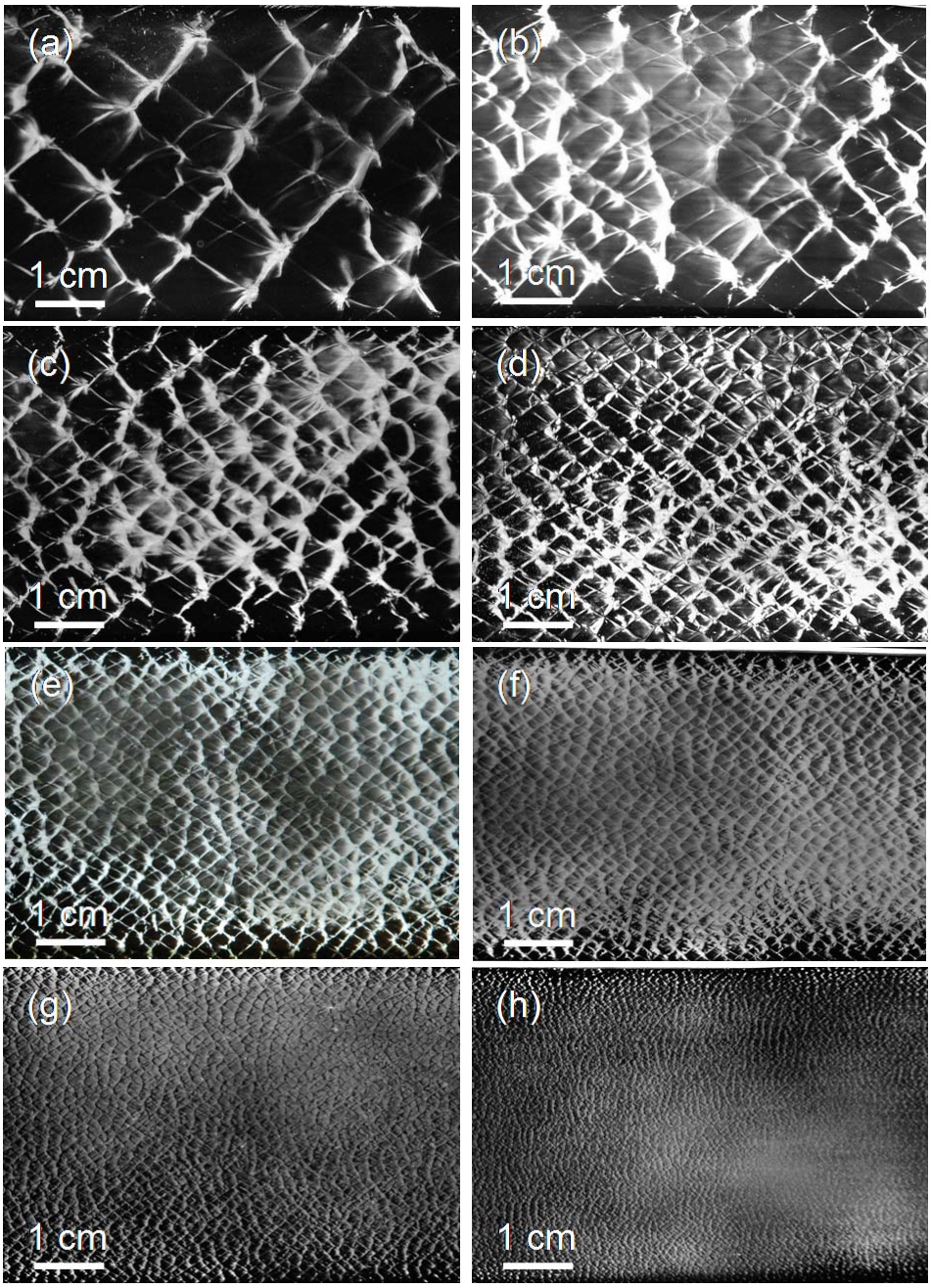


FIG. 5.22 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 3,5Ar$ (50% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 42 mbar, (b) 55 mbar, (c) 73 mbar, (d) 96 mbar, (e) 127 mbar, (f) 168 mbar, (g) 222 mbar, (h) 386 mbar

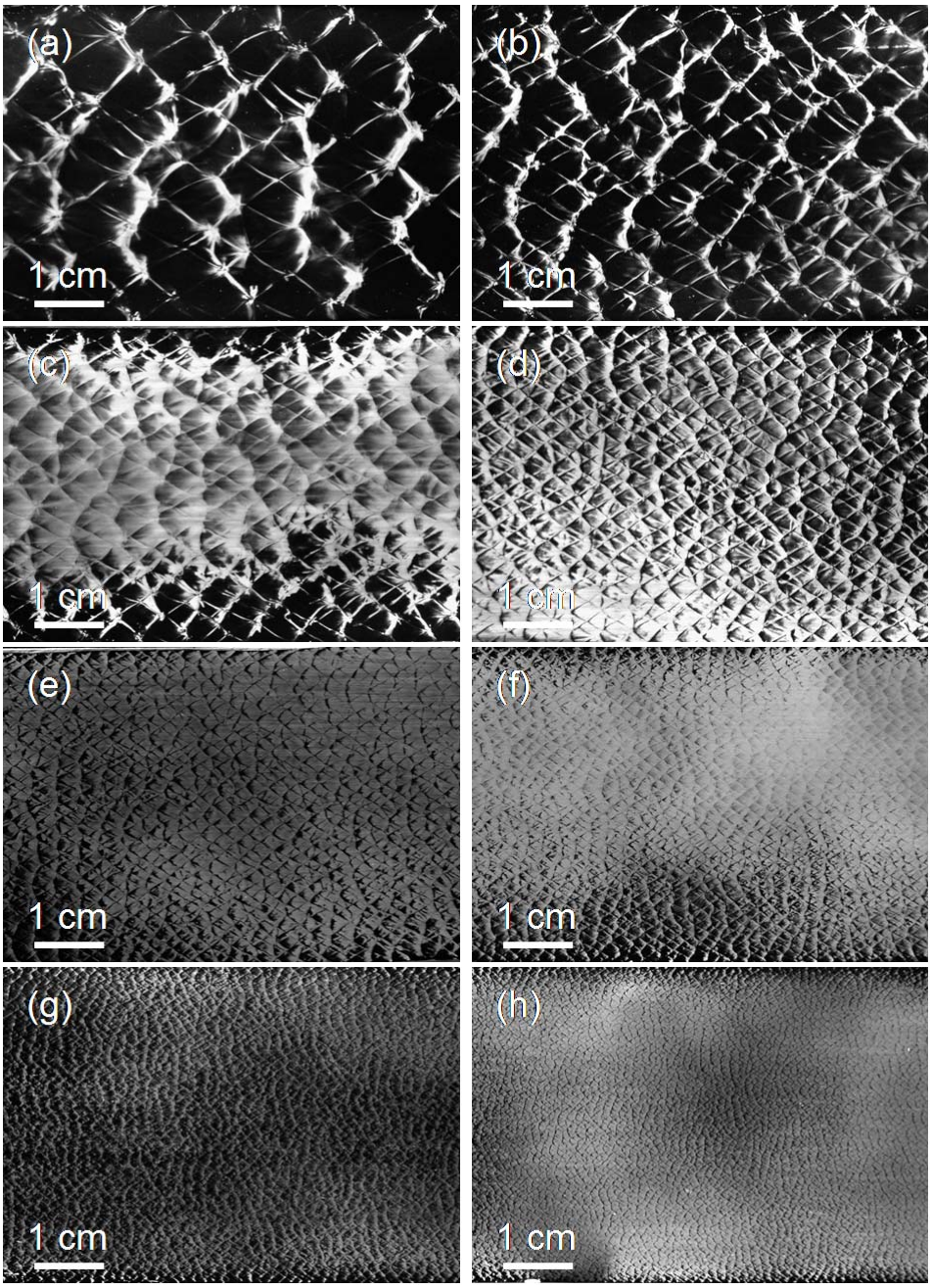


FIG. 5.23 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 4,3Ar$ (55% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 55 mbar, (b) 73 mbar, (c) 96 mbar, (d) 127 mbar, (e) 168 mbar, (f) 222 mbar, (g) 293 mbar, (h) 386 mbar

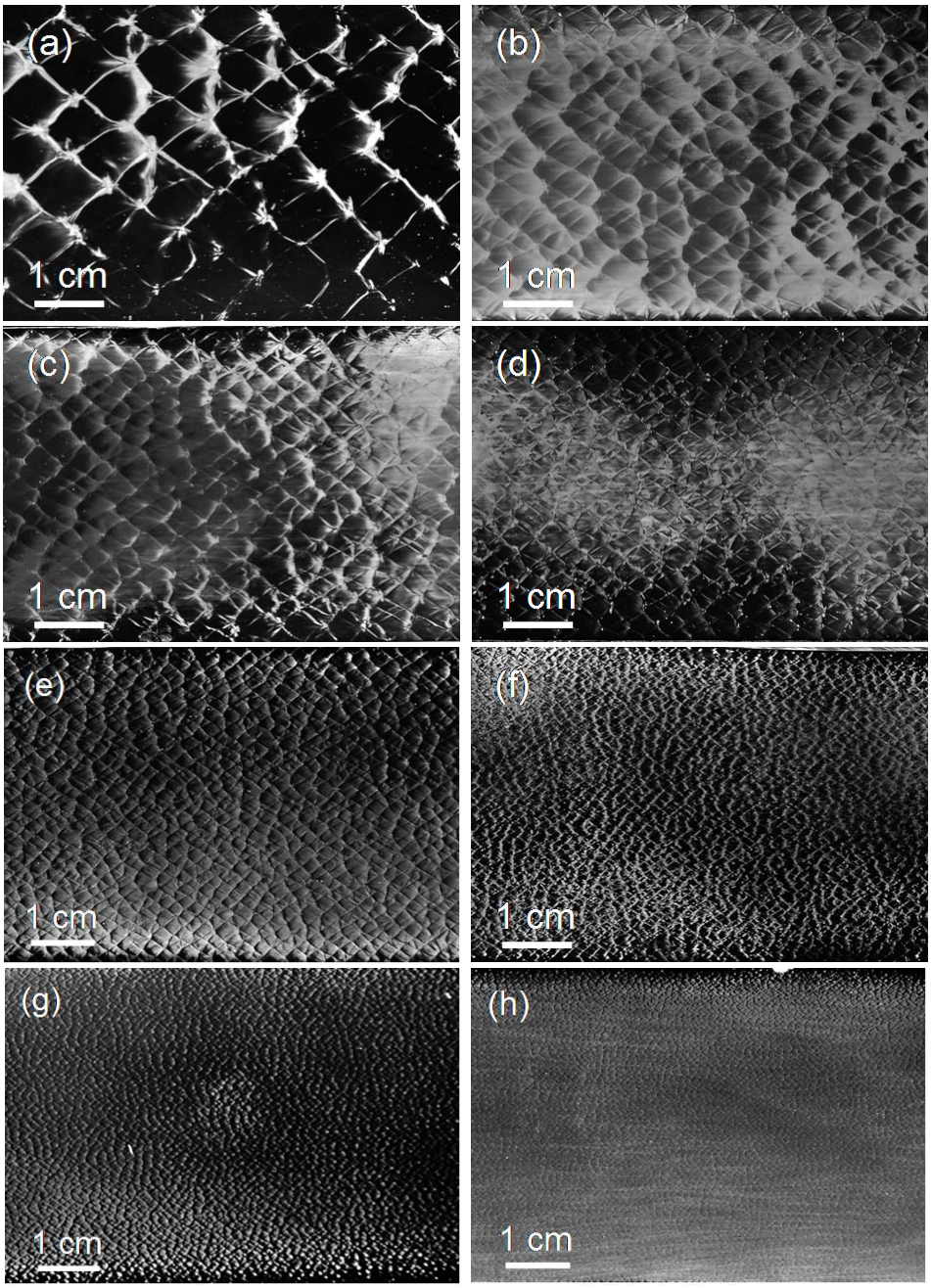


FIG. 5.24 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 5,25Ar$ (60% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 50 mbar, (b) 90 mbar, (c) 110 mbar, (d) 130 mbar, (e) 200 mbar, (f) 280 mbar, (g) 380 mbar, (h) 500 mbar

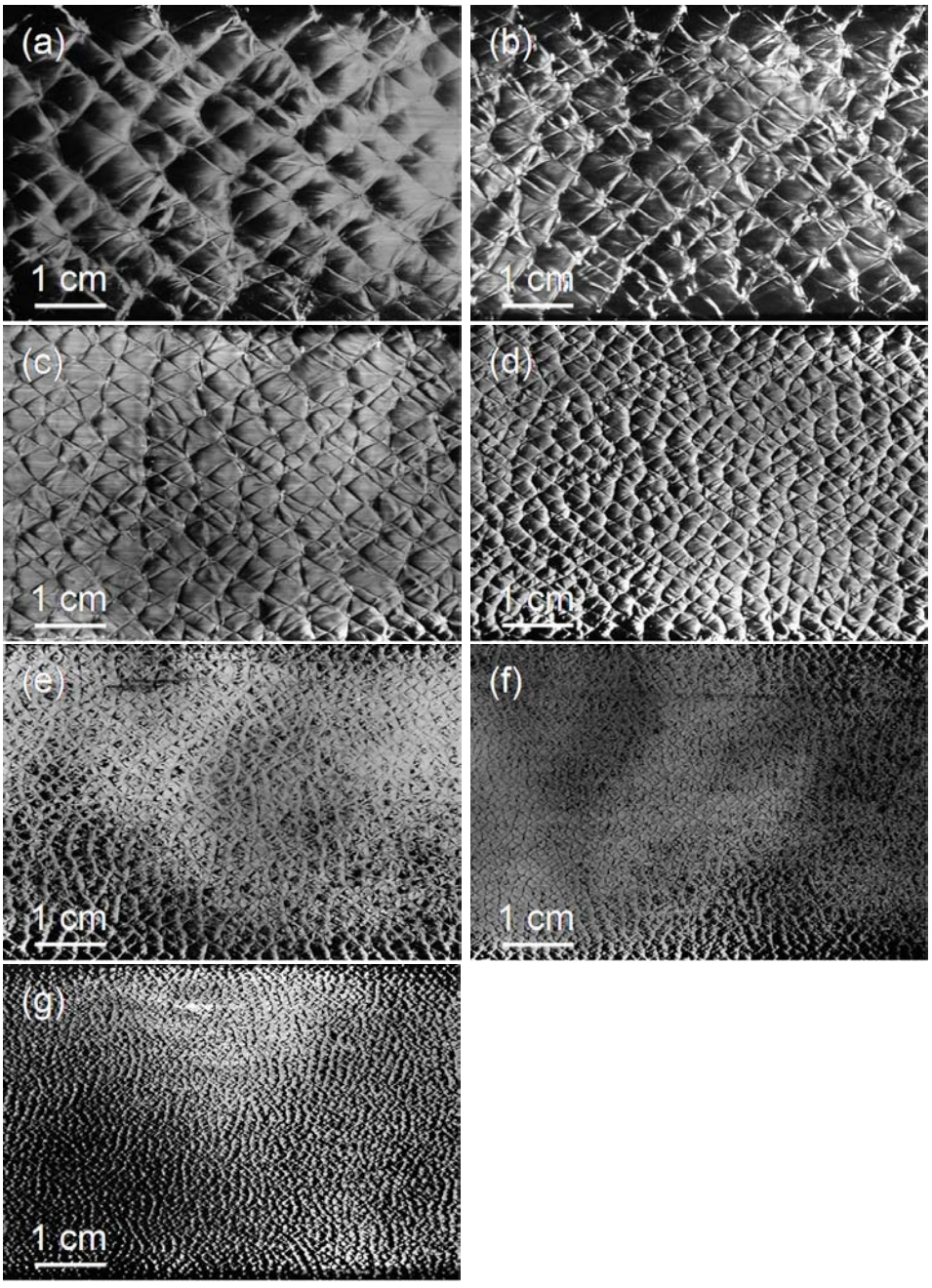


FIG. 5.25 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 6,5Ar$ (65% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 90 mbar, (b) 110 mbar, (c) 130 mbar, (d) 200 mbar, (e) 280 mbar, (f) 380 mbar, (g) 500 mbar

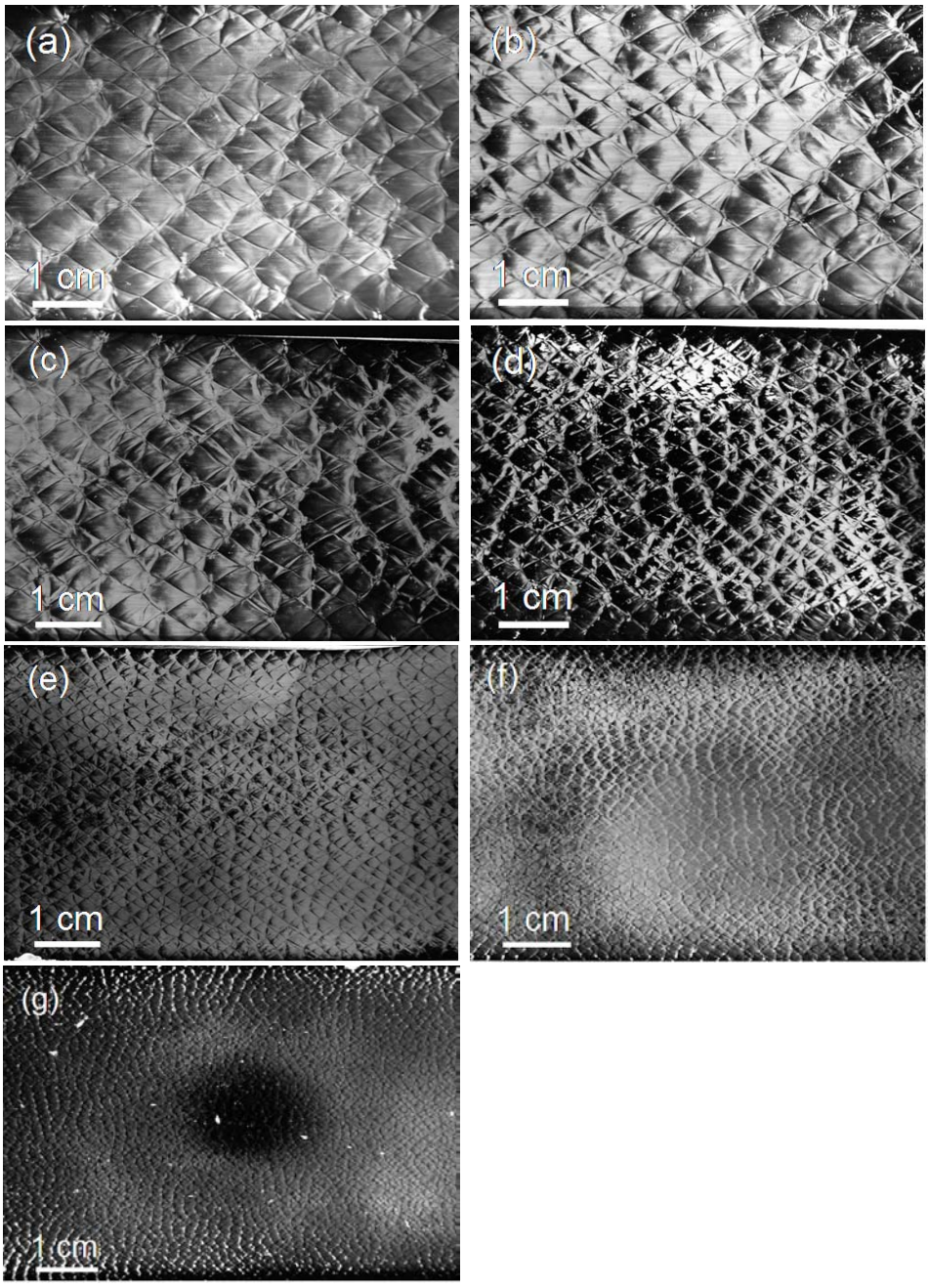


FIG. 5.26 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 8,2Ar$ (70% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 90 mbar, (b) 110 mbar, (c) 130 mbar, (d) 200 mbar, (e) 280 mbar, (f) 380 mbar, (g) 500 mbar

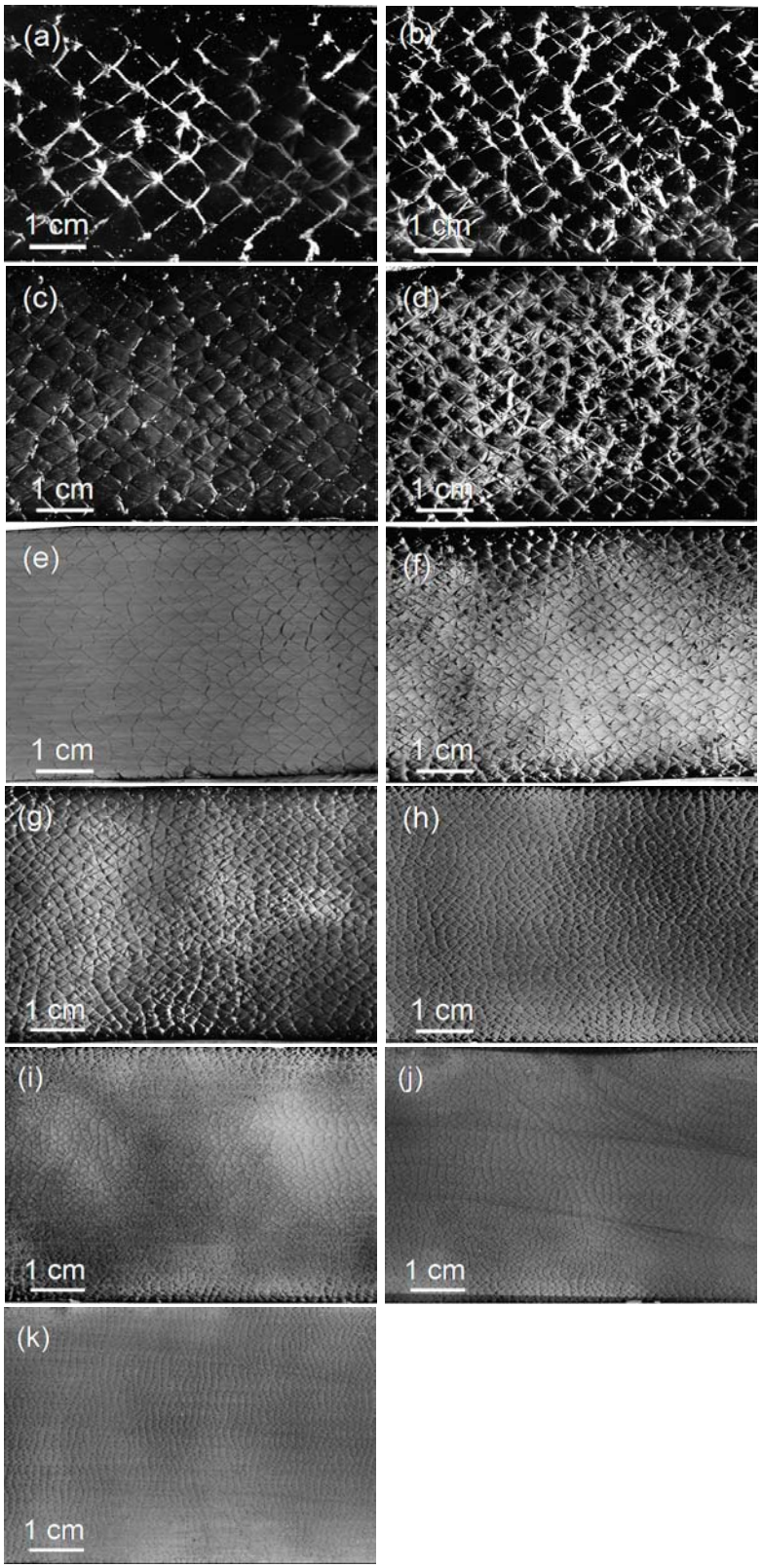


FIG. 5.27 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 10,5Ar$ (75% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 100 mbar, (b) 150 mbar, (c) 177 mbar, (d) 211 mbar, (e) 251 mbar, (f) 299 mbar, (g) 356 mbar, (h) 505 mbar, (i) 601 mbar, (j) 715 mbar, (k) 851 mbar

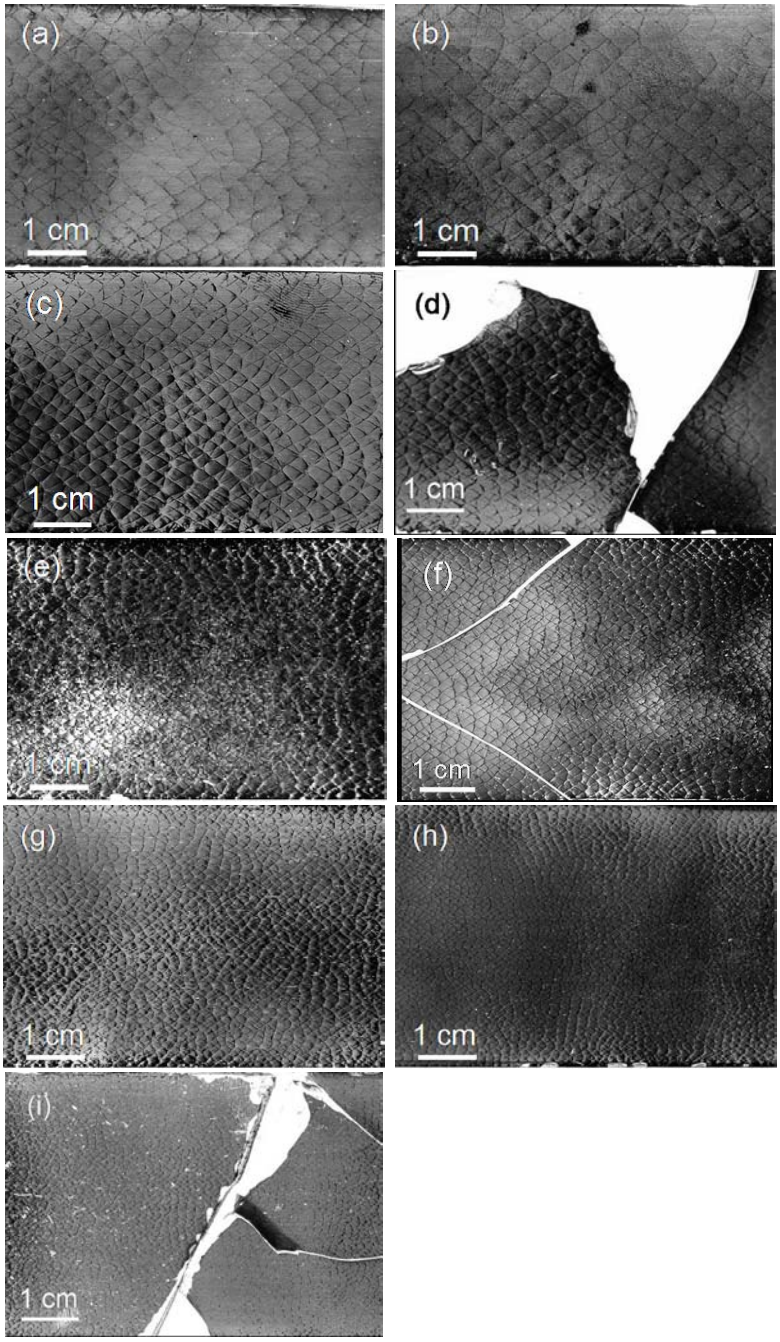


FIG. 5.28 – Photographie des structures cellulaires de détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5O_2 + 15Ar$ (81% Ar) à $T_o = 293\ K$: (a) 264 mbar, (b) 315 mbar, (c) 375 mbar, (d) 446 mbar, (e) 531 mbar, (f) 632 mbar, (g) 752 mbar, (h) 895 mbar, (i) 1066 mbar

Annexe 2

!Djebaili,Abid, Paillard, CNRS, LCSR, Orleans
!Base de donnees thermodynamiques basechem.nm
!ISSW 21

!Contact e-mail :djebaili@cnrs-orleans.fr

ELEMENTS
O H C AR N
END

SPECIES
AR CH3NO2 CH3 CO NO OH HCN NO2 N2O4 CO2 O2
H2 H2O CH2O N2 H CH4 HNO O N2O3
C2H6 N2O CH3OH C2H4 HO2 CH3O C2H2
C2H5 CH3HCO CH2NO2 HCNO
H2O2 HCO CH2 CH2(S) CH2OH CH3ONO CH2NO CH3NO HONO NH CN HNCO
NCO
N C3H3 C2H3 HCCOH CH2CO HCCO C3H5A HNO3 H2CN HOCN NH2 NH3
NO3 C3H6 C2H C3H4P C3H4A C4H6
CH C2H4O CH3O2 C3H5S CH3CO
CH3OOH CH3CH2O
END

REACTIONS	KELVIN			
CH3NO2+M<=> CH3+NO2+M	1.330E18	0.00	26.247E3	
!CH3NO2+CH3<=> CH2NO2+CH4	1.600E11	0.0	5.425E3	! Guirguis et al (1985)
CH3NO2+CH3<=> CH2NO2+CH4	3.665E12	0.0	6.570E3	! par analogie avec C2H6
!CH3NO2+H<=> CH2NO2+H2	2.500E09	1.27	1.326E3	! H.P., Guirguis et al (1983, 1985b)
!CH3NO2+H<=> CH2NO2+H2	6.13E13	0.00	4.873E3	! B., Guirguis et al (1985)
CH3NO2+H<=> CH2NO2+H2	9.460E13	0.00	4.860E3	! par analogie avec C2H6
!CH3NO2+OH<=>CH2NO2+H2O	1.850E12	0.00	0.821E3	! Guirguis
CH3NO2+OH<=>CH2NO2+H2O	2.378E13	0.00	1.762E3	! par analogie avec C2H6
!CH3NO2+NO2<=> CH2NO2+HONO	3.070E12	0.00	9.214E3	
CH2NO2+HONO<=>CH3NO2+NO2	1.000E12	0.00	0.0	!Ballod et al (80)
CH3NO2+O<=>CH2NO2+OH	1.510E13	0.00	2.689E3	!Salter et al. 1977
CH3NO2+H<=>HONO+CH3	3.270E12	0.00	1.875E3	!Thomsen et al. (93)
CH3NO2+H<=>CH3NO+OH	1.400E12	0.00	1.875E3	!Thomsen et al. (93)
CH3NO<=>HCN+H2O	7.900E12	0.00	19.744E3	!Hsu et al (1985)
CH3NO2<=>CH3ONO	2.900E14	0.00	33.685E3	!Bromly et al.(96)
CH3+NO+M=>CH3NO+M	4.000E12	0.00	0.00	!Guirguis et al. (1985)
CH3NO+M=>CH3+NO+M	7.000E13	0.00	19.091E3	!Guirguis et al. (1985)
CH3NO+CH3<=>CH2NO+CH4	1.600E11	0.00	5.426E3	!Guirguis et al. (1985)
CH3NO+H<=>CH2NO+H2	6.300E13	0.00	4.873E3	!Guirguis et al. (1985)
CH3NO+OH<=>CH2NO+H2O	1.850E12	0.00	0.821E3	!Guirguis et al. (1985)
CH2NO+M<=>HCN+OH+M	3.980E11	0.00	16.579E3	!Guirguis et al. (1985)
!CH3+NO<=> CH3NO	4.000E12	0.00	0.00	
CH3O+NO <=> CH2O+HNO	1.22E12	0.00	-196.07	!Atkinson et al (92)
!CH3O+NO(+M) <=> CH3ONO(+M)	6.300E13	0.00	0.00	!Frost et al (NBS, 1990)

!LOW /	1.490E20	-0.6	0.00 /	
CH3O+NO(+M) <=> CH3ONO(+M)	1.210E13	0.00	-166.9	!Atkinson et al (92)
LOW /	2.700E27	-3.50	0.00 /	
CH2NO2<=> CH2O+NO	1.000E13	0.00	18.060E3	
CH2O+CH2NO2 <=> HCO+CH3NO2	2.500E13	0.00	5.024E3	
NO2+M<=>NO+O+M	1.100E16	0.00	33.159E3	!MILLER ET AL (95)
NO+OH(+M)<=>HONO(+M)	2.000E12	-0.05	-0.362E3	
LOW /	1.000E28	-2.51	-0.0342E3 /	
NO+HO2<=>NO2+OH	2.100E12	0.00	-0.241E3	
NO2+H<=>NO+OH	8.400E13	0.00	0.00	
NO2+NO2<=>NO+NO+O2	1.600E12	0.00	13.124E3	
NO2+O(+M)<=>NO3(+M)	1.300E13	0.00	0.000	
LOW /	1.000E28	-4.08	1.241E3 /	
NO2+NO2<=>NO3+NO	9.600E09	0.73	10.500E3	
NO2+O<=>NO+O2	1.000E13	0.00	0.301E3	
OH+NO2(+M)<=> HNO3(+M)	3.980E14	-0.85	0.00	!Glaenzer et Troe (NBS, 1974)
LOW /	5.610E24	-2.90	0.00 /	!Glaenzer et Troe (NBS, 1974)
NO3+H<=>NO2+OH	6.000E13	0.00	0.000	
NO3+O<=>NO2+O2	6.000E13	0.00	0.00	
NO3+OH<=>NO2+HO2	1.000E13	0.00	0.00	
NO3+HO2<=>NO2+O2+OH	1.500E12	0.00	0.00	
NO3+HO2<=>HNO3+O2	5.550E11	0.00	0.00	!Hall et al. (NBS,1988)
NO3+NO2<=>NO+NO2+O2	4.940E10	0.00	1.480E3	!DeMore et al (NBS, 1990)
HNO+M<=>H+NO+M	1.500E16	0.00	24.457E3	
N2/2/ H2/2/ O2/2/ H2O/10/				
HNO+H<=>NO+H2	4.400E11	0.72	0.326E3	
HNO+O<=>NO+OH	1.000E13	0.00	0.00	
HNO+OH<=>NO+H2O	3.600E13	0.00	0.00	
HNO+O2<=>NO+HO2	3.160E12	0.00	1.510E3	!Fujii et al (NBS, 1981)
HNO+NO<=>N2O+OH	2.000E12	0.00	13.063E3	
HNO+NO2<=>HONO+NO	6.000E11	0.00	1.005E3	
HNO+HNO<=>N2O+H2O	4.000E12	0.00	2.512E3	
HONO+H<=>NO2+H2	1.200E13	0.00	3.693E3	
HONO+O<=>NO2+OH	1.200E13	0.00	3.014E3	
NO2+H2O<=>HONO+OH	8.300E12	0.00	21.136E3	!Fifer (NBS, 1976)
HONO+HONO<=>NO+NO2+H2O	2.300E12	0.00	4.220E3	
N2O+M<=>N2+O+M	4.000E14	0.00	28.185E3	
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10/				
N2O+H<=>N2+OH	3.300E10	0.00	2.376E3	
DUPLICATE				
N2O+H<=>N2+OH	4.400E14	0.00	9.673E3	
DUPLICATE				
N2O+O<=>NO+NO	6.920E13	0.00	13.400E3	!Hanson et Salimian (NBS,1984)
N2O+O<=>N2+O2	1.000E14	0.00	14.100E3	!Hanson et Salimian (NBS,1984)
N2O+OH<=>N2+HO2	2.000E12	0.00	20.096E3	
H+NO<=>N+OH	1.700E14	0.00	24.600E3	!FROM DIAU ET AL
N+NO<=>N2+O	3.300E12	0.30	0.00	!FROM DIAU ET AL
NO+O<=>N+O2	3.800E09	1.00	20.800E3	!FROM DIAU ET AL
!FROM MILLER ET BOWMAN				
CH+N2<=>HCN+N	3.000E11	0.00	6.833E3	
CH2+N2<=>HCN+NH	1.000E13	0.00	37.178E3	
H2CN+N<=>N2+CH2	2.000E13	0.00	0.00	
H2CN+M<=>HCN+H+M	3.000E14	0.00	11.053E3	
CH+NO<=>HCN+O	1.100E14	0.00	0.00	
CH2+NO<=>HCNO+H	1.390E12	0.00	-0.553E3	
CH3+NO<=>HCN+H2O	1.000E11	0.00	7.536E3	

CH3+NO<=>H2CN+OH	1.000E11	0.00	7.536E3	
HCCO+NO<=>HCNO+CO	2.000E13	0.00	0.00	
CH2+NO<=>HCN+OH	2.000E13	0.00	0.00	
HCNO+H<=>HCN+OH	1.000E14	0.00	6.029E3	
CH2+N<=>HCN+H	5.000E13	0.00	0.00	
CH+N<=>CN+H	1.300E13	0.00	0.00	
CO2+N<=>NO+CO	1.900E13	0.00	1.708E3	
HCCO+N<=>HCN+CO	5.000E13	0.00	0.00	
CH3+N<=>H2CN+H	3.000E13	0.00	0.00	
C2H3+N<=>HCN+CH2	2.000E13	0.00	0.00	
C3H3+N<=>HCN+C2H2	1.000E13	0.00	0.00	
OH+HCN<=>CN+H2O	1.450E13	0.00	5.491E3	
!OH+HCN<=>HOCN+H	5.850E04	2.40	6.280E3	
OH+HCN<=>HOCN+H	1.210E13	0.00	8.516E3	!Miller et al (NBS, 1988)
!OH+HCN<=>HNCO+H	1.980E-3	4.00	0.502E3	
OH+HCN<=>HNCO+H	1.710E11	0.00	4.397E3	!Miller et al (NBS, 1988)
OH+HCN<=>NH2+CO	7.830E-4	4.00	2.001E3	
HOCN+H<=>HNCO+H	1.000E13	0.00	0.00	
HCN+O<=>NCO+H	1.380E04	2.64	2.502E3	
HCN+O<=>NH+CO	3.450E03	2.640	2.502E3	
HCN+O<=>CN+OH	2.710E09	1.580	13.364E3	
CN+H2<=>HCN+H	2.950E05	2.450	1.124E3	
CN+O<=>CO+N	1.800E13	0.00	0.00	
CN+O2<=>NCO+O	5.600E12	0.00	0.00	
CN+OH<=>NCO+H	6.000E13	0.00	0.00	
CN+NO2<=>NCO+NO	3.000E13	0.00	0.00	
CN+N2O<=>NCO+N2	1.000E13	0.00	0.00	
NCO+H<=>NH+CO	5.000E13	0.00	0.00	
NCO+O<=>NO+CO	2.000E13	0.00	0.00	
NCO+N<=>N2+CO	2.000E13	0.00	0.00	
NCO+OH<=>NO+CO+H	1.000E13	0.00	0.00	
NCO+M<=>N+CO+M	3.100E16	-0.50	24.115E3	
NCO+NO<=>N2O+CO	6.400E16	-1.34	0.359E3	!Woolridge et al. (1996)
NCO+NO<=>CO2+N2	5.800E18	-1.97	0.559E3	!Woolridge et al. (1996)
NCO+NO2<=>CO2+N2O	1.620E12	0.00	-0.355E3	!Woolridge et al. (1996)
NCO+NO2<=>NO+NO+CO	1.630E12	0.00	-0.355E3	!Woolridge et al. (1996)
NCO+H2<=>HNCO+H	8.580E12	0.00	4.522E3	
NCO+NCO<=>2CO+N2	1.800E13	0.00	0.00	!Woolridge et al. (1996)
HNCO+H<=>NH2+CO	2.000E13	0.00	1.507E3	
HNCO+O<=>CO2+NH	1.900E13	0.00	7.138E3	!Woolridge et al. (1996)
HNCO+O<=>NCO+OH	1.400E14	0.00	10.282E3	!Woolridge et al. (1996)
HNCO+OH<=>CO2+NH2	1.800E06	1.50	1.806E3	!Woolridge et al. (1996)
HNCO+OH<=>NCO+H2O	3.450E07	1.50	1.806E3	!Woolridge et al. (1996)
NH+O2<=>HNO+O	1.000E3	0.00	6.029E3	
NH+O2<=>NO+OH	7.600E10	0.00	0.769E3	
NH+NO<=>N2O+H	2.400E15	-0.80	0.00	
NH+OH<=>HNO+H	2.000E13	0.00	0.00	
NH+OH<=>N+H2O	5.000E11	0.50	1.005E3	
NH+N<=>N2+H	3.000E13	0.00	0.00	
NH+H<=>N+H2	1.000E14	0.00	0.00	
NH2+O<=>HNO+H	3.630E14	-0.50	0.00	
NH2+O<=>NH+OH	6.750E12	0.00	0.00	
NH2+OH<=>NH+H2O	4.000E06	2.00	0.502E3	
NH2+H<=>NH+H2	6.920E13	0.00	1.834E3	
NH2+NO<=>N2+H2O	6.200E15	-1.25	0.00	
NH3+OH<=>NH2+H2O	2.040E06	2.04	0.284E3	
NH3+H<=>NH2+H2	6.360E05	2.39	5.110E3	
NH3+O<=>NH2+OH	2.100E13	0.00	4.522E3	
HNO+NH2<=>NH3+NO	2.000E13	0.00	0.502E3	
HCO+NO2 <=> HONO+CO	1.240E23	-3.29	1.185E3	
HCO+NO2 <=> H+CO2+NO	8.390E15	0.75	0.971E3	

CO+NO2<=> NO+CO2	9.030E13	0.00	17.000E3	
CH2O+NO<=> HCO+HNO	2.860E14	0.00	21.100E3	
CH2O+NO2<=> HCO+HONO	2.950E11	0.00	6.470E3	
HCO+NO=> HNO+CO	2.000E11	0.50	1.050E3	
CH3+NO2<=> CH3O+NO	1.030E13	0.00	0.00	
CH3+NO2 <=> CH3ONO	7.000E10	0.00	0.00	
CH3O+NO2<=> CH2O+HONO	4.000E11	0.00	0.00	!Hsu et al (1985)
HCO+NO2 <=> OH+CO+NO	1.000E14	0.00	0.00	
C2H5+NO2<=> CH3+CH2O+NO	1.300E13	0.00	0.00	
H+H+M<=> H2+M	1.800E18	-1.0	0.0	!GRI
H+O+M<=> OH+M	5.000E17	-1.00	0.0	!GRI
H2+O=> OH+H	5.060E04	2.67	3.161E3	!from Lee et Chung (1994)
H+OH=>H2+O	2.222E04	2.67	2.198E3	!from Lee et Chung (1994)
H+OH+M<=> H2O+M	2.200E22	-2.0	0.0	!GRI
H2+OH <=> H2O+H	1.170E09	1.3	1.822E3	!Woolridge et al. (1996)
OH+OH<=>H2O+O	1.505E09	1.14	0.050E3	! Baulch et al. (1994)
H+O2=> OH+O	2.000E14	0.00	8.449E3	!Lee and Chung (1994)
OH+O=>H+O2	1.568E13	0.00	0.423E3	!Lee and Chung (1994)
O+O+M <=> O2+M	1.890E13	0.00	-0.898E3	!from Miller et Bowman
H2+O2 <=> OH+OH	1.700E13	0.0	24.005E3	!from Miller et Bowman
H+O2+M<=> HO2+M	3.610E17	-0.72	0.00	!from Miller et Bowman
HO2+H <=> OH+OH	1.500E14	0.0	0.505E3	
HO2+H <=> H2O+O	5.000E12	0.0	0.709E3	
H2+O2<=>H+HO2	3.300E13	0.0	27.079E3	!from WOOLRIDGE et al. (1996)
HO2+O <=> O2+OH	1.400E13	0.0	0.539E3	!from MILLER ET BOWMAN
HO2+OH<=> H2O+O2	6.020E13	0.0	0.0	
HO2+HO2<=> H2O2+O2	2.500E11	0.0	-0.625E3	!from Lee and Chung
H2O2+M<=> OH+OH+M	1.300E17	0.0	22.852E3	
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10/				
H2O2+OH=> HO2+H2O	5.400E12	0.0	0.505E3	!Lee and Chung
HO2+H2O=> H2O2+OH	1.802E13	0.0	16.196E3	!Lee and Chung
H2O2+H<=> HO2+H2	1.700E12	0.0	1.887E3	
H2O2+H<=> H2O+OH	1.000E13	0.0	1.802E3	!Lee and Chung
H2O2+O<=> HO2+OH	2.800E13	0.0	3.221E3	
CO+O+M<=> CO2+M	6.100E14	0.0	1.507E3	!Glarborg et al (1994)
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/				
CO+HO2<=> CO2+OH	1.500E14	0.0	11.882E3	!Glarborg et al (1994)
CO+OH=> CO2+H	4.400E06	1.5	-0.373E3	!Lee and Chung
CO2+H=> CO+OH	4.956E08	1.5	10.788E3	!Lee and Chung
CO+O2 <=> CO2+O	2.530E12	0.0	23.965E3	!Glarborg et al (1994)
HCO+M => H+CO+M	7.100E14	0.0	8.449E3	!Baulch et al (1994)
H+CO+M => HCO+M	1.136E15	0.0	1.198E3	
HCO+OH<=> CO+H2O	1.000E14	0.0	0.0	!Baulch et al (1994)
HCO+O <=> CO+OH	3.000E13	0.0	0.0	!Baulch et al (1994)
HCO+O <=> CO2+H	3.000E13	0.0	0.0	!Baulch et al (1994)
HCO+H <=> CO+H2	7.224E13	0.0	0.0	! Glarborg et al (1994)
HCO+O2<=> CO+HO2	7.600E12	0.0	0.201E3	! Glarborg et al (1994)
HCO+O2<=> OH+CO2	3.010E12	0.0	0.0	!Baulch et al (1994)
HCO+CH3<=> CO+CH4	3.200E11	0.50	0.0	! Yungster et Rabinowitz (1994)
HCO+HO2<=> CO2+OH+H	3.000E13	0.0	0.0	
HCO+C2H6<=> CH2O+C2H5	4.700E04	2.72	9.161E3	
HCO+HCO<=> CH2O+CO	3.010E13	0.0	0.0	!Baulch et al. (1994)
HCO+HCO<=> H2+CO+CO	3.000E12	0.0	0.0	
CH4(+M)<=> CH3+H(+M)	7.050E16	0.0	52.789E3	

LOW /	8.430E17	-4.91	53.830E3 /	
TROE / 1	1E-100	1350 /		
CH4+HO2<=> CH3+H2O2	1.800E11	0.00	9.395E3	
CH4+OH<=> CH3+H2O	1.500E06	2.13	1.227E3	
CH4+O <=> CH3+OH	7.224E08	1.56	4.270E3	!Baulch et al. (1994)
CH4+H <=> CH3+H2	7.800E6	2.11	3.897E3	
!CH4+CH2<=> CH3+CH3	4.300E12	0.0	5.043E3	
CH4+CH2(S)<=>CH2+CH4	7.224E12	0.0	5.043E3	!Baulch 94
CH4+O2<=> CH3+HO2	3.973E13	0.0	28.630E3	! Baulch et al (1994)
CH3+M <=> CH2+H+M	1.900E16	0.0	46.020E3	
CH3+HO2<=> CH3O+OH	2.280E13	0.0	0.0	
CH3+OH<=> CH2OH+H	2.640E19	-1.8	4.053E3	
CH3+OH<=> CH3O+H	5.740E12	-0.23	6.999E3	
CH3+OH<=> CH2+H2O	7.500E06	2.00	2.512E3	!from Miller et Bowman
CH3+OH<=> CH2O+H2	8.000E12	0.0	0.0	
CH3+O <=> CH2O+H	8.430E13	0.0	0.0	
CH3+H <=> CH2(S)+H2	6.020E13	0.0	7.586E3	!Baulch 94
CH3+O2<=> CH3O+O	1.324E14	0.0	15.800E3	!Baulch et al (1994)
CH3+O2<=> CH2O+OH	3.311E11	0.0	4.500E3	!Baulch et al (1994)
CH3+O2(+M)<=>CH3O2(+M)	7.800E08	1.20	0.0	
LOW/	5.80E25	-3.30	0.0/	
CH3+CH3<=> C2H5+H	3.010E13	0.0	6.800E3	!Baulch et al (1994)
CH3+CH3(+M)<=> C2H6(+M)	3.613E13	0.0	0.0	
LOW /	1.270E41	-7.0	11.560E3 /	
TROE /	0.62	73.0	1180.0 /	
CH3+CH3O<=> CH4+CH2O	2.409E13	0.0	0.0	
CH3+CH2OH<=> CH4+CH2O	2.410E12	0.0	0.0	
CH2+OH<=> CH+H2O	1.130E07	2.0	1.507E3	
CH2+OH<=> CH2O+H	2.500E13	0.0	0.0	
CH2+O <=> CO+H+H	5.000E13	0.0	0.00	
CH2+O <=> CO+H2	1.500E13	0.0	0.0	
CH2+H <=> CH+H2	5.517E12	0.0	-1.018E3	
CH2+O2<=> HCO+OH	4.300E10	0.0	-0.251E3	
CH2+O2<=> CO2+H2	6.900E11	0.0	0.251E3	
CH2+O2<=> CO2+H+H	1.600E12	0.0	0.502E3	
CH2+O2<=> CO+H2O	1.870E10	0.0	-0.502E3	
CH2+O2<=> CO+OH+H	3.100E13	0.0	0.0	
CH2+O2<=> CH2O+O	5.000E13	0.0	4.534E3	
CH2+CO2<=> CH2O+CO	1.100E11	0.0	0.502E3	
CH2+CH2<=> C2H2+H2	3.200E13	0.0	0.0	
CH2+CH3<=> C2H4+H	4.000E13	0.0	0.0	
CH2(S)+C2H2<=>CH2+C2H2	4.816E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+C2H4<=>CH2+C2H4	2.408E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+C2H6<=>CH2+C2H6	2.167E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+O2<=>CO+H+OH	3.130E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+O2<=>CO2+H2	3.130E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+O2<=>CO+H2O	3.130E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2(S)+O2<=>CH2+O2	3.130E13	0.0	0.0	!Baulch et al (94)
CH2+CH<=> C2H2+H	4.000E13	0.0	0.0	
CH2+C2H2<=> H+C3H3	1.200E13	0.0	3.326E3	
CH2+C2H4<=> C3H6	4.300E12	0.0	5.043E3	
CH2+C2H6<=> CH3+C2H5	6.500E12	0.0	3.974E3	
CH+OH <=> HCO+H	3.000E13	0.0	0.0	
CH+O<=> CO+H	1.000E14	0.0	0.0	
CH+O2 <=> HCO+O	3.300E13	0.0	0.0	
CH+O2 <=> CO+OH	2.000E13	0.0	0.0	
CH+H2O<=>CH2O+H	1.170E15	-0.75	0.00	
CH+CO2<=> HCO+CO	3.400E12	0.0	0.347E3	
CH+CH4<=> C2H4+H	6.000E13	0.0	0.0	

CH+CH3<=> C2H3+H	3.000E13	0.0	0.0	
CH+CH2O<=>CH2CO+H	9.460E13	0.00	-0.259E3	
CH3O2+CH3O2<=>CH3OH+CH2O+O2	1.300E11	0.0	0.0	
CH3O2+NO<=>CH3O+NO2	2.530E12	0.0	-0.180E3	!Atkinson et al (92)
CH3O2+CH3<=>CH3O+CH3O	2.000E13	0.0	0.0	
CH3O2+CO<=>CH3O+CO2	4.220E06	0.0	0.0	
CH3O2+C2H5<=>CH3O+CH3CH2O	2.410E13	0.0	0.0	
CH3O2+CH2<=>CH2O+CH3O	1.810E13	0.0	0.0	
CH3O2+HCO<=>CH3O+H+CO2	3.000E13	0.0	0.0	
CH3O2+H2O2<=>CH3OOH+HO2	2.400E12	0.0	5.004E3	
CH3O2+O<=> CH3O+O2	3.600E13	0.0	0.0	
CH3O2+H<=> CH3O+OH	9.640E13	0.0	0.0	
CH3O2+H2<=> CH3OOH+H	3.010E13	0.0	13.100E3	
CH3O2+OH<=> CH3OH+O2	6.030E13	0.0	0.0	
CH3O2+HO2<=> CH3OOH+O2	4.630E10	0.0	-1.300E3	
CH3O2+CH4<=> CH3OOH+CH3	1.810E11	0.0	9.300E3	
CH3O2+CH3O <=>CH3OOH+CH2O	3.010E11	0.0	0.0	
CH3O2+CH2O <=>CH3OOH+HCO	1.990E12	0.0	5.870E3	
CH3O2+CH3OH<=>CH3OOH+CH2OH	1.810E12	0.0	6.900E3	
CH3O+M <=> CH2O+H+M	5.418E3	0.0	6.780E3	! Baulch et al (1994)
CH3O+HO2<=> CH2O+H2O2	3.000E11	0.0	0.0	
CH3O+OH<=> CH2O+H2O	5.000E12	0.0	0.0	
CH3O+O <=> CH2O+OH	5.000E12	0.0	0.0	
CH3O+H <=> CH2O+H2	2.000E13	0.0	0.0	
CH3O+O2<=> CH2O+HO2	4.280E-13	7.60	-1.775E3	
CH3O+CH2O<=> CH3OH+HCO	1.150E11	0.0	0.643E3	
CH3O+CO<=> CH3+CO2	1.566E13	0.0	1.498E3	
CH3O+HCO<=> CH3OH+CO	9.000E13	0.0	0.0	
CH3O+C2H5<=> CH2O+C2H6	2.410E13	0.0	0.0	
CH3O+C2H3<=> CH2O+C2H4	2.410E13	0.0	0.0	
CH3O+C2H4<=> CH2O+C2H5	1.200E11	0.0	3.517E3	
CH2O+M <=> HCO+H+M	5.720E16	0.0	38.424E3	
CH2O+HO2<=> HCO+H2O2	4.000E11	0.0	33.500E3	! FROM HUNTER ET AL.
CH2O+OH<=> HCO+H2O	3.620E05	2.46	-4.100E3	! FROM HUNTER ET AL.
CH2O+O <=> HCO+OH	4.154E11	0.57	1.390E3	!Baulch et al
CH2O+O2<=> HCO+HO2	6.020E13	0.0	20.463E3	! Baulch et al. (1994)
CH2O+H<=>HCO+H2	1.000E14	0.00	2.480E3	! from comb. and Flame, 1986
CH2O+CH3<=>HCO+CH4	7.830E-8	6.10	0.990E3	!Baulch et al (1994)
C2H6<=> C2H5+H	2.080E38	-7.08	53.509E3	
C2H6+HO2<=> C2H5+H2O2	1.210E12	0.0	8.842E3	
C2H6+OH<=> C2H5+H2O	4.756E13	0.0	1.762E3	! NBS best linear fit
C2H6+O <=> C2H5+OH	1.400E00	4.3	1.395E3	
C2H6+H <=> C2H5+H2	1.892E14	0.0	4.860E3	! NBS best linear fit
C2H6+O2<=> C2H5+HO2	6.020E13	0.0	26.100E3	!Baulch et al (1994)
C2H6+CH3O<=> C2H5+CH3OH	3.020E11	0.0	3.517E3	
C2H6+CH3<=> C2H5+CH4	7.330E12	0.0	6.570E3	! NBS best linear fit
C2H5(+M) => C2H4+H(+M)	2.000E13	0.0	19.952E3	!Lee and Chung (1994)
LOW /	1.000E17	0.0	15.625E3 /	
TROE /	0.0	1E-100	1E-100 /	
C2H5+HO2<=> C2H4+H2O2	3.000E11	0.0	0.0	
C2H5+HO2<=> CH3+CH2O+OH	2.500E13	0.0	0.0	
C2H5+OH<=> C2H4+H2O	2.409E13	0.0	0.0	
C2H5+OH => CH3+CH2O+H	2.409E13	0.0	0.0	
C2H5+O <=> CH2O+CH3	4.238E13	0.0	0.0	
C2H5+O <=> CH3HCO+H	5.298E13	0.0	0.0	
C2H5+O <=> C2H4+OH	3.046E13	0.0	0.0	
C2H5+H <=> C2H4+H2	3.000E13	0.0	0.0	

C2H5+O2<=> C2H4+HO2	2.000E12	0.0	2.514E3	
C2H5+CH3<=> C2H4+CH4	4.365E-04	5.0	4.170E3	
C2H5+C2H5<=> C2H4+C2H6	1.400E12	0.0	0.0	
C2H4+H(+M) => C2H5(+M)	3.189E13	0.0	1.516E3	!Lee and Chung (1994)
LOW /	1.595E17	0.0	-3.292E3 /	
TROE /	0.0	1E-100	1E-100 /	
C2H4(+M)=> C2H2+H2(+M)	3.00E17	0.0	39.8657E3	
LOW /	3.490E16	0.0	36.000E3 /	
C2H4+M <=> C2H3+H+M	2.907E17	0.0	48.512E3	
C2H4+HO2=> C2H4O+OH	6.224E12	0.0	9.527E3	
C2H4+OH<=> C2H3+H2O	3.000E13	0.0	1.509E3	
C2H4+O <=> CH3+HCO	1.600E08	1.44	0.265E3	
C2H4+O=> CH2+HCO+H	5.661E12	0.0	0.748E3	
C2H4+H <=> C2H3+H2	3.160E11	0.7	4.029E3	
C2H4+O2<=> C2H3+HO2	4.000E13	0.0	30.898E3	
C2H4+C2H4<=> C2H5+C2H3	5.000E14	0.0	32.505E3	
C2H4+CH3<=> C2H3+CH4	3.970E05	2.5	10.048E3	
C2H4O<=> CH4+CO	3.160E14	0.0	28.637E3	
C2H3(+M)=> C2H2+H(+M)	2.00E14	0.0	19.987E3	!Lee and Chung (1994)
LOW /	1.187E42	-7.50	22.885E3 /	
TROE /	0.65	1E-100	1E-100 /	
C2H3+HO2=> CH3+CO+OH	3.000E13	0.0	0.0	
C2H3+OH<=> C2H2+H2O	3.000E13	0.0	0.0	
C2H3+OH<=> CH3HCO	3.000E13	0.0	0.0	
C2H3+O <=> CH3+CO	2.000E13	0.0	0.0	
C2H3+H <=> C2H2+H2	3.000E13	0.0	0.0	
C2H3+O2<=> CH2O+HCO	5.418E12	0.0	0.0	!Baulch et al. (1994)
C2H3+O2<=> HO2+C2H2	5.418E12	0.0	0.0	!Baulch et al. (1994)
C2H3+CH3<=> C2H2+CH4	4.365E-04	5.0	4.170E3	
C2H3+C2H6<=> C2H4+C2H5	1.500E13	0.0	5.024E3	
C2H3+HCO<=> C2H4+CO	9.034E13	0.0	0.0	
C2H3+CH2O<=> C2H4+HCO	5.420E03	2.81	2.945E3	
C2H3+C2H3<=> C2H2+C2H4	1.084E13	0.0	0.0	
C2H3+C2H3<=> C4H6	4.938E13	0.0	0.0	
C2H2+H(+M)=> C2H3(+M)	1.053E14	0.0	0.407E3	!Lee and Chung (1994)
LOW /	6.250E41	-7.50	3.305E3 /	
TROE /	0.65	1E-100	1E-100 /	
C2H2(+M)<=> C2H+H(+M)	1.053E14	0.0	3.390E3	
LOW /	6.250E41	-7.50	27.50E3 /	
TROE /	0.651	1E-100	1E-100 /	
C2H2+HO2<=> CH2CO+OH	1.000E13	0.0	9.184E3	
C2H2+OH<=> C2H+H2O	3.385E07	2.0	7.034E3	
C2H2+OH<=> HCCOH+H	5.059E05	2.3	6.782E3	
C2H2+OH<=> H+CH2CO	2.192E-04	4.5	0.502E3	
C2H2+OH<=> CH3+CO	4.848E-04	4.0	-1.005E3	
C2H2+H <=> C2H+H2	6.023E13	0.0	11.182E3	
C2H2+O <=> CH2+CO	7.810E03	2.8	0.250E3	
C2H2+O <=> HCCO+H	1.390E04	2.8	0.250E3	
C2H2+O2<=> HCCO+OH	2.000E08	1.5	15.122E3	
C2H2+O2<=>C2H+HO2	1.200E13	0.0	37.439E3	
C2H2+CH3<=> C3H5S	1.610E40	-8.58	10.214E3	
C2H2+CH3<=> C3H4P+H	2.730E17	-1.96	10.345E3	
C2H2+CH3<=> C3H5A	2.610E46	-9.82	18.564E3	
C2H2+CH3<=> C3H4A+H	6.740E19	-2.08	15.871E3	
C2H+OH <=> HCCO+H	2.000E13	0.0	0.0	
C2H+O<=> CO+CH	1.000E13	0.0	0.0	
CH2CO+M<=> CH2+CO+M	4.110E15	0.0	29.777E3	
CH2CO+O2<=> CH2O+CO2	1.000E08	0.0	0.0	
C2H+O2 <=> CO+CO+H	5.000E13	0.0	0.758E3	

CH2CO+OH<=> HCCO+H2O	7.500E12	0.0	1.005E3	
CH2CO+O<=> CH2+CO2	1.760E12	0.0	0.677E3	
CH2CO+O<=> HCCO+OH	1.000E13	0.0	4.019E3	
CH2CO+H<=> CH3+CO	4.540E09	1.28	1.588E3	
CH2CO+H<=> HCCO+H2	5.000E13	0.0	4.019E3	
HCCOH+H<=> CH2CO+H	1.000E13	0.0	0.0	
HCCO+M <=> CH+CO+M	6.000E15	0.0	29.552E3	
HCCO+OH<=> HCO+CO+H	1.000E13	0.0	0.0	
HCCO+O <=> CO+CO+H	1.930E14	0.0	0.296E3	
HCCO+H <=> CH2+CO	1.500E14	0.0	0.0	
HCCO+O2<=> CO+CO+OH	1.460E12	0.0	1.256E3	
HCCO+CH2<=> C2H+CH2O	1.000E13	0.0	1.005E3	
HCCO+CH2<=> C2H3+CO	3.000E13	0.0	0.0	
CH3OH<=> CH3+OH	1.565E46	-9.28	52.010E3	
CH3OH+HO2<=> CH2OH+H2O2	6.300E12	0.0	9.726E3	
CH3OH+OH<=> CH2OH+H2O	4.532E11	0.33	0.583E3	
CH3OH+OH<=> CH3O+H2O	3.629E11	0.7	2.948E3	
CH3OH+O<=> CH2OH+OH	1.000E13	0.0	2.356E3	
CH3OH+H<=> CH2OH+H2	4.000E13	0.0	3.065E3	
CH3OH+CH2O <=> CH3O+CH3O	1.549E12	0.0	39.976E3	
CH3OH+CH3<=> CH2OH+CH4	3.566E11	0.0	4.352E3	
CH3OH+CH3<=> CH3O+CH4	4.677E05	2.328	6.413E3	
CH2OH+M<=> CH2O+H+M	1.000E14	0.0	12.610E3	
CH2OH+H<=> CH2O+H2	3.000E13	0.0	0.0	
CH2OH+O2<=> CH2O+HO2	2.168E14	0.0	2.356E3	
CH3HCO <=> CH3+HCO	2.449E16	0.0	42.266E3	
CH3HCO+HO2 <=> CH3CO+H2O2	1.700E12	0.0	5.376E3	
CH3HCO+OH<=> CH3CO+H2O	1.000E13	0.0	0.0	
CH3HCO+O<=> CH3CO+OH	5.000E12	0.0	0.899E3	
CH3HCO+H<=> CH3CO+H2	4.000E13	0.0	2.115E3	
CH3HCO+O2<=> CH3CO+HO2	3.115E13	0.0	19.700E3	!Baulch et al (1994)
CH3HCO+CH3 <=> CH3CO+CH4	2.000E-06	5.64	1.238E3	
CH3CO+M<=> CH3+CO+M	8.640E15	0.0	7.235E3	
N2O4(+M)=NO2+NO2(+M)	4.050E+18	-1.1	12840.0	
LOW /	1.96E+28	-3.8	12840./	
AR/0.8/ N2O4/2.0/ NO2/2.0/				
N2O4+O=N2O3+O2	1.210E+12	0.0	0.0	
N2O4+H2O=HONO+HNO3	2.520E+14	0.0	11590.0	

END

Annexe 3

1. Calcul des variables sur le demi pas de temps (ordre 1).
   a. calcul de ρ_i^o et P_i^o à partir des anciennes valeurs de ρ_i^o, $\rho_i^o v_i^o$ et E_i^o.
   b. convection sur un demi pas de temps de ρ_i^o en $\rho_i^{\frac{1}{2}}$.
   c. évaluation de $-\nabla P^o$ comme source de quantité de mouvement.
   d. convection de $\rho_i^o v_i^o$ en $\rho_i^{\frac{1}{2}} v_i^{\frac{1}{2}}$.
   e. évaluation de $-\nabla.(P^o v^o)$ comme source de l'énergie.
   f. convection de E_i^o en $E_i^{\frac{1}{2}}$.
2. Calcul sur le pas de temps complet pour aboutir à un résultat du second ordre
   a. calcul de $\rho_i^{\frac{1}{2}}$ et $P_i^{\frac{1}{2}}$ à partir des valeurs provisoires de $\rho_i^{\frac{1}{2}}$, $\rho_i^{\frac{1}{2}} \rho_i^{\frac{1}{2}}$ et $E_i^{\frac{1}{2}}$.
   b. convection de ρ_i^o en ρ_i^1.
   c. évaluation de $-\nabla P^{\frac{1}{2}}$ comme source de quantité de mouvement.
   d. convection de $\rho_i^o v_i^o$ en $\rho_i^1 \rho_i^1$.
   e. évaluation de $-\nabla.(P^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}})$ comme source de l'énergie.
   f. convection de E_i^o en E_i^1.
3. On recommence la procédure de t^1 à t^2.

Annexe 4

Les premières valeurs de Ea pour les mélanges C_2H_2/O_2 ont été déterminées à partir des mesures du délai d'induction ou d'inflammation (τ) obtenues en tube à choc sur le choc incident et la mesure UV par Kistiakowsky et Richards [84], et sur le choc réfléchi et la mesure du profil de température par Soloukhin [85]. L'accord entre ces mesures est assez bon, les deux études aboutissant à des valeurs de l'énergie d'activation de 25 et 17 $kcal/mol$ respectivement. Les valeurs de Soloukhin couvrent un intervalle de valeurs plus large ($1000 < T(K) < 2500$) correspondant aux températures intervenant en particulier dans les phénomènes de détonation.

L'annexe 2 rassemble de nombreuses expériences menées en tube à choc qui ont abouti à la détermination de Ea pour les mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$. La diversité des conditions initiales explique sûrement que les valeurs de Ea ainsi déterminées s'étalent entre 17 et 43 $kcal/mol$. Il est à noter que ces expériences ont été réalisées le plus souvent avec une très forte dilution par l'argon.

Vandermeiren et Van Tiggelen [86] ont déterminé des valeurs de Ea dans des conditions proches de nos conditions expérimentales. Ils ont mesuré le temps caractéristique (t_{car}) qui est le rapport entre la longueur d'une cellule de détonation (L) et la célérité de la détonation (D). Ce temps mis par l'onde de détonation pour traverser une cellule est considéré proportionnel au temps d'induction (t_{ind}) au milieu de la cellule ($t_{car} \propto t_{ind}$). L'expression de t_{ind} (qui suit une loi d'Arrhénius) permet de déduire Ea de la pente de la droite $ln(\chi_{O_2}\ t_{car})$ en fonction de $1/T_{ZND}$ (cf. figure 5.29). Pour les mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$ à différentes richesses, Ea est d'environ $24,2\ kcal/mol$.

Ce résultat est corroboré par les valeurs expérimentales obtenues par Desbordes [66] pour les détonations fortes dans les mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$. L'évolution de la taille de la cellule λ de la détonation forte référencée à λ_{CJ} en fonction du degré de force de la détonation, i.e. D/D_{CJ}, donne une courbe moyenne peu dépendante de la pression initiale et de la dilution par l'argon (cf. figure 5.30). Cette courbe suit très bien la loi ci-dessous (démontrée par Vasiliev et Nikolaev [87], Gavrilenko et Prokhorov [88], Desbordes et Vachon [65] et Huang et al. [89]), établie en supposant une simple proportionnalité entre λ et L_i :

$$\frac{\lambda}{\lambda_{CJ}} = \left(\frac{\rho_c}{\rho_{ZND}}\right)^{-(n+1)} \frac{D}{D_{CJ}}\ exp\left[\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_{ZND}}\right)\right] \tag{5.10}$$

où n est l'ordre de la réaction globale, D la célérité de la détonation forte, l'indice "c " réfère aux conditions juste après le choc fort et l'indice " ZND " réfère aux conditions

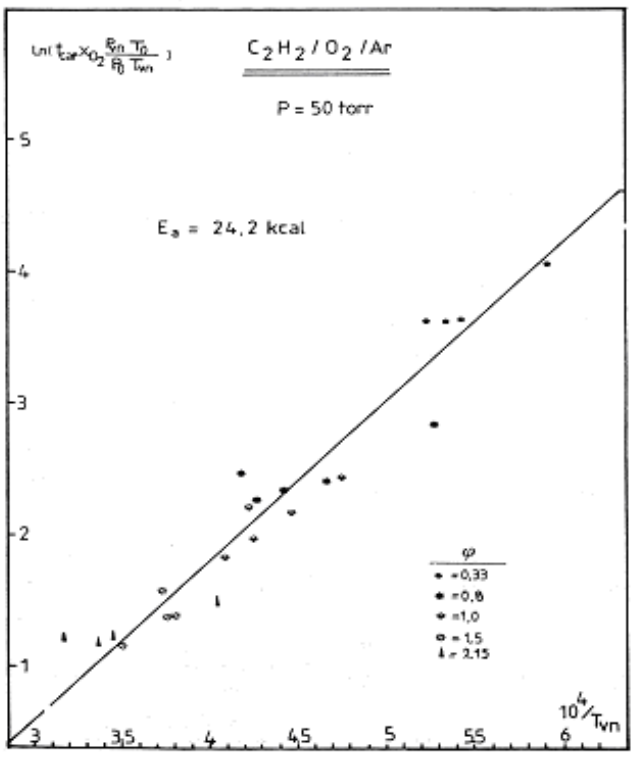


FIG. 5.29 – Détermination de l'énergie d'activation des mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$, d'après Vandermeiren et Van Tiggelen [86].

juste après le choc d'une détonation *Chapman-Jouguet*. La courbe qui décrit le mieux les données expérimentales a une énergie d'activation Ea égale à 25 $kcal/mol$.

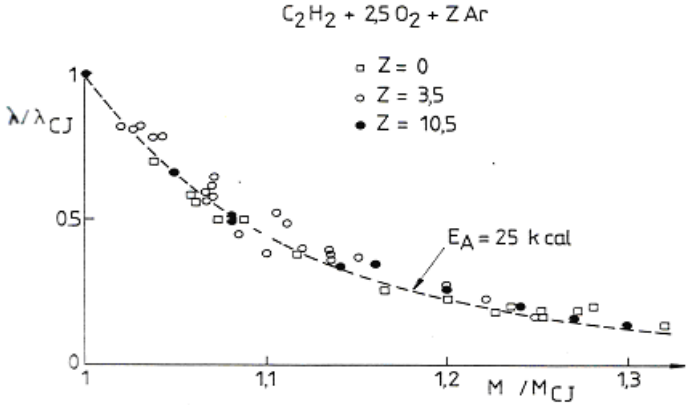


FIG. 5.30 – Détermination de l'énergie d'activation des mélanges $C_2H_2/O_2/Ar$ à partir de la variation de λ/λ_{CJ} en fonction du taux de force M/M_{CJ} [66].

Finalement, tous ces résultats tendent à monter que la valeur la plus probable de l'énergie d'activation est 25 $kcal/mol$ pour le mélange C_2H_2/O_2 stoechiométrique.

Etude de la diffraction de la detonation des melanges C_2H_2/O_2 stoechiometriques dilues par l'argon

Résumé

La détonabilité d'un mélange réactif peut être évaluée par la mesure du diamètre critique de diffraction d_c de la détonation d'un tube l'espace libre. d_c est relié la largeur de la cellule de détonation (λ) par $d_c = k_c\ \lambda$, où $k_c = 13$ pour les mélanges combustible-O_2. Dans le but d'expliquer l'augmentation de k_c avec la dilution du mélange par un gaz inerte, une étude expérimentale et numérique a été menée sur la diffraction de la détonation du mélange $C_2H_2 + 2,5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ $(0 \leq \mathcal{Z} \leq 15)$ dans des cônes d'ouverture comprise entre 10 et 180. L'utilisation d'un schéma détaillé de cinétique chimique a montré que diluer un mélange réactif avec un inerte contribue retarder la libération d'une partie de l'énergie chimique. Un modèle de cinétique réduit en 2 étapes a été développé et utilisé dans des simulations 2D. L'accord entre les résultats expérimentaux et numériques révèle le rôle fondamental de la loi de libération de l'énergie chimique dans les processus stationnaire et transitoire des détonations.

Detonation diffraction study in C_2H_2/O_2 stoechiometric mixtures diluted with argon

Abstract

The detonability of reactive mixtures can be assessed by the critical tube diameter d_c of detonation diffraction from a tube to free space. d_c correlates with the detonation cell size (λ) through $d_c = k_c\ \lambda$, where $k_c = 13$ for fuel-O_2 mixtures. With the aim of explaining k_c increase with monoatomic inert gas dilution, an experimental and numerical study of detonation diffraction has been conducted in $C_2H_2 + 2.5\ O_2 + \mathcal{Z}\ Ar$ $(0 \leq \mathcal{Z} \leq 15)$ mixtures, through cones of opening angles ranging from 10 to 180. Computations conducted with a reduced scheme for chemical kinetics have revealed that inert dilution contributes to delay part of the chemical energy release. A reduced 2-step model for energy release has been developed and implemented in a 2D gasdynamic code. The satisfactory agreement between experimental and numerical results reveals the fundamental role played by the heat release law on stationary and transient detonation processes.

Mots–clés

Détonation, diffraction, structure cellulaire.