



HAL
open science

Etude du déclenchement de combustion de mélanges air-propane et air-heptane par décharge mono-impulsionnelle nanoseconde

Sabrina Bentaleb

► **To cite this version:**

Sabrina Bentaleb. Etude du déclenchement de combustion de mélanges air-propane et air-heptane par décharge mono-impulsionnelle nanoseconde. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112123 . tel-00737498

HAL Id: tel-00737498

<https://theses.hal.science/tel-00737498>

Submitted on 2 Oct 2012

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

École Doctorale Ondes et Matières

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité

Physique des Plasmas

présentée par

Sabrina BENTALEB

Sujet de la thèse :

**Etude du déclenchement de combustion de mélanges air-propane et
air-heptane par décharge mono-impulsionnelle nanoseconde**

Soutenance prévue le 06 juillet 2012 devant le jury composé de :

M.	Frédéric GRISCH	Professeur, INSA, Rouen	Rapporteurs
M.	Jean-Marc BAUCHIRE	Maître de Conférences, GREMI, Orléans	
M.	Khaled HASSOUNI	Professeur, LIMHP, Villetaneuse	Examineurs
M.	André AGNERAY	Ingénieur, RENAULT, Guyancourt	
M.	Tiberiu MINEA	Professeur, LPGP, Orsay	
M.	Pierre TARDIVEAU	Maître de Conférences, LPGP, Orsay	Directeur
Mme.	Nicole SIMIAND	Chargé de Recherche, LPGP, Orsay	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas au sein de l'équipe DIREBIO. Je tiens à exprimer ma gratitude et reconnaissance à toutes les personnes qui ont permis la réalisation et l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury pour leur participation, en particulier Jean-Marc Bauchire et Frédéric Grisch pour avoir bien voulu être rapporteurs de cette thèse, Khaled Hassouni, André Agneray et Nicole Simiand pour avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi que Tiberiu Minea pour avoir présidé mon jury. Je les remercie donc vivement pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.

J'aimerais remercier très sincèrement Lionel Magne, Pascal Jeanney et Nicole Simiand pour leur collaboration, leur disponibilité, et leurs précieux conseils et discussions scientifiques qui m'ont beaucoup aidée pour ce travail.

Il y a évidemment les doctorants, membres du laboratoire et amis, qui m'ont entouré durant toute ou partie de la thèse. Je pense, entre autres bien sûr à Virginie, Vandad, Nico, Fred, Pascal, Meryem, Florent, Lise, Katell, Pierre, Alexis, Sophie, Bruno, Franck, Ismaël, Adrien, Wil, Ouya, Claire, Caroline, Gérard, Jean, Nicolas, Thierry... Je n'oublierai pas les moments très agréables passés ensemble. Je souhaite remercier tout particulièrement les membres du MIP : Fred, Nico, Vandad et Virginie (le V du SGVS) pour nos nombreuses aventures.

J'exprime enfin toute ma gratitude à ma famille qui m'a apporté soutien et encouragements tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Allumage commandé dans les moteurs automobiles	5
1.1 L'allumage classique par étincelle	6
1.1.1 Le contexte du moteur	6
1.1.1.1 Fonctionnement d'un moteur à allumage commandé	6
1.1.1.2 Les contraintes liées au moteur	8
1.1.2 L'étincelle	9
1.1.2.1 Caractéristiques électriques	9
1.1.2.2 Description des phases de l'étincelle	11
1.1.2.3 Transferts d'énergie suite à l'étincelle	13
1.1.2.4 Des solutions alternatives	15
1.1.3 Combustion et propagation de flamme	16
1.1.3.1 La propagation de flamme	16
1.1.3.2 Chimie de la combustion	21
1.1.4 La création du noyau de flamme	27
1.1.4.1 Définition du rayon critique	28
1.1.4.2 Energie critique	28
1.1.4.3 De l'importance des radicaux et de leur origine	30
1.2 Les plasmas hors-équilibre comme sources de radicaux	35
1.2.1 Décharges à pression atmosphérique	35
1.2.1.1 Décharges couronne de type streamer	35

1.2.1.2	L'arc entravé	41
1.2.1.3	Les décharges radiofréquence	42
1.2.1.4	Les décharges " nanosecondes "	43
1.2.2	Utilisation de décharges " nanosecondes "	45
1.2.2.1	Décharges fonctionnant en mode répétitif	45
1.2.2.2	Décharges mono-impulsionnelles	46
1.2.2.3	La décharge nanoseconde mono-impulsionnelle ultra-courte	50
2	Mise en œuvre expérimentale	55
2.1	Le réacteur d'étude	56
2.1.1	Configuration des électrodes	56
2.1.2	Contrôle du mélange air-hydrocarbures	57
2.2	Génération de très hautes surtensions	59
2.2.1	Principe général	59
2.2.2	Choix des commutateurs et synchronisation du générateur	61
2.2.3	Contrôle des perturbations électromagnétiques	62
2.3	Diagnostics	63
2.3.1	Diagnostics électriques	63
2.3.1.1	Réalisation et mise en place des sondes	63
2.3.1.2	Traitements des données et calcul de l'énergie de décharge	66
2.3.1.3	Analyse du courant de décharge	67
2.3.2	Imagerie rapide	68
2.3.3	Spectroscopie d'émission	69
2.3.3.1	Présentation du système spectroscopique	70
2.3.3.2	Calibration et fonction d'appareil	70
2.3.3.3	Traitement des données et calcul de la température du gaz	71
2.3.3.4	Résultats de spectroscopie	73
2.3.4	Fluorescence Induite par Laser (LIF)	75
2.3.4.1	Principe de la LIF	75
2.3.4.2	Schéma d'excitation et de collection du radical OH	77

2.3.4.3	Mise en œuvre expérimentale	79
2.3.4.4	Traitement des images de fluorescence de OH	83
3	Décharge nanoseconde pulsée dans des mélanges air/hydrocarbures	87
3.1	Etude de la décharge dans le propane	88
3.1.1	Influence de l'hydrocarbure sur le développement du glow	89
3.1.2	Influence de l'hydrocarbure sur la filamentation de la décharge	92
3.1.3	Dépôt d'énergie dans un mélange air-propane	93
3.2	Etude de la décharge dans le n-heptane	94
3.2.1	Effet de l'hydrocarbure sur le développement du glow	95
3.2.2	Effet sur la filamentation et l'énergie de la décharge	97
3.2.3	Etude comparative avec la décharge dans le propane	98
3.2.3.1	Comparaison en fonction de l'hydrocarbure	98
3.2.3.2	Comparaison en fonction de la distance inter-électrodes	99
3.3	Rôle de l'hydrocarbure dans la transition diffus / filamentaire de la décharge	100
3.3.1	Retour sur les mécanismes envisagés	101
3.3.2	Vitesse de dérive des électrons et champ critique d'ionisation dans les hydrocarbures	102
3.3.3	Photo-ionisation dans les hydrocarbures	104
3.3.4	Electrons Runaway et génération X en présence d'hydrocarbures	107
4	Déclenchement de combustion par décharge dans des mélanges air-hydrocarbures	113
4.1	Déclenchement et noyau de flamme	115
4.1.1	Structure du noyau de flamme	115
4.1.1.1	Allumage ponctuel	115
4.1.1.2	Allumage cylindrique	117
4.1.1.3	Double allumage	118
4.1.2	Energie minimum de déclenchement de combustion	120
4.2	Propagation de flamme et délais de combustion	122
4.2.1	Vitesse de flamme	122

4.2.2	Combustion de mélanges stœchiométriques	124
4.2.3	Inflammation de mélanges pauvres	128
4.2.4	Déclenchement de combustion dans le propane à 2 bars	129
4.2.4.1	Caractéristiques de la décharge en pression	129
4.2.4.2	Déclenchement et propagation de combustion	131
4.3	De la décharge au noyau de flamme	131
4.3.1	Suivi du radical hydroxyle OH dans un mélange air-propane	132
4.3.1.1	Profils spatiaux	133
4.3.1.2	Profils temporels	135
4.3.1.3	Comparaison avec des profils de OH en décharge homogène	135
4.4	Déclenchement de combustion du n-heptane à basse température - Effets de $O(^3P)$	138
4.4.1	Cas de l'auto-inflammation	139
4.4.2	Déclenchement à l'aide des radicaux	140
4.4.2.1	Profils temporels de température et de concentration	140
4.4.2.2	Liens entre température, densité de O_p et richesse	143
	Conclusion générale et perspectives	148
	Annexes	155
	Bibliographie	174

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années, un intérêt particulier est porté aux applications des plasmas hors-équilibre à haute pression pour l'allumage de mélanges combustibles et pour la combustion assistée par plasma. Même si le principe de l'allumage classique par étincelle est depuis longtemps connu et utilisé dans l'industrie automobile, ce système présente néanmoins quelques limites. En effet, le caractère localisé de l'étincelle créée sur une distance inter-électrodes de 1 mm réduit la probabilité de rencontre entre l'étincelle et une zone de mélange inflammable ce qui conduit à des ratés d'allumages et spécialement en mélanges pauvres. De plus, comme la composition du mélange ainsi que l'aérodynamique proche du point d'allumage peuvent varier de façon importante d'un cycle à l'autre, cela mène également à des difficultés d'allumage dans cette zone. Ainsi, l'utilisation de systèmes différents reposant sur des plasmas non-thermiques fournit des avantages significatifs, dont les propriétés de forte réactivité chimique et de faible coût énergétique.

L'objet principal de ce travail de thèse est l'étude de l'allumage de mélanges combustibles par un certain type de décharges pulsées nanosecondes. En effet, un des intérêts du déclenchement de combustion par décharges nanosecondes est le développement d'une zone spatiale d'allumage nettement plus étendue que celle obtenue par l'étincelle de la bougie standard. Ainsi, il est possible d'accroître les probabilités d'allumage et d'éviter les ratés de combustion tout en favorisant l'inflammation de mélanges pauvres. En effet, dans le cadre des nouvelles normes européennes, il devient indispensable de pouvoir maîtriser la qualité de la combustion et de réduire ainsi les émissions polluantes. Enfin, un autre avantage des décharges nanosecondes est la création de nombreux radicaux dans le milieu combustible nécessaires à l'initiation directe des cinétiques de combustion en limitant la contribution thermique, souvent impliquées dans les pertes de ren-

dement des allumeurs.

De nombreuses études ont déjà montré la possibilité de déclencher une combustion par des décharges nanosecondes pulsées caractérisées par des tensions peu élevées de quelques kilovolts, une durée de pulse ou encore un front de montée d'une dizaine de nanosecondes. Or, dans notre étude, la décharge nanoseconde pulsée utilisée est caractérisée par l'application d'une surtension très élevée donnant un pulse de tension très court (12 ns), d'amplitude très élevée (50 kV) et un front de montée très raide (2 ns), ce qui permettrait la création d'une population importante d'électrons de haute énergie propices à la production de nombreux radicaux utiles au déclenchement de combustion. En effet, l'énergie acquise par les électrons de la décharge sous l'effet du champ électrique peut être plus ou moins efficacement transférée et stockée sous forme de radicaux et d'espèces excitées. Ces radicaux issus des collisions entre les électrons et molécules neutres du gaz constituent alors les briques élémentaires permettant d'amorcer les cinétiques réactionnelles appropriées au déclenchement de la combustion.

Cependant, la compréhension des mécanismes de conversion de l'énergie électrique en énergie d'activation chimique par les plasmas froids pulsés est le sujet de nombreuses études, qui souvent simplifient ou ignorent même le rôle donné au plasma et aux radicaux dans les processus d'amorçage de la combustion.

Dans cette étude, nous allons appliquer notre décharge nanoseconde pulsée au déclenchement de combustion d'un mélange air/propane et air/n-heptane à pression atmosphérique. Comme la décharge produite reste froide et ne chauffe pas, notre étude nous permettra de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans l'allumage en découplant la part attribuée aux radicaux et celle jouée par le chauffage. Pour présenter ce travail de thèse, ce mémoire est articulé comme ce qui suit :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la présentation générale de l'allumage commandé dans les moteurs. Il a tout d'abord pour but de rappeler les bases de la physique de l'allumage classique par étincelle, des limites d'un tel système et des solutions alternatives basées sur les décharges hors-équilibre thermodynamiques. Ensuite, on se focalisera plus particulièrement sur l'allumage par les décharges pulsées nanosecondes qui sont répertoriées dans la littérature. Enfin, nous présenterons les principales caractéristiques physiques de la décharge couronne pul-

sée nanoseconde dans l'air à pression atmosphérique qui sera utilisée dans notre étude.

Le second chapitre détaillera les dispositifs et les protocoles expérimentaux utilisés pour ce travail. Il comprend la description du montage expérimental ainsi que les conditions de déclenchement de combustion. Ensuite nous détaillerons les différents diagnostics utilisés. Nous présentons les diagnostics électriques que nous avons développés et qui nous ont permis de réaliser des mesures " rapides " de tension et de courant et de déduire ainsi l'énergie de décharge. Pour les diagnostics optiques, nous présentons le principe de spectroscopie d'émission ainsi que le système spectroscopique qui nous a servi à déterminer la température de notre décharge qui s'est avérée restée froide. Nous rappelons également le principe de la technique de fluorescence induite par laser qui nous a permis de sonder la présence du radical OH et de suivre son évolution dans la post-décharge d'un mélange air/propane. Enfin, nous décrivons les différents dispositifs d'imagerie rapide mis en place pour étudier le comportement spatio-temporel de la décharge ainsi que le développement de la combustion en fonction du mélange air-hydrocarbure.

Le troisième chapitre rassemble tous les résultats expérimentaux concernant la décharge dans les mélanges air/propane et air/n-heptane à pression atmosphérique. Une caractérisation électrique et physique de la décharge dans ces mélanges a été réalisée. En effet, nous avons étudié l'influence de la présence de l'hydrocarbure sur la décharge diffuse créée dans l'air pur qui a tendance à transiter vers un régime filamentaire. Nous présentons l'évolution temporelle de la décharge en fonction de la concentration d'hydrocarbure ainsi qu'une comparaison du comportement de la décharge obtenue dans les deux hydrocarbures étudiés (propane et n-heptane). Pour finir, une discussion sur les origines possibles des phénomènes observés est proposée. En effet, la présence des hydrocarbures diminuerait les valeurs d'énergie des électrons très énergétiques produits dans la décharge. Ces électrons induisent des rayonnements X qui sont alors moins énergétiques et ainsi plus rapidement absorbés que dans le cas de l'air pur donnant une transition de la décharge du régime diffus vers le filamentaire.

Enfin, dans **le dernier chapitre**, nous détaillerons d'abord les résultats sur déclenchement de combustion par la décharge nanoseconde dans les mélanges air/propane et air/n-heptane à pression atmosphérique et ce pour des mélanges stœchiométriques et pauvres. Pour les mélanges stœchiométriques, nous allons montrer les différents modes d'allumage obtenus en fonction de

l'énergie injectée ainsi que de la nature de l'hydrocarbure utilisé. En ce qui concerne les mélanges pauvres, nous allons déterminer les richesses limites de chaque hydrocarbure nous permettant d'obtenir une flamme auto-entretenue. Enfin pour essayer de comprendre le rôle et l'importance des radicaux dans notre décharge pour le déclenchement de combustion, nous avons analysé les résultats obtenus sur le radical OH par fluorescence induite par laser. Nous présenterons également des résultats de modélisation cinétique de la combustion basse température du n-heptane. Ce modèle nous permet de suivre également l'évolution en post-décharge du radical OH, suite à l'introduction comme paramètre d'entrée d'un taux de dissociation de l'oxygène en oxygène atomique. L'ensemble de ces résultats peut alors nous renseigner sur l'influence des radicaux du plasma sur la réduction des délais d'inflammation.

Chapitre 1

Allumage commandé dans les moteurs automobiles

Depuis plus d'un siècle d'utilisation des moteurs automobiles à allumage commandé (moteurs à essence), l'allumage a toujours été réalisé par l'intermédiaire d'une décharge d'arc créée par un système de bougie électrique. Ce système peu coûteux s'est toujours révélé efficace, fournissant une énergie thermique en quantité suffisante pour enflammer un mélange combustible quelles que soient les conditions. Cependant, l'allumeur classique présente quelques limites liées soit à la technologie des moteurs, soit à l'étincelle elle-même, soit encore aux contraintes environnementales sur les gaz d'échappement. Si l'étincelle de bougie permet de créer suffisamment de radicaux pour déclencher la cinétique de combustion et de chauffer le mélange pour accélérer les réactions, son caractère thermique induit de fortes pertes de chaleur par conduction aux électrodes, ainsi que leur érosion. Son relatif maintien dans le temps la rend sensible à l'aérodynamisme de la chambre de combustion et son caractère ponctuel et localisé peut conduire à une augmentation significative des ratés d'allumage dans des conditions de mélanges stratifiés globalement pauvres. L'excès d'énergie injectée, en comparaison avec l'énergie théorique nécessaire pour enflammer ponctuellement un mélange, permet actuellement de palier ce dernier problème. De nombreuses études se sont aussi consacrées à imaginer d'autres allumeurs, par exemple sans électrodes ou multi-points, et à développer des systèmes alternatifs à l'allumage purement thermique en utilisant des plasmas hors-équilibre. Dans ce dernier cas, la complexité

des mécanismes de formation et des propriétés du plasma et le manque de recul sur leur capacité à allumer des mélanges en font encore des objets de recherche. Néanmoins, ils présentent indéniablement des propriétés de forte réactivité chimique et de faible coût énergétique qui en font des outils particulièrement attractifs pour les nouveaux modes de combustion à venir.

Ce chapitre vise à présenter le contexte de l'allumage moteur, les dispositifs existants et les différentes problématiques qui se posent aujourd'hui pour le déclenchement de combustion. Sont détaillés les mécanismes physiques propres au claquage d'une bougie conventionnelle et les limites de ce type d'allumeur. Sont présentés les principes et les conditions d'un allumage réussi, ainsi que les principaux mécanismes chimiques de la combustion. Seront pointés du doigt les effets et le rôle potentiel des radicaux créés par les décharges sur l'efficacité et les délais de combustion, radicaux pourtant quasiment ignorés dans l'étude de l'allumage par bougie. Les plasmas froids comme sources intenses de radicaux, et les différents types de décharges permettant de créer ces plasmas, sont alors introduits. Un état de l'art précisera quelques unes des pistes de recherche sur l'allumage par décharges hors-équilibre, permettant d'introduire la décharge nanoseconde mono-impulsionnelle, déjà étudiée dans l'air, et développée dans le cadre de l'allumage de mélanges air-propane et air-heptane en chambre statique.

1.1 L'allumage classique par étincelle

1.1.1 Le contexte du moteur

1.1.1.1 Fonctionnement d'un moteur à allumage commandé

Afin de bien comprendre le contexte dans lequel se déroule le déclenchement de combustion par étincelle, rappelons brièvement le principe du moteur classique à allumage commandé. La grande majorité des moteurs à allumage commandé fonctionne selon un cycle à quatre temps, illustré à la figure 1.1, dont les phases successives sont l'admission, la compression et l'allumage, la détente, et l'échappement :

- **1^{er} temps : l'admission**

En même temps que le piston amorce sa descente, la soupape d'admission s'ouvre. Le

1.1. L'allumage classique par étincelle

mélange air-carburant dont la quantité est réglée par l'ouverture du papillon va être aspiré dans la chambre sous l'effet de la dépression provoquée par la descente du piston. Cette admission crée un mouvement d'ensemble du mélange auquel s'ajoute une turbulence conditionnée par la géométrie de la chambre ainsi que par la technique et la stratégie d'injection.

- **2^{ème} temps : la compression**

Les soupapes d'admission et d'échappement étant fermées, le piston remonte vers le point mort haut (PMH) en comprimant la masse gazeuse enfermée. La pression dans le cylindre croît, pouvant atteindre à pleine ouverture et selon le taux de compression, 10 à 30 bars au PMH. L'allumage intervient quelques instants avant le PMH (avance à l'allumage d'environ 10 à 20° vilebrequin) afin de prendre en compte le délai nécessaire au développement de la combustion. A ce moment, la température du gaz varie de 150 à 450°C en moyenne. Cette notion de température moyenne n'a plus de signification au voisinage de la bougie où les électrodes, portées à plus ou moins haute température en fonction du régime (de 500 à 850°C), induisent de forts gradients de température.

- **3^{ème} temps : la détente**

Lorsque l'étincelle de la bougie enflamme les gaz comprimés, l'explosion repousse violemment le piston vers le bas. L'énergie dégagée par la combustion va accroître la pression rapidement pour arriver normalement à son maximum une dizaine de degrés après le PMH, atteignant des valeurs supérieures à 60 bars à pleine charge. Les gaz sont très chauds à cet instant (2000 à 3000 K) et les transferts thermiques vers les parois sont intenses. Le piston descend jusqu'au point mort bas (PMB) et la pression et la température des gaz décroissent en même temps que du travail est fourni au piston. Le taux de détente est déterminant pour le rendement.

- **4^{ème} temps : l'échappement**

Le piston passe par le PMB et remonte en repoussant les gaz brûlés qui sortent par la

soupape d'échappement. Le cycle est alors prêt à recommencer. Pour un régime de 3000 tr/min, un cycle dure 40 ms.

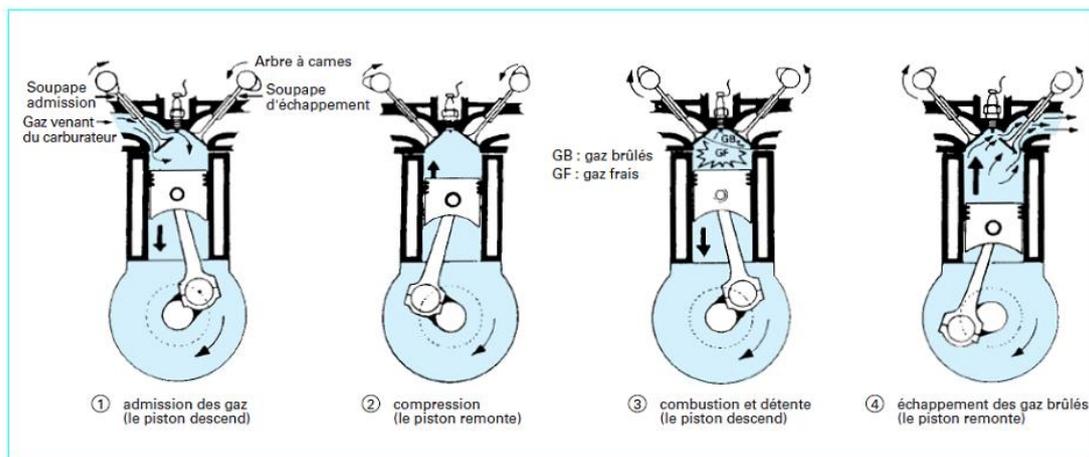


FIGURE 1.1 – Schéma d'excitation et de collection du radical OH

1.1.1.2 Les contraintes liées au moteur

Afin qu'un cycle de combustion soit réussi et que l'ensemble de la charge soit brûlée, il est nécessaire de tenir compte de contraintes fortes liées au moteur.

Dans les moteurs à essence classique, la qualité du mélange air-carburant et les phénomènes de combustion sont étroitement liés. La maîtrise du pré-mélange réactif réalisé en amont de la chambre de combustion est très importante. Si la vaporisation de l'essence ne pose pas de problèmes particuliers, le système d'admission (carburateur, dispositif d'injection, pipes d'admission...) doit rendre le mélange aussi homogène que possible (sauf si une stratification est volontairement recherchée), avec une richesse contrôlée et tenant compte de la présence de gaz brûlés issus du cycle précédent. Dans le cas contraire, les variations spatiales et temporelles de richesse se répercutent sur la combustion par des fluctuations cycliques, d'autant plus que le déclenchement de combustion se fait à un endroit très localisé de la chambre (distance inter-électrodes de la bougie d'environ 1 mm). Enfin, les variations de combustion sont étroitement liées à l'aérodynamique de la chambre et à l'écoulement qui varie d'un cycle à l'autre. Pour plus d'informations, on pourra se référer à l'ouvrage de J.B. Heywood [1] qui constitue dans le

1.1. L'allumage classique par étincelle

domaine de la combustion dans les moteurs une compilation très complète de tous les problèmes relatifs à ce sujet. Le temps disponible pour la combustion est court, surtout si le moteur tourne vite. Il est donc important que la combustion se produise au bon moment pour être efficace, et donc de savoir quand l'étincelle doit être déclenchée au cours du cycle. Ce problème est très sensible pour la conception de moteurs "pauvres", c'est à dire fonctionnant avec moins de combustible qu'il n'y a d'oxygène disponible pour le brûler. Si ces moteurs sont avantageux (économie d'énergie, pollution. . .), l'expérience montre que l'allumage est plus difficile et peut ne pas se produire à chaque cycle. Il faut aussi éviter les phénomènes d'auto-allumage (inflammation spontanée et parasite du mélange réactif), susceptibles de conduire au cliquetis qui peut détruire le moteur. Enfin, un autre problème majeur de l'allumeur à bougie réside dans la localisation unique du point d'allumage et plusieurs études ont examiné de nouvelles méthodes pour améliorer ce point [2, 3]. Enfin, la qualité d'une flamme et sa structure sont fortement dépendantes de sa sensibilité à l'aérodynamique. Par exemple, un contact prolongé aux parois de la chambre peut accentuer les transferts de chaleur de manière importante (de l'ordre de 40 à 50 % de l'énergie dégagée), abaisser la température de la flamme et l'avorter prématurément. Il est donc important de coupler allumage et aérodynamique de telle sorte que le noyau de flamme se développe suffisamment loin des parois de la chambre. Pour tenir compte au mieux des contraintes moteurs et mettre en évidence les problèmes inhérents à l'allumage par bougie, il est nécessaire de définir les propriétés de l'étincelle et son rôle dans l'allumage. Plusieurs travaux se sont intéressés à cela, dont l'ouvrage de R. Maly [4].

1.1.2 L'étincelle

1.1.2.1 Caractéristiques électriques

Les systèmes d'allumage utilisés sur les véhicules sont très variés, en fonction de l'énergie délivrée, de la durée de la décharge ou encore de la géométrie. La création d'une étincelle résulte d'une haute tension appliquée entre les électrodes d'une bougie distantes de moins d'un millimètre. Le mode de production de cette haute tension est basé sur le principe de la bobine de Ruhmkorff, à savoir la surtension qui apparaît aux bornes d'une bobine lorsque le courant qui la

traverse est coupé rapidement. Le système de charge et de décharge de cette bobine est décrite dans [5]. En fonction du régime moteur et de la stratégie d'injection, le calculateur qui intègre l'électronique de l'allumage, commande la fermeture d'un transistor pour charger le primaire d'un transformateur à travers la batterie de 12 V. Une fois le temps de charge écoulé (dwell fixé par le calculateur), l'énergie électromagnétique stockée atteint une valeur typique de 50mJ pour un courant de 5 A. A l'ouverture du transistor, le courant primaire est brutalement coupé et l'énergie électromagnétique est aussitôt transférée au secondaire sous forme d'un courant d'environ 50 mA, fixé par le rapport du nombre de spires du transformateur (de l'ordre de 100). Ce courant charge les différentes capacités du secondaire, à savoir les capacités parasites de la bobine, du câble haute tension et de la bougie. La tension augmente au secondaire selon un temps de charge d'environ 10 kV en 10 μ s, jusqu'à ce que la tension de claquage soit atteinte. La figure 1.2 illustre l'évolution temporelle de la tension et du courant fournis classiquement par ce système d'allumage [5].

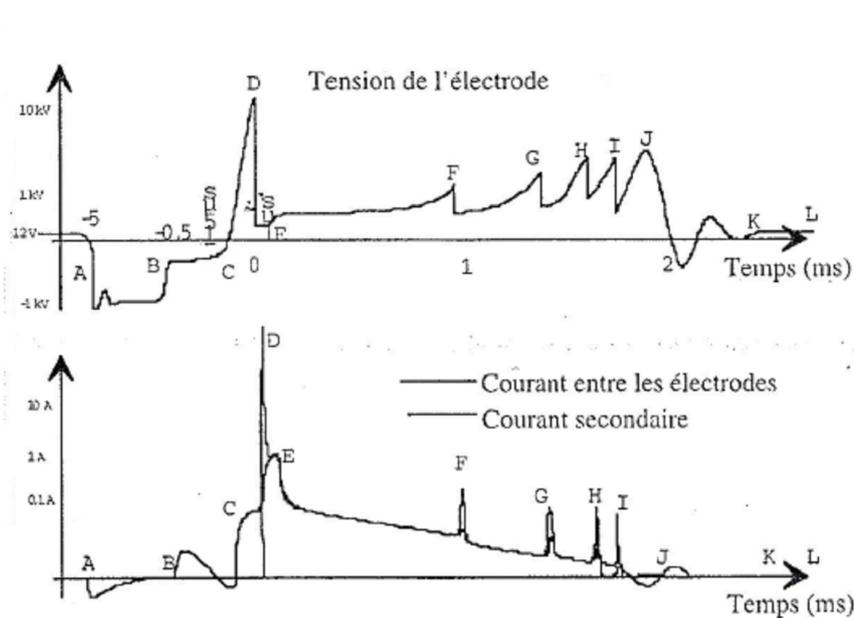


FIGURE 1.2 – Evolutions typiques de la tension et du courant d'une étincelle de bougie

1.1.2.2 Description des phases de l'étincelle

D'après le travail de synthèse réalisé par R.Maly [4] , l'étincelle peut être décomposée en quatre phases :

- ***Le préclaquage***

Lors de la première phase dite de préclaquage, des électrons primaires toujours présents dans l'espace inter-électrodes sont accélérés en direction de l'anode sous l'effet du champ électrique croissant jusqu'à atteindre environ 10 kV/mm. Pour des valeurs suffisantes du champ, les électrons peuvent ioniser les molécules neutres du gaz produisant un phénomène d'avalanche. Il se forme alors une charge d'espace qui se localise à l'endroit où le champ électrique est le plus intense. Tant que la décharge n'est pas auto-entretenu, on reste dans la phase de préclaquage. La durée de cette phase dépend de la composition et de la pression du gaz, de la géométrie ainsi que de la tension appliquée. Le préclaquage de la bougie conventionnelle est un phénomène de type Townsend.

- ***Le claquage***

A partir du moment où suffisamment d'électrons secondaires sont créés par extraction à la cathode ou radiation UV pour entretenir la décharge, une seconde phase d'amplification se produit, permettant au courant de croître très rapidement. Cette croissance se trouve limitée par l'impédance de la décharge et par la capacité de la bougie. Cette deuxième phase dite de claquage (breakdown) établit un pont conducteur entre les électrodes. La tension et le champ électrique chutent très rapidement. Le segment volumique par lequel s'engouffre le courant voit sa conductivité électrique augmenter ainsi que sa densité d'ions. En dépit d'un rapport de masse électron/ion défavorable, un transfert efficace d'énergie de type coulombien entre les ions et les électrons devient prédominant. On atteint alors un haut degré d'ionisation et des températures de gaz de l'ordre de 50 000 K. La pression au sein du filament croît presque instantanément jusqu'à plusieurs centaines de bars provoquant une onde de choc intense. Le filament s'étend radialement à une vitesse supersonique. Au cours de cette expansion, le filament se refroidit et l'énergie interne des espèces lourdes est progressivement transformée en énergie thermique qui alimente le processus d'expansion.

sion. La cathode reste froide car la rapidité des phénomènes impliqués dans le claquage ne permet pas son échauffement par le plasma. Pour la même raison le claquage reste insensible aux fortes turbulences créées par l'admission du mélange air/essence (même à 100 m/s).

- ***L'arc***

Cette phase d'arc, se différencie du claquage par la formation de spots cathodiques (3000 K) due à l'application prolongée du courant et à une émission thermoionique. Ces spots sont des sites de métal fondu, de 10 à 40 μm de diamètre. L'évaporation du métal sous haute température provoque une érosion de la cathode. Au cours de cette phase, les processus initiés dans la phase de claquage sont ralentis et la densité d'électrons et la température sont limitées. Le transfert d'énergie à la surface du plasma devient essentiellement thermique et se fait par conduction et par diffusion plutôt que par surpression. Ces processus sont plus lents et sont de moins en moins efficaces plus le rayon de courbure du plasma augmente.

- ***Le glow***

La dernière phase de glow est très semblable à l'arc, excepté pour les processus liés à la cathode. La cathode s'étant refroidie, les électrons nécessaires à l'entretien de la décharge sont fournis par impact d'ions et ce processus n'est pas efficace. Il nécessite une chute de tension cathodique plus faible et de faibles amplitudes de courant sont atteintes. Ce régime dure relativement longtemps et peut être considéré comme une décharge stationnaire. Le glow est très sensible au flux d'air qui déporte la décharge loin des électrodes. Pour des vitesses de 15 m/s, le filament peut s'étirer sur une longueur jusqu'à 4 fois supérieure à la distance inter-électrodes et la décharge produit toujours suffisamment d'électrons et d'ions pour être entretenue. Ainsi, après une très forte chute de tension durant la phase de claquage, la différence de potentiel entre les électrodes s'accroît à nouveau. Pour de plus grandes vitesses, la tension peut s'accroître suffisamment de 2 ou 3 kV pour générer une nouvelle décharge avant que l'énergie de la bobine soit entièrement consommée. Cette

1.1. L'allumage classique par étincelle

tension est plus faible car les électrons et les ions produits par la décharge précédente sont encore présents dans l'espace inter-électrodes.

Les caractéristiques principales des différentes phases de l'étincelle sont résumées dans le tableau 1.1.

	Préclaquage	Claquage (ns)	Arc (μ)	Glow (ms)
Densité électronique	$< 10^{15} \text{ e/cm}^3$	10^{19} e/cm^3	10^{17} e/cm^3	$< 10^{14} \text{ e/cm}^3$
Température	De 400 K à 750 K	50000 K	5000 K	3000 K
Tension	De 10 à 30 kV	Chute à 100 V	100 V	400 V
Courant	$< \text{mA}$	$100^{\text{aine}} \text{ A}$	$10^{\text{aine}} \text{ A}$	$< 100 \text{ mA}$
Pertes par conduction	-	5 %	45 %	70 %

TABLE 1.1 – Caractéristiques principales des différentes phases de l'étincelle selon [4]

1.1.2.3 Transferts d'énergie suite à l'étincelle

Le transfert d'énergie dans le gaz à partir de la bougie est régi d'une part par la puissance instantanée dissipée et d'autre part par la durée du dépôt. Pour une étincelle classique, la puissance crête reste relativement basse (courant fort et chute de tension pendant la phase d'arc) mais elle se prolonge jusqu'à plusieurs millisecondes. Nous verrons que dans d'autres systèmes d'allumage, sont envisagées à l'inverse des puissances crête plus importantes sur des durées beaucoup plus courtes. D'après Maly, c'est la phase de claquage, pourtant très courte, qui permet un transfert efficace de l'énergie injectée (80 %). Pendant cette phase, de très fortes densités de radicaux (N, O, C, H) et de molécules excitées ou ionisées sont créées, initiant les premières réactions chimiques (formation de CN) quelques nanosecondes après le claquage. Cependant, la température du noyau de plasma est encore trop élevée pour que des molécules stables y existent. Les réactions observées sont lentes et ne peuvent se produire qu'à la surface du plasma, dans une zone où la température reste inférieure à 8000 K. Les réactions chimiques participent peu à l'expansion du plasma dont la vitesse est encore supersonique et leur contribution énergétique commence à se faire sentir lorsque la vitesse devient inférieure à 100 m/s. Etant donné que les divers radicaux ont des coefficients de diffusion différents, la zone d'inflammation est divisée en couches avec le radical H diffusant le plus loin vers l'extérieur au plasma. Du côté haute température de cette zone, les radicaux très énergétiques venant du noyau apportent de l'énergie sous

forme potentielle, qu'ils transmettent aux molécules en quelques collisions. Du côté basse température, des réactions en chaîne avec les radicaux O et H se développent, assistées par un flux de chaleur créé par le gradient de température. Le radical N très énergétique et très présent dans les mélanges combustibles permet la création de molécules telles que NO, NH et CN. A de plus faibles températures, ces molécules deviennent instables et transfèrent leur énergie aux autres espèces, intervenant dans le processus réactionnel de combustion. Dix microsecondes après le claquage, la température du plasma devient du même ordre de grandeur que celle des flammes. L'apport d'énergie par le plasma cesse alors pour laisser place aux processus de combustion classique des flammes stationnaires. Pour que celles-ci deviennent auto-entretenues, la zone d'inflammation doit être telle que le degré d'avancement des réactions chimiques doit être suffisamment élevé pour vaincre les pertes par diffusion moléculaire et diffusion de chaleur. En effet, pendant toute la durée de l'étincelle, les radicaux créés dans le volume de l'étincelle, diffusent vers l'extérieur et créent des pertes d'énergie [6]. Cette fuite hors de la zone d'inflammation est accentuée par l'accroissement du nombre de radicaux et de la durée de l'étincelle. Même si ces accroissements ont tendance à faciliter le départ de la combustion, la perte d'énergie par diffusion associée nécessite d'augmenter l'énergie injectée.

Les phases d'arc et de glow sont gouvernées par des processus de conduction plutôt que par des phénomènes liés aux radicaux, moins nombreux que dans le régime de claquage. Ils sont donc moins efficaces que le claquage pour enflammer le mélange.

Néanmoins, l'énergie délivrée pendant le claquage peut également rester insuffisante pour rendre la flamme autoentretenu car les pertes par conduction dans les phases ultérieures de l'étincelle peuvent éteindre la flamme. Dans ce cas, la zone d'inflammation se rétracte pour se retrouver dans une zone de température plus élevée. Les pertes par conduction liées à la présence des électrodes et des parois de la chambre de combustion sont parfois excessives. Le contact entre le noyau de gaz chaud, l'étincelle et les électrodes crée différents échanges énergétiques. En s'échauffant, les électrodes consomment une partie de la chaleur produite par l'étincelle et cet effet est d'autant plus important que les électrodes sont rapprochées. Par ailleurs, la flamme naissante qui se développe autour des électrodes leur cède également une partie de son énergie.

1.1. L'allumage classique par étincelle

Ce refroidissement a plusieurs effets [7]. D'une part la température plus faible du noyau de gaz chaud réduit son expansion et la zone d'inflammation reste trop limitée pour transiter en flamme auto-entretenu. D'autre part, l'énergie prélevée dans le front de flamme ralentit sa propagation. Les pertes thermiques de la flamme sont d'autant plus importantes que la surface de contact entre le front de flamme et les électrodes est grande. Plus les électrodes sont massives, plus les pertes thermiques subies la flamme sont importantes [8]. De plus, si la dimension des électrodes est un facteur important, leurs formes également. Ces formes doivent être conçues de façon à minimiser le contact avec la flamme. Ainsi, des formes arrondies sont préférables aux formes carrées. Enfin, le contact de la flamme avec les électrodes provoque une recombinaison des radicaux libres sur la surface. Leur densité diminuant, la progression du front de flamme est entravée [9].

Même si l'on peut comprendre de manière globale les différents mécanismes qui peuvent faciliter ou au contraire empêcher le développement d'un noyau de flamme, les processus conduisant un plasma d'étincelle de quelques centaines de microns de diamètre à un noyau de flamme dont le rayon critique est sensiblement plus grand ne sont pas compris. A défaut, dans les moteurs actuels, l'énergie fournie par le système d'allumage pour enflammer le mélange est toujours considérablement supérieure à l'énergie théorique nécessaire, et ce quelque soit le modèle utilisé pour définir cette énergie théorique. Dans un modèle idéal sphérique loin de toute paroi, cette énergie est de l'ordre de $50 \mu\text{J}$ alors que sur les moteurs, l'énergie électrique de l'allumage est d'environ 50 mJ , soit 1000 fois plus élevée. De plus, ce surplus d'énergie permet d'éviter les ratés de combustion dus aux hétérogénéités locales lorsque la richesse des mélanges est faible [10].

1.1.2.4 Des solutions alternatives

D'autres systèmes utilisant des plasmas thermiques ont été étudiés pour palier les problèmes soulevés dans le paragraphe précédent. Par exemple, l'utilisation de lasers pulsés peuvent générer des claquages de mélanges gazeux entraînant leur allumage [11]. Il est possible avec ce type de laser d'initier une combustion avec une énergie injectée de l'ordre de 4 mJ , soit en un

point unique de la chambre de combustion [12, 13], soit en plusieurs endroits [14, 15], ce qui permet de compenser les défauts d'inhomogénéité des mélanges. Un autre effet de ces allumages multi-points est l'accélération de la combustion ainsi que l'augmentation des pressions atteintes. Ils présentent néanmoins un inconvénient majeur d'implémentation sur moteur automobile [3]. L'utilisation de torches HF [16, 17], ou de rampes d'allumeurs de type bougie peuvent également être des solutions potentielles pour l'allumage d'un milieu combustible [18]. Depuis près de 30 ans, les laboratoires comme les industriels explorent sans cesse de nouvelles voies dans le but d'améliorer la phase initiale de la combustion. De nombreux systèmes alternatifs à la bougie électrique classique ont été développés mais ne répondant pas toujours aux cahiers des charges des constructeurs (coûts, simplicité de mise en œuvre, longévité, etc. . .), malgré des propriétés physico-chimiques intéressantes. Parmi eux, les dispositifs à plasmas hors-équilibre restent une voie privilégiée.

1.1.3 Combustion et propagation de flamme

L'inflammation d'un mélange air-carburant se décompose en une phase d'allumage proprement dite et une phase de propagation de flamme. La première est une phase d'initiation de la combustion caractérisée par la production de radicaux libres et une élévation de température nécessaires à la cinétique de combustion. La deuxième phase correspond à la mise en place d'un front de flamme se propageant et brûlant l'ensemble du mélange au-delà de la zone de dépôt d'énergie. Pour comprendre le rôle de la phase d'amorçage, ce qui est un des objectifs de cette thèse, il est utile de décrire d'abord les conditions de propagation d'une flamme et les mécanismes cinétiques de base de la combustion.

1.1.3.1 La propagation de flamme

La propagation de flamme repose toujours sur le même principe, à savoir le déplacement d'une discontinuité appelé front de flamme ou encore onde de combustion. Elle peut se dérouler suivant deux modes : la détonation et la déflagration. Dans un régime de détonation, le front de flamme se déplace à une vitesse supersonique alors que dans un régime de déflagration cette propagation s'effectue à une vitesse subsonique. Dans les moteurs automobiles, seuls les pro-

1.1. L'allumage classique par étincelle

cessus de déflagrations interviennent.

Cette onde de combustion enflamme progressivement l'ensemble du volume accessible jusqu'à ce qu'elle atteigne les parois de la chambre où la flamme s'éteint. Cette extinction a plusieurs causes. D'une part, la raréfaction du combustible et la disparition des radicaux libres aux parois provoquent une diminution rapide du nombre de réactions. D'autre part, le gaz situé près des parois de l'enceinte subit des échanges thermiques intenses qui contribuent à le refroidir et à ralentir les processus de combustion. A la fin de la combustion, il subsiste le long des parois une faible quantité de mélange car la flamme s'éteint avant l'épuisement complet des réactifs [9]. La propagation d'une flamme est un phénomène complexe, dépendant d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la pression, la température et l'aérodynamique du mélange gazeux.

Le front de flamme

Le front de flamme est la zone de réaction de la combustion. Elle correspond à l'interface qui sépare les gaz frais des gaz brûlés, comme illustré à la figure 1.3. Les gaz frais sont constitués par les réactifs : un combustible et un comburant. Dans cette zone, les réactifs réagissent ensemble par l'intermédiaire d'un jeu complexe de diverses réactions chimiques. Au cours de ces réactions, des radicaux libres interviennent constituant les entités fondamentales de la combustion. Par leur grande réactivité chimique, ces radicaux permettent à partir des quelques réactions amorcées dans le gaz par un processus extérieur, de poursuivre et de prolonger ces réactions initiales jusqu'à la disparition quasi-complète des réactifs dans le cas d'une combustion réussie. Le front de flamme est une couche très mince de gaz dont l'épaisseur e n'est que de quelques

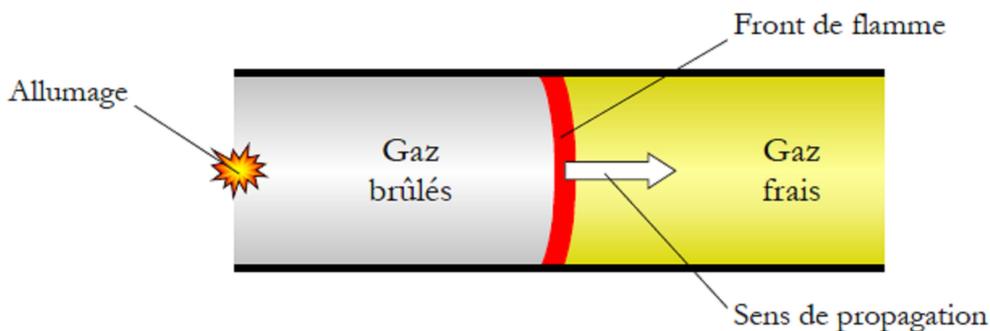


FIGURE 1.3 – Schéma de propagation d'une onde de combustion

dixièmes de millimètres. Lors d'une déflagration, la propagation du front de flamme est due à un phénomène intense de diffusion de radicaux et de chaleur du front de flamme vers le gaz frais [9]. Cette diffusion est la conséquence des gradients dus aux différences de température et de densité entre le front de flamme et la zone de gaz frais. Cette diffusion permet d'installer, dans le gaz voisin du front de flamme, des radicaux capables d'amorcer de nouveaux processus de combustion.

De proche en proche, ce gaz frais devient un front de flamme qui à son tour diffuse de la chaleur et des radicaux vers la couche de gaz frais la plus proche. Après le passage du front de flamme, apparaissent les gaz brûlés constitués par les produits de la réaction de combustion. Dans le cas présent, ces produits se répartissent entre la vapeur d'eau H_2O , du dioxyde de carbone CO_2 , du monoxyde de carbone CO ainsi que des oxydes d'azote divers notés NO_x . A ces produits, s'ajoutent quelques radicaux résiduels qui ne peuvent réagir avec les produits finaux très stables. Les profils de température et de concentrations de réactifs et de produits peuvent être représentés comme sur la figure 1.4 lors du passage d'un front de flamme d'épaisseur e [9].

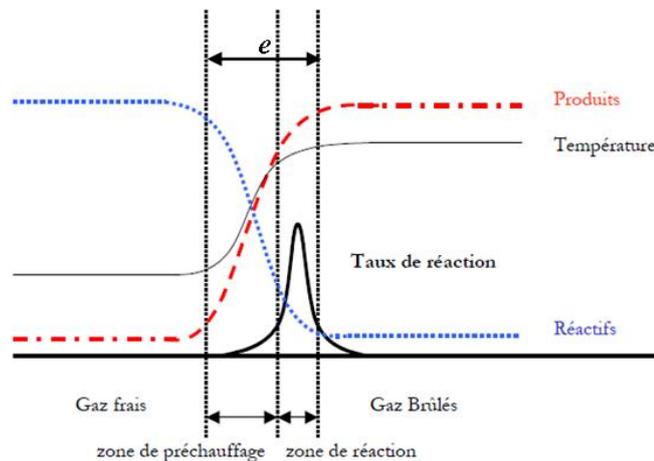


FIGURE 1.4 – Variations de différentes grandeurs à travers un front de flamme laminaire

Limites de propagation

Lorsque le mélange est en proportion stœchiométrique, l'intégralité des réactifs doit être utilisée par le phénomène de combustion. Dans ce cas, toutes les molécules de combustible

1.1. L'allumage classique par étincelle

réagissent avec les molécules de comburant, et le nombre de réactifs par unité de volume est maximum ainsi que le dégagement d'énergie. Si les proportions du mélange ne correspondent pas à la stœchiométrie, l'un des réactifs vient à manquer avant l'autre pendant la combustion, limitant le nombre de réactions possibles par unité de volume. Plus ce déficit est important, plus faible est le nombre de réactions possibles. Or, pour que la combustion se développe, le dégagement d'énergie des réactions de combustion doit être suffisant pour créer de nouveaux radicaux. Ce dégagement d'énergie varie dans le même sens que le nombre de réactions possibles par unité de volume. Si ce nombre est trop faible, la chaleur dégagée ne permet pas de créer des radicaux en nombre suffisant pour que la combustion s'entretienne. Il existe ainsi un seuil, pour ce nombre de réactions, en dessous duquel la combustion n'est pas possible. Ce seuil définit deux limites d'inflammation du mélange. L'une correspond à un cas où le combustible est en excès, appelée limite supérieure, et l'autre au cas où le comburant est en excès, appelée limite inférieure. Dans les deux cas, c'est la quantité de combustible qui est spécifiée. Ainsi, tant que la composition du mélange reste dans l'intervalle défini par ces limites, qui correspond au domaine d'inflammabilité, la combustion du mélange est alors possible. Le tableau 1.2 donne, pour différents combustibles dans l'air, les valeurs limites entre lesquelles l'inflammation du mélange est possible [9]. L'existence du domaine d'inflammabilité permet d'envisager la réalisation de moteur fonctionnant la majorité du temps avec une quantité de combustible réduite et augmentant cette quantité ponctuellement en fonction des besoins. Un tel moteur, doté d'un système d'allumage amélioré, se révélerait économe en carburant.

Combustible	Limite inférieure	Limite supérieure
Hydrogène	4 %	74.5 %
Méthane	5%	15 %
Ethane	3 %	12.5 %
Propane	2.25 %	9.4 %
Heptane	1.1 %	6.7 %

TABLE 1.2 – Valeurs limites du domaine d'inflammabilité, en pourcentage du volume total, pour différents combustibles dans l'air à pression atmosphérique [4].

La propagation du front de flamme est souvent fortement perturbée par les mouvements convectifs du gaz et l'allumage dans un mélange gazeux au repos reste un cas d'étude. En géné-

ral, dans les moteurs, l'allumage se produit dans un fluide en mouvement et les caractéristiques du flux, tantôt laminaire, tantôt turbulent, changent les conditions d'allumage et de propagation des flammes, accentuant la complexité des phénomènes mis en jeu. L'aérodynamique semble agir à plusieurs niveaux dans l'allumage et ceci de façon parfois antagoniste.

Dans un mélange stagnant, à la fin de l'étincelle, le noyau des gaz chauds reste à proximité des électrodes et y perd une partie de son énergie. Lorsque l'allumage a lieu dans un flux, ce noyau de gaz chauds se trouve entraîné et s'écarte ainsi des électrodes [6, 19]. Le noyau de flamme peut alors utiliser toute l'énergie emmagasinée pour propager la combustion. Dans une telle optique, l'existence d'un flux facilite la combustion. Lorsque la vitesse devient suffisante, la turbulence apparaît. Cette turbulence a pour effet d'augmenter la vitesse de diffusion des particules et accélérer la vitesse de combustion. Cependant, cet effet est contrecarré par l'augmentation de la diffusion des radicaux à l'extérieur du noyau de gaz chauds [20, 21].

Outre les problèmes de diffusion, la caractéristique d'un flux turbulent est son champ de vitesse non uniforme. Ainsi, un front de flamme emporté dans un flux turbulent se déforme et se distend. Cela a pour effet de diminuer localement la densité d'énergie et de ralentir la vitesse de combustion. Exercés sur un noyau actif, les étirements du front de flamme peuvent en provoquer l'extinction [19]. Cependant, dans les premiers instants de la combustion, le noyau de flamme peut être considéré comme restant sphérique et non perturbé par la turbulence ambiante. De la même manière, l'étude menée par Samson [22] montre que la turbulence environnante n'influe pas sur la structure des flammes dans les premiers instants de la combustion. Le noyau de la flamme est perturbé par la turbulence environnante lorsque son diamètre dépasse l'échelle intégrale de la turbulence, qui est de l'ordre du centimètre dans un moteur [23]. Pour de petits rayons (< 5 mm), l'expansion du noyau de flamme pourra être schématisée par la figure 1.5 et assimilée à la propagation d'une flamme laminaire.

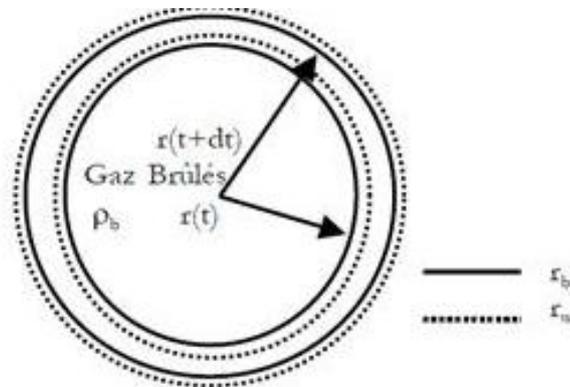
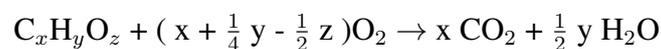


FIGURE 1.5 – Expansion laminaire d'un noyau de flamme sphérique

Afin de détailler ce qui se passe dans le front de flamme, nous allons maintenant rappeler les concepts de base des réactions d'oxydation de la combustion.

1.1.3.2 Chimie de la combustion

La combustion est une réaction chimique exothermique complexe entre un combustible (bois, charbon, hydrocarbures...) et un comburant (air, oxygène pur...), nécessitant un apport d'énergie. Dans notre étude, les combustibles utilisés sont le propane (C_3H_8) et le n-heptane (C_7H_{16}). Le comburant utilisé est l'oxygène de l'air, comme dans les moteurs d'automobile. Le combustible est oxydé avec, en général, un dégagement de chaleur et de lumière. L'équation générale présentée ci-dessous montre la réaction d'oxydation d'une espèce carburée de type $C_xH_yO_z$. Cette équation bilan ne contient aucune information sur les différentes étapes guidant réellement la transformation des réactifs en produits :



Cette équation se réécrit pour le propane et le n-heptane de la manière suivante :



En réalité, la combustion ne se déroule pas en une seule étape mais de nombreux composés intermédiaires entrent en jeu, comme le monoxyde de carbone, des aldéhydes, des cétones, des

alcènes et des espèces oxygénées. La connaissance des réactions intermédiaires est donc l'élément essentiel de la compréhension du phénomène de combustion. Ces réactions, à l'aide d'un partenaire quelconque de collision M (O_2 , H_2O , etc.), produisent des espèces intermédiaires comme par exemple des radicaux O , OH , H et bien d'autres. Ces radicaux sont des molécules ou des atomes réactifs qui peuvent attaquer à leur tour d'autres molécules et déclencher des réactions en chaîne. En effet, la réaction d'oxydation d'un carburant se produit via un mécanisme en chaîne.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la combustion du propane et du n-heptane qui sont deux hydrocarbures de la famille des alcanes à chaîne carbonée linéaire. Le propane a été choisi car il est couramment utilisé comme source d'énergie chimique par combustion. En ce qui concerne le n-heptane, il est utilisé comme combustible de référence pour la définition de l'indice d'octane qui est le paramètre caractérisant la résistance à l'auto-inflammation. Celui-ci s'auto-inflamme facilement, il est défini par un indice d'octane nul. De plus, parmi les hydrocarbures potentiels utilisés pour les études d'oxydation et de combustion, le n-heptane attire une grande attention en raison de sa présence en assez importante quantité dans les carburants commerciaux, comme l'essence et le kérosène. Une meilleure compréhension de sa cinétique d'oxydation est ainsi très utile dans les études d'auto-inflammation des moteurs.

Le mécanisme d'oxydation des alcanes

Le mécanisme d'oxydation des alcanes ici détaillé est désormais bien connu [24][24]. Dans le schéma général de l'oxydation des alcanes, on peut distinguer deux parties selon le domaine de température. On considère souvent que les mécanismes de basse température s'appliquent en dessous de 800 K, tandis que le domaine de validité des hautes températures n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines, aucun des deux mécanismes ne peut être négligé a priori et la cinétique d'oxydation peut s'écrire comme une combinaison des deux modèles. La figure 1.6 représente l'oxydation des radicaux alkyles, tant à basse qu'à haute température, formant une architecture réactionnelle complexe.

1.1. L'allumage classique par étincelle

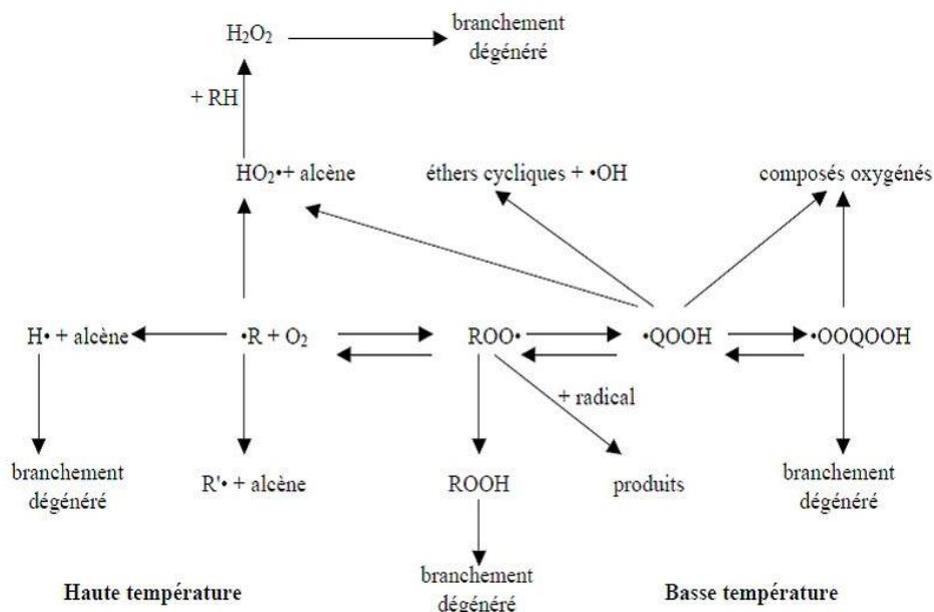
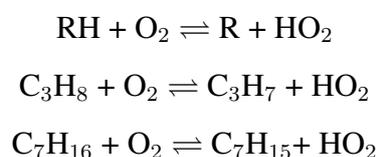


FIGURE 1.6 – Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température

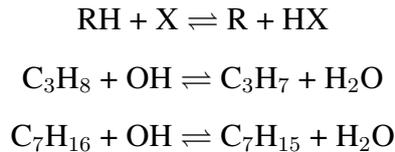
Que ce soit à basse ou à haute température, les réactions typiques intervenant dans le mécanisme d'oxydation sont en général divisées en quatre types : les processus d'amorçage, les processus de propagation, les processus de ramification et les processus de terminaison. Dans la suite, nous allons présenter des exemples de réaction pour chacun de ces processus et dans le cas du propane et du n-heptane.

• Domaine des basses températures

Pour des températures inférieures à 800 K, le mécanisme d'oxydation commence par une réaction d'initiation correspondant au processus d'amorçage. Les molécules d'oxygène O_2 présentes dans le milieu réactionnel arrachent un atome d'hydrogène au réactif hydrocarboné RH pour former des radicaux alkyles R. Cette étape fournit les premiers radicaux libres nécessaires pour amorcer les toutes premières réactions de combustion :

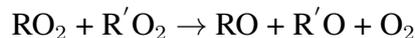


Très rapidement, la réaction précédente devient négligeable et laisse place à des réactions de métathèse qui sont des réactions de propagation. Le réactif hydrocarboné initial RH est attaqué par de petits radicaux X (OH, H, HO₂, O, Ę) formés dans le milieu. Ainsi, nous avons :

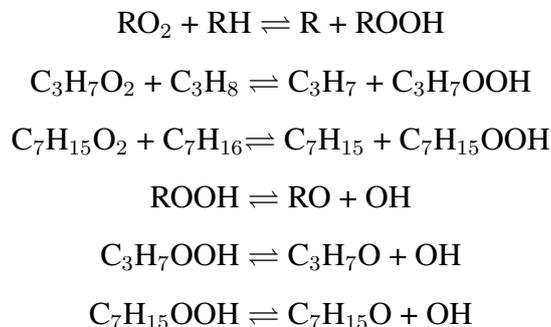


A ces réactions de propagation, s'ajoutent d'autres réactions conduisant à la formation d'autres radicaux. Elles correspondent au processus de ramification favorisant l'accélération de la combustion. Les molécules d'oxygène vont ainsi réagir avec les radicaux alkyles R pour former des radicaux peroxyalkyles RO₂ qui vont réagir à leur tour selon différentes voies :

- Une réaction de dismutation avec un autre radical peroxyalkyle R'O₂ pour former des radicaux alkoxy RO et de l'oxygène O₂ selon la réaction :



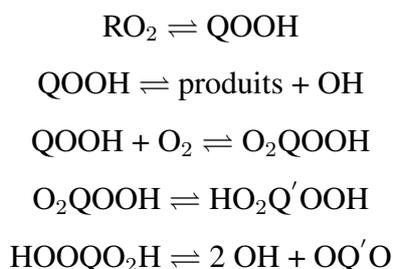
- Une réaction d'arrachement d'hydrogène sur une molécule RH pour former une molécule hydroperoxyalkyle ROOH qui va se décomposer ensuite en radicaux alkoxy et hydroxyle. Les réactions qui suivent correspondent à des réactions de ramification.



Le radical formé QOOH va aussi réagir de diverses manières, soit par décomposition pour donner un radical hydroperoxy HO₂ et une oléfine ou bien un radical OH et différents produits

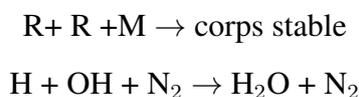
1.1. L'allumage classique par étincelle

(éthers cycliques et composés oxygénés), soit par addition sur une molécule d'oxygène pour former un radical O_2QO_2H . Ce nouveau radical formé va à son tour s'isomériser et se dégrader pour libérer deux radicaux hydroxyles.

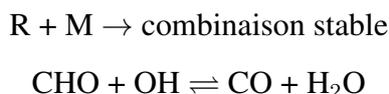


Nous voyons que par ces différents processus, il y a une production importante du radical propageur OH.

Une chaîne propagatrice peut être interrompue en raison de la disparition d'un radical R propageur, transformé en espèce chimique stable (réaction de terminaison). Cela peut se réaliser en volume :

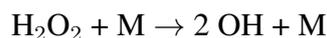


ou au contact d'une paroi, plus précisément par collision avec des atomes métalliques M qui la constituent :

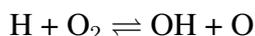


• Domaine des hautes températures

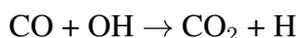
Dans ce domaine de température, il apparaît un nouveau processus de ramification accroissant la réactivité. Les radicaux H_2O_2 vont se décomposer en deux radicaux OH beaucoup plus réactifs.



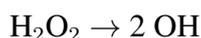
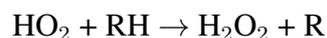
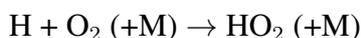
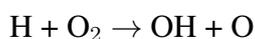
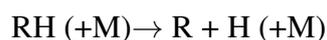
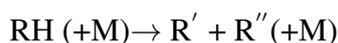
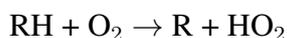
Ainsi, la décomposition des radicaux alkyles devient plus rapide que leur réaction avec l'oxygène. Ces radicaux alkyles se décomposent alors en alcènes et en petits radicaux, notamment H et CH_3 (methyl). Les radicaux méthyles sont consommés par des réactions de terminaison et les radicaux H vont créer une nouvelle ramification de chaîne :



Les alcènes vont se dégrader et/ou s'oxyder jusqu'à la formation de monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone sera ensuite oxydé en dioxyde de carbone CO_2 majoritairement par le radical OH selon la réaction :



Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures à haute température peut-être globalement résumé par :



Pour le n-heptane, plusieurs modèles détaillés ont été développés, comme le modèle de [25, 26] ou encore le modèle de Curran et al. [27]. Ce dernier a développé un mécanisme cinétique pour l'oxydation du n-heptane à basse et haute température qui consiste en 577 espèces et 2446 réactions. Il a l'avantage par rapport aux modèles précédents de présenter une construction systématique selon des types de réactions élémentaires choisis par les auteurs, et une discussion du choix des constantes de vitesse. Il a été largement validé avec une grande variété de données expérimentales, comme les délais d'allumage dans des tubes à choc, dans les réacteurs de flux, et les machines à compression rapide, sur une plage de pression de 1 à 42 bars, une gamme de température de faible à élevée (550 à 1700 K) et une richesse variant de 0.3 à 1.5 [27]. Il existe également des schémas cinétiques réduits qui sont moins complets mais qui permettent de

1.1. L'allumage classique par étincelle

donner des résultats préliminaires. On peut citer celui de Peters [28] qui a été utilisé dans notre étude.

Vitesses réactionnelles

A chacune des réactions présentées précédemment peut être associée une vitesse réactionnelle traduisant l'allure à laquelle la composition du milieu réactionnel évolue. Ces vitesses sont proportionnelles aux concentrations de réactifs et au taux de réaction k dont la dépendance en température peut être modélisée par la relation d'Arrhénius :

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

où A est appelé facteur de fréquence, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, E_a est l'énergie d'activation et n un coefficient souvent nul. Pour la réaction d'oxydation globale du propane, $\log A = 13.6$, $n = 0$ et $E_a = 47.5$ kcal/mol.

La vitesse réactionnelle est d'autant plus grande que la température est élevée et l'énergie d'activation est faible. Il est à signaler que les énergies d'activation des étapes de propagation mettant en jeu des radicaux libres sont basses en comparaison des énergies d'activation nécessaires aux étapes de propagation qui n'impliquent pas de radicaux libres. A titre d'exemple, la réaction " $H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO_2$ " nécessite 42.64 kcal/mol, alors que la réaction $H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$ ne nécessite que 3.75 kcal/mol. Les énergies d'activation des étapes de ramification sont de quelques dizaines de kilocalories par mole alors que celles nécessaires aux réactions de terminaison sont d'ordinaire égales à zéro.

1.1.4 La création du noyau de flamme

Pour mettre en place de manière stable la cinétique d'oxydation décrite dans le paragraphe précédent, il est nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie dans un volume initial suffisant. Ce dépôt d'énergie induit par l'étincelle de bougie permet ainsi d'élever la température d'une partie du mélange à la température d'inflammation et de créer les premiers radicaux.

1.1.4.1 Définition du rayon critique

Des expériences montrent qu'il ne suffit pas d'amorcer quelques réactions de combustion pour qu'une flamme puisse naître et se propager à tout le volume accessible [29, 30]. Si le volume initial enflammé est inférieur à une certaine taille, fonction de la pression et de la composition du mélange, alors la combustion ne se propage pas. Dans le cas d'un noyau de flamme sphérique, ce volume minimal est défini par un rayon critique r_c . Les modèles développés par Champion et al. [31], par Ko et al. [32] et par Herweg et al. [33] permettent de définir ce rayon critique à partir de la résolution couplée des équations spatiales et temporelles de conservation de l'énergie et de diffusion des réactifs. La convection du gaz est négligée et une puissance est déposée localement en un point sur une durée donnée. Les solutions obtenues montrent que si le noyau de flamme n'arrive pas dans les premiers instants de son développement à une taille critique définie par r_c , la flamme s'effondre sur elle-même. Inversement, lorsque les dimensions de ce volume sont supérieures à r_c , la flamme continue à se propager. Les valeurs de r_c obtenues par ces développements théoriques sont en bon accord avec des expériences menés en parallèles [31, 34].

L'analyse physique de l'existence de ce rayon suggère une concurrence entre la diffusion des molécules froides de l'extérieur vers l'intérieur du volume et la diffusion des radicaux chauds issus de l'intérieur du volume vers l'extérieur. Le rayon critique apparaît alors comme un état instable pour lequel ces deux processus de diffusion s'équilibrent. En dessous de ce rayon, la diffusion des molécules froides l'emporte sur la diffusion de radicaux, ce qui conduit à un refroidissement rapide du mélange contenu dans le volume. A l'inverse, au-delà du rayon critique, la diffusion des radicaux l'emporte sur la diffusion des molécules froides et la combustion se propage autour du volume initial. Les bases du calcul du rayon critique sont résumées dans la thèse de Frédéric Auzas [18].

1.1.4.2 Energie critique

Pour qu'un noyau de flamme puisse se propager, les réactions chimiques qui s'y déroulent doivent maintenir les conditions physiques nécessaires à l'entretien de la combustion, à savoir la présence de radicaux libres. Pour créer ces premiers radicaux, il faut conférer aux molécules du

1.1. L'allumage classique par étincelle

gaz une énergie cinétique suffisante. Cette énergie provient dans un premier temps du dispositif d'allumage tant que le système n'est pas auto-entretenu. Dans un second temps, il y a suffisamment de radicaux pour qu'à leur tour ils libèrent par réactions chimiques de l'énergie venant alimenter l'ensemble du processus. L'auto-entretien est alors atteint et la flamme peut continuer à se propager librement.

Pour enflammer un mélange, il faut donc, non seulement respecter les proportions définies par le domaine d'inflammabilité, mais aussi lui apporter une énergie suffisante pour créer les premiers radicaux libres. Cette énergie peut être caractérisée par la température à laquelle le mélange doit être élevé localement pour qu'une combustion s'y déclenche. Cette température est la température d'inflammation. Caractéristique du combustible utilisé, cette température définit l'énergie cinétique minimale des molécules pour que celles-ci soient capables lors de collisions, de réagir ensemble pour produire les premiers radicaux libres. Le tableau 1.3 donne la température d'inflammation de quelques combustibles dans l'air.

Combustible	Température d'inflammation T_f
Hydrogène	570 °C
Méthane	580 °C
Ethane	490 °C
Propane	480 °C
Heptane	285 °C

TABLE 1.3 – Température d'inflammation pour différents combustibles dans l'air en mélange stœchiométrique

L'introduction du rayon critique permet alors de définir l'énergie critique nécessaire à l'obtention d'une flamme auto-entretenu :

$$E_{min} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \rho c_p (T_f - T_i)$$

où ρ est la masse volumique (kg/m³), C_p est la capacité calorifique du mélange (J/kg/K), T_i est la température initiale du gaz et T_f la température d'inflammation du mélange.

Cette énergie est la valeur nécessaire à fournir au volume critique pour lui faire atteindre la température d'inflammation T_f . Cependant, les transferts d'énergie entre le dispositif d'allumage

et le milieu gazeux sont très complexes, faisant intervenir des pertes thermiques aux niveaux des électrodes, une diffusion de l'énergie dans le volume gaz, une conversion de l'énergie en rayonnement, etc... Ces phénomènes ont pour effet d'augmenter notablement l'énergie nécessaire au-delà de l'énergie critique. Le tableau 1.4, donne un exemple d'énergie minimale et de rayon critique dans le cas d'un mélange air-propane à la pression atmosphérique.

Richesse Φ	Rayon critique (mm)	Energie minimale (mJ)	Références
1	0.2 - 0.4	0.1 - 0.2	[35, 36]
0.60	1 - 2	10 - 30	[35, 36]
0.97	0.7 (cal) - 0.90 (mes)		[4]
0.65	2.85 (cal) - 2.80 (mes)		[4]

TABLE 1.4 – Rayons critiques et énergies minimales nécessaires à l'inflammation d'un mélange air-propane à 1 bar

Si les radicaux sont considérés dans un allumage classique pour expliquer la naissance d'un noyau de flamme et sa propagation, ils ne sont pas pris en compte dans les considérations sur l'énergie critique. Or, il est légitime de se demander si l'apport de radicaux par la décharge elle-même, et pas uniquement issus du chauffage, peut avoir une influence sur les conditions d'allumage. A l'extrême, serait-il possible d'avoir un allumage réussi sans aucune élévation préliminaire de température ? Pour tenter de répondre à cette question, il est d'abord nécessaire d'identifier les radicaux qu'une décharge est susceptible de créer.

1.1.4.3 De l'importance des radicaux et de leur origine

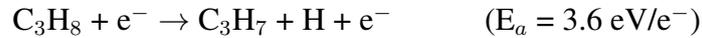
Pour un plasma thermique créé par une étincelle de bougie, c'est le chauffage local du gaz et le taux de dissociation thermique qui stimulent les réactions en chaîne de combustion. Dans le cas d'un plasma hors-équilibre, les principaux mécanismes responsables de l'initiation de réactions en chaîne sont la dissociation et l'excitation des molécules par impact électronique.

Quelques réactions importantes

Dans le cas du propane, la réaction la plus évidente impliquant les collisions électroniques

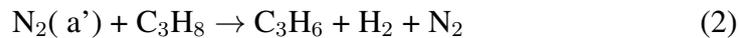
1.1. L'allumage classique par étincelle

est la réaction de dissociation du propane pour former le radical C_3H_7 :



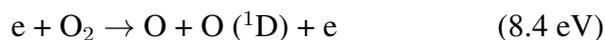
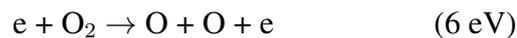
Un autre moyen efficace de dissocier le propane est le quenching des états métastables de l'azote eux-mêmes créés par impact électronique $N_2 + e^- \rightarrow N_2^* + e^-$

Des résultats expérimentaux menés sur une décharge pré-ionisée homogène dans des mélanges air-propane avec une large gamme de concentration de propane (jusqu'à 5 %) et couplés à des résultats de modélisation 0 D [31], ainsi que les résultats de N. Moreau en mélange air-azote [37], montrent que l'hydrocarbure est principalement décomposé par les réactions de quenching des états triplet $A^3 \Sigma_u^+$ (6.17 eV) et singulets $a' \ ^1 \Sigma_u^-$, $a \ ^1 \Pi_g$ et $w \ ^1 \Delta_g$, notés $N_2(a')$ (8.4 eV), de l'azote :



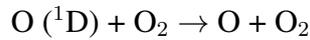
La constante de vitesse de la réaction (1) est de $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [38]. Elle est estimée à $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction (2). Ces deux réactions sont des sources importantes de propène (C_3H_6) dès que le plasma est créé dans l'espace inter-électrodes. En présence d'oxygène, cette production de propène devrait avoir un effet important sur le déclenchement de combustion car beaucoup plus réactif que le propane avec l'oxygène atomique ou le radical hydroxyle OH [39].

Le rôle de l'oxygène atomique créé par les décharges est également très important pour le déclenchement de combustion. Ce radical est créé en plusieurs étapes dans le plasma. Dans un premier temps, par collisions électroniques :

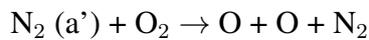
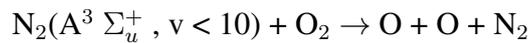
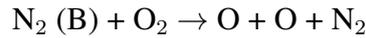


où O désigne l'état fondamental de l'atome O (3P) et O (1D) son premier état excité.

Cette réaction est suivie par le quenching de O (1D) par N_2 et O_2 pour peupler l'état fondamental de l'oxygène :



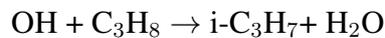
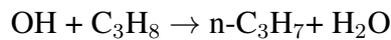
Ces réactions restent moins importantes que le quenching des états excités de N_2 par l'oxygène [40] :



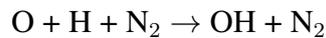
La présence d'oxygène atomique permet alors l'oxydation du propane [41] :



suivies par son oxydation par le radical hydroxyle OH [42] :



L'analyse des résultats de modélisation montre que le radical OH provient des réactions d'oxydation (3a) et (3b) mais également d'une réaction de recombinaison à trois corps très efficace dans des plasmas à haute densité d'azote et à basse température [40] :



où H est produit par oxydation du propane et des radicaux C_3H_7 et CH_3 .

Plus la concentration d'oxygène est élevée et plus les réactions d'oxydation pour la décomposition du propane sont importantes [43]. De plus, l'excitation électronique de l'oxygène moléculaire et atomique permet d'abaisser l'énergie d'activation des réactions avec ces espèces et d'augmenter le taux d'oxydation à basse température.

On voit donc à travers ces études récentes l'impact que pourrait avoir la création de radicaux par la décharge, y compris les espèces à courte durée de vie, sur l'inflammation du mélange. Une première étude de modélisation 0 D a été menée récemment par N. Moreau pour étudier l'impact d'une densité d'oxygène atomique ($\text{O} (^3\text{P})$ et $\text{O} (^1\text{D})$) sur le déclenchement de combustion [44].

1.1. L'allumage classique par étincelle

Les principaux résultats de cette étude sont donnés dans le paragraphe suivant.

Exemple d'impact de radicaux sur l'inflammation d'un mélange air/propane

Cette étude est basée sur un schéma cinétique de combustion 0 D du propane dans lequel une densité variable d'oxygène atomique est injectée. Cette densité a pour but de " simuler " la présence d'une décharge en amont de la combustion. La cinétique est implémentée grâce à un code, appelé < BalEqSolverTh >, issu d'un précédent code de cinétique chimique développé au LPGP par L. Magne. Ce code permet de suivre l'évolution temporelle de la concentration de chacune des espèces introduites dans le modèle en tenant compte de l'évolution en température due à la thermochimie. Cette étude a été réalisée en utilisant un schéma cinétique détaillé comportant 130 espèces et 440 réactions [44]. En plus des effets des atomes d'oxygène via le taux de dissociation P_{O_2/O_P} , le rôle de la température initiale T_i et de la richesse sur les délais d'inflammation a été analysé. L'étude ne tient pas compte de réactions spécifiques liées aux flammes froides en se limitant à des températures supérieures à 800 K.

La figure 1.7 illustre un résultat de simulation typique d'un déclenchement de combustion dans un mélange air/propane avec une proportion de propane de 2.25%, une température de 800 K, et un taux de dissociation de l'oxygène moléculaire de 10.75 % à l'instant initial. Dans ces conditions, une brusque augmentation de température accompagnée de fortes variations des concentrations de la majorité des espèces se produit vers 40 ms. Lorsque le taux de dissociation est augmenté à 12 %, le front de température se décale autour de 100 μ s, marquant une réduction forte du délai d'inflammation. L'effet des radicaux sur la réduction de la température d'inflammation du mélange a également été étudié. Il a été montré que le déclenchement d'une combustion pour des températures initiales assez élevées, de plus de 1000 K, nécessite un taux de dissociation de plusieurs pourcents. La proportion d'atomes nécessaires est plus importante, à même température initiale, lorsque la richesse est plus grande. Obtenir un déclenchement de combustion à température ambiante dans un délai raisonnable uniquement grâce au radical O (3P) apparaît difficile. Les simulations montrent effectivement que pour $T_i = 300$ K et $\Phi = 0.56$, il est nécessaire de dissocier initialement 25% de O_2 pour observer une inflammation dans un délai de moins de 10 ms.

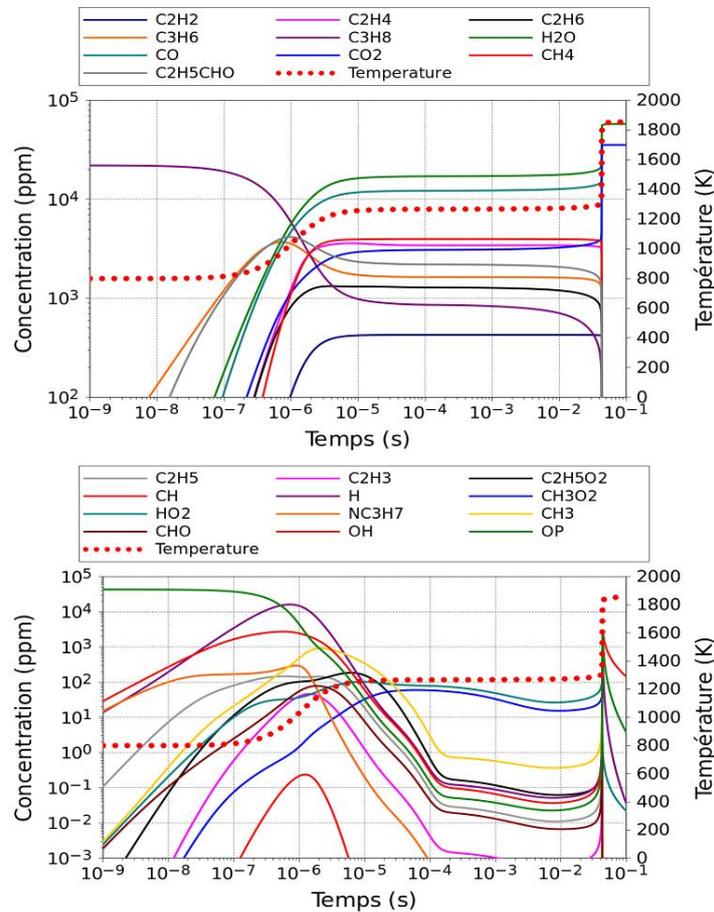


FIGURE 1.7 – Evolutions temporelles de la concentration de quelques espèces stables (en haut) et de quelques espèces très réactives (en bas) ($T_i = 800 \text{ K}$, $P_{O_2/O_p} = 10.75 \%$, $\Phi = 0.56$)

Suite à ces résultats préliminaires, la question se pose de savoir si l'on peut obtenir de tels taux de dissociation dans les décharges électriques que nous étudions. Il est probable que non pour les étincelles classiques mais cela reste à étudier pour les décharges hors-équilibre. En effet, la plupart du temps, ce type de décharges présentent simultanément de forts champs électriques et de fortes densités de courant, permettant une excitation électronique et vibrationnelle plus efficace [45, 46]. Dans les décharges pulsées à pression atmosphérique se développant sous l'effet d'une onde d'ionisation, le champ électrique réduit à l'avant de l'onde (streamer par exemple) atteint plusieurs centaines de Townsend, alors que ce champ est significativement plus faible en aval (canal). Les expériences décrites dans [47] montrent alors que c'est bien dans la région de fort champ qui sont produites efficacement les espèces réactives même si le temps d'interaction

reste très court. L'utilisation d'une excitation nanoseconde permet de maintenir simultanément un courant électrique et une forte tension tout en évitant le passage à l'arc. Cela permet d'orienter le dépôt d'énergie vers l'excitation vibrationnelle et électronique des molécules plutôt que leur chauffage [48], accentuant les mécanismes de dissociation favorables à la création de radicaux. Une étude approfondie des paramètres de décharge [49] a permis de montrer comment le plasma peut être une source efficace d'espèces réactives. Dans la suite, nous proposons de revenir sur l'ensemble des décharges utilisées pour le déclenchement de combustion.

1.2 Les plasmas hors-équilibre comme sources de radicaux

1.2.1 Décharges à pression atmosphérique

Les décharges électriques hors-équilibre sont établies entre deux électrodes par application d'une tension continue, alternative ou pulsée. Les électrons naturellement présents dans le milieu gazeux sont accélérés par le champ électrique. Lorsque l'énergie gagnée par le champ est suffisante, des collisions inélastiques se produisent et forment le plasma réactif recherché. A la pression atmosphérique, les décharges électriques possèdent généralement une structure filamentaire et les plasmas induits sont spatialement inhomogènes (filaments très fins de quelques dizaines de micromètres). Les régimes diffus ou homogènes relèvent plutôt d'une particularité de la source de tension ou de la composition du gaz ou encore de la nature du diélectrique dans le cas d'une décharge DBD). Selon la configuration des électrodes, les décharges électriques peuvent être de type couronne lorsque l'électrode portée à la haute tension a une structure incurvée, ou DBD lorsque l'une ou les deux électrodes sont recouvertes d'un diélectrique. Dans le cadre de notre étude, nous allons principalement présenter les décharges couronnes.

1.2.1.1 Décharges couronne de type streamer

Les décharges couronne sont caractérisées par une dissymétrie géométrique des électrodes, l'une d'elles possédant un faible rayon de courbure. Les configurations courantes utilisées dans les expériences sont de type pointe-plan, fil-plan et fil-cylindre, comme illustrées à la figure 1.8.

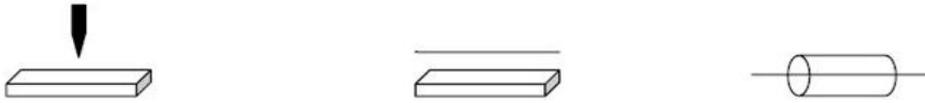


FIGURE 1.8 – Différentes configurations de décharges couronne

Lors de l'application d'une haute tension, le champ électrique produit dans l'espace inter-électrodes est fortement inhomogène. Il a une valeur élevée au voisinage de l'électrode de faible rayon de courbure et décroît rapidement au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode plane. A proximité de la pointe anodique, l'importante amplitude du champ électrique permet de générer des électrons avec des énergies suffisantes pour ioniser le gaz. Les diagnostics d'imagerie rapide révèlent que l'émission lumineuse d'une décharge filamentaire a lieu uniquement dans sa tête se propageant dans l'espace inter-électrodes [50, 51, 52]. Une des difficultés principales rencontrée avec ce type de décharge est la transition à l'arc électrique [53]. Cette transition est accompagnée par une forte augmentation de courant circulant dans la décharge et une hausse de la température de gaz et par conséquent le plasma généré s'approche de l'équilibre thermodynamique, dissipant l'énergie par effet Joule. Dans la plupart des applications utilisant des décharges couronnes, on cherche à éviter le passage à l'arc pour ne pas détériorer les électrodes et optimiser les processus de formation d'espèces actives en fonction de l'énergie injectée. Si les processus de surface jouent un rôle essentiel dans le développement et la propagation d'une décharge couronne négative, ce sont les processus ayant lieu dans le gaz qui sont à l'origine du développement et la propagation de des décharges positives. Nous nous intéresserons uniquement à ces dernières dans la suite du chapitre.

Mécanisme du streamer positif

A basse pression, l'amorçage d'un plasma peut être décrit par la théorie de Townsend. Elle repose sur la multiplication d'avalanches électroniques avec comme source d'électrons secondaires l'émission par impact ionique à la cathode. Cependant, les observations faites à pression et espace inter électrodes élevés montrent que les vitesses de propagation observées sont bien trop grandes pour reposer sur ce processus. A pression atmosphérique, les streamers se propagent

en quelques dizaines de nanosecondes. Un streamer est une charge d'espace qui se propage de proche en proche telle une onde d'ionisation. De telles ondes ont aussi été étudiées pour des pressions de quelques dizaines de millibars [49]. Sur une telle échelle de temps, les ions sont considérés comme immobiles, et n'ont donc pas le temps d'aller impacter la cathode. De plus, les mesures montrent que la tension de claquage n'est pas influencée par le matériau constituant la cathode. Pour interpréter le mécanisme de propagation des streamers, une nouvelle théorie a donc dû être développée [54, 55, 56]. Pour une décharge couronne où la haute tension appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure est positive, le streamer se propage en direction de la cathode et on parle de streamer positif. Si la polarité est négative, le streamer se propage en direction de l'anode et on parle alors de streamer négatif ou trichel. Ce qui suit décrit les différentes phases de développement d'un streamer positif dans le cas d'une décharge couronne sous tension continue à pression atmosphérique.

- ***Première avalanche électronique***

La condition d'existence d'une décharge est la présence de particules chargées dans le gaz et l'application d'une tension suffisamment élevée entre les électrodes. L'application de cette différence de potentiel va permettre d'accélérer les électrons libres environnants, amorçant une série d'avalanches électroniques au voisinage de la pointe comme illustrée à la figure 1.9 a. Le champ critique d'ionisation dans l'air à pression atmosphérique est typiquement de l'ordre de 26 kV/cm. Une telle valeur permet à un électron libre de gagner en moyenne une énergie de quelques eV entre deux collisions. Il peut alors ioniser les molécules présentes dans le gaz. Si l'on considère une décharge dans l'air sec, il doit acquérir une énergie de 15.58 eV pour ioniser N_2 et 12.07 eV pour O_2 . La source des premiers électrons diffère selon l'historique du gaz. Dans le cas d'un gaz neutre, les électrons libres sont produits par les radiations cosmiques ou la radioactivité naturelle. Dans l'air à pression atmosphérique, le taux de production est de 7 à 20 électrons par cm^3 et par seconde [57]. Il en résulte une densité moyenne à chaque instant d'environ 10^3 à $10^6 cm^{-3}$ [58]. Si le gaz a déjà connu un plasma, les ions négatifs peuvent devenir une source conséquente d'électrons par détachement comme par exemple O_2^- ou H_2O^- liés aux impuretés [59, 60, 61]. La distribution de ces ions négatifs influence le trajet du streamer suivant. On peut citer comme exemple les décharges couronnes " auto pulsées ". Lorsque le temps

entre deux décharges est suffisamment court, cet effet mémoire du gaz oblige les streamers à se propager le long d'un même canal.

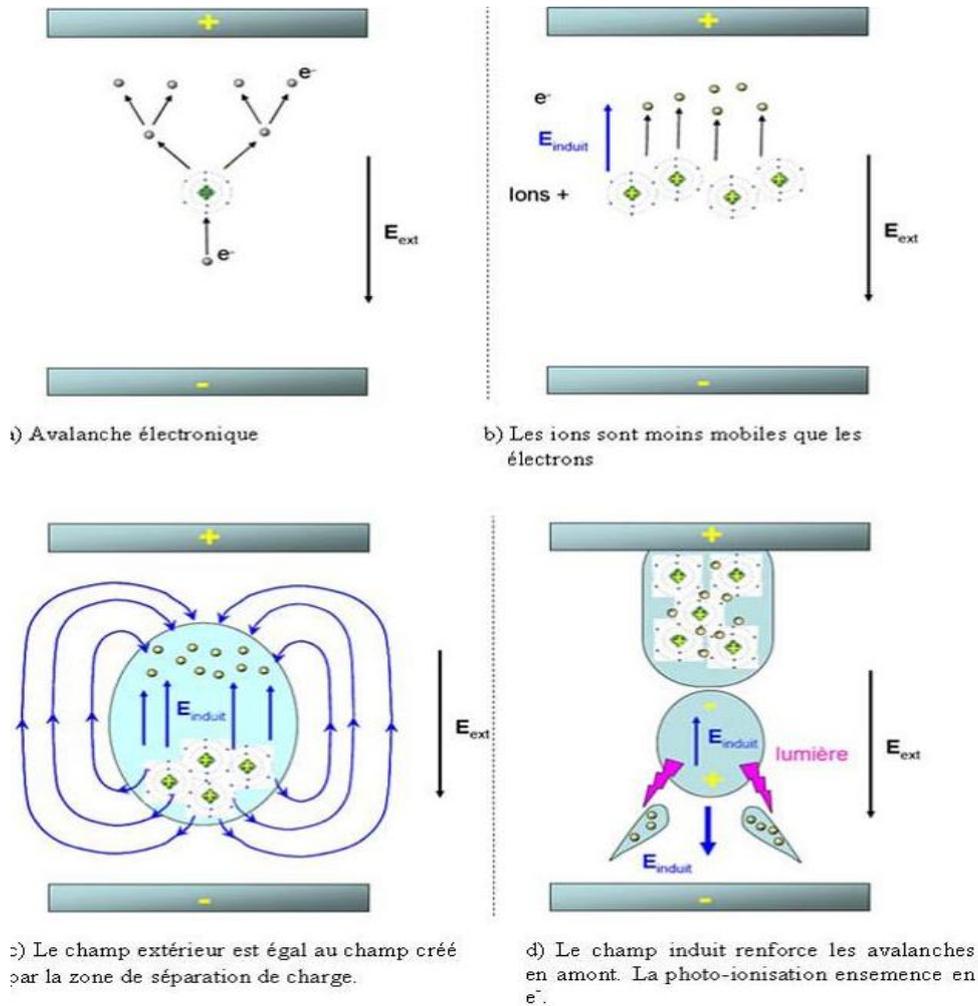


FIGURE 1.9 – Schématisation des étapes de formation d'un streamer [62]

Les électrons créés sont fortement accélérés par le champ électrique et laissent derrière eux des ions positifs bien trop lourds pour se mouvoir sur ces échelles de temps (Figure 1.9 b). Cette séparation engendre la création d'une charge d'espace qui peut être considérée comme un dipôle (Figure 1.9 c). Ce dipôle génère son propre champ électrique, qui est d'autant plus intense que l'avalanche se multiplie. Dans la zone entre les parties positives et négatives du dipôle, ce champ s'oppose au champ appliqué. Mais en tête d'avalanche, il s'y ajoute, amplifiant ainsi l'accélération des électrons.

- ***De l'avalanche primaire au streamer : formation d'avalanches secondaires***

Pour que l'avalanche primaire puisse se transformer en streamer, elle doit avoir acquis une amplification suffisamment élevée. Cette condition est atteinte lorsque l'avalanche primaire a généré 10^8 électrons. Cela équivaut à un champ induit par le dipôle équivalent au champ appliqué. Ce critère est appelé " critère de Meek " [55]. Le streamer est alors constitué d'une tête positive attirant les électrons situés en amont et se propageant de proche en proche. Le mécanisme justifiant la présence de nouveaux électrons alimentant sans cesse le streamer est la photo-ionisation. Dans l'air, le rayonnement VUV émis par les molécules d'azote peut être absorbé par O_2 et ainsi créer de nouveaux électrons par photo-ionisation. Les électrons secondaires sont alors accélérés vers la tête et neutralisent la charge positive. Derrière eux, les électrons laissent une nouvelle tête positive et des espèces excitées. A nouveau, ces espèces photo-ionisent le gaz, et ainsi de suite. Il en résulte une propagation à une vitesse d'environ 10^8 cm/s constituant un canal faiblement conducteur entre les électrodes.

Ce canal est quasi neutre et composé de l'ensemble des espèces créées par le streamer (électrons, ions, espèces radicalaires et espèces excitées). Le champ électrique qui règne dans le canal est de l'ordre de 4.5 kV.cm^{-1} dans l'air à pression atmosphérique. Il reste beaucoup plus faible que le champ de charge d'espace en amont du streamer. La densité d'électrons du canal peut atteindre 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} et son rayon est d'environ $100 \mu\text{m}$ [63, 64]. Les mécanismes de propagation des streamers sont encore largement discutés dans les codes numériques [59, 65, 66, 67, 68].

- ***L'arrivée à la cathode***

Les différents mécanismes de formation et de propagation d'un streamer positif de la pointe vers le plan (phase a, b et c) jusqu'au passage à l'arc sont schématisés sur la figure 1.10. Lorsque le streamer arrive à proximité de la cathode (phase d), la différence de potentiel entre la charge d'espace et l'électrode est très élevée et la zone est soumise à un champ électrique très intense, qui induit une ionisation importante du milieu. La cathode est alors soumise à un bombardement des différentes espèces créées par avalanche électronique et l'émission secondaire d'électrons sera principalement due à l'effet photoélectrique et au bombardement ionique. Les électrons extraits de la cathode sont multipliés dans la zone de fort champ et une onde d'ionisation remontant

de la cathode vers l'anode le long du canal ionisé rééquilibre le potentiel entre les électrodes. Dans la phase (e) et (f), c'est un nouveau canal qui apparaît au niveau de l'anode et qui se propage en direction de la cathode à une vitesse plus lente que le streamer précédent. Il s'agit du secondary streamer [69].

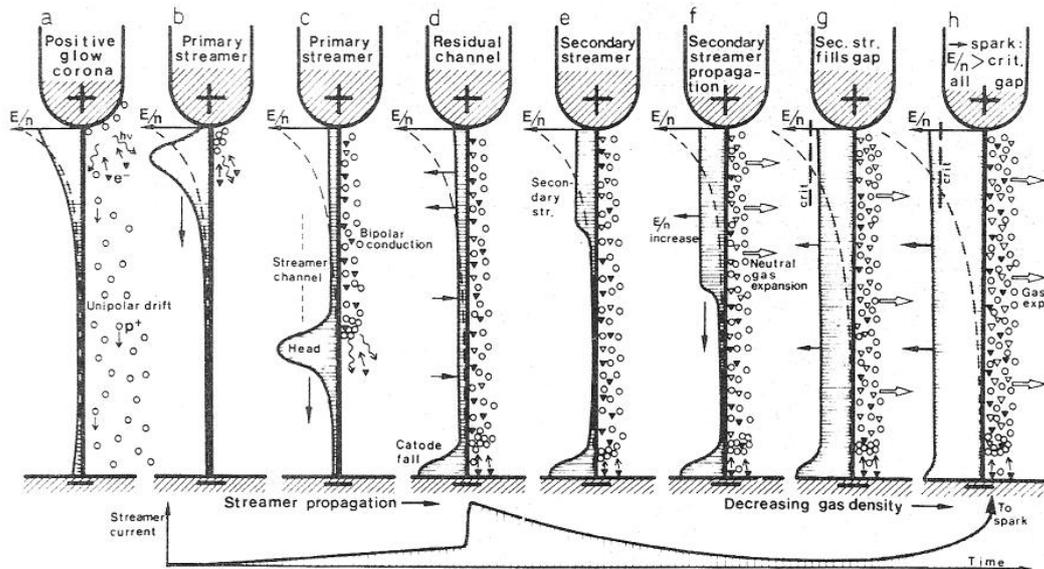


FIGURE 1.10 – Illustration des différentes phases de propagation d'un streamer positif [70]

• *Passage au régime d'arc*

Le streamer laisse derrière lui un canal conducteur formant un pont entre les deux électrodes lorsqu'il atteint le plan. Le champ réduit E/N , où N désigne la densité du gaz y est faible. L'attachement est alors dominant en comparaison de l'ionisation, ce qui provoque une diminution du courant. Si on augmente la tension un peu plus, les électrons résiduels non recombinés gagnent de l'énergie et peuvent ioniser les neutres dans ce canal. Par conséquent, la densité en électrons et le courant augmentent. Selon Marode et al. [71, 72], ce processus conduit à un échauffement progressif des espèces lourdes du gaz et une élévation de la pression, ce qui provoque une diminution de la densité des neutres dans le canal ionisé et par conséquent le champ réduit E/N s'accroît (Figure 1.10 g). Si la valeur de E/N dépasse le champ critique (champ pour lequel les coefficients d'ionisation α et d'attachement électroniques η sont égaux), une nouvelle phase d'ionisation massive peut se produire, menant à la transition vers l'arc (Figure 1.10 h). Au-delà d'une densité électronique de 10^{17} cm^{-3} , les interactions coulombiennes ne peuvent plus être né-

gligées. Elles conduisent à un échauffement du gaz jusqu'à des températures pouvant atteindre 10^4 K. A cette température l'équilibre thermodynamique local est atteint et le plasma reliant les deux électrodes est un plasma thermique appelé arc électrique.

Nous venons de voir les différentes phases pouvant intervenir dans une décharge de type streamer soumise à une tension continue. Or, les applications de déclenchement de combustion nécessitent la plupart du temps l'utilisation d'une alimentation impulsionnelle permettant un meilleur contrôle de l'énergie. En appliquant des impulsions de haute tension dont le front de montée est de l'ordre de quelques nanosecondes ou de la dizaine de nanosecondes et dont la durée est inférieure à la microseconde, les seules espèces concernées par le champ électrique sont les électrons. Les ions, beaucoup plus lourds, possèdent une mobilité électrique très inférieure de l'ordre de $1 - 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pression atmosphérique dans l'air sec contre $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons [73, 74, 75, 76]. Dans ce contexte, toute l'énergie appliquée au système sert à accélérer les électrons. La décroissance rapide de la tension permet ensuite de limiter le risque de passage au régime d'arc. L'amplitude maximale qu'il est ainsi possible d'appliquer au système est très nettement supérieure au seuil de claquage défini pour une excitation continue. De plus, en empêchant l'arc électrique, on évite une usure des électrodes, notamment celle présentant un faible rayon de courbure. Différents types de décharges permettent de garder ce contrôle.

1.2.1.2 L'arc entravé

Un moyen d'empêcher le passage à l'arc est l'utilisation d'un dispositif électrique limitant l'injection de charge dans le plasma [77]. Cela peut se faire grâce à une résistance r placée en série de la décharge et une capacité C_{ext} en parallèle. Les valeurs des composants sont alors choisies pour définir la quantité de charges disponibles dans le circuit extérieur et le temps caractéristique avec lequel elles peuvent être injectées dans la décharge. Ce dispositif permet l'entretien du canal préalablement formé par le streamer initial tout en empêchant le passage d'un courant trop important. L'augmentation de la température dans l'étincelle est alors limitée. La densité moléculaire ne chute pas trop, gardant des valeurs de champ réduit raisonnables. Ainsi, la décharge bien que ressemblant à un arc électrique, n'en est pas totalement un. Ce type de décharges a montré également sa capacité à déclencher une combustion [77].

1.2.1.3 Les décharges radiofréquence

Des études sur le déclenchement de combustion ont été menées en utilisant les décharges radiofréquence. Elles se définissent par l'utilisation d'une tension sinusoïdale dont la fréquence est de l'ordre du MHz. Les récents travaux de thèse de F. Auzas [18] ont permis de caractériser ce type de décharge électrique générée par une alimentation résonante conçue par A. Agneray à Renault. Les caractéristiques de la décharge sont très singulières et intéressantes dans l'optique de déclenchement de combustion. En effet, la décharge se présente comme filamentaire et ramifiée sur des distances importantes, en l'absence de contre-électrode et à haute pression. L'établissement de la décharge se produit d'abord par une phase de propagation de plusieurs vagues de streamers s'éloignant successivement de la pointe. Lors d'une deuxième phase, des vagues d'ionisation empruntent les canaux précédemment formés permettant de créer une structure filamentaire stationnaire en quelques périodes de signal. Ensuite, une étape de chauffage des filaments intervient, les portant à une température d'environ 1700 K à 1 bar [78]. Enfin, la température se stabilise et la décharge est entretenue par les oscillations jusqu'à disparition du signal. Ainsi, la durée de la décharge peut atteindre plusieurs centaines de microsecondes. Cette décharge a montré de très bonnes performances pour l'inflammation de mélanges air-propane dans une large gamme de pression allant de 1 à 20 bars et pour des richesses aussi faibles que $\Phi = 0.56$. Des études de spectroscopie d'émission dans l'air ont permis de détecter la présence d'oxygène atomique et du radical OH dans la décharge mais également de déterminer la température du plasma. Une étude de l'évolution de la température le long des filaments de plasma montre qu'elle diminue à mesure que l'on s'éloigne de la pointe. En comparant ces résultats avec la structure et le positionnement des noyaux de flamme ainsi qu'avec un modèle développé par G. Nadis, F. Auzas a pu montrer que les valeurs de la densité de puissance dans les filaments contrôlaient la température et le déclenchement de combustion. Néanmoins, sur ce type de décharge, il a été difficile d'identifier les processus exacts de chauffage et donc de distinguer le rôle des radicaux sur le déclenchement. Le groupe de l'Université d'Ohio State [79] a étudié l'allumage de mélanges combustibles pour des écoulements proches du régime transonique (Mach 0.8 - 0.9). Les auteurs présentent l'allumage de mélanges d'air avec du méthane, de l'éthylène ou du CO, par une décharge RF diffuse à des pressions de 60 à 130 Torr. Des comparaisons d'al-

lumage avec une décharge RF et une décharge de type arc, pour des mélanges stœchiométriques air-éthylène, montrent que seule la décharge RF est efficace. En raison du volume important de la décharge à basse pression, l'allumage observé est homogène dans toute la zone inter-électrodes. Cependant, l'application de ce système à l'industrie automobile reste assez inédite.

1.2.1.4 Les décharges "nanosecondes"

Généralement, les décharges impulsionnelles de type streamer ou d'arcs entravés sont non uniformes dans l'espace et résultent de l'application d'une impulsion de tension sur des temps supérieurs à quelques centaines de nanosecondes. Par l'application de fronts de montée de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, les surtensions imposées restent modérées (15 à 20 %). Si l'on cherche à appliquer des fronts de montée beaucoup plus raides supérieurs à la dizaine de kV/ns, le rapport entre la tension maximale appliquée sur une électrode et la tension de claquage conventionnelle est très grande. Le gaz supporte alors des surtensions très importantes supérieures à 300 % et des amplitudes entre 50 et 100 kV sont atteintes. Les décharges associées à ces impulsions de tension sont alors qualifiées de nano-impulsionnelles.

Les mesures de champ électrique révèlent une augmentation rapide et courte qui permet d'accélérer fortement les électrons [80]. Ainsi, la fonction de distribution en énergie des électrons montre un fort peuplement dans les hautes énergies. Les décharges nanoseconde se développent à des vitesses de plusieurs cm/ns et sont aussi nommées ondes d'ionisation rapides (ou FIW pour Fast Ionization Wave). Le plasma généré est alors différent et a tendance à devenir homogène et diffus. C'est le cas de la décharge utilisée dans ce travail [81], et dont les caractéristiques seront présentées un peu plus loin dans ce chapitre.

La façon dont la tension est maintenue après le front permet aussi de distinguer différents cas. Si l'impulsion de tension est obtenue à partir d'un générateur de type Marx [82, 83, 84], elle décroît sur des durées imposées par la nature de la charge et le champ électrique se trouve souvent maintenu sur des temps relativement longs (quelques centaines de nanosecondes). Dans d'autres systèmes tels que ceux que nous concevons et utilisons dans l'équipe, les impulsions sont de durée beaucoup plus courte (quelques dizaines de nanosecondes) et surtout contrôlable. Le détail du principe de cette alimentation est donné dans le chapitre "Mise en œuvre expérimentale". Ce

point est essentiel car les mécanismes physiques et la réactivité du plasma créé par la décharge sont conditionnés à la fois par la phase d'ionisation ayant lieu dans les premières nanosecondes mais également par la phase de maintien dont la durée peut avoir un effet non négligeable. Entre autres, la densité des radicaux mais également la température des différentes espèces du milieu y seront très sensibles. De même, lorsque la durée de l'impulsion n'est pas contrôlée, il y a un risque de transition du plasma hors-équilibre à un plasma thermique, d'autant plus rapide que la pression sera élevée.

Les décharges nano-impulsionnelles ont été étudiées depuis un certain temps mais leur étude connaît un nouvel essor avec le développement récent des technologies nanosecondes tant pour les générateurs d'impulsions courtes que pour les instruments de mesures (oscilloscopes, caméras rapides intensifiées). Les avantages de telles décharges pour le déclenchement de combustion sont notamment leur établissement rapide permettant de dissocier la décharge électrique des processus de combustion, leur réactivité chimique et leur homogénéité dans l'espace. Différents types de décharges nanosecondes sont illustrés dans le paragraphe suivant, distinguant celles fonctionnant en mode répétitif de celles générées par une unique impulsion de tension.

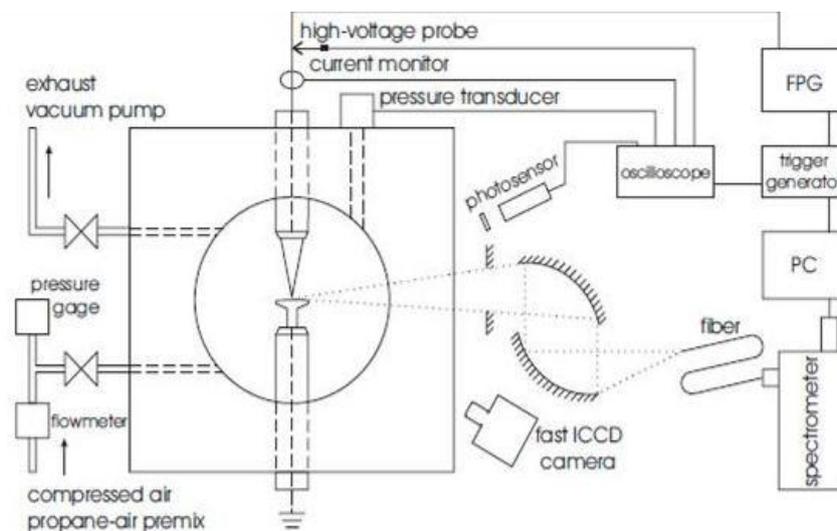


FIGURE 1.11 – Dispositif expérimental d'étude de l'allumage de mélanges propane-air par un train d'impulsions nanosecondes [85].

1.2.2 Utilisation de décharges "nanosecondes"

1.2.2.1 Décharges fonctionnant en mode répétitif

La mise au point récente de générateurs capables de délivrer des impulsions électriques répétitives à très haute tension (plusieurs dizaines de kilovolts) et à haute fréquence (plusieurs dizaines de kilohertz), a permis de nouvelles avancées dans l'amélioration du déclenchement de combustion par décharges hors-équilibre. C'est le cas des études menées sur l'allumage de mélanges air-propane pauvres ou dilués dans l'azote à l'Ecole Centrale Paris dans l'équipe de C. Laux [85]. Ces études ont été réalisées pour des pressions entre 0,35 et 2 bars, et pour une température initiale du mélange de 300 K. La décharge est initiée en système pointe-plan, avec une amplitude de 10 kV pour une durée de 10 ns et un front de montée de 2-3 ns. La distance inter-électrodes est de 1.5 mm. Différents trains d'impulsions sont appliqués au mélange combustible, de 1 à 1000 impulsions, à 30 kHz. La chambre de combustion est sphérique, de volume 60 cm³. La figure 1.11 présente le montage expérimental utilisé.

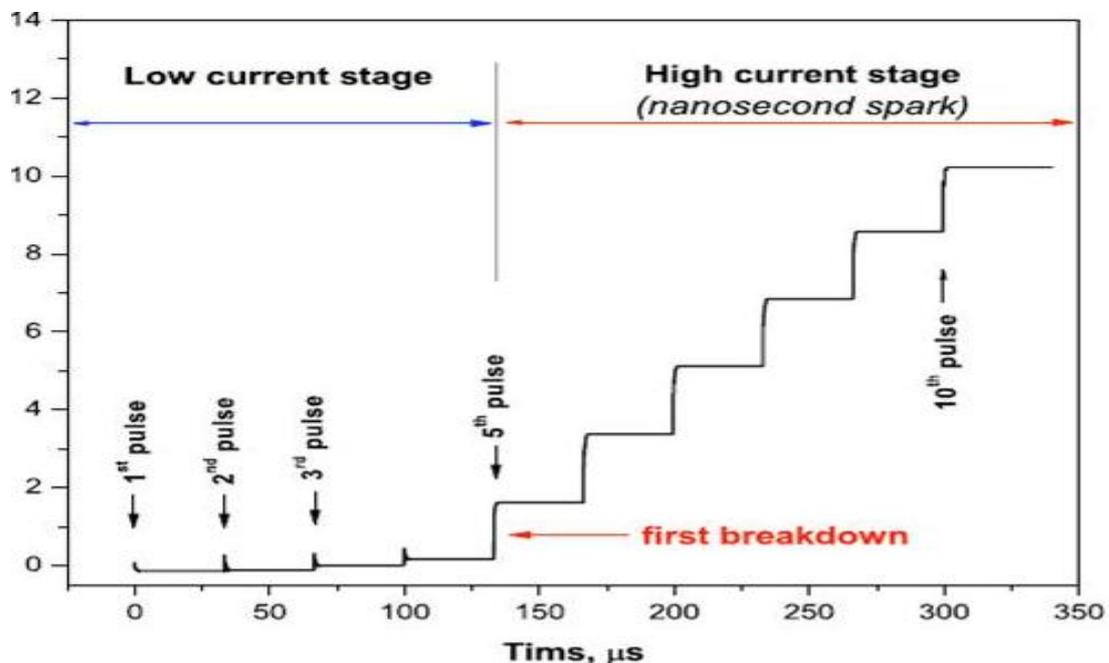


FIGURE 1.12 – Energie déposée dans la décharge pendant un train de 10 impulsions à 1 bar [86]

Les résultats indiquent un effet cumulatif des impulsions sur le dépôt d'énergie dans le gaz

(Figure 1.12). Des mesures spectroscopiques montrent un effet d'accumulation des espèces atomiques et moléculaires excitées (O, O+, N, N+ ou encore N₂). Les résultats ont montré qu'il fallait un certain nombre d'impulsions pour obtenir l'allumage du mélange, ce nombre dépendant de la composition du mélange, de la pression dans la chambre, et de la fréquence de répétition. Ceci indique qu'une synergie des impulsions est obtenue si la fréquence de répétition est suffisamment élevée. Enfin, les auteurs concluent que l'action des radicaux de la décharge participe activement au processus d'allumage. Des mesures de température au sein de la décharge indiquent par ailleurs un effet thermique de la décharge sur le gaz, en parallèle de l'activation chimique.

Dans [86], l'allumage de mélanges combustibles présenté précédemment est comparé à celui obtenu pour une bougie conventionnelle. Les auteurs montrent que le délai d'allumage est sensiblement plus court dans le cas de la décharge nanoseconde répétitive. De plus, il est possible avec cette décharge nanoseconde répétitive d'allumer des mélanges très pauvres ou très dilués, ce qui ne serait pas possible avec la bougie classique.

D'autres expériences menées avec une décharge nanoseconde impulsionnelle répétitive sont présentées dans Lou et al. [87]. La décharge est caractérisée par une amplitude d'environ 10 kV, une durée de 50 ns et une fréquence de répétition des impulsions jusqu'à 50 kHz. Le plasma, créé entre deux plaques de 20 cm² isolées du reste du banc par un matériau diélectrique, est de type diffus et remplit tout l'espace inter-électrodes. Les conclusions des auteurs sur ces travaux indiquent qu'une oxydation du combustible par le plasma est observée avant la phase d'allumage et que l'allumage du mélange intervient quand la température du plasma est suffisante pour accélérer ces processus d'oxydation. De plus, une étude de la température du plasma en fonction de la fréquence montre que la température augmente avec celle-ci.

1.2.2.2 Décharges mono-impulsionnelles

Des expériences utilisant des décharges nanosecondes réalisées par l'équipe du MIPT à Moscou sont présentées dans [45, 88]. Ces études portent sur l'allumage de mélanges combustibles par une décharge nanoseconde dans un tube à choc. Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure 1.13. L'utilisation d'un tube à choc permet d'obtenir des mélanges dans des

1.2. Les plasmas hors-équilibre comme sources de radicaux

conditions de température et de pression bien déterminées. Les pressions considérées vont de 0.3 à 2.4 bars, et les températures de 1100 à 2250 K. Les dimensions du tube à choc sont de 25 à 80 mm. Les expériences d'allumage ont été réalisées derrière l'onde de choc réfléchie, créée par le dispositif, permettant la comparaison avec les délais d'auto-inflammation des mélanges étudiés. Le délai d'allumage est déterminé à partir de l'augmentation de l'émission du radical OH, mesurée par spectroscopie d'émission. La décharge nanoseconde, initiée par un générateur de Marx, a une amplitude comprise entre 100 et 160 kV pour une durée de 30 - 40 ns et un front de montée de $8 \text{ kV}\cdot\text{ns}^{-1}$. Le dispositif d'électrodes diélectriques permet d'obtenir une décharge en volume uniforme.

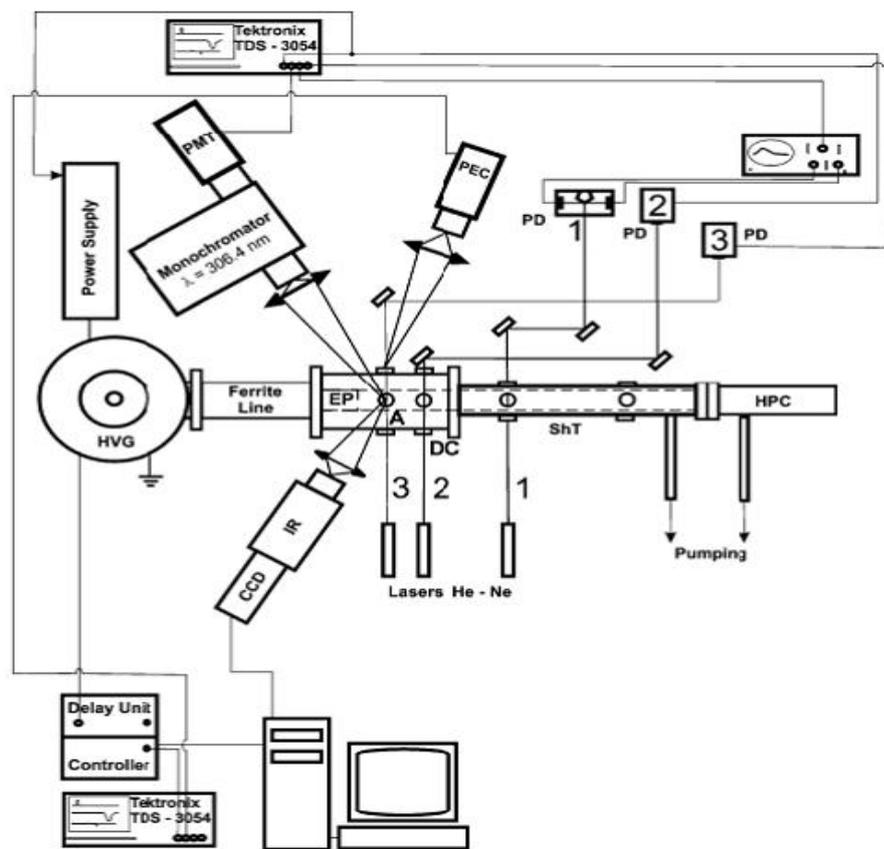
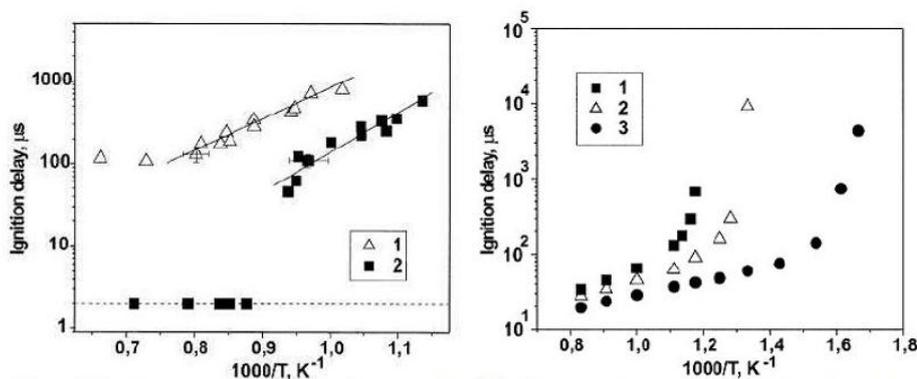


FIGURE 1.13 – Montage expérimental pour l'étude de l'allumage de mélanges combustibles dans un tube à choc avec une décharge nanoseconde impulsionnelle à barrière diélectrique [88]

Les auteurs mettent en évidence un abaissement de la température d'allumage, avec le dispo-

sitif plasma, de plusieurs centaines de degrés par rapport à la température d'auto-inflammation. De même, comme le montre la figure 1.14 a, les délais d'allumage sont réduits de plus d'un ordre de grandeur.

D'autres expériences effectuées sur des molécules plus lourdes [89] montrent une réduction de plusieurs centaines de kelvin sur la température minimale à appliquer pour un délai d'inflammation donné, mis à part pour les longs délais d'inflammation avec le butane (C_4H_{10}). Pour le propane, quelque soit le délai considéré, la température initiale est diminuée de 200 K. La limite d'inflammation est aussi abaissée d'environ 200 K avec une molécule telle que le n-heptane (C_5H_{12}) [90]. Des simulations comparant les délais d'auto-inflammation avec les délais d'allumage obtenus avec une décharge nanoseconde et avec une décharge à l'équilibre de type arc sont présentées par [45] (Figure 1.14 b). Ces simulations sont effectuées à pression atmosphérique pour des mélanges $H_2 : O_2 : N_2$. Les résultats, obtenus à différentes températures, confirment les résultats expérimentaux, et indiquent que l'effet d'un plasma hors-équilibre est plus important pour des températures initiales plus faibles. L'interprétation de ce résultat par les auteurs est l'activation chimique du gaz par la décharge hors-équilibre, permettant l'augmentation des taux de réaction et accélérant ainsi le processus d'oxydation du mélange.



(a) Mesures expérimentales du délai d'allumage d'un mélange $H_2 : O_2 : N_2 : Ar$. 1-Auto-inflammation, 2-Avec décharge nanoseconde. (b) Simulations numériques du délai d'allumage d'un mélange $H_2 : O_2 : N_2$. 1-Auto-inflammation, 2-Excitation à l'équilibre, 3-Excitation hors-équilibre.

FIGURE 1.14 – Résultats expérimentaux et numériques obtenus par [45].

1.2. Les plasmas hors-équilibre comme sources de radicaux

L'utilisation de décharges couronnes nanosecondes impulsionnelles est étudiée dans Liu et al. [91, 92]. Les auteurs utilisent une tension d'amplitude comprise entre 30 et 55 kV, dont les impulsions ont une durée de 100 à 150 ns, pour une fréquence de répétition de 1 Hz. La chambre de combustion est cylindrique, d'un volume de 480 cm³. Le système d'électrodes est constitué d'un fil servant d'anode, placé sur l'axe de la chambre qui est elle reliée à la masse. La figure 1.15 présente ce dispositif. L'énergie maximale délivrée est de 1,8 J par impulsion. Les allumages d'un mélange air-hydrocarbures (méthane, propane, butane, iso-butane et iso-octane) par une bougie conventionnelle et par la décharge couronne impulsionnelle sont comparés pour différentes richesses. Les résultats de ces expériences indiquent qu'il est possible de réduire d'un facteur 3 à 5 les délais d'allumage avec la décharge couronne. Les auteurs montrent la possibilité d'allumer des mélanges pauvres de richesse 0.8 avec la décharge couronne, alors que ceci n'est pas possible avec une bougie conventionnelle.

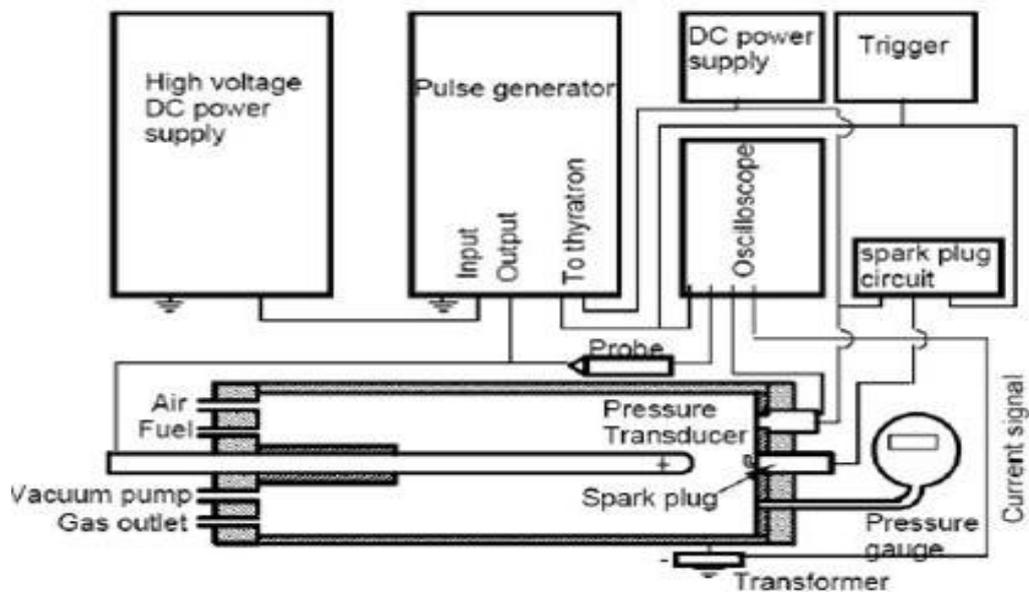


FIGURE 1.15 – Dispositif expérimental d'étude de l'allumage de flamme par décharge couronne impulsionnelle [92]

Dans la même équipe, citons les travaux de F. Wang et al. [93, 94], qui allument un mélange combustible grâce à un plasma transitoire produit par un signal de tension de 85 kV d'une durée de 50 ns. Leur étude porte sur l'allumage de mélanges au repos et pour des écoulements de 0,35

$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les moteurs à détonations pulsées (Pulsed Détonation Engine). La comparaison des délais d'allumage avec un système conventionnel pour un dépôt d'énergie équivalent montrent une réduction d'un facteur 2 à 5 suivant les conditions expérimentales. Le gain le plus important est obtenu pour des mélanges à faible richesse.

1.2.2.3 La décharge nanoseconde mono-impulsionnelle ultra-courte

Génération et structure d'une décharge diffuse

Dans notre étude, nous proposons d'utiliser un générateur mono-impulsionnel nanoseconde conçu dans l'équipe. Ce générateur permet de créer une impulsion unique de tension, d'amplitude et de durée variables ($> 40 \text{ kV}$, $< 20 \text{ ns}$) et de front de montée très court (2-3 ns). Il a été utilisé dans la thèse de N. Moreau pour étudier les propriétés des décharges nanosecondes diffuses dans l'air à pression atmosphérique.

En intégrant sur la durée de l'impulsion de tension, la lumière émise par la décharge montre toujours la même structure homogène et diffuse comme l'illustre la figure 1.16 pour des temps d'intégration de 50 ns. Cette émission de lumière est assez différente de ce qui peut être observé pour des décharges couronnes pulsées classiques à pression atmosphérique. Le volume de la partie visible de cette décharge nanoseconde diffuse peut être estimé autour de 200 mm^3 . La lumière est assez intense, visible à l'œil nu même si l'émission se termine en seulement 20 ns. Les courants atteints sont typiquement de plusieurs dizaines voire centaines d'ampères après jonction entre la pointe et le plan et l'énergie déposée dépasse plusieurs dizaines de mJ.

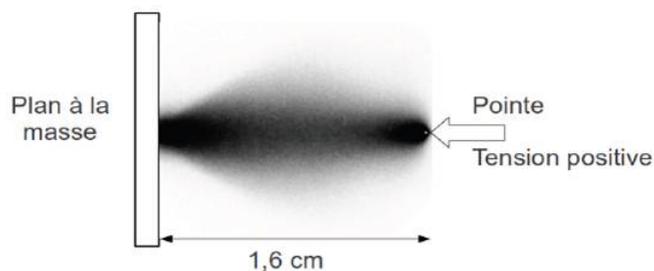


FIGURE 1.16 – Image intégrée d'une décharge de 50 ns à pression atmosphérique

1.2. Les plasmas hors-équilibre comme sources de radicaux

Dans cette configuration inter-électrodes et à une pression de 1 bar, la forme diffuse de la décharge tend à disparaître en faveur d'une décharge filamentaire lorsque la tension est abaissée en dessous de 35 kV. De la même manière, à 45 kV, la forme filamentaire apparaît lorsque la pression est portée à une valeur supérieure à 1.4 bars. Un exemple de décharge filamentaire est présenté sur la figure 1.17, obtenue en augmentant la pression jusqu'à 2 bars. Elle est typique d'une décharge streamer avec des courants plus faibles que la décharge diffuse.

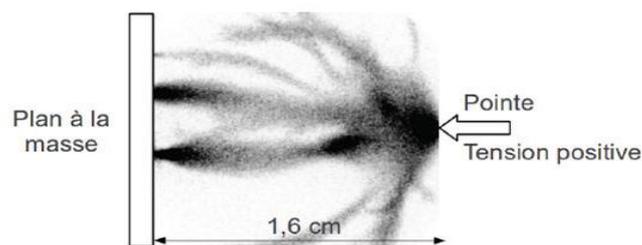


FIGURE 1.17 – Image intégrée d'une décharge à 2 bars

Transition vers un mode filamentaire A pression atmosphérique, les différentes phases du développement de la décharge sont identifiées à l'aide d'images résolues en temps et des impulsions de courant. La figure 1.18 donne un exemple d'enregistrement présenté dans la thèse de N.Moreau [44]. Sur cet exemple, τ_1 est défini comme le temps entre le courant capacitif I_c dû à l'augmentation de la tension et le maximum du courant de déplacement I_d induit par le mouvement des charges dans l'espace inter-électrodes. Ce temps est équivalent à la fin du front de montée en tension.

A cette première phase est associé un développement isotrope d'une macro-avalanche se déplaçant vers le plan à une vitesse d'environ $5 \cdot 10^8$ cm/s. Dans un deuxième temps, cette charge d'espace rejoint le plan et cela correspond au temps τ_2 . Si au bout de τ_1 , la charge d'espace est suffisamment proche du plan, elle le rejoindra en gardant une forme diffuse. Si elle en est encore trop éloignée, elle se structure en plusieurs streamers qui se propagent jusqu'au plan. Cela est illustré à la figure 1.19 montrant que pour une tension légèrement plus faible, la macro-avalanche se propage moins loin dans le gap et transite en un mode de propagation filamentaire. Après la jonction, le courant évolue comme la tension, montrant un comportement purement résistif du

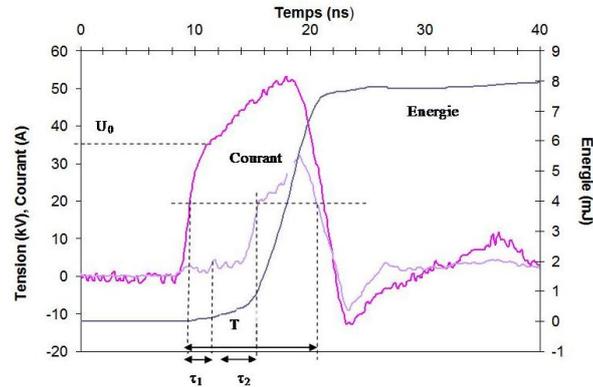


FIGURE 1.18 – Enregistrements électriques à pression atmosphérique

plasma. Quelques nanosecondes après la jonction elle-même, on observe une intensification de l'émission aux électrodes. Cette dernière phase correspond à une rupture dans la forme du courant et une forte augmentation de ce dernier.

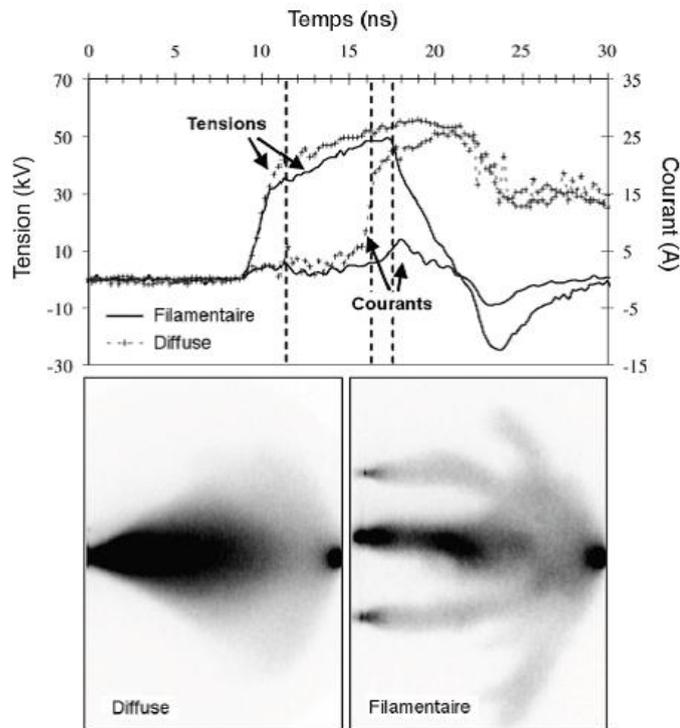


FIGURE 1.19 – Comparaison des régimes de décharge (diffus et filamentaire) pour deux tensions différentes ($d = 1.6 \text{ cm}$, $P = 1 \text{ bar}$).

Conclusion du chapitre

Cette décharge mono-impulsionnelle nanoseconde semble montrer par son caractère diffus et étendu, par les niveaux de tension et d'énergie atteints, et par le contrôle du courant empêchant le passage à l'arc, des spécificités intéressantes pour le déclenchement de combustion. Les objectifs de la thèse sont alors d'étudier cette décharge dans des mélanges d'air et d'hydrocarbures.

Chapitre 2

Mise en œuvre expérimentale

D'une manière assez générale, l'obtention d'une décharge pulsée nanoseconde passe par l'application d'une surtension entre deux électrodes, à savoir une tension bien supérieure à la tension seuil de claquage. Cela nécessite d'atteindre la valeur maximale de la tension sur un temps relativement court, de telle sorte que les phénomènes d'ionisation et l'ensemble du processus de décharge se développent sous champ électrique élevé. Les fortes valeurs de champ réduit E/N ont alors pour intérêt de créer une population d'électrons à haute énergie, propices à la création de nombreux radicaux utiles au déclenchement de combustion. Néanmoins, les travaux récents de N. Moreau [44] ainsi que d'autres travaux d'équipes russes [95] montrent que l'ordre de grandeur du temps de montée et donc celui de la surtension sont des facteurs déterminants dans les mécanismes mêmes de développement des décharges. Pour une décharge pointe-plan dans l'air à pression atmosphérique, N. Moreau montre que l'application d'une très forte surtension, de l'ordre de 500%, sur un temps de quelques nanosecondes, induit une homogénéisation et une isotropisation de la zone plasmagène, en opposition à la structure habituelle de type streamer obtenue à des surtensions plus modérées et pour des temps plus longs de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Il semblerait donc que, pour des temps suffisamment courts, la charge d'espace développée par les avalanches successives n'ait pas le temps d'induire un écrantage conséquent du champ externe appliqué et ne permettent pas alors à la décharge de passer dans un mode auto-propagatif. D'autre part, un certain nombre de travaux à très fortes surtensions [44, 96, 97] démontrent l'émission d'un rayonnement X par la décharge et l'existence probable d'électrons

"runaway". Cette source X réaliserait, par photo-ionisation, un ensemencement du milieu en électrons germes et expliquerait le développement diffus de la décharge. L'application de très fortes surtensions favorise donc un développement de décharge non localisé et contrôlé par le champ électrique externe. Diverses solutions techniques existent pour concevoir des générateurs impulsionnels haute tension capable d'atteindre ces surtensions. Elles reposent en général sur le principe d'un stockage lent de l'énergie et de sa restitution rapide, permettant ainsi le transfert d'une grande quantité d'énergie en un temps très court et l'obtention de fortes puissances instantanées. La rapidité du commutateur nécessaire pour ce transfert est généralement obtenue grâce à des systèmes d'éclateurs à gaz, l'utilisation de transistors à semi-conducteur restant limitée aux puissances instantanées modérées. Pour ces raisons, un générateur de Marx à commutation rapide a été développé au laboratoire pendant la thèse de N. Moreau et optimisé pour l'étude du déclenchement de combustion. Ce générateur, synchronisé avec l'ensemble des diagnostics, est couplé à un système de lignes coaxiales permettant de créer des impulsions de haute tension de durée et d'énergie contrôlables. Ce chapitre rappelle les éléments constitutifs du générateur et en donne les critères d'optimisation permettant de satisfaire aux contraintes de la décharge (rapidité, synchronisation, perturbations électromagnétiques...). D'autre part, ce chapitre a pour objectifs de décrire la configuration de décharge utilisée, de détailler les conditions de déclenchement de combustion ainsi que les différents diagnostics électriques, optiques et d'imagerie mis en œuvre.

2.1 Le réacteur d'étude

2.1.1 Configuration des électrodes

La configuration des électrodes utilisée est de type pointe-plan, la pointe servant d'anode et le plan de cathode reliée à la masse par l'intermédiaire d'une faible résistance. La pointe est de forme parabolique avec un rayon de courbure d'environ 100 μm . Elle est composée de tungstène, de nickel et de cuivre. La tension y est appliquée par impulsion unique (monocoup) pour l'étude du déclenchement de combustion, ou en cadence à 10 Hz pour l'étude de la décharge par diagnostics spectroscopiques. La résistance est un shunt coaxial dont le choix de la valeur dé-

2.1. Le réacteur d'étude

pend de l'intensité du courant à mesurer. La distance pointe-plan d peut être facilement modifiée de 3 à 30 mm. Le système d'électrodes est placé dans une enceinte de 800 cm^3 , percée par deux hublots en verre de plusieurs centimètres d'épaisseur. Les dimensions de cette enceinte sont calibrées pour pouvoir y réaliser des combustions en régime statique. Pour éviter les surpressions trop importantes qui pourraient l'endommager, la pression initiale des gaz ne dépassera jamais 10 bars. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.1.

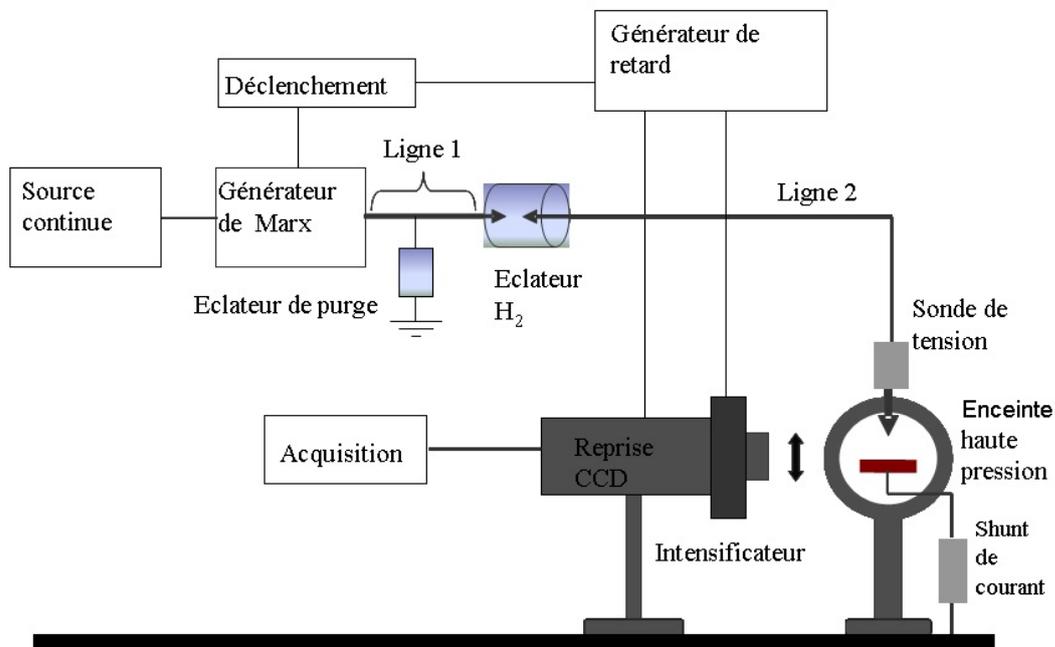


FIGURE 2.1 – Dispositif expérimental

2.1.2 Contrôle du mélange air-hydrocarbures

Un système d'arrivée de gaz et de vannes a été mis en place et adapté sur l'enceinte de décharge afin d'assurer le mélange d'air et de propane dans des proportions relatives contrôlées. Pour un fonctionnement de la décharge en monocoup et l'étude du déclenchement de la combustion, le protocole de remplissage est systématiquement le même : un vide grossier de l'enceinte et des conduites de gaz (quelques mbars) est créé par une pompe primaire ; une quantité de propane (pression partielle contrôlée à l'aide d'un baratron) est injectée ; enfin, de l'air synthétique

est ajouté jusqu'à atteindre une pression totale de 1 bar (vérifiée grâce à un manomètre).

Le n-heptane étant liquide dans les conditions standard de pression et de température, le système d'injection est différent. La vanne assurant l'injection du propane est remplacée par un système de septum qui suffit pour vaporiser les dizaines de microlitres de n-heptane introduit à l'aide d'une seringue. Afin de tenir compte des pertes de matière ayant lieu dans le système de vaporisation, la proportion de n-heptane introduite reste contrôlée par le baratron s'assurant que la pression partielle désirée est bien atteinte. Ensuite, la procédure pour l'injection de l'air est la même qu'avec le propane.

Dans la suite du manuscrit, seront présentés des résultats sur le comportement de la décharge et sur le déclenchement de combustion en fonction de la proportion d'hydrocarbure dans le mélange. Celle-ci pourra alors être exprimée en concentration $C_{CxHy}(\%)$, en pression partielle P_{CxHy} (mbar) ou en richesse Φ . Il est donc important de rappeler les équivalences entre ces différents paramètres (ici pour une pression totale de 1 bar) :

- La concentration C_{CxHy} en % s'exprime par :

$$C_{CxHy} = 100 \frac{n_{CxHy}}{n_{totale}} = 100 \frac{P_{CxHy}}{P} = 0.1 P_{CxHy} \text{ (mbar)},$$

où P_{CxHy} et P désignent la pression partielle en hydrocarbure et la pression totale.

- La richesse d'un mélange s'exprime par : $\Phi = \frac{(m_c/m_a)_{re}}{(m_c/m_a)_{st}}$,

où $(m_c/m_a)_{re}$ désigne le rapport des masses respectives m_c et m_a d'hydrocarbure et d'air effectivement utilisées, et $(m_c/m_a)_{st}$ le rapport des masses mises en présence dans les conditions stœchiométriques (composition du mélange requise pour obtenir une combustion complète). Dans les applications de combustion, les conditions ne sont pas nécessairement celles correspondant à la stœchiométrie et se caractérisent soit par un excès, soit par un défaut de carburant par rapport à l'oxygène.

La richesse peut encore s'exprimer en fonction de la pression partielle en hydrocarbure :

$$\Phi = \left(\frac{n_a}{n_{CxHy}} \right) \frac{1}{P} P_{CxHy}.$$

2.2. Génération de très hautes surtensions

Le rapport stœchiométrique $(n_a/n_{C_xH_y})_{st}$ valant respectivement 25 et 55 pour le propane et le n-heptane, la richesse s'écrit :

$$\Phi_{propane} \approx 0.025 P_{propane} (mbar),$$

$$\Phi_{heptane} \approx 0.055 P_{heptane} (mbar).$$

- Dans le cas du n-heptane, il est nécessaire de relier le volume v à injecter sous forme liquide à la pression partielle voulue.

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{M}{\rho} \frac{P_{heptane} V}{RT},$$

où m , ρ , M et V désignent respectivement la masse totale d'heptane injectée, sa masse molaire et le volume de l'enceinte.

Dans le cas de l'heptane ($\rho = 0.68 \text{ g/cm}^3$, $M = 100 \text{ g/mole}$) et pour un volume V de 800 cm^3 , on déduit que le volume à injecter s'écrit en μL :

$$v(\mu\text{L}) = 4.84 P_{heptane} (mbar).$$

Ainsi, selon la pression partielle de n-heptane que l'on désire avoir dans l'enceinte, on remonte au volume de liquide à prélever pour l'injection.

2.2 Génération de très hautes surtensions

2.2.1 Principe général

Le générateur conçu pour créer des impulsions de haute tension positives d'amplitude et de durée contrôlables est composé de trois parties, comme illustré à la figure 2.2 : un générateur de Marx à deux étages alimenté par une source continue et connecté à un système de deux lignes coaxiales.

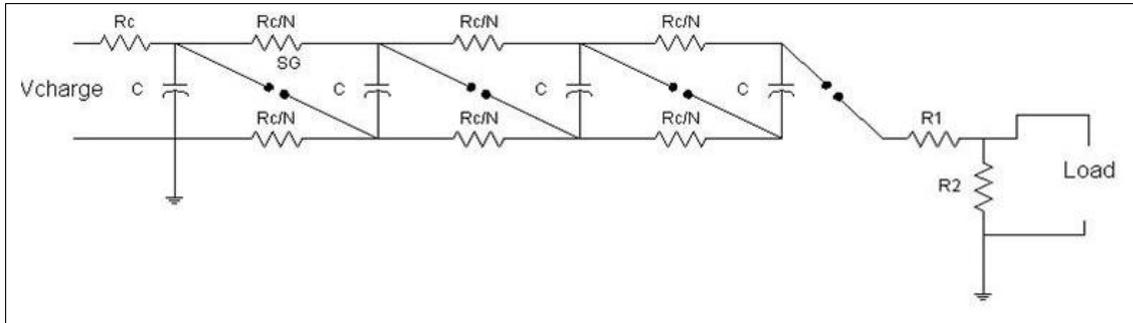


FIGURE 2.2 – Schéma de principe d'un générateur de Marx

Le générateur de Marx, illustré à la figure 2.2, est le système primaire fournissant l'énergie nécessaire mais surtout une tension très élevée en fonction du nombre d'étages dont il est constitué. Il fonctionne selon le principe de la charge lente (quelques ms) en parallèle de condensateurs, au travers de résistances R_c et grâce à une source de courant continu, puis de leur décharge en série une fois les éclateurs mis en conduction à la tension V_{charge} . La fermeture du commutateur le plus proche de l'alimentation de charge entraîne l'application d'une tension de $2V_{charge}$ au deuxième commutateur. Ce dernier se ferme à son tour appliquant une tension de $3V_{charge}$ au troisième commutateur, et ainsi de suite, par un phénomène de cascade qui finit par produire une tension de nV_{charge} à la sortie du générateur. Le réglage de la pression des éclateurs reliant chacun de ces étages permet de contrôler la valeur de la tension. La multiplication des étages induit en général la présence d'inductances parasites qui limite le front de montée des impulsions créées. D'autre part, le fonctionnement du générateur sur charge résistive induit une décroissance exponentielle des impulsions et donc une durée relativement élargie et surtout non contrôlable. Pour mettre en forme la tension en sortie du Marx et obtenir une impulsion carrée, nous avons fait le choix de coupler le générateur à un éclateur par l'intermédiaire d'une ligne coaxiale. Cet éclateur, appelé "éclateur de sortie", fonctionne dans l'hydrogène, ce qui permet de raidir le front de montée en tension et de descendre à 3 ns. Par le jeu des désadaptations, la ligne coaxiale va induire à ses deux extrémités des réflexions permettant de former alors l'impulsion carrée recherchée, suivie d'une série d'impulsions parasites d'amplitude plus faible. La seconde ligne coaxiale permet de propager ces impulsions sans qu'elles ne se recouvrent et n'interfèrent. Grâce à la modification de la longueur de la première ligne coaxiale, il est possible de régler la durée T de l'impulsion de 10 à 60 ns. D'autre part, les condensateurs du générateur de

2.2. Génération de très hautes surtensions

Marx disposent d'un excédent d'énergie qu'il est nécessaire d'évacuer par le biais d'un éclateur supplémentaire appelé " éclateur de purge ", placé en tête de la première ligne coaxiale. Dans certains cas, le réglage de cet éclateur peut être fait de telle sorte à raccourcir l'impulsion, si cela est nécessaire, sans modifier la longueur de la première ligne coaxiale. Afin de limiter l'effet parasite des rebonds de tension en bout de lignes, il est nécessaire d'utiliser une seconde ligne la plus longue possible. Les impulsions secondaires en seront d'autant plus espacées et atténuées suite à la propagation dans le câble. Pour avoir plus de détails sur le générateur, le lecteur pourra se reporter à la thèse de Nicolas Moreau [44].

En résumé, le générateur de Marx permet à la tension continue d'être doublée et pulsée et le système coaxial met en forme le signal de tension en une impulsion carrée d'amplitude comprise entre 35 et 70 kV, de front de montée de 3 ns et de durée comprise entre 10 et 60 ns. Ces caractéristiques correspondent alors à une variation de tension comprise entre 10 et 23 kV/ns. Bien que parfois instable dans la durée d'utilisation, notamment lorsqu'il est longtemps et intensément sollicité, le générateur coaxial développé au laboratoire reste un matériel adaptable permettant de faire varier les paramètres importants tels que la tension et la durée de l'impulsion, ce qui est difficilement réalisable avec du matériel commercial.

2.2.2 Choix des commutateurs et synchronisation du générateur

Pour nos travaux, un générateur de Marx à 2 étages a été utilisé avec pour commutateurs deux éclateurs à azote conçus au laboratoire de telle sorte à pouvoir supporter des tensions très élevées. Ils nécessitent un nettoyage régulier pour assurer une stabilité de fonctionnement acceptable ainsi qu'un maintien sous pression dépendant de bouteilles de gaz trop volumineuses pour envisager une miniaturisation du système. Un avantage est qu'ils sont réglables en pression de manière indépendante, ce qui apporte de la souplesse dans le réglage du générateur. Lorsqu'un minutage précis de la génération de l'impulsion de tension n'est pas nécessaire, on peut laisser le premier éclateur se déclencher spontanément lors de la charge. Dans ce cas, le fonctionnement à amplitude constante reste très instable et induit un " jitter " important. Si l'on veut faire une étude résolue en temps de la décharge, il est nécessaire de pouvoir synchroniser le générateur avec l'ensemble des diagnostics (laser, caméras, etc) et donc de pouvoir contrôler avec précision

le déclenchement des éclateurs. Pour ces raisons, l'éclateur du premier étage a été modifié. Un éclateur à 3 électrodes a été conçu permettant un déclenchement externe du générateur grâce à un système impulsif à thyatron et une diminution du jitter à moins de 5 ns. On a pu également remarquer qu'un réglage adapté de la pression dans cet éclateur permettait de réduire le jitter. D'une manière générale, la stabilisation de la décharge nous a demandé un réglage précis et simultané, et donc fastidieux, de plusieurs paramètres tels que la pression et la distance inter-électrodes des divers éclateurs. Un autre paramètre important dans la conception de notre système est le choix du gaz utilisé dans les éclateurs. Les gaz ont été choisis en fonction de leur capacité à fournir un front de montée raide nécessaire pour notre étude, de leur facilité d'utilisation, de la variation de leur tension de claquage en fonction de la pression, et enfin de leur susceptibilité à entraîner une usure des éclateurs. Selon ces critères, nous avons écarté l'air à cause de l'oxydation qu'il pourrait induire aux électrodes. Nous avons également écarté des gaz tels que le SF₆ difficile à manipuler. L'azote a été jugé suffisamment performant en terme de front de montée et de tension de claquage pour être utilisé pour les éclateurs du Marx et l'éclateur de purge. Pour l'éclateur de sortie, la nécessité d'un front de montée très rapide nous impose l'utilisation d'un gaz comme l'hydrogène, permettant des temps de claquage à forte pression optimaux. Divers travaux ont permis d'étudier l'efficacité de différents gaz pour ce type d'applications [98].

2.2.3 Contrôle des perturbations électromagnétiques

Le fonctionnement à très haute tension d'un générateur à éclateurs induit inévitablement de fortes perturbations électromagnétiques, à la fois par rayonnement et par conduction. Cela a pu être mis en évidence par les bruits électriques induits sur l'ensemble des signaux ainsi que par les défauts de synchronisation des différents diagnostics. D'autre part, la décharge elle-même s'est avérée source intense de bruit électromagnétique. Cela nous a amené, après beaucoup d'essais, à comprendre l'origine exacte de ces bruits et à mettre en œuvre des moyens pour les limiter. Dans un premier temps le générateur a été placé dans une cage de Faraday et l'enceinte de décharge éloignée au maximum. Un soin particulier a été apporté au blindage des différents câbles ainsi qu'au contact entre les différentes parties métalliques de l'enceinte. Malgré cela, la pro-

pagation des bruits sur les lignes coaxiales et l'existence de multiples boucles de masse ont fait que des différences de potentiel non négligeables ont pu apparaître entre divers points de masse (pourtant reliées à la Terre). Ces différences de potentiel ayant pour défauts de déclencher de manière intempestive les différents systèmes de commande électronique. Il a fallu donc adapter toute la connectique pour réduire au maximum les boucles de masse et faire en sorte que les divers appareils aient une masse commune, la plus proche possible de chacun d'eux. Nous avons également découplé électriquement le déclenchement du générateur lui-même, en utilisant un optocoupleur. L'ensemble de ces mesures a alors permis de réduire significativement le bruit et de fonctionner correctement.

Un autre point essentiel concernant la réduction des parasites électromagnétiques est le soin apporté à la mesure de courant. Les courants mesurés ayant une dynamique assez grande, les faibles amplitudes sont très souvent " noyées " dans les bruits additionnels captés par l'oscilloscope par rayonnement ou au travers des masses. Il est donc très important de mettre en œuvre des systèmes de mesure blindés et proprement raccordés au système de décharge. En particulier la mise en place d'un shunt coaxial au plus près de la cathode a permis de réaliser des mesures de courant propres et exploitables. Les détails de réalisation de ces mesures sont donnés dans le paragraphe suivant.

2.3 Diagnostics

2.3.1 Diagnostics électriques

2.3.1.1 Réalisation et mise en place des sondes

Pour les besoins de l'expérience, nous avons été amenés à concevoir au laboratoire deux systèmes coaxiaux intégrés dans la ligne du générateur, l'un étant utilisé pour connaître la tension appliquée à la pointe, et l'autre étant destiné au déclenchement et à la synchronisation de la caméra rapide. L'intérêt de ces sondes, comparées aux sondes hautes tensions commerciales, réside dans le fait que leur structure coaxiale les rend insensibles aux perturbations mais surtout, elles permettent d'obtenir une bande passante plus élevée en fréquence, ce qui est indispensable

dans le cas des impulsions et des fronts aussi courts que ceux de notre étude. Le principe de cette sonde est schématisé sur la figure 2.3.

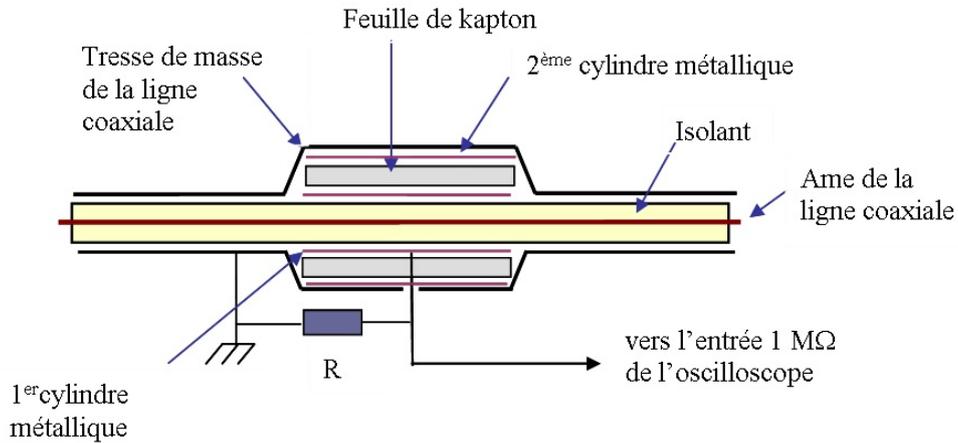


FIGURE 2.3 – Schéma de la sonde de tension

La sonde est constituée d'un diviseur capacitif dont le premier condensateur C_1 est défini entre l'âme du câble coaxial haute tension et un premier cylindre métallique inséré autour du diélectrique du câble. Le deuxième condensateur C_2 est défini entre ce cylindre et un deuxième cylindre externe relié à la tresse de masse de l'ensemble, séparé par une feuille de kapton et dont l'épaisseur permet d'ajuster le rapport de division. L'ensemble est placé dans un boîtier hermétique. Le schéma électrique équivalent est présenté sur la figure 2.4.

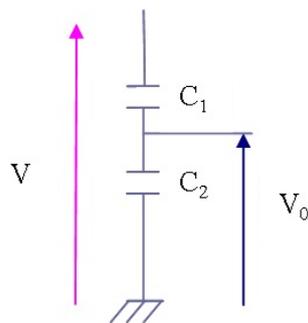


FIGURE 2.4 – Schéma électrique équivalent de la sonde de tension

La tension V_0 en sortie du pont diviseur est mesurée par contact électrique avec une sonde basse tension de forte bande passante, ou éventuellement une simple résistance, connectée à

2.3. Diagnostics

l'entrée de l'oscilloscope. La tension lue est alors :

$$V_0 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} V$$

ou encore $V_0 = \frac{C_1}{C_2} V \ll V$ en considérant $C_1 \ll C_2$.

En ce qui concerne la calibration des sondes, on a comparé leurs valeurs à celles obtenues avec une sonde de tension capacitive commerciale (modèle limitée à 40 kV en tension continue) pour une impulsion de tension à front de montée plus lent que celui recherché ($t_m \sim 20 \text{ ns}$). Cela a permis d'évaluer les rapports des deux sondes utilisées, à savoir 1/2500 et 1/5000 pour la plus grande. Ainsi, toutes les valeurs lues à l'oscilloscope par les sondes coaxiales sont à multiplier par ces facteurs.

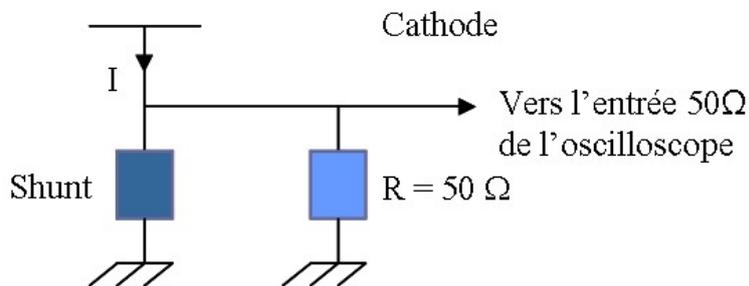


FIGURE 2.5 – Schéma électrique équivalent de la sonde de courant avec le shunt

La mesure du courant global I de décharge se fait par l'insertion d'une résistance entre la cathode et la masse, comme illustré à la figure 2.5. A cause du fort parasitage mentionné précédemment, cette résistance nécessite d'être connectée en minimisant les inductances et les capacités parasites. D'autre part, dans les conditions de pression d'enceinte et de durée d'impulsion de tension choisies, les valeurs de courant obtenues nous imposent d'utiliser une très faible valeur de résistance. Pour ces raisons, nous avons choisi un shunt coaxial commercial, d'une valeur de 0.2Ω . La structure coaxiale du shunt (impédance 50Ω) nécessite son adaptation et l'insertion d'une résistance de 50Ω en parallèle (qui ne modifie pas de manière significative sa valeur). La

valeur du courant est alors obtenue en multipliant les valeurs de tension lues à l'oscilloscope par un facteur 5.

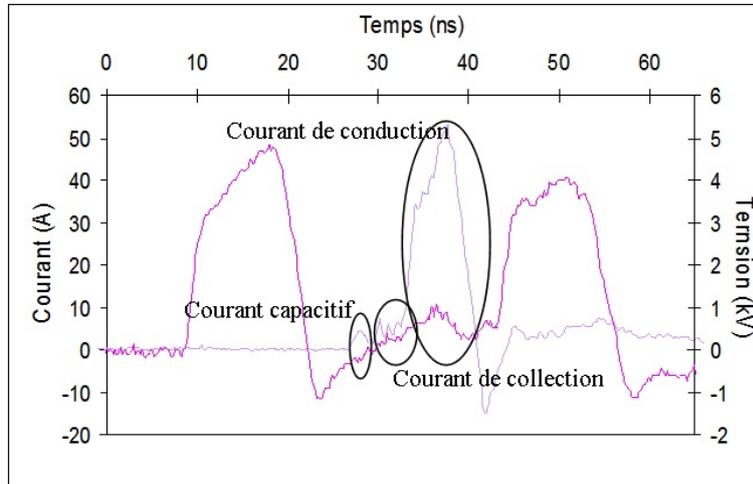
2.3.1.2 Traitements des données et calcul de l'énergie de décharge

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur la détermination de l'énergie de décharge à partir des signaux bruts de tension et de courant. La sonde de tension est insérée dans la 2ème ligne coaxiale du générateur au plus près du système de décharge afin de limiter l'atténuation des signaux de tension au cours de leur propagation. Néanmoins, l'enceinte ne nous permet pas de placer la sonde exactement au niveau de l'anode, et l'impulsion de tension se réfléchissant en bout de ligne (en doublant d'amplitude par ailleurs), la sonde doit finalement être placée à une distance suffisante pour empêcher le recouvrement de l'onde aller et de l'onde retour. Ces deux ondes sont visibles sur la figure 2.6 a. Ces contraintes nous imposent alors de reconstruire par le calcul (superposition des deux ondes) l'impulsion de tension effectivement appliquée à la pointe, ce qui est illustré à la figure 2.6 b. Nos expériences ont été menées avec une distance de 3.5 m entre la sonde de tension et la pointe, ce qui génère un décalage des deux ondes d'environ 35 ns. D'autre part, la différence de longueur des câbles de mesure induit également des décalages temporels non négligeables pour des signaux aussi brefs, décalages dont il est nécessaire de s'affranchir. Cela est particulièrement important pour la synchronisation des mesures de courant et de tension et le calcul d'énergie qui s'en déduit.

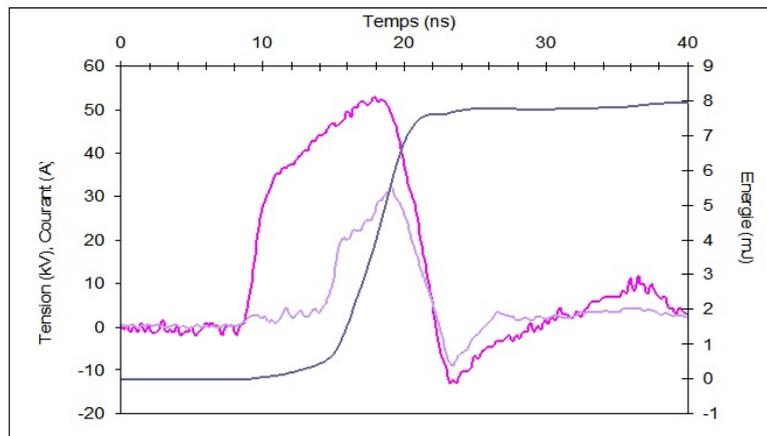
En pratique, on commence par évaluer le retard entre le signal de courant et celui de la tension. On se place pour cela à haute pression ($P = 10$ bars), où aucune décharge n'existe et seule la composante capacitive du courant liée aux variations de la tension est mesurée. Ce courant $I_{capa} = C dV/dt$ nous permet de déduire au passage la capacité C de la configuration d'électrodes (0.2 pF pour $d = 16$ mm). Une fois le retard et la capacité déduits, on détermine le courant réel de décharge aux plus basses pressions en soustrayant le courant capacitif obtenu à 10 bars du courant mesuré à ces pressions. Ensuite, l'impulsion de tension réelle appliquée à la pointe s'obtient en additionnant l'onde de tension aller avec celle retour et en tenant compte des facteurs multiplicatifs des sondes. Enfin, on calcule la puissance en multipliant la tension réelle

2.3. Diagnostics

par le courant réel, et l'énergie en intégrant la puissance sur le temps.



(a) Signaux électriques bruts enregistrés sur l'oscilloscope



(b) Signaux électriques traités sous Excel

FIGURE 2.6 – Exemple d'enregistrements électriques avant et après traitement

2.3.1.3 Analyse du courant de décharge

Durant la phase de propagation de la décharge, le courant enregistré par la sonde possède une composante capacitive due aux variations rapides de la tension à la pointe et une autre composante liée à la croissance de la charge d'espace habituellement citée comme le courant de déplacement. La composante capacitive correspond à la charge du condensateur formé par la pointe et le plan avec les charges provenant du circuit externe. Le circuit électrique étant fermé,

il est donc possible de détecter ce courant par le shunt mis en place au plan. Le cas est un peu plus complexe avec le courant de déplacement. Lorsqu'une paire électron-ion est générée dans l'espace inter-électrodes par une collision et se sépare sous l'effet du champ électrique, le mouvement de ces charges individuelles n'est visible par le shunt que si l'impédance externe vue de la pointe reste négligeable. Si cette impédance est forte supérieure au $M\Omega$, les charges images résultant du mouvement des charges dans l'espace inter-électrodes ne peuvent provenir que du condensateur formé entre la pointe et le plan sans passer par le shunt de mesure. Une seule façon d'induire un courant serait le cas où une partie des lignes de champs qui partent des charges en mouvement se referment directement sur la masse, ce qui revient à considérer la décharge du condensateur formé entre la pointe et la masse environnante. Or, des simulations électrostatiques réalisées avec le logiciel Coulomb [99] ont montré que ce n'était pas le cas dans nos conditions expérimentales (capacité pointe/masse négligeable). Néanmoins, dans notre système, la ligne coaxiale a une impédance de 50Ω . Couplé à la capacité de 0.2 pF du condensateur pointe-plan, cela donne un temps caractéristique de recharge du condensateur de 10 ps , ce qui est bien plus court que le temps de montée de la tension d'environ 2 ns . Cette charge est donc capable d'être renouvelée par le circuit externe, et donc peut être mesurée à travers le shunt.

2.3.2 Imagerie rapide

Pour étudier le comportement spatio-temporel de la décharge ainsi que le développement de la combustion en fonction du mélange air-hydrocarbure, nous avons mis en place un diagnostic d'imagerie rapide intensifiée. L'intensification est réalisée au moyen d'un intensificateur à microcanaux (MCP) pulsé Optronis, encapsulé et commandé par un boîtier Fragment (Photonlines), et dont le temps d'ouverture minimal est de 5 ns . L'image est formée sur la photocathode (S20) à l'aide d'un objectif de focale 75 mm ouvert au maximum à $F/1.9$ afin d'avoir la meilleure profondeur de champ. Après intensification, l'image est formée sur un écran phosphorescent (P43) et reprise, soit par un capteur CCD ATMEL 12 bits et 1 Mpx (1024×1024) par fibre optique, soit par une caméra de type Flashcam par l'intermédiaire d'un objectif. La première sonde de tension placée en sortie du générateur fournit le signal qui, mis en forme par un générateur de retard, peut déclencher la caméra. La longueur de la deuxième ligne coaxiale

2.3. Diagnostics

du générateur permet de retarder l'arrivée de l'impulsion sur la pointe de plus de 150 ns, laissant un délai suffisant à l'intensificateur pour s'ouvrir.

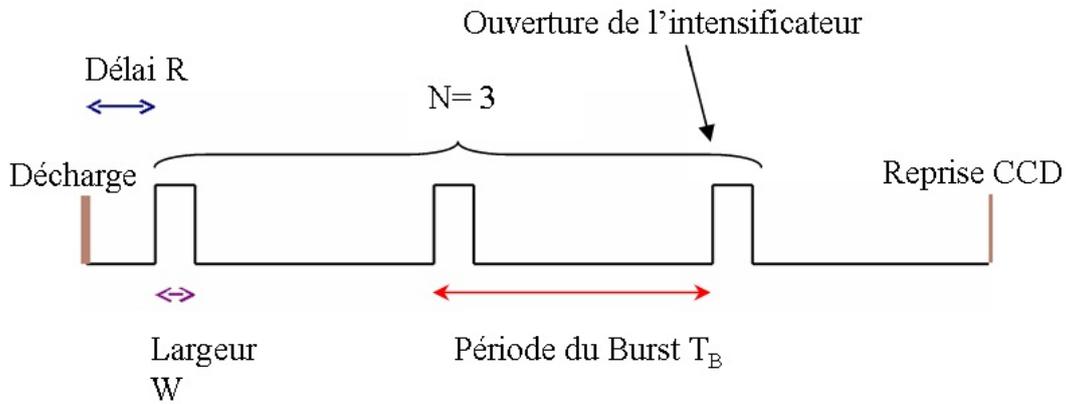


FIGURE 2.7 – Principe du mode burst

Pour l'étude de la combustion, l'intensificateur a été utilisé en mode " multi-exposition", désigné par " mode burst ". Un exemple de chronogramme est illustré sur la figure 2.7 . Le principe consiste à ouvrir l'intensificateur après la décharge avec un délai noté R. Ensuite, on choisit le temps d'ouverture W de l'intensificateur, puis le nombre d'ouverture de l'intensificateur noté N, et enfin le délai T_B entre chaque ouverture appelée période du burst. Ce mode d'acquisition, obtenu grâce au paramétrage d'un générateur de retard (Stanford) nous permet d'enregistrer une succession d'images toutes superposées sur le capteur de reprise. Cela s'est révélé très utile pour l'étude de la propagation du front de flamme.

2.3.3 Spectroscopie d'émission

Dans le but d'évaluer la nature de l'émission lumineuse et la température du gaz, une étude de spectroscopie d'émission à haute résolution spectrale est réalisée. C'est une technique de diagnostic qui a l'avantage d'être non perturbatrice. Une première approche consiste à identifier les raies correspondant à des transitions d'états électroniques et vibrationnels de molécules ou d'atomes présents dans le milieu et créés par le plasma. Dans notre étude, nous nous intéressons à l'émission du second système positif de l'azote correspondant aux transitions des niveaux d'énergie $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$. Nous avons tenté d'estimer, à partir de ces spectres et d'une modéli-

sation sous SPECAIR [100, 101, 102] la température rotationnelle de l'azote (supposée être en équilibre avec la température du gaz). Cette détermination nécessite au préalable la calibration et le réglage du spectromètre mais également du logiciel enregistrant les spectres.

2.3.3.1 Présentation du système spectroscopique

Le spectromètre utilisé est un CHROMEX IS 500 de type Czerny-Turner. Il est composé de deux miroirs sphériques concaves de focales 500 mm et d'une tourelle motorisée permettant le choix parmi trois réseaux plans : un réseau faiblement dispersif à 150 traits/mm blazé à 500 nm, un réseau utile pour le proche infra-rouge à 1200 traits/mm blazé à 750 nm, et un réseau plus dispersif et utile pour le proche UV à 1800 traits/mm blazé à 250 nm. Un faisceau composé de 19 fibres optiques de 200 μm de cœur capte la lumière émise par la décharge avec un angle d'ouverture de 22° . Pour cette étude, l'enceinte a été équipée d'un hublot en quartz. La reprise d'image en sortie du spectromètre est assurée par une caméra Princeton Instruments. Le réglage du spectromètre nécessite une bonne mise au point de l'image de la fente d'entrée sur le capteur CCD pour recueillir le maximum de flux lumineux en sortie de la fibre (à aligner correctement).

2.3.3.2 Calibration et fonction d'appareil

Quel que soit le système linéaire, le signal de sortie résulte d'une convolution entre le signal d'entrée et une fonction dite d'appareil à déterminer. Cette dernière se définit comme la réponse du système à une excitation de type Dirac. Ainsi, l'éclairage de la fente d'entrée du spectromètre par une onde monochromatique (Dirac spectral) induit en sortie sur le capteur CCD une distribution spectrale de l'émission, dont la largeur à mi-hauteur (pour une amplitude relative de 1) témoigne d'un élargissement qualifié d'instrumental. Il s'agit là de la fonction d'appareil recherchée qui inclue aussi la résolution spectrale de l'ensemble du système complet " fibres optiques + fente d'entrée + réseaux + cameras". La détermination de la largeur à mi-hauteur de cette fonction d'appareil permet de définir le critère de Rayleigh, à savoir qu'il est possible de distinguer deux raies de même intensité distantes, en longueur d'onde, d'au moins cette largeur à mi-hauteur.

La figure 2.8 obtenue au cours de la thèse de F. Auzas [18] sur le même spectromètre, pré-

2.3. Diagnostics

sente deux exemples d'acquisition expérimentale pour deux largeurs de fente différentes éclairées par une lampe à vapeur de mercure dont la raie atomique à 253.53 nm peut être considérée comme infiniment fine. Les résultats obtenus pour le réseau à 1800 traits/mm, pour une fente d'entrée de 50 μm et pour une taille de pixel de 20 μm est de 0.11 nm. Ces données expérimentales seront nécessaires pour paramétrer le logiciel SPECAIR de détermination de spectres théoriques tenant compte de cet élargissement instrumental.

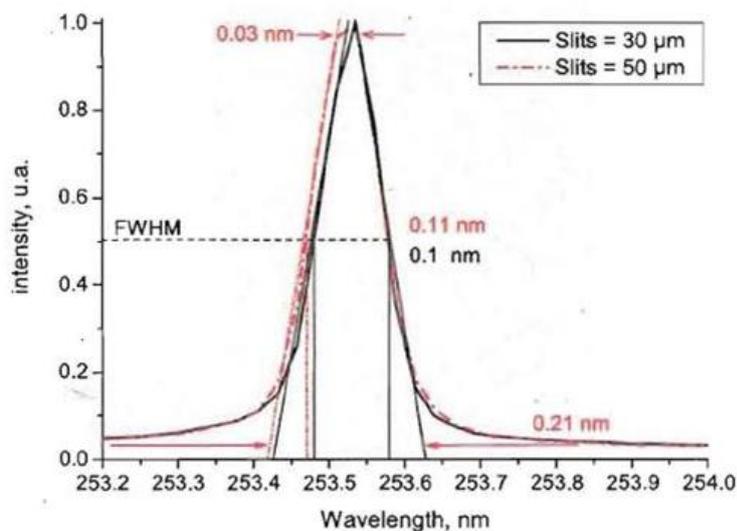


FIGURE 2.8 – Largeur à mi-hauteur pour le réseau dispersif à 1800 traits/mm et une fente d'entrée de 50 μm à partir de la raie atomique de mercure à 253.53 nm

2.3.3.3 Traitement des données et calcul de la température du gaz

De façon à pouvoir exploiter au maximum les résultats spectroscopiques et remonter à la température du gaz, il est aussi nécessaire d'effectuer une calibration du système " fibre + spectromètre + caméra " à la fois en amplitude (relative) et en longueur d'onde. En utilisant des lampes dites étalons (une lampe quartz-tungstène halogène et une lampe deutérium) dont les spectres d'émission sont définis par le constructeur, et après optimisation des réglages optiques, la fonction de transfert en amplitude du système est obtenue. Sa comparaison avec les spectres théoriques pour l'ensemble de la gamme spectrale permet d'obtenir la courbe de correction spectrale. Un spectre acquis par le réseau à 150 traits/mm s'étalant sur une plage d'environ 180 nm,

il est indispensable d'en corriger les amplitudes en le divisant par la courbe de correction. Pour le réseau fin à 1800 traits/mm, on observe une petite plage de longueur d'onde (10 nm) pour laquelle on peut considérer la réponse en intensité comme constante. Les spectres recueillis n'ont pas besoin d'être corrigés en intensité dans ce cas.

La correction en longueur d'onde est nécessaire pour tenir compte des effets de dispersion non linéaire introduits par le système d'acquisition. Le pas entre deux pixels de la caméra ne correspond pas à un écart en longueur d'onde constant. Cet effet reste faible grâce à la calibration et au réglage du spectromètre mais devient significatif lors de la comparaison avec les spectres théoriques. Ainsi, il faut appliquer une fonction linéaire modifiant les longueurs d'ondes enregistrées et ajustant les spectres :

$$\lambda_{th} = A \lambda_{exp} + B.$$

Pour déterminer les constantes A et B de cette fonction, il suffit d'utiliser la position des têtes de bandes présentes sur le spectre expérimental comparativement aux valeurs théoriques ou simulées :

$$A = \frac{(\lambda_{th1} - \lambda_{exp1}) - (\lambda_{th2} - \lambda_{exp2})}{\lambda_{exp1} - \lambda_{exp2}},$$

$$B = (\lambda_{th1} - \lambda_{exp1}) - A \lambda_{exp1} = (\lambda_{th2} - \lambda_{exp2}) - A \lambda_{exp2}.$$

Une fois ces calibrations effectuées, il est possible de faire l'analyse des résultats spectroscopiques expérimentaux à l'aide du logiciel SPECAIR. Ce logiciel, développé par Christophe Laux à l'Université de Stanford et basé en partie sur le code NEQUAIR utilisé par la NASA, permet de remonter aux températures rotationnelles et vibrationnelles des états excités des espèces présentes dans le plasma (principalement N_2 dans notre étude). L'utilisation du logiciel nécessite la définition de la fonction d'appareil (fonction " slit ") dont les caractéristiques seront déduites des mesures de la figure 2.8. Grâce à la simulation des spectres avec le logiciel et leur comparaison aux spectres expérimentaux calibrés, nous pouvons déduire la température du gaz, supposée identique à la température rotationnelle. Il est important de préciser que de nombreux paramètres peuvent influencer sur les résultats de spectroscopie (élargissement naturel, collisionnel,

2.3. Diagnostics

Doppler, Raman ou encore Stark). Ici, nous cherchons à obtenir des tendances du comportement de la décharge électrique engendrée.

2.3.3.4 Résultats de spectroscopie

Le premier spectre présenté est obtenu à pression atmosphérique dans un mélange d'azote-oxygène proche de l'air sec en proportion (80 – 20%). Il est important de préciser qu'une partie de l'enregistrement s'effectue avec l'utilisation d'un filtre UV à partir de 435 nm (longueur de coupure du filtre) afin d'éliminer les raies spectrales du second ordre de diffraction du réseau. Ainsi, la figure 2.9 montre que le spectre obtenu est prédominant dans la gamme de l'UV (de 300 à 450 nm) correspondant au second système positif de l'azote c'est-à-dire à la transition de l'état électronique $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$.

Sur cette figure le spectre expérimental est représenté en noir et le spectre simulé en violet.

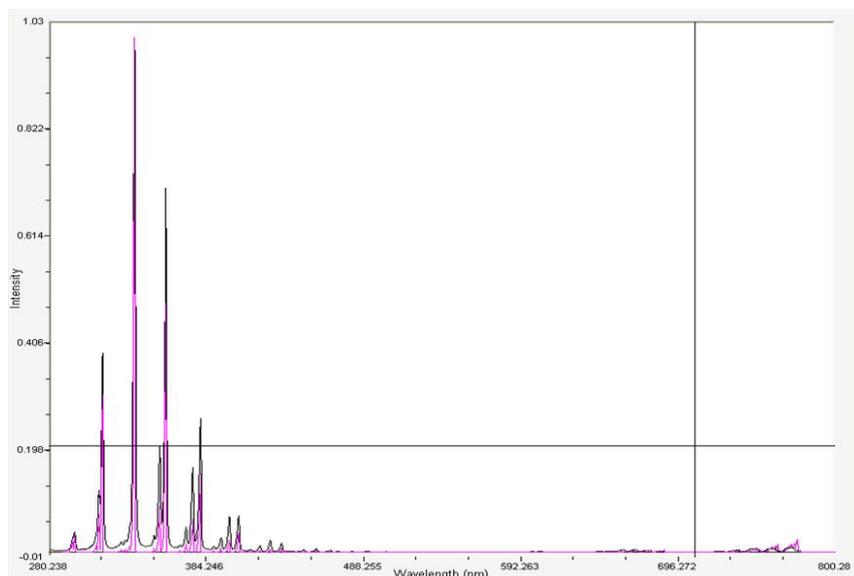


FIGURE 2.9 – Spectre global de la décharge

Une partie d'un spectre typique centré sur les bandes de transitions (1,0), (2,1) et (3,2) du second système positif de l'azote ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) a été fittée avec un spectre simulé comme le montre la figure II.10. Ainsi, on a pu déduire à l'aide du logiciel SPECAIR, les températures rotationnelle T_r (qui correspond à la température du gaz) et vibrationnelle T_v qui valent respec-

tivement 300 K et 2200 K, montrant le caractère fortement hors-équilibre du plasma. Cependant, les autres parties du spectre qui incluent en partie le 2^{nd+} et le 1^{er+} système de l'azote ne peuvent pas être fittées avec les mêmes valeurs de température vibrationnelle T_v et rotationnelle T_r , aboutissant à la conclusion que les états de vibrations moléculaires ne suivent pas une distribution de Boltzmann. On observe des transitions vibrationnelles d'ordre élevé (visibles sur la figure II.9 dans le 2^{nd+}) qui ne peuvent absolument pas être retrouvées par la simulation. Cela semble traduire l'existence d'électrons suffisamment énergétiques pour exciter ces niveaux par collisions électroniques et donc des distributions électroniques fortement non boltzmaniennes. En ce qui concerne l'oxygène, les états excités de l'oxygène atomique peuvent être observés à 777 nm si l'énergie de la décharge est suffisamment élevée (> 25 mJ), c'est-à-dire pour une haute tension U_0 (> 40 kV) et un petit gap d (< 1.3 cm), montrant la forte capacité des électrons à dissocier O_2 . Mais comme notre décharge ne dure que quelques nanosecondes, nous ne sommes pas encore certains que l'oxygène atomique puisse être identifié même dans les conditions précisées plus haut. En ce qui concerne les spectres réalisés avec quelques pourcents de propane, nous n'avons pas observé de différences avec ceux réalisés dans l'air pur.

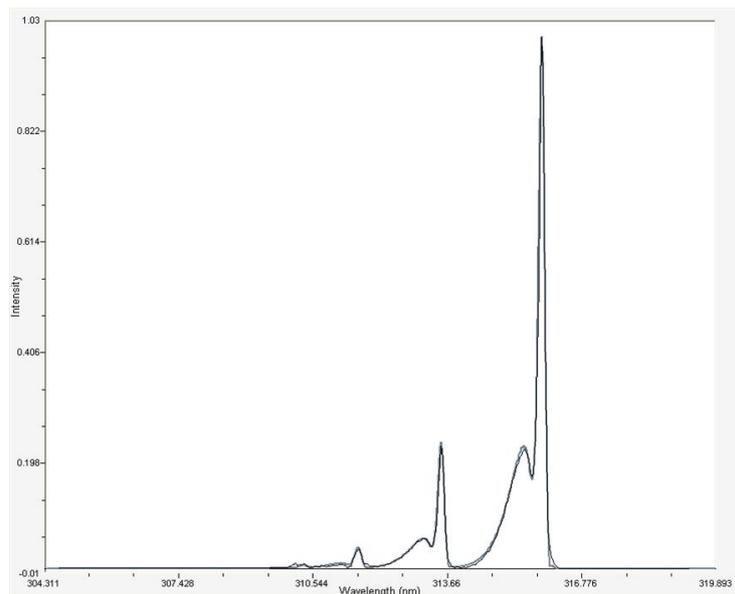


FIGURE 2.10 – Superposition du spectre expérimental et du spectre simulé par le logiciel SPECAIR

2.3.4 Fluorescence Induite par Laser (LIF)

La fluorescence induite par laser est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la population des états fondamentaux ou métastables des espèces présentes dans le plasma, contrairement à la spectroscopie d'émission qui renseigne sur les états excités. L'atout majeur de la LIF est sa bonne résolution spatiale, tout en étant sélective sur les molécules sondées. En effet, si l'on souhaite étudier les propriétés d'un ou de plusieurs constituants, il est nécessaire que la mesure soit sélective, afin que les propriétés mesurées soient représentatives des constituants que l'on souhaite sonder.

Dans le but d'étudier la spécificité de notre décharge pour l'allumage d'un mélange air-hydrocarbure, nous avons choisi de déterminer la distribution spatio-temporelle du radical OH en post-décharge par PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence), utilisant un faisceau sonde conditionné en nappe. Pour des raisons de faisabilité, nous avons limité l'étude à des mélanges air-propane à pression atmosphérique et en deçà des seuils d'inflammabilité. Nous abordons cette partie par un rappel sur le phénomène de fluorescence, puis nous détaillons l'implémentation de la technique PLIF sur notre montage.

2.3.4.1 Principe de la LIF

Le principe de la technique est basé sur l'interaction d'un gaz avec un rayonnement, la lumière incidente pouvant subir des effets de diffusion et d'absorption. Dans le cas où le photon incident conserve son énergie initiale, on parle de diffusion Rayleigh traduisant la diffusion élastique de la lumière par une molécule. En revanche, lorsque le processus de transfert d'énergie entre le rayonnement et la molécule est inélastique, le photon cède une partie de son énergie à la molécule sans qu'il soit entièrement absorbé. Ce dernier processus physique est appelé diffusion Raman spontanée. Si maintenant l'onde incidente possède une énergie correspondante à une fréquence propre d'excitation de la molécule, la molécule absorbe totalement cette énergie. La molécule passe dans un niveau supérieur d'énergie pendant une durée pouvant s'étendre de la nanoseconde à la microseconde, durée au-delà de laquelle elle retournera vers son état de base selon divers mécanismes radiatifs et/ou non radiatifs. L'un des processus radiatifs consiste à ce

que la molécule retombe sur son état inférieur en cédant spontanément un quantum d'énergie. On parle alors d'émission de fluorescence. L'état excité crée peut également se désexciter via des processus non radiatifs comme les transferts d'énergie par collisions inélastiques avec l'ensemble des molécules constituant le milieu. Dans le cas des niveaux moléculaires, il se produit alors des transferts d'énergie de rotation, de vibration et/ou électronique entre les différents états quantiques de la molécule. Un résumé du processus de fluorescence est présenté sur la figure 2.11.

La fluorescence induite par laser peut donc être interprétée comme un processus à deux étapes : une absorption du rayonnement lumineux incident par la molécule, suivi d'une lumière émise spontanément. Cette approche physique permet alors de relier le signal de fluorescence avec les paramètres physiques gouvernant le milieu analysé tout en permettant une prise en compte de paramètres clés comme les coefficients d'absorption et les taux de désexcitation collisionnelle.

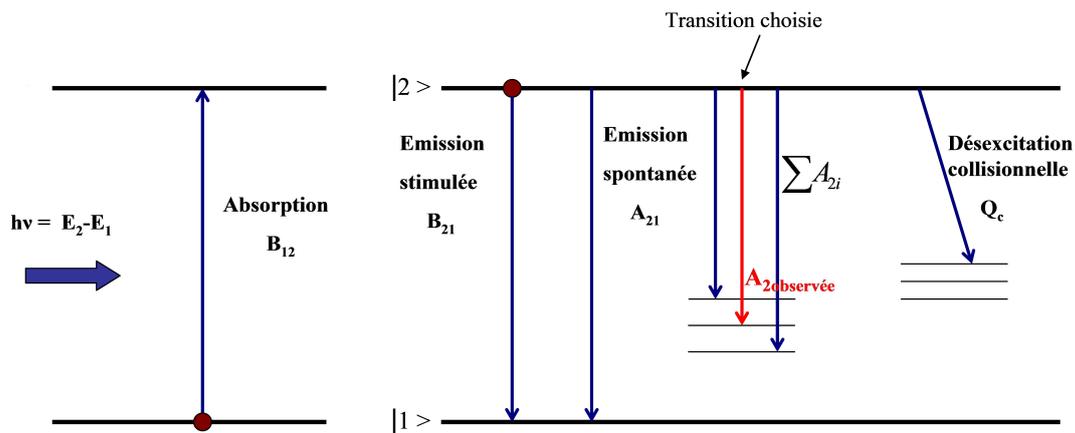


FIGURE 2.11 – Schéma de principe des processus de fluorescence

Dans la limite où l'absorption du photon entre l'état initial de la molécule et son état excité est obtenue par une excitation laser monochromatique de faible énergie (i.e. perturbation de l'état initial négligeable), la fluorescence est considérée comme le résultat d'une série de processus physiques indépendants les uns des autres. Premièrement, les N_i photons de l'onde excitatrice sont propagés dans le milieu et seule une fraction F_a de ces photons est absorbée par les molécules sondées. Deuxièmement, une fraction F_e des molécules excitées retournera vers leur état inférieur en émettant des photons de fluorescence. Enfin, une fraction F_c des photons émis

2.3. Diagnostics

lors de la désexcitation radiative spontanée par la transition observée, sera collectée et détectée par le capteur optique. Le signal de fluorescence S_f résultant de l'ensemble des ces processus s'exprimera comme le produit des quatre termes explicités ci-après :

$$S_f \propto N_i \times F_a \times F_e \times F_c.$$

Les coefficients F_a et F_e de cette expression contiennent la dépendance du signal de fluorescence vis-à-vis des grandeurs scalaires telles que la température, la pression, les concentrations des espèces chimiques et la vitesse. Le coefficient F_f représente le facteur de branchement de l'émission de la transition observée par rapport à l'ensemble des processus de perte de l'état excité. Ces processus peuvent être définis par leur coefficient respectif, exprimé en s^{-1} . Il s'agit des désexcitations par collision (Q_c), et par l'émission stimulée B_{21} . Ils agissent comme une perte d'efficacité pour la fluorescence et le F_f s'exprime alors comme :

$$F_f = \frac{A_{2\text{observée}}}{\sum A_{2i} + Q_c + B_{21}},$$

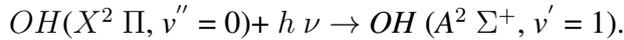
où $A_{2\text{observée}}$ représente le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée de la transition observée et B_{21} le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée. Les processus de perte de l'état excité peuvent ne pas être homogènes et constants. Dans notre étude, nous avons alors considéré que les densités des principaux collisionneurs (N_2 , O_2 , C_3H_8) étaient constants dans l'espace et dans le temps. Ce qui nous permet de considérer le facteur de branchement de la fluorescence observée comme constante. Ainsi, les variations spatio-temporelles de fluorescence rendent compte des variations de la densité de OH.

A présent nous allons présenter les transitions sélectionnées dans notre étude pour la détection du radical OH.

2.3.4.2 Schéma d'excitation et de collection du radical OH

Le dosage du radical OH est très important en combustion. Cette espèce chimique est caractéristique des zones d'oxydation et permet de définir la zone réactive. Il intervient dans des processus d'oxydation et donc de destruction des polluants comme les suies. D'autre part, son

abondance permet de réaliser des mesures de concentration à partir de l'analyse des images de PLIF. Pour notre étude, le radical OH est excité selon la transition électronique :



La raie rovibrationnelle sélectionnée pour les expériences de PLIF doit alors remplir les conditions suivantes :

- *Transition spectrale isolée* : la raie d'excitation doit être suffisamment isolée de ses plus proches voisines, afin d'être la seule transition à être excitée par le faisceau laser.
- *Coefficients d'Einstein d'absorption élevé* : le pompage par absorption de la transition doit être suffisamment élevé pour obtenir un rendement élevé de fluorescence. Notons également à ce stade que l'énergie du laser doit être limitée pour éviter toute saturation de la transition.
- *Population indépendante de la température* : l'hypothèse de disposer d'une population du niveau sondé indépendante de la température permet de relier simplement le signal de fluorescence avec la concentration de l'espèce.
- *Décalage spectral entre les schémas d'excitation et de détection* : la raie d'excitation et la fenêtre spectrale d'observation de la fluorescence doivent, dans la mesure du possible, être séparées spectralement afin d'éviter toute interférence du signal de fluorescence avec d'éventuelles réflexions parasites induites par le faisceau laser ainsi que de limiter le phénomène de réabsorption du signal de fluorescence dans la zone réactive détectée.

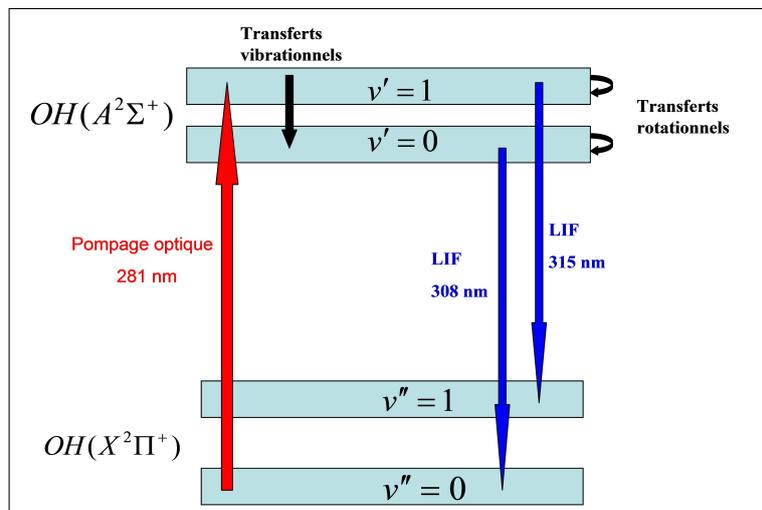


FIGURE 2.12 – Schéma d'excitation et de collection du radical OH

2.3. Diagnostics

Toutes ces conditions sont remplies lors d'une excitation du radical OH dans la bande vibrationnelle (1 – 0) située à 283 nm et par une observation de la fluorescence émise par les bandes vibrationnelles (0 – 0) et (1 – 1) et située dans la gamme spectrale 308 - 315 nm comme illustré sur la figure 2.12. Conjointement, une analyse du spectre d'absorption du radical OH de la bande vibrationnelle (0–1) montre qu'il est préférable d'exciter une transition Q ($\Delta J = 0$), et plus particulièrement une des transitions appartenant à la branche Q_1 car plusieurs d'entre elles sont suffisamment séparées les unes des autres pour être sélectionnées sans ambiguïté par la transition laser. Dans ce travail, nous avons choisi la transition $Q_1(1)$ à 282.032 nm pour l'excitation.

2.3.4.3 Mise en œuvre expérimentale

Le dispositif expérimental permettant de réaliser ces expériences de PLIF, et schématisé à la figure 2.13, se décompose en quatre blocs :

- Une source laser émettant l'énergie lumineuse nécessaire au pompage de la molécule.
- Un système optique de mise en forme du faisceau laser en nappe laser.
- Un système de filtrage des signaux de mesures (optique, temporel et spatial).
- Une caméra d'analyse.

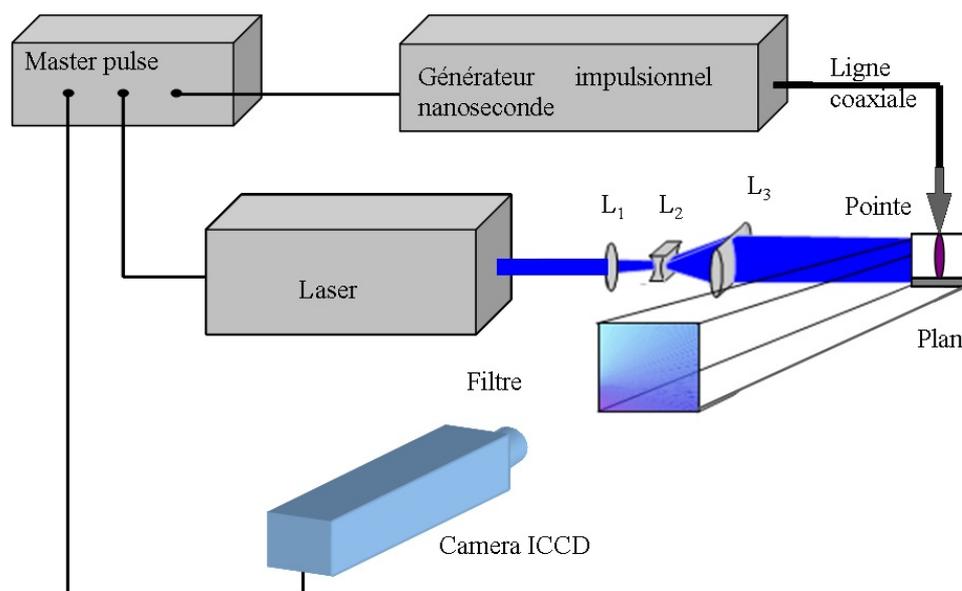


FIGURE 2.13 – Dispositif expérimental de PLIF

La source laser La source laser utilisée pour les expériences de mesure de OH, est un laser à colorant pompé par un laser solide Nd : YAG (Quantel YG 580) doublé en fréquence. Le laser de pompe délivre une énergie d'environ 800 mJ à 1064 nm et 350 mJ à 532 nm. Son impulsion a une durée égale à 13 ns une cadence de répétition de 10 Hz. Un premier étage doubleur par cristal de KDP sert à convertir une partie du signal infrarouge émis à 1.06 μm en un faisceau laser à 532 nm. Le laser à colorant est constitué d'un système accordable spectralement (Quantel TDL50). Le colorant utilisé pour l'excitation de OH est de la Rhodamine 590 dilué dans de l'éthanol. Il permet par orientation d'un réseau de couvrir le domaine de longueur d'onde centré autour de 562 nm (281 nm après le doublage de fréquence) comme on peut le voir sur la figure 2.14. L'énergie par impulsion en sortie de laser est de 12 mJ. L'énergie disponible en sortie de laser permet de travailler avec un faisceau laser arrangé sous forme de nappe laser tout en évitant une saturation des niveaux d'énergie de la molécule sondée.

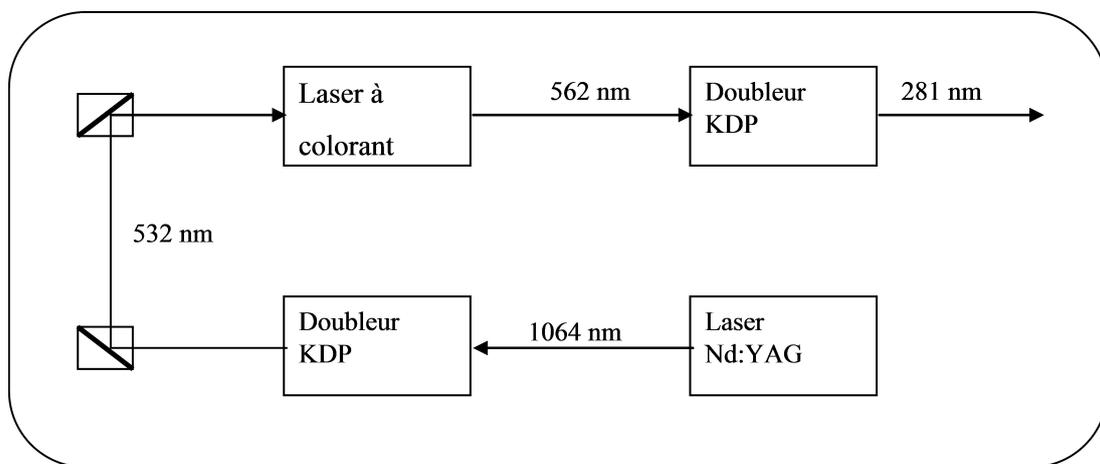


FIGURE 2.14 – Schéma de la configuration du laser pour l'excitation de OH à 281 nm

Afin de régler parfaitement la longueur d'onde du laser avec celle de la transition sélectionnée, le faisceau laser d'excitation est envoyé sur une flamme de référence. La fluorescence induite est détectée avec un photomultiplicateur. Ce dispositif annexe permet l'identification des transitions lors de l'excitation de OH dans la flamme et ainsi de régler l'accord entre la longueur d'onde et la transition choisie pour l'imagerie. Cette flamme de référence est obtenue par l'utilisation d'un bec bunsen fonctionnant avec du butane.

La mise en forme et l'adaptation de la nappe laser

Le faisceau laser est dirigé au voisinage de l'expérience au moyen de miroirs de renvoi. Un assemblage de deux lentilles cylindriques (L1 convergente et L2 divergente) permet de créer la nappe laser d'excitation. La focalisation dans le volume de mesure est obtenue par une lentille sphérique L3 de focale 1000 mm, permettant de réduire l'épaisseur de nappe laser dans l'espace inter-électrodes (Figure 2.12). La collection de la fluorescence se fait perpendiculairement au plan de la nappe laser. L'alignement de la nappe laser avec l'orientation des électrodes est réalisé en jouant sur l'inclinaison des miroirs et de la lentille cylindrique convergente.

Le système de collection (filtrage et acquisition)

La détection des signaux de mesure se compose de trois éléments : un filtre optique, un objectif optique et une caméra intensifiée disposant d'une matrice CCD, comme illustré à la figure 2.15.

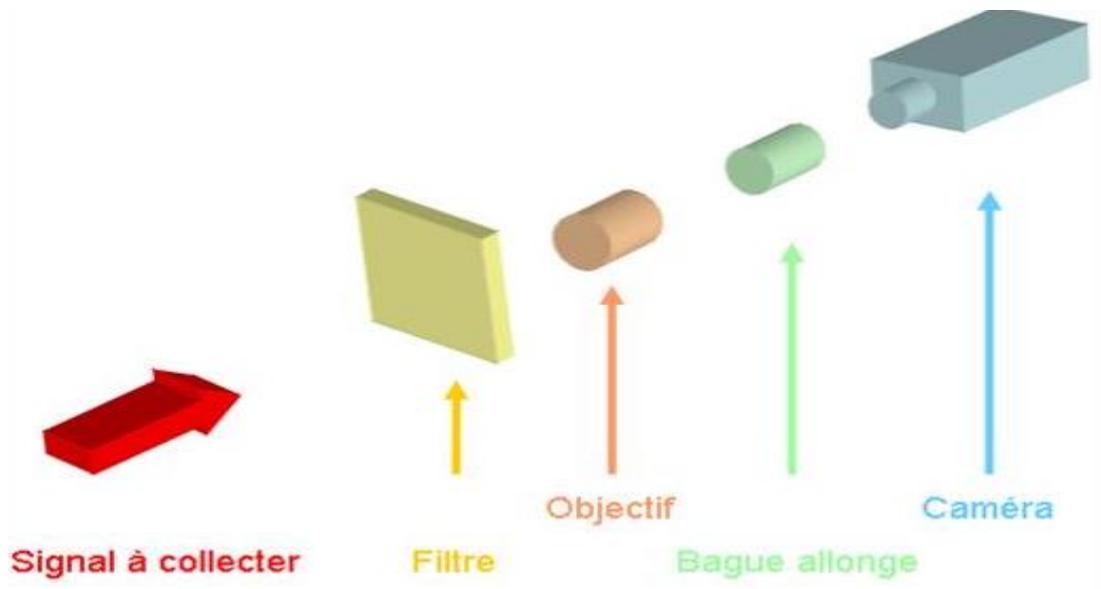


FIGURE 2.15 – Schéma du système de collection [103]

Le filtre optique UG11 utilisé permet de sélectionner la région spectrale à observer tout en filtrant le signal de fluorescence d'éventuels signaux parasites. En ce qui concerne l'objectif optique, c'est un objectif UV Cerco de focale égale à 100 mm, ouvert à F/2.8. Il conjugue le

plan de visée avec le plan d'entrée de détection de la caméra. Au regard du domaine de longueur d'onde retenu, à savoir le domaine UV, cet objectif optique est optimisé pour disposer d'une très bonne transmission dans ce domaine spectral grâce à une lentille en verre UV-silice avec traitement anti-reflet adapté.

La caméra servant à enregistrer les signaux de fluorescence doit obéir à plusieurs exigences :

- Etre intensifiée pour détecter des signaux de fluorescence peu intenses (rapport signal sur bruit faible) avec une sensibilité maximale.
- Posséder une porte temporelle d'intensification programmable en gain et en durée pour optimiser la détection de fluorescence (porte temporelle ≤ 100 ns).
- Obtenir un rapport entre l'amplification et la non-intensification important afin de pouvoir obscurcir la caméra à la lumière spontanée du milieu étudié.
- Posséder un niveau de bruit propre limité par le bruit de photons. Les autres sources de bruit thermique, amplification...) doivent être réduites au maximum.
- Disposer d'une bonne résolution spatiale pour ne pas dégrader les images de fluorescence. L'effet de contamination entre les pixels provenant de l'intensificateur doit être faible (le signal collecté par un pixel ne doit pas s'étendre sur les pixels voisins).

Pour notre étude, la caméra CCD utilisée est une Princeton Instruments 576 G/1. La taille de la matrice CCD est de 464×384 avec une résolution de 29 pixels/mm. Pour les expériences, la durée des portes temporelles a été réglée de manière à optimiser l'intégration temporelle du signal de fluorescence avec environ 100 ns.

La synchronisation de la décharge avec l'impulsion laser

Les mesures temporelles en post-décharge nécessitent une synchronisation de la décharge avec le laser. Après avoir effectué le réglage du laser et avoir obtenu un fonctionnement correct, l'étape

2.3. Diagnostics

suiivante a consisté à faire fonctionner la décharge à 10 Hz en cadence avec le laser. Or, pour des raisons liées aux éléments constituant le générateur d'impulsions, il nous a été impossible d'obtenir un fonctionnement stable de la décharge à 10 Hz. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons opté pour l'utilisation d'un diviseur de fréquence qui a permis à la décharge de fonctionner à une cadence de 1 Hz.

Pour piloter la décharge, nous nous sommes servis du signal d'horloge de synchronisation de la pompe flash du laser Nd :YAG. Ce signal est d'abord divisé en fréquence par 10 et déclenche ensuite un générateur d'impulsions Stanford DG 645. Le générateur d'impulsions déclenché à 1 Hz, délivre alors les différents signaux nécessaires au pilotage de la décharge. Malheureusement, la décharge et le générateur d'impulsions induisant de fortes perturbations électriques et l'électronique du laser y étant très sensible, le bruit présent sur les signaux de commande mettait systématiquement le système de commande du laser en défaut. Il a donc fallu découpler la partie laser de la partie décharge par un opto-coupleur à fibre optique et optimiser les retours de masse. Afin de ne détecter que le signal de fluorescence émis après la décharge, l'ouverture de l'intensificateur de la caméra est également pilotée à 1 Hz. Pour des raisons d'intensité du signal, nous avons choisi une largeur de porte de 100 ns. Pour balayer la post-décharge et obtenir des profils temporels de la densité du radical OH, la décharge (repérée par le signal de tension) a été déplacée temporellement par rapport à l'impulsion laser (mesuré par une photodiode) en jouant sur les temps de retard.

2.3.4.4 Traitement des images de fluorescence de OH

Les images numériques acquises expérimentalement nécessitent un post-traitement adapté à leur exploitation. Ce post-traitement est spécifique à la présence de signaux parasites d'intensité variable selon le temps auquel les images sont enregistrées dans la post-décharge. De manière générale, les rapports signal sur bruit des signaux de fluorescence sont relativement assez élevés. La reproductibilité tir à tir de la décharge, même si l'on note de faibles variations sur les courbes de tension et de courant, peut entraîner des modifications sur les distributions instantanées de concentration des espèces analysées. Pour ces raisons, le post-traitement des images ne se fait pas sur les images instantanées de fluorescence mais sur la moyenne de plusieurs

images instantanées acquises au même instant dans la post-décharge. De fait, chaque enregistrement des signaux de fluorescence sur la caméra s'effectue par une acquisition de 10 images de fluorescence instantanées, chacune étant acquise avec une porte temporelle de 100 ns. L'image moyenne sur laquelle le post-traitement sera réalisé est alors la moyenne de 10 images. La figure 2.16, présente un exemple d'image moyenné obtenue lors de l'acquisition de la fluorescence du radical OH pour un délai de 800 ns après le déclenchement de la décharge dans un mélange air-propane avec 0.5% de propane. Cette image est présentée en nuance de gris pour mettre en évidence les phénomènes physiques importants entrant dans la composition de l'image, à savoir le signal de fluorescence, la diffusion de Mie, les réflexions de la diffusion produites par le faisceau laser sur les électrodes et l'émission du plasma.

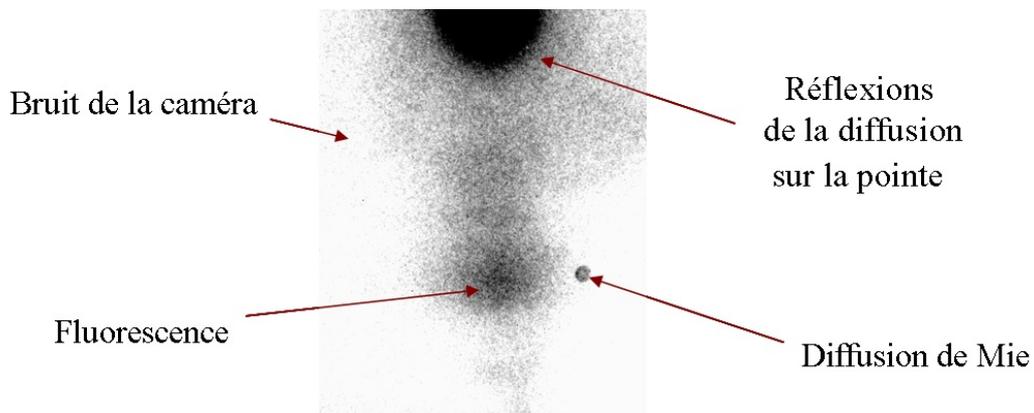


FIGURE 2.16 – Signal de fluorescence moyenné sur 10 images acquises sur 100 ns

Comme précisé auparavant, une image brute enregistrée dans nos conditions expérimentales contient plusieurs signaux parasites dont il faut s'affranchir pour conserver uniquement le signal de fluorescence. Pour cela, une expérience de référence est menée et qui consiste à enregistrer les images dans les mêmes conditions expérimentales mais avec le signal de la fluorescence en moins et ce en décalant le faisceau laser par rapport à la transition sélectionnée.

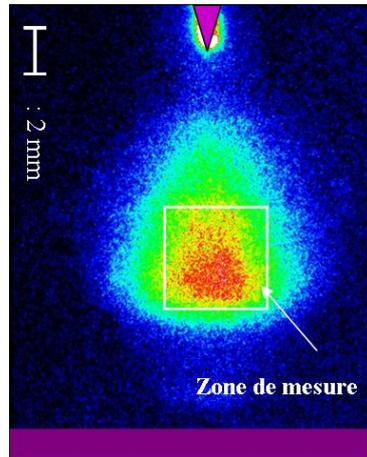


FIGURE 2.17 – Exemple d’image de fluorescence du radical OH dans la décharge (à $6.5 \mu\text{s}$ de la décharge, 0.5 % of propane, $U= 45 \text{ kV}$, $T= 13 \text{ ns}$)

Afin de déterminer, à partir de ces images, des profils d’évolution temporelle de la densité de radical dans la post-décharge, nous avons, à l’aide du logiciel WinWiew, soustrait de l’image brute l’image de l’expérience de référence enregistré au préalable puis nous avons sommé les pixels d’une zone définie (figure 2.17). Cette somme peut être déduite pour différents temps dans la post-décharge et pour différentes concentrations de propane. Un exemple des résultats obtenus est illustré sur la figure 2.18.

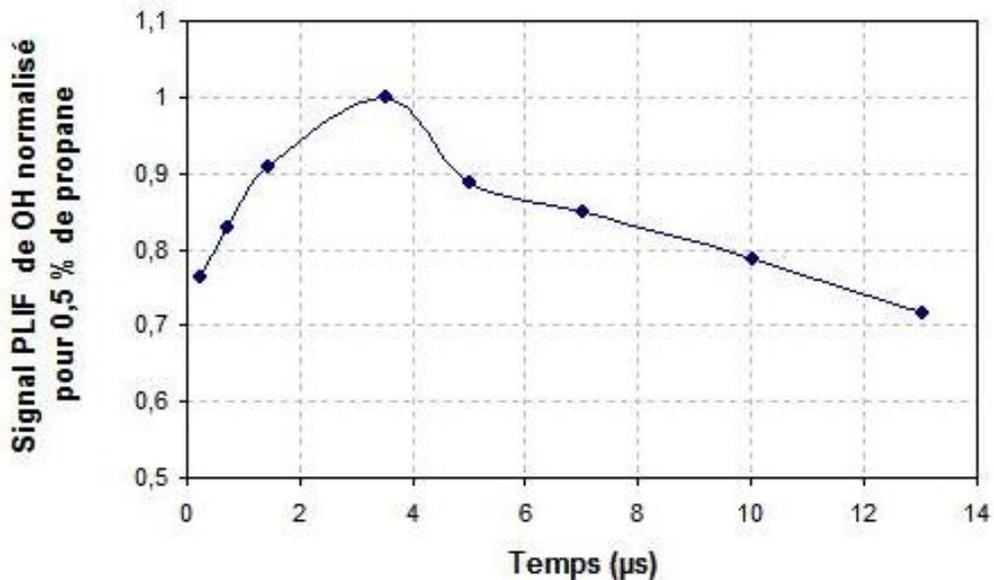


FIGURE 2.18 – Evolution temporelle du radical OH à 0.5 % de propane

Conclusion du chapitre

Pour conclure sur ce chapitre, tous les problèmes rencontrés, qu'ils soient liés à la stabilisation de la décharge, à la calibration des sondes de tension, à la mise en place des différents éléments du dispositif ou encore aux divers dysfonctionnements du montage, n'ont pas toujours été faciles à comprendre et ont pris dans certains cas plusieurs semaines à être résolus, ce qui n'est bien sûr pas évident lorsqu'il y a un planning à respecter.

Après avoir présenté et détaillé tous les dispositifs et diagnostics mis à notre disposition pour nos études, nous allons présenter les différents résultats de nos travaux.

Chapitre 3

Décharge nanoseconde mono-impulsionnelle dans des mélanges air-propane et air-heptane à pression atmosphérique

L'application d'une mono-impulsion haute tension de quelques dizaines de nanosecondes, à front de montée rapide de l'ordre de 2 ns, dans une configuration pointe-plan, nous a permis de mettre à jour un type de décharge encore jamais observé à pression atmosphérique, qualifié de " décharge diffuse " [44]. La caractérisation physique et électrique du développement spatio-temporel de cette décharge a été réalisée dans l'air pur. Les mécanismes impliqués et l'influence des paramètres électriques sur sa propagation ont été discutés et analysés [99] . Néanmoins, pour des applications liées à l'allumage, il paraît justifié de s'intéresser aux modifications induites sur le comportement de la décharge par la présence d'hydrocarbures, entre autres sur son caractère diffus et sur sa capacité à générer de forts courants sans induire de chauffage. Etant gazeux à pression ambiante, facile d'utilisation, et possédant une chaîne carbonée courte favorisant son étude cinétique, le propane (C_3H_8) sera le premier combustible choisi. Dans une deuxième phase, nous nous intéresserons au n-heptane (C_7H_{16}), hydrocarbure plus lourd et liquide à pression atmosphérique, et plus représentatif des carburants automobiles. Nous avons donc réalisé

une caractérisation physique et électrique de la décharge dans des mélanges air/propane et air/n-heptane à différentes concentrations d'hydrocarbure à pression atmosphérique.

3.1 Etude de la décharge dans le propane

Les expériences en présence de propane ont été réalisées avec une impulsion de tension d'amplitude U d'environ 48 kV, une distance inter-électrodes d de 1.6 cm et une durée d'impulsion T réglée à une valeur de 12-13 ns, à savoir des conditions semblables à celles utilisées dans l'air pur. A titre d'exemple, la figure 3.1 présente un exemple des caractéristiques électriques de la décharge pour un mélange à 3 % de propane, avec un courant de l'ordre de 90 A et une énergie d'environ 30 mJ, valeurs supérieures à celles obtenues en moyenne dans l'air et illustrées à la figure 2.6 du chapitre II.

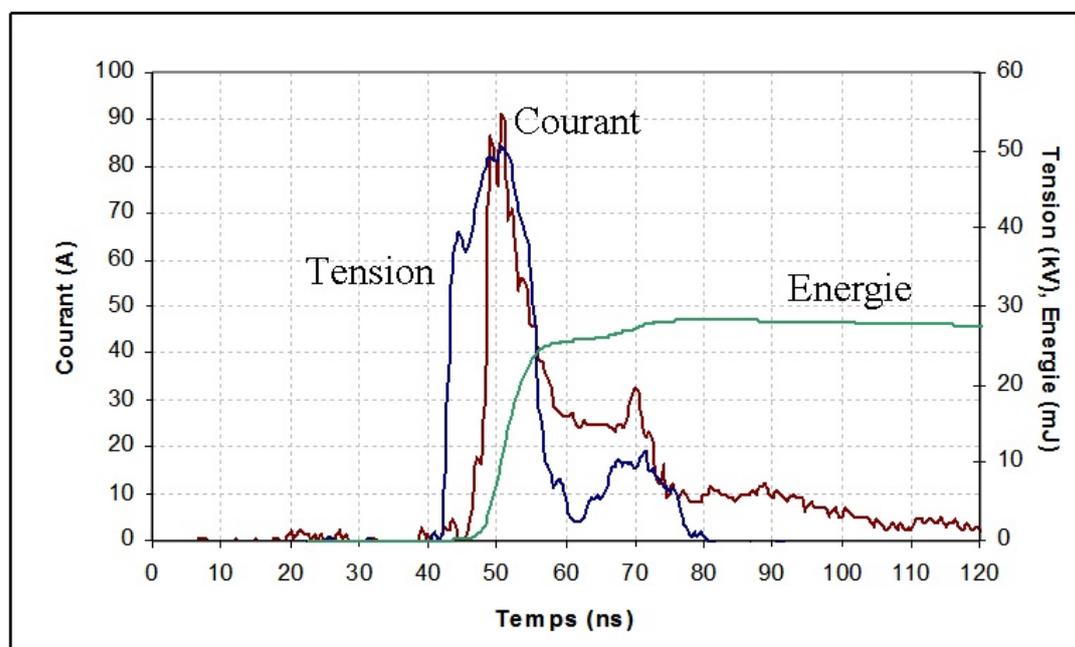


FIGURE 3.1 – Exemple de signaux électriques de la décharge dans un mélange air-propane ($U=50$ kV, $T=13$ ns, $d=1.6$ cm)

3.1.1 Influence de l'hydrocarbure sur le développement du glow

L'étude de l'évolution temporelle de la décharge par imagerie ICCD rapide nous a permis de mettre en évidence dans les premiers instants d'application de la tension une structure inhabituelle similaire à un glow sphérique autour de la pointe. Ce glow, relativement insensible à la présence d'un plan de masse en vis-à-vis, se développe d'autant plus loin dans l'espace inter-électrodes que l'on applique une surtension U/U_s élevée (où U_s est la tension seuil à appliquer en régime continu pour obtenir le claquage du gap), avec un front de montée très raide. La rapidité de ce front induit une vitesse de déplacement des limites de la zone d'avalanche probablement plus grande que la vitesse de dérive des électrons vers la pointe, empêchant la décharge de se structurer comme un streamer [44]. D'autre part, la diffusivité de ce glow dans l'air ne peut s'expliquer que par la présence d'un fond diffus d'électrons germes dans l'ensemble de l'espace inter-électrodes [44], et par le recouvrement d'avalanches se développant simultanément durant la phase de montée de la tension. Ces avalanches sont entretenues sous l'effet d'un champ local plus élevé que le champ d'ionisation critique de 25 kV/cm à pression atmosphérique. Les effets d'écrantage du champ de charge d'espace n'ont probablement pas le temps de se faire sentir sur des temps si courts, empêchant ainsi le développement des canaux localisés de plasma.

Néanmoins, aussitôt qu'un faible pourcentage de propane est introduit dans le mélange, l'extension de ce glow devient de plus en plus limitée et proche de la pointe comme on peut le voir sur les figures 3.2 et 3.3, montrant une succession d'images pour des mélanges air/propane à différentes concentrations de propane. Chacune de ces images est obtenue en ouvrant l'intensificateur de la caméra systématiquement avant l'application de la tension puis en le refermant à différents instants au cours de l'impulsion de tension. Le temps indiqué sur chaque image correspond alors à la durée entre le début du front montant de l'impulsion de tension et l'instant de fermeture de l'intensificateur.

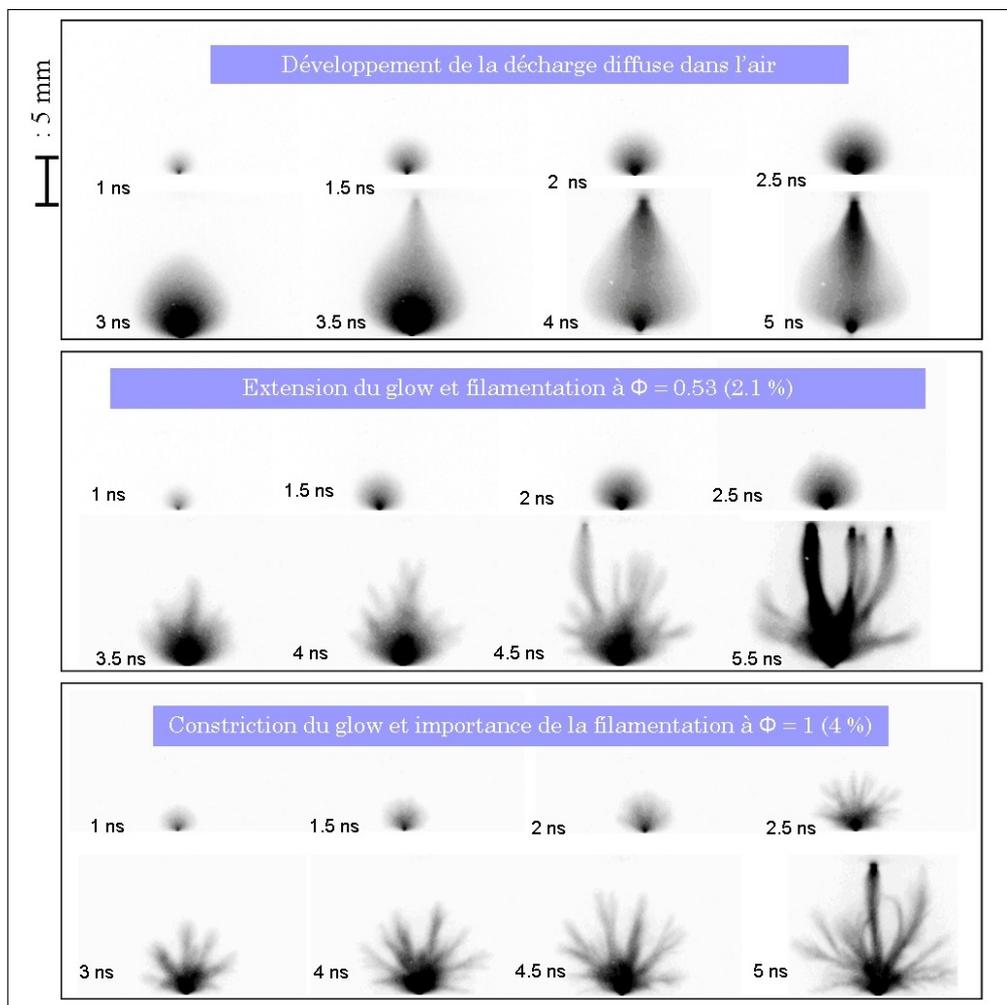


FIGURE 3.2 – Evolution temporelle de la décharge pour une concentration de propane entre 0 % et 4 %

Ainsi, dans l'air pur, 2.5 ns après le début de l'impulsion, c'est-à-dire à la fin de la montée de la tension, une avalanche diffuse s'est développée pour atteindre une taille de 8 mm, alors que pour une concentration de 2 % de propane, l'avalanche ne s'est développée que de 6 mm, et jusqu'à atteindre une taille inférieure à 1 mm pour 10 % de propane, comme nous pouvons le voir sur la courbe de la figure 3.4. En effet, plus on introduit du propane plus l'extension de l'avalanche diminue. Cette constriction favorise la transition vers un régime streamer et une décharge multi-filamentaire qui continue sa propagation vers la cathode. On remarque également que pour des concentrations importantes de propane, l'extension maximale de l'avalanche est atteinte de plus en plus tôt, voire même avant la fin de la montée en tension. Ainsi, avant même

3.1. Etude de la décharge dans le propane

les 2.5 ns de front de montée, commencent à apparaître des filaments de plasma.

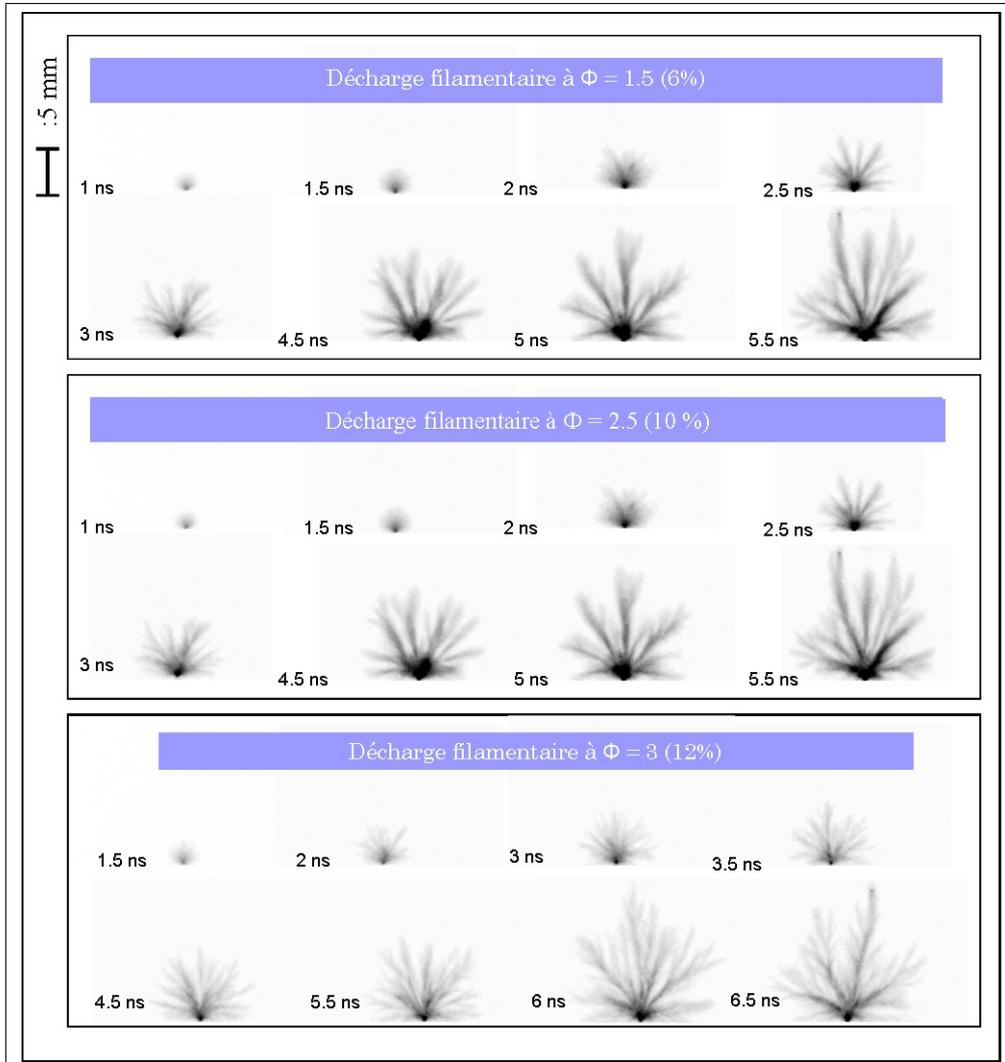


FIGURE 3.3 – Evolution temporelle de la décharge pour une concentration de propane entre 6 % et 12 %

Nous pouvons également observer sur la figure 3.2 que, dans l'air pur, la jonction entre la pointe et le plan s'effectue au bout de 3.5 ns, alors que pour les décharges ayant lieu dans un mélange air/propane, la jonction entre la pointe et le plan a lieu à différents instants. En effet, nous remarquons que pour les concentrations de 2.1 % et 4 % de propane introduites dans le mélange, la jonction a lieu respectivement à 4.5 ns et 5 ns. Comme cela est illustré sur la figure 3.3, au-delà de la stœchiométrie, l'augmentation de la quantité de propane injectée continue à retarder l'arrivée de la décharge au plan. Ainsi, pour 6 % de propane, le plan est atteint au bout

de 5.5 ns, pour 10 % cela met 6 ns, et pour 12 %, on l'atteint après 6.5 ns. Nous allons voir que ce retard croissant est directement lié à l'effet du propane sur la filamentation de la décharge.

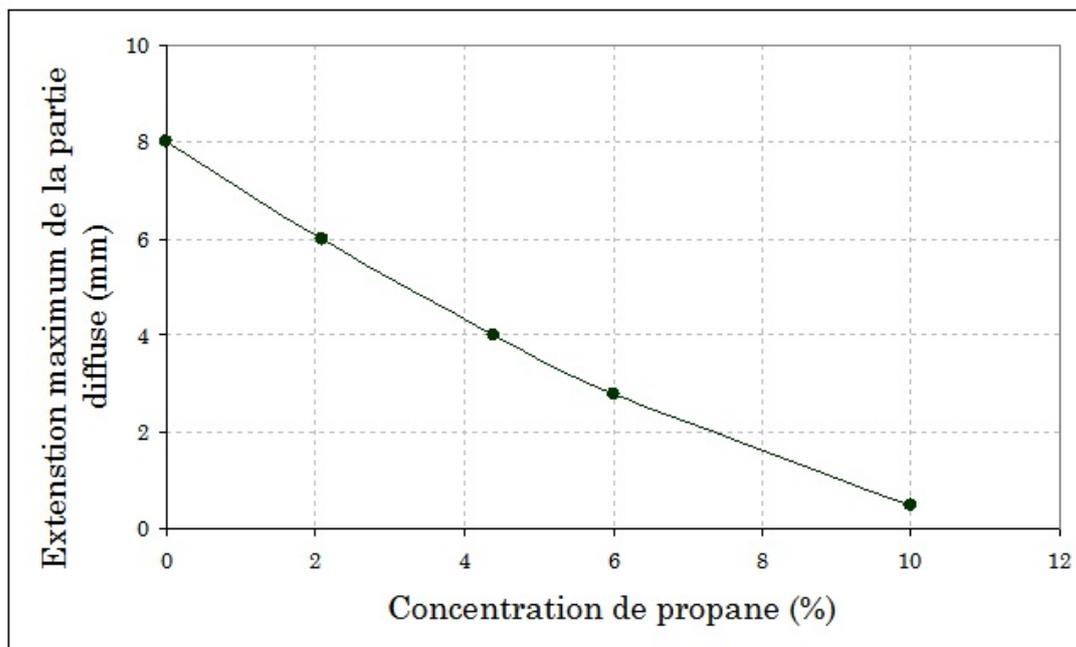


FIGURE 3.4 – Extension du glow diffus selon l'axe pointe-plan en fonction de la concentration de propane

3.1.2 Influence de l'hydrocarbure sur la filamentation de la décharge

Le glow ne se développant que pendant la montée en tension et ce développement étant de plus en plus limité autour de la pointe au fur et à mesure que la concentration en propane est augmentée, la décharge passe naturellement et de plus en plus tôt dans l'espace inter-électrodes dans un mode multi-filamentaire. Les images résolues en temps des figures 3.2 et 3.3 montrent également qu'à concentration croissante, la structure de la décharge possède de plus en plus de filaments et que ceux-ci sont de plus en plus fins et de plus en plus ramifiés. La figure 3.5 illustre également ces effets sur des images intégrées sur la durée de l'impulsion. Cependant, nous remarquons que, si les filaments sont de plus en plus nombreux et distincts jusqu'à 4 %, leur nombre semble se stabiliser entre 6 et 14 % de propane. La ramification des filaments principaux, qui est davantage observée sur les images résolues en temps, semble atteindre une

3.1. Etude de la décharge dans le propane

certaine saturation au-delà de 10 %. De plus, nous constatons que les filaments sont de plus en plus fins pour des concentrations croissantes de 0 à 14 %. L'ensemble de ces observations semble révéler que le propane a pour effet de créer de multiples micro-filaments de plasma émanant de filaments principaux, ces derniers étant de plus en plus fins. Il est alors intéressant de s'intéresser à l'énergie consommée par ces filaments principaux après leur arrivée au plan.

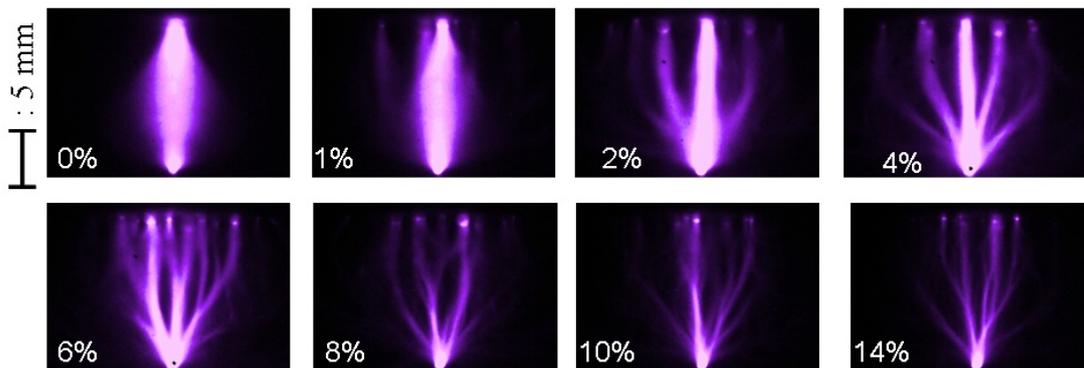


FIGURE 3.5 – Effet de la concentration de propane sur la filamentation de la décharge ($U= 48$ kV, $T= 13$ ns, $d=1.6$ cm)

3.1.3 Dépôt d'énergie dans un mélange air-propane

La courbe de la figure 3.6 représente l'évolution de l'énergie électrique consommée par la décharge en fonction de la concentration de propane. Cette évolution se traduit par une première augmentation entre 10 et 30 mJ environ jusqu'à environ 4 % de propane puis par une saturation pour des concentrations supérieures. Si l'on met ces résultats en regard de l'évolution filamentaire de la décharge décrite précédemment, on peut conclure que l'augmentation de la concentration en propane jusqu'à environ 4 % permet, par l'augmentation du nombre de filaments, de déposer plus d'énergie. Ensuite, à partir de 6 %, l'injection d'énergie sature avec un nombre de filaments principaux globalement constants. Toutefois, ceux-ci étant de plus en plus fins, on peut considérer que la densité volumique d'énergie est de plus en plus importante. De plus, pour des concentrations élevées, on a vu que les filaments arrivent de plus en plus tard au plan, ce qui devrait avoir tendance à diminuer le courant global de la décharge pour une même durée d'impulsion de tension. Cela n'est pas observé et conforte l'idée que le propane a tendance à augmenter le courant par filament et la densité volumique d'énergie déposée. Cela est

important pour les objectifs de l'étude qui sont de voir les capacités de la décharge à allumer un mélange combustible.

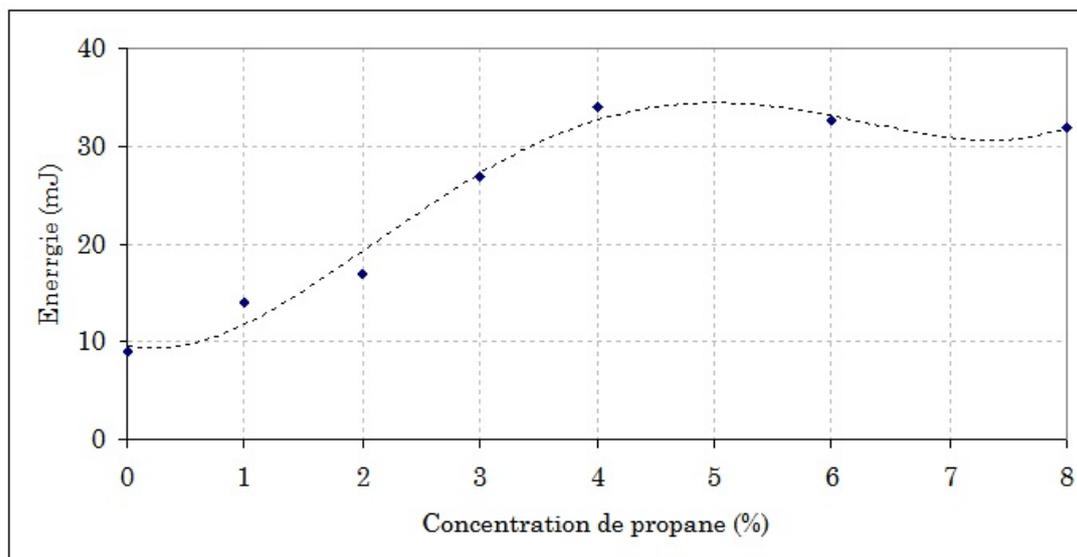


FIGURE 3.6 – Énergie de la décharge en fonction de la concentration de propane dans le mélange avec l'air à la pression atmosphérique

3.2 Étude de la décharge dans le n-heptane

L'étude de la décharge nanoseconde a mis en évidence un comportement filamentaire dans le propane. Il peut être alors intéressant de faire la même analyse pour un autre hydrocarbure comme le n-heptane et de comparer leurs effets. Pour des problèmes techniques desquels nous n'avons pas pu nous extraire, les expériences ont dû être faites dans le n-heptane pour une distance inter-électrodes d de 1.1 cm, plus faible que celle utilisée pour le propane (1.6 cm). Pour des caractéristiques de tension (amplitude et durée) similaires, la modification de cette distance s'est alors révélée avoir des effets importants sur le caractère filamentaire de la décharge. Nous en discuterons par la suite lors de la comparaison entre les deux hydrocarbures. La figure 3.7 présente un exemple d'oscillogrammes de tension, de courant et d'énergie dans un mélange air/n-heptane (1 %). Suite à la remarque précédente, on remarque que pour une même impulsion, le courant et donc l'énergie sont deux fois plus importants que dans le propane.

3.2. Etude de la décharge dans le n-heptane

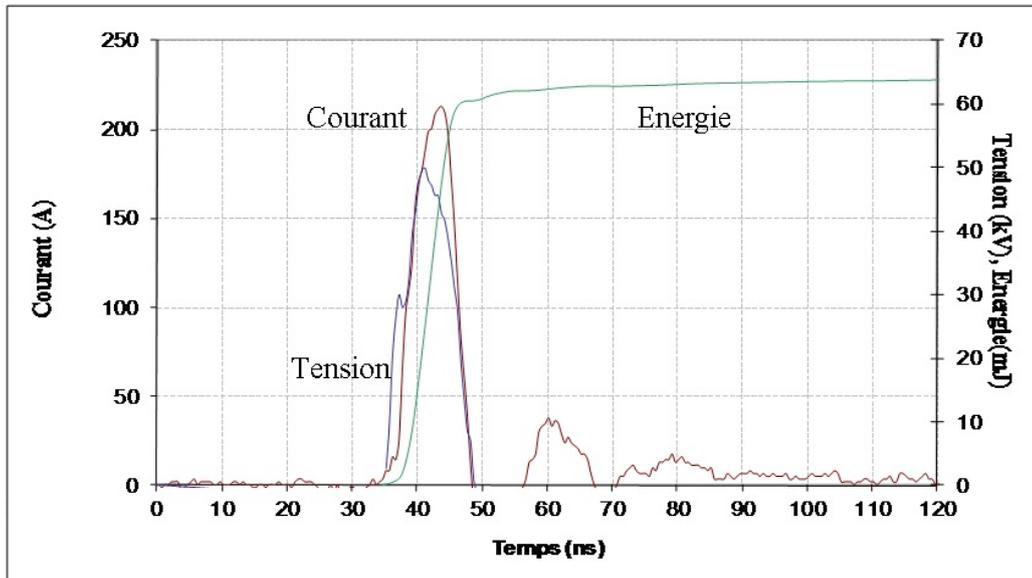


FIGURE 3.7 – Exemple des signaux électriques de la décharge dans un mélange air/n- heptane ($U = 50$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.1$ cm, 1 % de n-heptane)

3.2.1 Effet de l'hydrocarbure sur le développement du glow

La figure 3.8 montre une succession d'images pour différents mélanges air/n-heptane. Pour des raisons techniques, nous avons dû nous limiter à une concentration de 6 %, ce qui représente une richesse Φ de 3.1 légèrement inférieure à la limite haute d'inflammabilité(6.7 %). On constate tout d'abord que, dans l'air pur et pour une distance inter-électrodes de 1.1 cm et non plus de 1.6 cm, l'avalanche se développe toujours sous forme d'un glow diffus pendant les 2.5 premières nanosecondes. Son extension maximale à partir de la pointe est alors identique à celle obtenue pour 1.6 cm et illustrée à la figure 3.2. Cela est en accord avec l'étude faite dans la thèse de N.Moreau [44] montrant que, pour une valeur de tension U constante, la variation de la distance inter-électrodes ne modifie pas significativement la phase d'avalanche et sa durée.

Dans notre cas, seul le faible écart des amplitudes de l'impulsion de tension (48 et 50 kV pour le propane et l'heptane respectivement) pourrait éventuellement induire une différence sur les extensions maximales du glow. Par contre, il est clair que la diminution de la distance permettra une jonction au plan plus rapide (3 ns au lieu de 3.5 ns) et donc une durée de mise

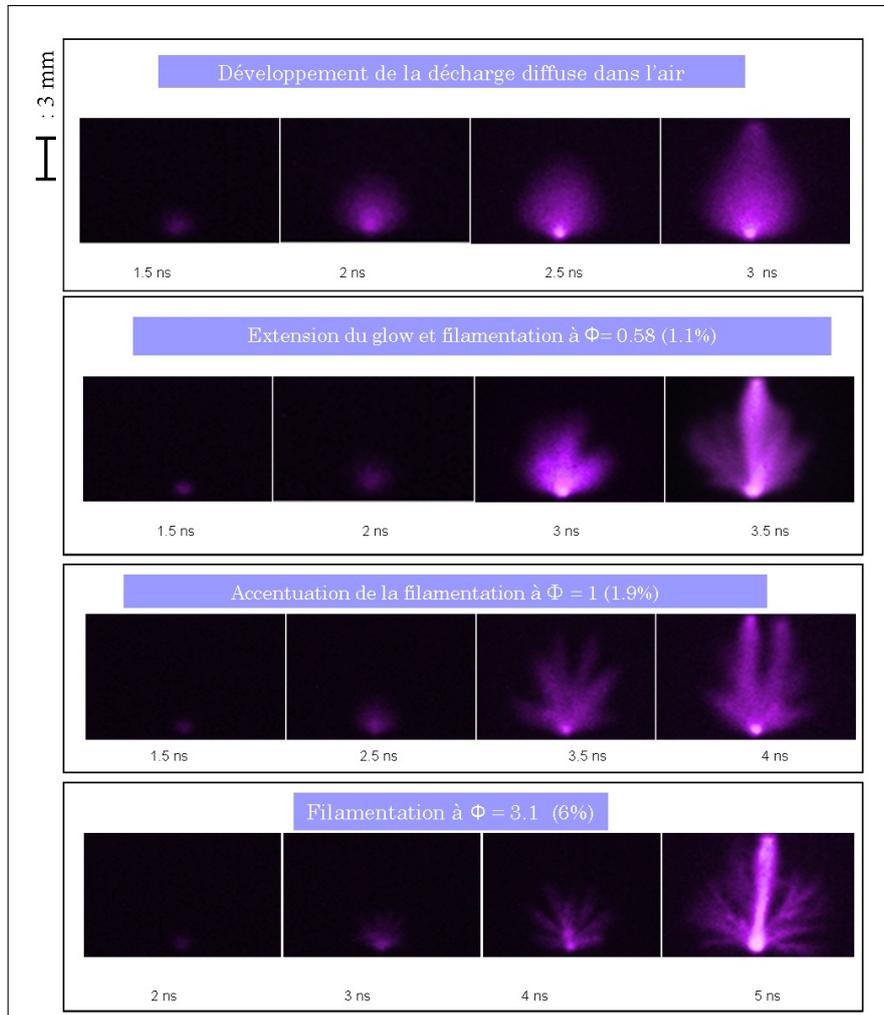


FIGURE 3.8 – Evolution temporelle de la décharge en fonction de la concentration de n-heptane

en conduction plus importante. Dès l’instant où un faible pourcentage de n-heptane est introduit dans le mélange, l’extension du glow se trouve restreinte au voisinage proche de la pointe. De la même manière qu’avec le propane, le n-heptane réduit l’extension de l’avalanche conduisant plus rapidement à une décharge filamentaire se propageant en régime streamer. Cet effet est d’autant plus important que la concentration en heptane est élevée. D’autre part, le plan est atteint d’autant plus tardivement que la concentration en heptane est élevée. Ainsi, pour une concentration de 1.1 %, la jonction a lieu en 3.5 ns. Pour 1.9 %, elle nécessite 4 ns. A 6 %, le contact avec le plan se produit encore plus tard, à savoir 5 ns.

3.2.2 Effet sur la filamentation et l'énergie de la décharge

Les résultats de notre étude montrent donc le caractère filamentaire de la décharge en présence du n-heptane. La figure 3.9 souligne cet effet en fonction de la proportion d'hydrocarbure. Les images de la décharge sont intégrées sur 20 ns et montrent que l'augmentation de la quantité de n-heptane s'accompagne d'un accroissement du nombre de filaments et d'une diminution de leur diamètre apparent.

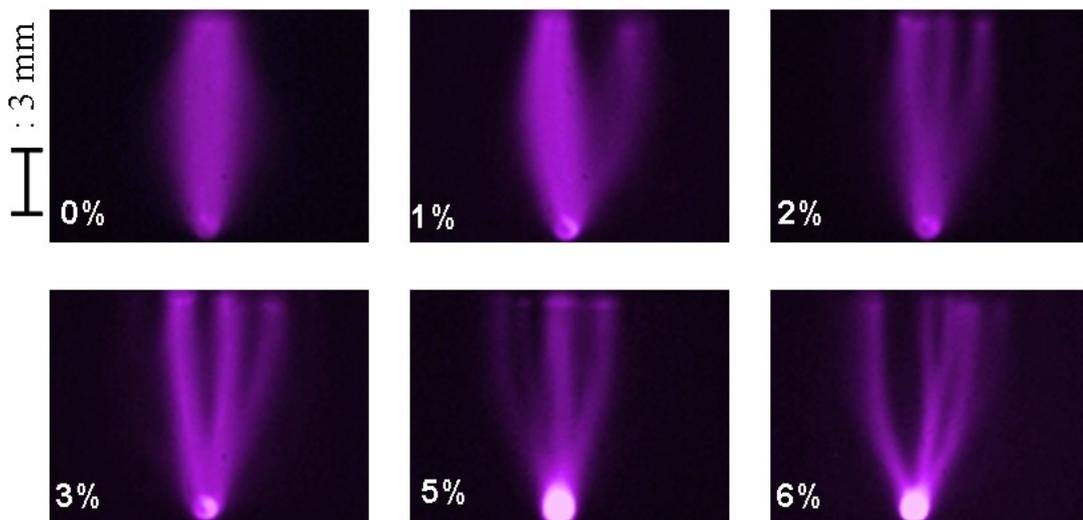


FIGURE 3.9 – Effet de la concentration de n-heptane sur la transition de la décharge diffuse vers le filamentaire

D'autre part, à concentration d'heptane croissante, l'énergie consommée par la décharge augmente atteignant une saturation à partir de 3 %. Cela est illustré par la courbe bleue de la figure 3.10 . Pour une concentration de 1.9 % correspondant à la stœchiométrie, l'énergie est de 80 mJ. A titre de comparaison, nous avons tracé l'énergie moyenne de la décharge pour une distance inter-électrode de 1.6 cm (courbe verte), avec une valeur de 20 mJ à 1.9 %. Les évolutions sont similaires avec un plateau de saturation semblant être atteint pour des concentrations plus faibles à plus faible distance.

Nous avons également reporté sur cette figure les niveaux d'énergie obtenus dans le propane pour une distance de 1.6 cm. Il semble que l'énergie soit très légèrement supérieure pour l'heptane avec un écart d'environ 30 % pour des concentrations supérieures à 4 %.

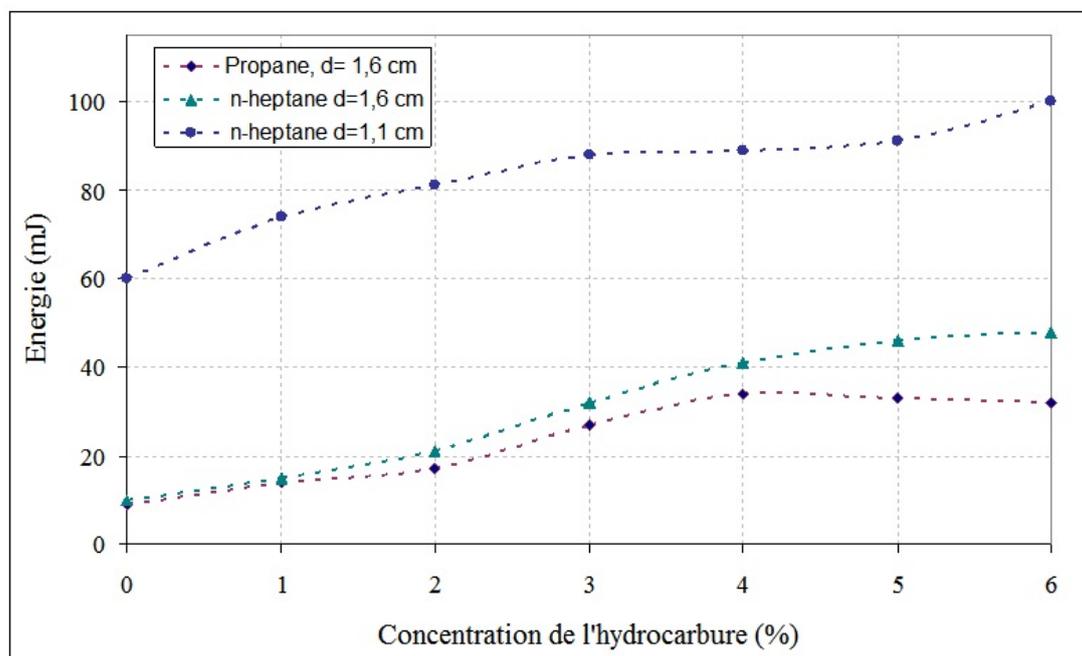


FIGURE 3.10 – Energie moyenne consommée par la décharge en fonction de la concentration de n-heptane ($U = 50$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.1$ et 1.6 cm)

3.2.3 Etude comparative avec la décharge dans le propane

La comparaison des résultats précédents montre des effets similaires du propane et du n-heptane sur la décharge. Néanmoins, ces études ont été obtenues dans les mêmes conditions de tension, de durée d'impulsion et de front de montée mais avec des distances inter-électrodes différentes. Or, bien que ce paramètre ait une influence négligeable sur le développement du glow, nous allons voir qu'il a un effet important sur le comportement filamentaire de la décharge. Nous proposons donc de reprendre une étude comparative se focalisant sur les effets de la nature de l'hydrocarbure d'une part (à même concentration et même distance) et ceux de la distance inter-électrodes d'autre part (pour un hydrocarbure à une concentration donnée).

3.2.3.1 Comparaison en fonction de l'hydrocarbure

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la décharge pour une même distance inter-électrodes de 1.1 cm et une même concentration de 2% en hydrocarbure. Dans ces conditions, le changement d'hydrocarbure met en évidence deux effets principaux

3.2. Etude de la décharge dans le n-heptane

visualisés sur les images résolues en temps de la figure 3.11. D'une part, nous constatons que l'extension maximale du glow atteinte au bout de 2.5 ns est plus importante dans le propane que dans le n-heptane. D'autre part, et cela est probablement une conséquence du premier effet, la filamentation de la décharge se produit plus tôt dans le cas du n-heptane et conduit, au moment de la jonction au plan, à une structure légèrement plus filamentaire que dans le cas du propane.

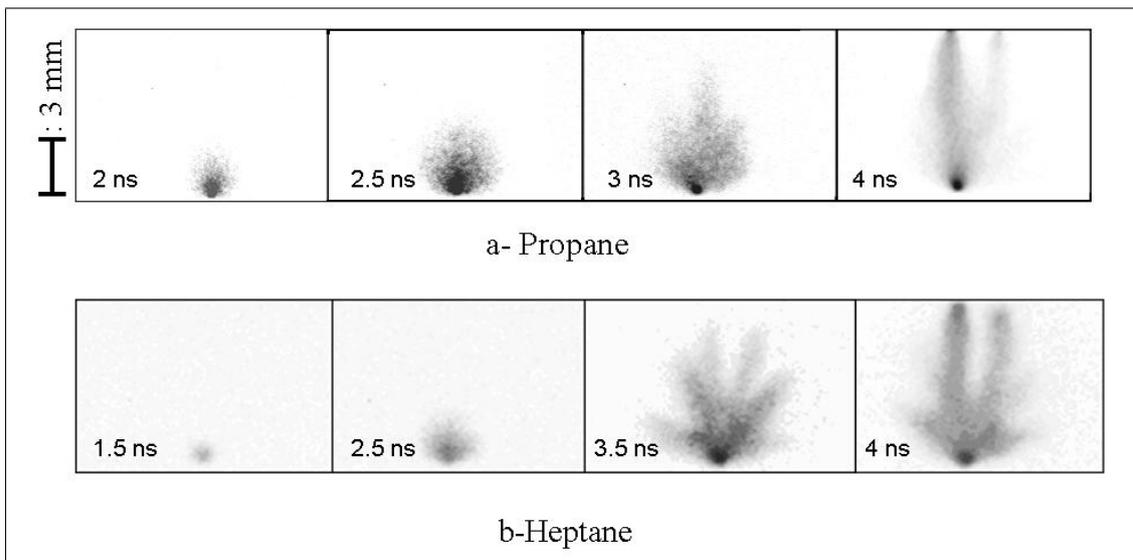


FIGURE 3.11 – Comparaison de l'évolution temporelle de la décharge pour le deux hydrocarbures ($U = 48$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.1$ cm, 2 %)

3.2.3.2 Comparaison en fonction de la distance inter-électrodes

En réalisant des images intégrées sur 20 ns de la décharge en présence de 6 % de propane ou d'heptane pour deux distances pointe-plan de 1.1 et 1.6 cm, un effet d'accentuation de la filamentation avec la distance peut être mis en évidence. Cela se traduit par une augmentation du nombre de filaments par ramification et une diminution de leur diamètre apparent. Les images de la figure 3.12 confirme également l'accentuation de la filamentation dans le n-heptane. On peut remarquer également pour les deux hydrocarbures un élargissement radial significatif des décharges pour des distances inter-électrodes plus grandes.

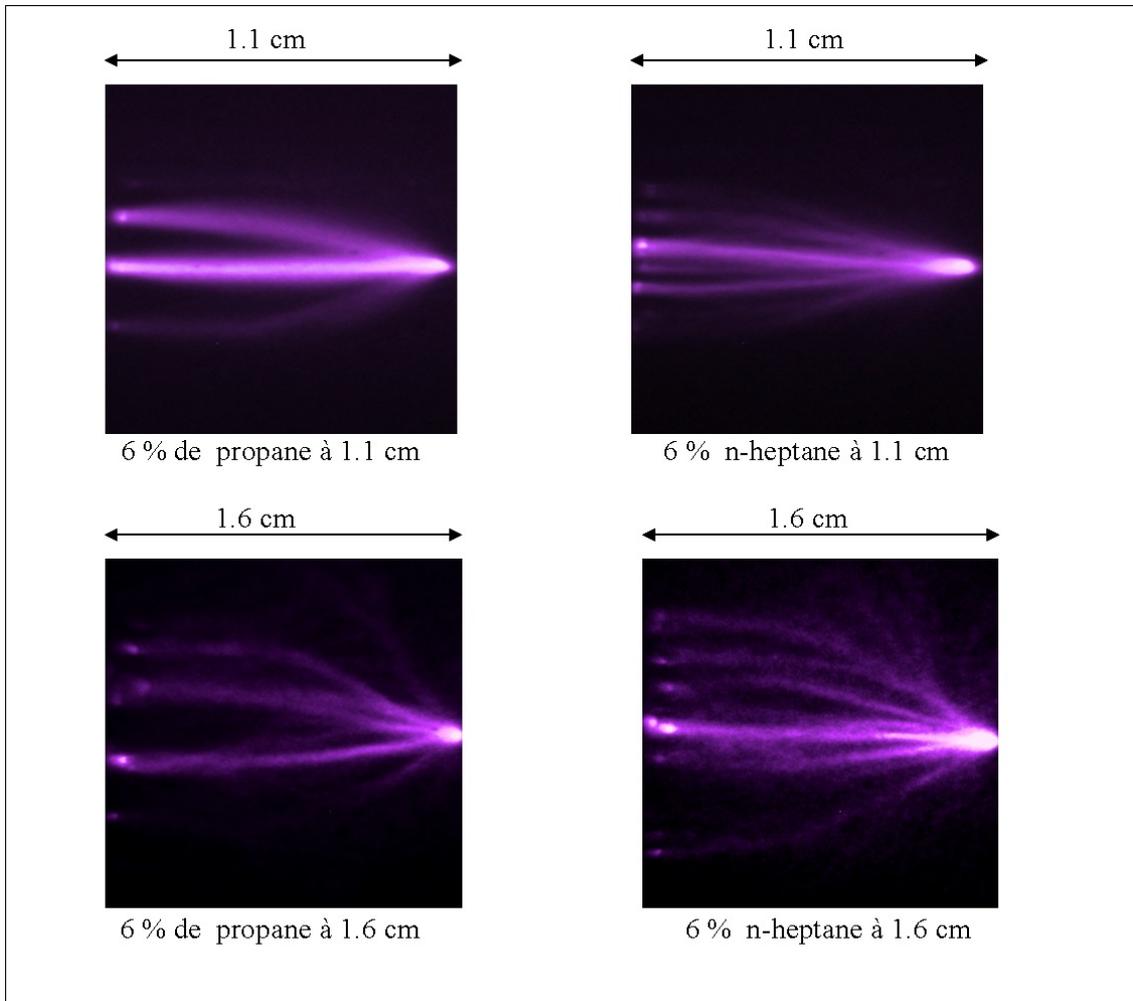


FIGURE 3.12 – Comparaison du comportement de la décharge pour deux distances inter-électrodes ($U= 48$ kV, $T = 13$ ns, 6 %)

3.3 Discussion sur le rôle de l'hydrocarbure dans la transition diffus / filamentaire de la décharge

Dans les parties précédentes, nous avons mis en évidence l'effet du propane et du n-heptane sur la filamentation d'une décharge qui a la propriété d'être diffuse dans l'air pur. Pour tenter de comprendre cet effet, il est donc nécessaire de revenir sur les raisons pour lesquelles une décharge créée dans l'air par une très forte surtension prend un caractère complètement diffus. Une fois identifiés les mécanismes responsables et les paramètres clés, nous nous intéresserons à leur modification éventuelle par les hydrocarbures.

3.3.1 Retour sur les mécanismes envisagés

Une décharge en configuration pointe-plan à pression atmosphérique présente classiquement un caractère filamentaire très prononcé, lié à la structuration d'une avalanche primaire en une onde d'ionisation localisée appelée streamer [51, 52]. Lorsque le temps de montée en tension devient suffisamment court et comparable au temps caractéristique de développement de la décharge, la structuration de l'avalanche en streamer reste limitée. En effet, la rapidité d'application du champ électrique externe empêche la charge d'espace de devenir suffisamment importante pour écranter ce champ. Cette " macro-avalanche " se dilate alors sous l'effet combiné du champ externe croissant et de son champ propre, juste suffisant pour atteindre en amont les valeurs de champ critique d'ionisation (autour de 25 kV.cm^{-1} dans l'air) [99]. Malgré tout, pour expliquer le maintien et l'extension de cette " macro-avalanche " sous une forme diffuse, il est nécessaire de considérer l'existence d'une densité d'électrons germes répartie en amont, induisant de multiples avalanches secondaires se recouvrant et l'alimentant. Si l'origine de ces électrons est discutable, N. Moreau propose dans sa thèse plusieurs scénarios possibles :

- Une première hypothèse est de considérer les électrons naturellement présents dans l'air sous l'effet de radiations cosmiques et éventuellement ceux attachés à l'oxygène moléculaire selon une densité relativement uniforme. Dans le cas où l'application du champ électrique serait progressive et lente, on peut imaginer que ces électrons vont être tous collectés à la pointe avant même que l'on atteigne le champ critique d'ionisation. Dans cette configuration, l'amorçage de l'avalanche et de la décharge sera dépendant de la présence ultérieure et statistique d'un électron. Cet électron sera localisé dans l'espace et conduira de manière aléatoire à une décharge localisée et à un streamer. Si l'application du champ est très rapide comme dans notre cas, on peut considérer que la densité initiale d'électrons est toujours présente de manière uniforme dans l'espace lorsque les phénomènes d'ionisation deviennent efficaces et intenses. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'amorçage de la décharge nanoseconde à forte surtension ne souffre d'aucun jitter. Pour considérer l'effet des hydrocarbures sur ce mécanisme, il faudra s'intéresser à la modification qu'ils pourraient induire sur les vitesses de dérive des électrons.

- Une deuxième hypothèse est la génération d'électrons secondaires en tête d'avalanche par photo-ionisation UV du gaz. Ce mécanisme est communément admis pour expliquer la propagation d'un streamer positif générant localement un champ électrique très intense et un rayonnement UV isotrope. Il peut être alors intéressant d'étudier l'influence de la présence d'hydrocarbures sur les coefficients de photo-ionisation et les longueurs d'absorption. Toutefois, l'implication de la photo-ionisation dans le mécanisme de propagation même de la macro-avalanche diffuse reste probablement limitée à la considération des faibles valeurs de champ électrique en périphérie (de l'ordre du champ critique).
- Une dernière hypothèse serait la génération d'électrons par photo-ionisation X. L'étude de N. Moreau a montré l'existence de ce rayonnement X dans la décharge nanoseconde et cela est confirmé par d'autres travaux dans des configurations similaires [96, 97]. Nous avons alors considéré que ce rayonnement était possible par l'impact d'électrons très énergétiques, dits " runaway " à la pointe. L'accélération continue de ces électrons serait permise par les fortes valeurs de champ atteintes au voisinage de la pointe. Dans cette hypothèse, il convient de s'intéresser aux effets des hydrocarbures sur les mécanismes de génération de ce type d'électrons et sur l'absorption du rayonnement X observé.

3.3.2 Vitesse de dérive des électrons et champ critique d'ionisation dans les hydrocarbures

La présence d'hydrocarbure est susceptible de modifier les valeurs des paramètres physiques intervenant dans le développement d'une avalanche électronique et dépendant de la nature du gaz. Il peut s'agir ainsi des coefficients d'ionisation α et d'attachement η , de la vitesse de dérive électronique v_e ou encore du champ critique d'ionisation E_{crit} .

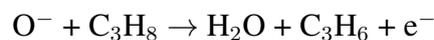
Peu d'études et de résultats expérimentaux traitent des coefficients d'ionisation dans les hydrocarbures et pour des valeurs de champ électrique élevées. Si aucune donnée n'est disponible pour le n-heptane, quelques références nous ont toutefois permis d'évaluer ce coefficient dans le propane [104, 105, 106]. Le coefficient d'ionisation est généralement donné sous la forme de l'équation de Townsend suivante :

3.3. Rôle de l'hydrocarbure dans la transition diffus / filamentaire de la décharge

$$\alpha(E) = A.P.\exp\left(-\frac{B.P}{E}\right)$$

où E désigne le champ électrique, P la pression et A et B deux constantes dépendantes de la nature du gaz considéré. Pour le propane, les différentes études concordent sur les valeurs de A et B qui sont respectivement d'environ $35 \text{ cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ et $450 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ pour des valeurs de champ E comprises entre 190 et 600 kV.cm^{-1} à 1 bar. Ces valeurs sont donc plus élevées que celles communément admises pour N_2 ($12 \text{ cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ et $342 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$) et pour l'air pur ($15 \text{ cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ et $365 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$) pour des valeurs de champ comparables. Les valeurs de α correspondantes à la pression atmosphérique sont comprises entre 0.5 et 1.10^4 cm^{-1} , à comparer aux valeurs dans l'air atmosphérique comprises entre 0.2 et $0.5.10^4 \text{ cm}^{-1}$.

De la même manière, il serait nécessaire de connaître les valeurs du coefficient d'attachement η dans le propane afin de pouvoir en déduire l'ionisation effective d'une avalanche. Une autre manière de voir cela est de définir les valeurs de champ électrique pour lesquelles le coefficient d'ionisation α devient supérieur au coefficient d'attachement η . Une étude de modélisation très récente sur les mécanismes d'ionisation dans des mélanges air-propane à pression atmosphérique a justement permis d'évaluer ce champ critique d'ionisation pour différentes concentrations de propane comprises entre 0 et 10 % [107]. Ce modèle est basé sur la prise en compte des différents processus d'ionisation impliquant N_2 , O_2 et C_3H_8 et montre que le champ critique décroît d'environ 25 kV.cm^{-1} dans l'air pur à 13.5 kV.cm^{-1} avec 10 % de propane. D'après les auteurs, cette sensibilité du champ à la présence de propane serait dû à la prise en compte dans le modèle d'une réaction de détachement électronique de l'ion O^- suite à une collision avec une molécule de propane [108] :



Avec l'ensemble de ces résultats, on s'aperçoit donc que l'ajout de propane dans l'air a tendance à favoriser l'ionisation et à diminuer la valeur du champ critique d'ionisation. En ne tenant compte que de cet effet, le développement du glow diffus de la décharge nanoseconde étudiée, supposé contrôlé en partie par le champ critique d'ionisation, devrait alors être accentué. Or, c'est le contraire qui est observé.

Si le champ critique d'ionisation est un paramètre important dans le développement de notre décharge, c'est en partie le champ de charge d'espace créé par la macro-avalanche qui permet de l'atteindre sur de grandes distances. Ce dernier est d'autant plus faible que la charge d'espace est faible et celle-ci dépend entre autres de la quantité d'électrons captés à la pointe pendant sa propagation et de la vitesse à laquelle ils sont collectés. Il est donc intéressant de regarder l'effet d'un hydrocarbure sur la vitesse de dérive des électrons dans des champs électriques élevés. La plupart des données empiriques recueillies dans la littérature concernent des gaz purs et/ou des domaines de champ électrique de relative faible amplitude [107, 109, 110]. Dans Korolev et Mesyats [111], des ordres de grandeur de vitesse de dérive électronique sont donnés pour le méthane ou le benzène à des champs supérieurs à 90 kV.cm^{-1} et ces valeurs semblent légèrement inférieures à celles données dans l'azote et l'oxygène. A titre d'exemple, pour un champ de 150 kV.cm^{-1} , les électrons dérivent à $4.7 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$ dans N_2 et à $3.2 \cdot 10^7$ dans CH_4 . D'une manière générale, si les électrons dérivent moins vite dans le propane et l'heptane, la charge d'espace globale de la macro-avalanche résultant de cette dérive et le champ qu'elle induit en son voisinage resteront plus modérés que dans l'air pur. Ainsi, la distance sur laquelle le champ sera supérieur au champ critique d'ionisation sera plus courte et le développement du glow plus restreint.

3.3.3 Photo-ionisation dans les hydrocarbures

Il est bien admis dans la littérature que le processus majeur d'ionisation de l'air à l'avant d'une tête de streamer est la photo-ionisation de la molécule d'oxygène ($I_{\text{O}_2} = 12.2 \text{ eV}$) par les photons émis lors des processus de désexcitation de l'azote moléculaire ($I_{\text{N}_2} = 15.6 \text{ eV}$) et dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'oxygène [112]. L'azote est alors préalablement excité par les électrons dont la dispersion en énergie est très large. A titre de comparaison, les énergies seuil d'ionisation du propane et de l'heptane sont respectivement de 10.95 et 9.93 eV [113]. Ces valeurs étant plus faibles que celles de l'oxygène, elles pourraient ainsi faciliter l'ionisation du milieu. Cependant, d'après une étude de modélisation menée par S. Panchesnyi [114], il semble que l'introduction dans l'air d'un hydrocarbure léger comme le méthane entraîne une diminution de la longueur d'absorption du rayonnement photo-ionisant. Ce

3.3. Rôle de l'hydrocarbure dans la transition diffus / filamentaire de la décharge

phénomène a également été observé par G. Naidis, montrant l'impact des molécules de méthane sur le coefficient de photo-ionisation [115]. Ce coefficient, noté Ψ , est défini de la manière suivante :

$$\Psi = R_{ph} / (R_{ion} \cdot P \cdot h \cdot \Theta),$$

où R_{ph} désigne le nombre de paires électron - ion générées par unité de temps, suite à l'absorption de photons ionisants dans un volume situé à la distance r de la source. R_{ion} est le nombre de collisions ionisantes par unité de temps. P est la pression, h est la profondeur du volume d'interaction et Θ est l'angle solide définissant la fraction des radiations émises interceptée par le volume d'interaction.

L'effet d'absorption des rayonnements ionisants par les molécules de méthane est pris en compte dans Ψ par le facteur suivant :

$$Z_{CH_4} = \exp(-k_{CH_4} \cdot r)$$

où k_{CH_4} est le coefficient d'absorption égal au produit de la densité de molécules de méthane n_{CH_4} par la section efficace σ_{CH_4} . Selon [116], $\sigma_{CH_4} \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ dans la gamme de longueur d'onde 98 - 102.5 nm. Sur la figure 3.13, le coefficient de photo-ionisation est donné dans l'air pur et dans un mélange N_2 (71.5 %) : O_2 (19 %) : CH_4 (9.5 %) à pression atmosphérique. Il ressort de ces courbes que l'effet d'absorption des radiations par les molécules de méthane est très important par rapport à celui de l'air. En effet, à 0.1 cm de la source, le coefficient de photo-ionisation chute d'un peu moins de deux ordres de grandeur dans l'air, alors que cette même atténuation est atteinte sur 0.02 cm pour le mélange air / méthane.

Cet effet d'absorption des radiations peut être généralisé aux hydrocarbures plus lourds comme le propane ou le n-heptane. En effet, d'après [117] et dans les mêmes conditions de pression et de longueur d'onde, les sections efficaces d'absorption du propane et du n-heptane sont respectivement de $4 \cdot 10^{-17}$ et $18 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ et donc plus élevées que celle du méthane. Ces valeurs laissent supposer que les rayonnements ionisants seront davantage absorbés en présence de propane et d'heptane à des concentrations similaires à celles considérées par Naidis pour le méthane.

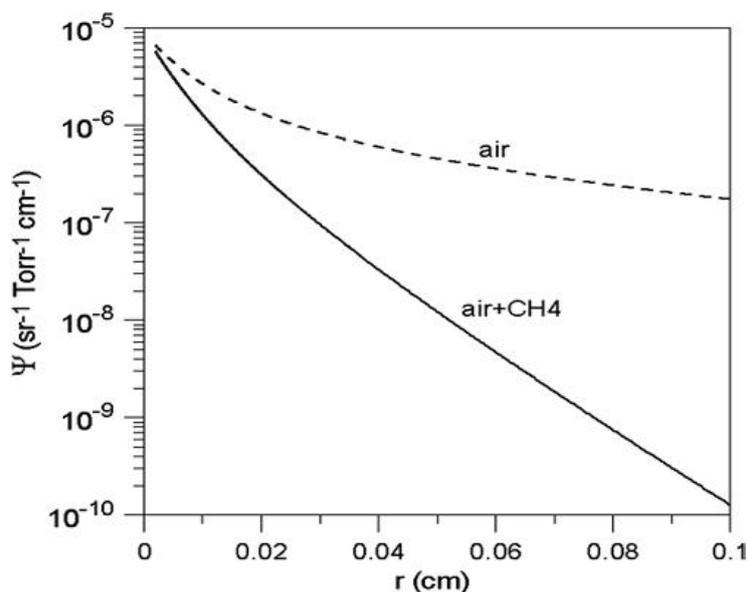


FIGURE 3.13 – atténuation du coefficient de photo-ionisation $\Psi(r)$ dans l'air et dans un mélange $N_2 : O_2 : CH_4$ (71.5 : 19 : 9.5)

Malgré ces considérations, il est peu probable que la première phase de propagation diffuse de la décharge nanoseconde en présence d'hydrocarbure soit contrôlée par la photo-ionisation. En effet, les valeurs de champ électrique local à la périphérie de la macro-avalanche (glow) sont certainement proches de celle du champ critique d'ionisation et donc relativement trop faibles pour induire une photo-ionisation conséquente. D'autre part, les longueurs d'absorption de ce type de rayonnement restent très courtes que ce soit dans l'air ou en présence d'hydrocarbures. L'effet des hydrocarbures devrait donc rester très localisé et ne pas modifier l'extension du glow sur plusieurs millimètres comme cela est observé.

Toutefois, au moment où l'extension du glow est maximale et où la décharge transite en mode filamentaire, on peut imaginer que la création des têtes de streamer peut être influencée par l'efficacité de la photo-ionisation et les longueurs d'absorption. Ainsi, la diminution de ces longueurs en présence d'hydrocarbure pourrait expliquer la tendance, précédemment décrite, à former des filaments plus fins pour des concentrations de propane ou d'heptane croissantes. Une étude de modélisation de S. Panchesny confirme ce type d'effet et montre la diminution du rayon de filaments de streamer suite à une augmentation de concentration en méthane [114].

Une étude expérimentale réalisée par Zuzeeck et al. [118] a montré qu'un hydrocarbure comme

l'éthylène (C_2H_4) avait un effet sur le caractère uniforme d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) basse pression (40 Torr), créée par impulsions nanosecondes négatives ($U = -20$ kV, $T = 25$ ns, $f = 40$ kHz). L'ajout d'une très faible concentration d'éthylène entre 0.07 et 0.7 % a tendance à déstabiliser la décharge et à entraîner rapidement sa filamentation. Les auteurs suggèrent alors que cette filamentation est partiellement liée aux instabilités dues à une intensification locale du taux d'ionisation et du chauffage. En effet, il est connu que la baisse du potentiel d'ionisation d'un gaz, induite par l'ajout d'une molécule comme l'éthylène, contribue à l'accentuation du développement d'instabilités d'ionisation et de chauffage [119]. Dans notre cas, les potentiels d'ionisation du propane et de l'heptane sont respectivement de 10.9 et 9.9 eV, i.e. du même ordre de grandeur que celui de l'éthylène (10.5 eV) et plus faibles que ceux de N_2 (15.6 eV) et O_2 (12.2 eV). On peut donc supposer que de telles instabilités puissent également intervenir dans l'effet de filamentation observé sur la décharge diffuse étudiée.

3.3.4 Electrons Runaway et génération X en présence d'hydrocarbures

La limitation de l'extension du glow diffus suite à l'introduction d'un hydrocarbure peut trouver ses origines dans des phénomènes d'interaction se produisant sur des distances de plusieurs millimètres. Le rayonnement UV étant absorbé sur des distances beaucoup plus courtes, il ne nous semble pas décisif dans notre approche. Il paraît plutôt légitime de considérer des rayonnements de plus forte énergie et donc de plus courte longueur d'onde comme le rayonnement X qui pourrait être la source d'une pré-ionisation efficace et étendue de l'espace inter-électrodes. Une précédente étude réalisée par N. Moreau a mis en évidence l'émission d'un rayonnement X lorsque la décharge nanoseconde est réalisée dans l'air pur. Cette émission s'est avérée inhomogène et localisée au voisinage de la pointe, là où le champ électrique est le plus intense. De la même manière, une récente étude réalisée par Shao et Tarasenko [96] a montré la génération de rayons X dans une décharge couronne nanoseconde réalisée dans l'air à pression atmosphérique ($U = -90$ kV, $T = 40$ ns, $f = 1$ kHz). Les auteurs expliquent alors ce rayonnement par la génération d'électrons " runaway " dans leur décharge et leur impact sur l'anode. La présence de ce type d'électrons dans notre décharge est fort probable et il devient intéressant d'en connaître les mécanismes d'émission et de voir comment l'ajout d'un hydrocarbure pourrait en modifier les

propriétés.

La génération d'électrons " runaway " résulte de l'application d'un champ électrique suffisamment intense pour que les électrons acquièrent une énergie supérieure à celle qu'ils perdent par collisions inélastiques. De fait, ils entrent dans un régime d'accélération continue et les énergies qu'ils peuvent alors atteindre au moment de leur impact sur une électrode sont suffisantes pour induire un rayonnement X.

Un flux stable d'électrons monoénergétiques [109], d'énergie ϵ , accélérés de la cathode vers l'anode par un champ électrique E obéit à l'équation d'équilibre suivante :

$$\frac{d\epsilon}{dx} = eE - F(\epsilon) \quad (1)$$

où x est la distance à la cathode et $F(\epsilon)$ est la force de décélération induite par les collisions. Dans un cadre non relativiste, cette force est souvent décrite par une simple expression obtenue dans l'approximation de Bethe [111] :

$$F(\epsilon) = \frac{2\pi e^4 Z.N}{\epsilon} \ln\left(\frac{2\epsilon}{I}\right) \quad (2)$$

avec e la charge de l'électron, Z le numéro atomique du gaz pur considéré, N la densité de neutres, et I l'énergie moyenne perdue par collision.

La représentation de cette force pour le diazote ($Z = 14$ et $I = 80$ eV) montre sur la figure 3.14 l'existence d'un maximum F_{max} atteint pour une énergie ϵ_{max} de $2.72 \cdot I/2 \approx 100$ eV [111, 120]. Au vu de cette courbe et de l'équation (1), la condition nécessaire pour qu'un électron d'énergie initiale faible devienne " runaway " est que le champ électrique appliqué E soit supérieur au champ $E_{runaway}$ déterminé par F_{max} / e . A partir de l'équation (2), cette condition s'exprime selon :

$$E > E_{runaway} = \frac{4\pi e^3 Z.N}{2.72.I} \ln(2.72)$$

Dans le cas du diazote, on obtient un champ minimal d'environ 450 kV.cm^{-1} [121]. Ces valeurs de champ sont largement atteintes au voisinage de la pointe lorsqu'une surtension de 50

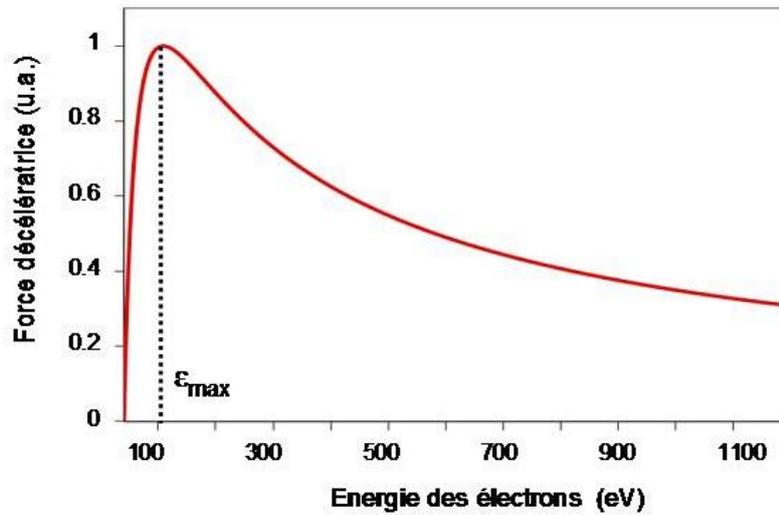


FIGURE 3.14 – Force décélétratrice agissant sur un électron en fonction de son énergie dans l'azote

kV y est appliquée. En l'occurrence, dans notre configuration d'électrodes, la valeur critique de 450 kV.cm^{-1} est atteinte sur un rayon de $100 \mu\text{m}$ autour de la pointe [44]. Ainsi, il suffira de quelques micromètres de parcours vers l'anode pour qu'un électron soit capable d'atteindre des énergies supérieures à 100 eV et entre dans un régime d'accélération continue. Ensuite, jusqu'à son arrivée à l'anode, cet électron va acquérir toujours plus d'énergie jusqu'à des valeurs de plusieurs keV [44]. Ces valeurs sont en accord avec les énergies des rayonnements X parallèlement mesurés.

La question est alors de savoir comment la présence d'un hydrocarbure peut-elle venir modifier les critères d'obtention d'électrons " runaway " et les valeurs de $E_{runaway}$ et ϵ_{max} . La détermination théorique de l'énergie moyenne I perdue par collision est un problème difficile mais une approche simplifiée proposée par [109] montre qu'elle est directement liée aux coefficients A et B utilisés pour l'expression analytique du coefficient d'ionisation α :

$$I(\text{eV}) = 2.72 \frac{B}{A}$$

En reprenant les valeurs mentionnées au paragraphe 3.3.2 pour le propane, on obtient une énergie I de 35 eV, soit plus de deux fois plus faible que celle définie pour l'azote. Cette valeur double alors celle du champ critique $E_{runaway}$ et divise par deux celle de ϵ_{max} . Ainsi, même si l'hydrocarbure ne représente que quelques pourcents du mélange, on peut considérer qu'il

ne favorisera pas la création d'électrons runaway et qu'il aura tendance à limiter leur énergie en deçà de ϵ_{max} . Dans ce cas, le rayonnement X sera très fortement atténué et de moindre énergie. Cela pourrait induire un ensemencement en électrons germes beaucoup plus réduit et une filamentation précoce de l'avalanche.

Dès lors qu'un rayonnement X est émis, la question qui se pose est de savoir sur quelle distance il peut être absorbé et comment un hydrocarbure peut venir modifier cette distance. Afin d'étudier l'évolution du rayonnement X dans l'espace inter-électrodes en fonction du milieu, on considère la loi de Beer-Lambert donnant l'intensité I d'un rayonnement de longueur d'onde λ en fonction de la distance parcourue d :

$$I(\lambda, d) = I_0 \exp(-\alpha \cdot d)$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement pour $d = 0$ et α est le coefficient d'absorption dans le milieu considéré. Ainsi, à partir des données du NIST sur les coefficients d'absorption α dans l'air, dans le propane et dans le n-heptane à 1 bar en fonction de l'énergie E des, il nous a été possible de tracer les courbes de la figure 3.15. Ces courbes représentent la distance $d(E)$ à laquelle un l'intensité I_0 d'un rayonnement incident d'énergie donnée E sera atténuée d'un facteur 10 :

$$d(E) = - \frac{1}{\alpha(E)} \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \text{ pour } I/I_0 = 1/10$$

D'après les courbes de la figure 3.15, nous pouvons noter que le rayonnement X est d'autant plus atténué dans l'air, le propane et le n-heptane que son énergie est faible. En comparaison avec l'air pur et pour une même énergie de photons, on constate également que le n-heptane accentue l'absorption au contraire du propane. Néanmoins, au vu de la discussion sur l'effet possible des hydrocarbures sur le seuil d'énergie des électrons " runaway " et donc sur l'énergie résultante du rayonnement X émis, on peut partir de l'hypothèse que la comparaison d'une décharge dans différents mélanges nécessite de se placer à des énergies moyennes de rayonnement différentes. Ainsi, par exemple, un rayonnement à 4 keV observé dans l'air pur (point A sur la figure 3.15) sera probablement limité à une valeur inférieure en présence de propane ou d'heptane, et induira une distance d'absorption à 90 % plus courte (points B et C). Une longueur d'absorption plus

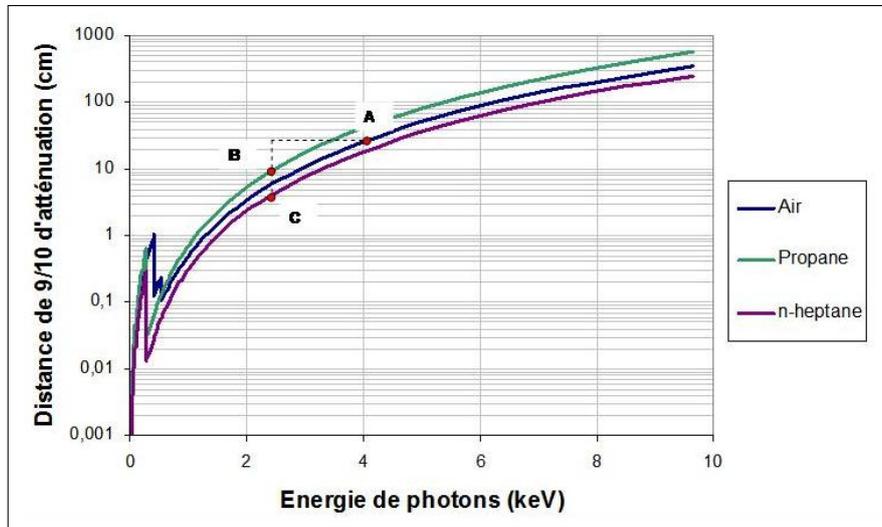


FIGURE 3.15 – Atténuation d'un rayonnement X en fonction de l'énergie des photons dans l'air, le propane et le n-heptane à pression atmosphérique

longue pour le propane tendrait à confirmer l'aspect moins filamentaire de la décharge que celui obtenu dans l'heptane. Enfin, la figure 3.15 montre que pour des énergies supérieures à 1.5 keV, la longueur d'absorption du rayonnement devient supérieure au centimètre quelque soit le gaz considéré. Ainsi, une proportion importante de photons X émis avec une énergie de cet ordre de grandeur ou supérieure pourra atteindre le plan cathodique. L'émission d'électrons secondaires par effet photoélectrique pourrait y être induite. Cette émission secondaire serait alors associée à l'ionisation directe du gaz par les photons de plus basses énergies, rapidement absorbés. On comprend alors qu'il est possible d'entraîner un grand nombre d'ionisations et donc d'ensemencer le milieu en électrons libres et que cela peut dépendre de la nature du gaz.

Conclusion du chapitre

A partir des résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre, nous avons montré que la décharge couronne nanoseconde à forte surtension ne peut pas garder son caractère diffus en présence de propane ou de n-heptane, malgré des concentrations d'hydrocarbure relativement faibles. Plusieurs filaments de plasma se développent sur toute la distance inter-électrodes et la quantité d'énergie déposée dans la décharge se concentre préférentiellement sur ces filaments. Elle peut atteindre plusieurs dizaines de millijoules sans que le régime d'arc ne soit amorcé. Les interpré-

tations proposées pour expliquer l'influence de l'hydrocarbure sur la filamentation et la prise en compte du rayonnement X détecté dans l'air pur mettent en évidence l'existence d'électrons de haute énergie. En partant de l'hypothèse que le développement de la structure diffuse ne peut s'effectuer que si l'ensemencement en électrons germes est important, la diminution de la densité de ces électrons par les hydrocarbures défavoriserait le phénomène de recouvrement d'avalanches [122]. Cela permettrait plutôt la formation d'avalanches isolées susceptibles d'évoluer en streamers et donnant lieu à des décharges d'aspect filamentaire. Même si la caractéristique homogène de la décharge, qui semblait très intéressante pour des applications d'allumage, tend à disparaître avec l'ajout de propane ou d'heptane, la structure multi-filamentaire peut rester très efficace pour un allumage multi-points. La présence d'électrons énergétiques laisse supposer la formation d'une grande quantité d'espèces radicalaires très réactives favorisant un déclenchement de combustion dans des conditions inhabituelles de richesse et de température. C'est l'objectif du chapitre suivant.

Chapitre 4

Déclenchement de combustion par décharge nanoseconde mono-impulsionnelle dans des mélanges air-propane et air-heptane

Un des sujets d'étude d'intérêt croissant dans le domaine des plasmas non-thermiques est l'utilisation de décharges couronnes pulsées pour l'allumage et la combustion assistée [3], et plus spécifiquement de décharges générées à de très fortes surtensions pour des applications moteurs à haute pression [82, 94, 123, 124]. En raison de fortes contraintes environnementales sur les gaz d'échappement automobiles et de la nécessité de réduire la consommation en carburant, les systèmes " moteurs " sont de plus en plus développés et étudiés pour fonctionner dans des mélanges air/carburant pauvres ou dilués par des gaz brûlés. Dans les deux cas, il est nécessaire d'optimiser les systèmes d'allumage puisque les bougies classiques deviennent relativement inefficaces dans ces conditions de fonctionnement. Dans ce contexte, la génération de plasmas hors-équilibre de grand volume, avec de fortes densités d'espèces réactives et capables d'induire un chauffage rapide des mélanges représente un défi intéressant à relever. Le travail expérimental réalisé sur l'analyse et la compréhension d'une décharge mono-impulsionnelle ultra-courte dans des mélanges air - hydrocarbure et présenté dans le chapitre précédent nous laisse penser

que ce type de décharges puisse créer un plasma propice à l'allumage des mélanges étudiés. En effet, même si le régime diffus observé dans l'air est limité dans des mélanges avec des hydrocarbures, l'étude de la décharge et de sa filamentation semble mettre en évidence la présence d'une densité importante d'électrons énergétiques et le maintien d'un champ électrique intense sur toute la distance inter-électrodes. Le maintien d'un fort courant d'une centaine d'ampères dans un filament soumis à une différence de potentiel de 50 kV pendant environ 10 ns ne peut qu'induire une réactivité particulièrement importante et la création de fortes densités de radicaux utiles à l'allumage. Si les énergies électriques injectées sont relativement importantes, de l'ordre de plusieurs 10^{aines} de mJ, elles restent du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des bougies d'allumage classique. Par contre, une différence essentielle avec les allumeurs classiques est que le plasma est créé dans le mélange en un temps très court et qu'il reste hors-équilibre thermique sur le temps d'application de la tension. Il reste complètement froid (300 K) et l'énergie est en début de post-décharge stockée dans les divers états excités du mélange. Ainsi, si la décharge peut allumer le mélange, ce déclenchement ne sera pas dû à un chauffage direct par effet Joule mais bien par une relaxation des énergies internes. Ce mode d'allumage à basse température pourrait être plus efficace et plus rapide.

Ce chapitre synthétise les résultats de combustion obtenus en chambre statique, pour des mélanges air/propane et air/n-heptane à différentes richesses. L'étude se focalise sur les différents modes de création des noyaux de flamme et les énergies nécessaires, ainsi que sur les délais de combustion. Sont ensuite présentés des résultats expérimentaux obtenus par Fluorescence Induite par nappe Laser sur l'évolution spatio-temporelle du radical OH en post-décharge dans différents mélanges air/propane. Cette étude a été menée afin de mieux cerner le lien entre la décharge et le noyau de flamme qu'elle peut créer. Enfin, nous présentons des résultats de modélisation 0 D de la cinétique de combustion basse température du n-heptane. L'utilisation d'un schéma cinétique réduit nous permet alors d'étudier l'influence sur l'allumage de la densité d'atomes d'oxygène qu'une décharge de type nanoseconde pourrait créer suite à l'application de la tension.

4.1 Déclenchement et noyau de flamme

Dans cette section, nous allons nous intéresser à la création d'un ou plusieurs noyaux de flamme par la décharge. L'énergie de la décharge pourra être modifiée par l'ajustement de la durée de l'impulsion entre 10 et 60 ns ainsi que par celui de la distance pointe-plan entre 1 et 2 cm. De cette façon, il sera possible de déterminer l'énergie minimale pour obtenir ces noyaux de flamme. L'effet de la concentration en hydrocarbure sera également étudié pour les deux mélanges air-propane et air-heptane, sachant que les conditions nécessaires à l'allumage correspondent à leurs limites d'inflammabilité respectives : [2.1 % - 9.5 %] pour le propane et [1.1 % - 6.7 %] pour le n-heptane. A la stœchiométrie, les concentrations sont respectivement de 4 et 1.9 %, correspondant à une richesse Φ de 1. C'est avec cette dernière condition que l'étude sur les noyaux de flamme a été menée.

4.1.1 Structure du noyau de flamme

Les expériences décrites dans cette partie mettent en évidence des structures du noyau de flamme qui diffèrent selon l'énergie injectée et/ou la nature de l'hydrocarbure étudié. En effet, il semble exister trois régimes d'inflammation : un allumage ponctuel à la pointe, un allumage cylindrique et enfin une inflammation double c'est-à-dire un allumage à la pointe et au plan.

4.1.1.1 Allumage ponctuel

Quelque soit l'hydrocarbure et pour des énergies de décharge relativement basses d'une dizaine de mJ, l'imagerie rapide révèle qu'un noyau de flamme se forme " ponctuellement " près de la pointe. Comme le montrent les figures 4.1 et 4.2 à différents instants après la décharge, nous constatons que ce noyau conduit à une flamme sphérique classique se propageant peu à peu et brûlant l'ensemble du volume combustible.

Si la décharge créant ce noyau de flamme ponctuel reste froide pendant l'application de la tension, on peut se demander si la relaxation de l'énergie dans les premiers instants de la post-décharge ne pourrait pas conduire à un échauffement rapide du mélange et à la naissance du noyau. Dans ce sens, un mécanisme de chauffage rapide impliquant le quenching des métastables

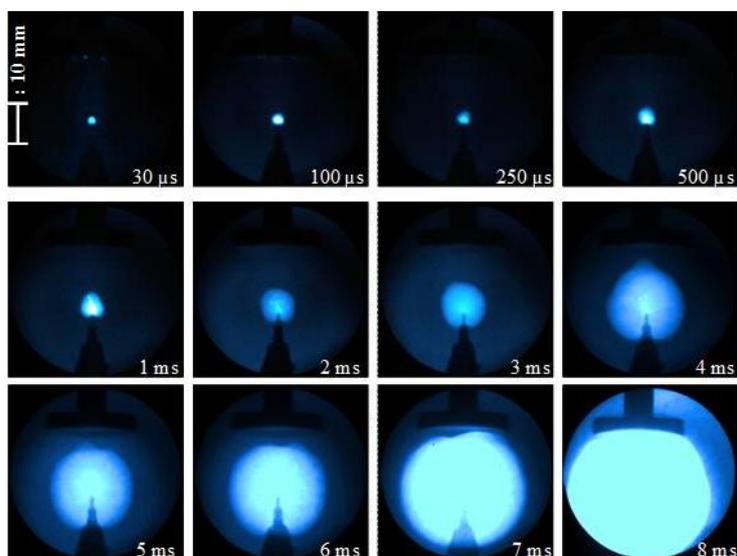


FIGURE 4.1 – Allumage ponctuel d’un mélange air/propane à la stœchiométrie ($U= 50$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E= 10$ mJ)

de l’azote par l’oxygène moléculaire est considéré dans d’autres types de décharge nanoseconde [125]. Néanmoins, une étude réalisée au cours de la thèse de N. Moreau [44] s’est intéressée à l’évolution de la température du milieu en post-décharge par un diagnostic de spectroscopie Raman Stokes sur l’azote moléculaire. Les résultats ont été obtenus pour une décharge de 30 mJ et un gap de 2.5 cm, dans un mélange air-propane à 1.7 % de propane (concentration inférieure à la limite basse d’inflammabilité) et montrent qu’à 1 mm de la pointe environ la température du plasma reste inférieure à 500 K. Si la conclusion de cette étude a été de dire qu’un déclenchement de combustion pouvait s’effectuer à basse température avec ce type de décharge, la concentration en propane restait largement inférieure à la stœchiométrie et rien ne pouvait dire qu’à moins de 1 mm de la pointe la post-décharge ne s’échauffait pas davantage. De plus, comme nous le verrons par la suite, un noyau de flamme ponctuel peut être également obtenu pour des mélanges pauvres en heptane et propane, proches de la limite inférieure d’inflammabilité, à condition que l’énergie soit fortement augmentée. Par exemple, une énergie de 110 mJ est nécessaire pour allumer un mélange à 2.4 % de propane. Dans ces conditions d’énergie, l’étude par spectroscopie Raman de N. Moreau montre que la température de la post-décharge peut augmenter jusqu’à 1200 K en 50 μ s.

Dans tous les cas, notre décharge ne semble pas conduire à un chauffage ultra rapide sur des

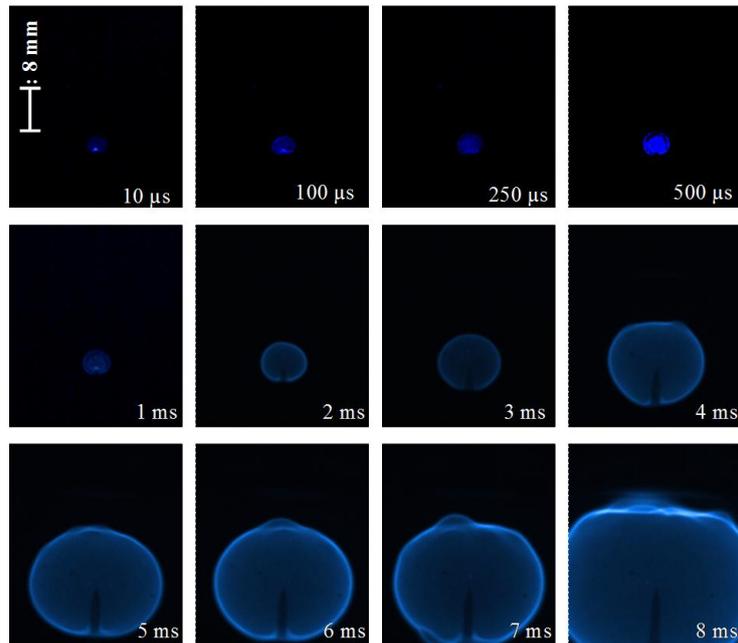


FIGURE 4.2 – Allumage ponctuel d'un mélange air/n-heptane à la stœchiométrie ($U = 50$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E = 10$ mJ)

échelles de temps de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Les observations sur les noyaux de flamme et les mesures de température semblent plutôt montrer que la relaxation de l'énergie se fait sur plusieurs dizaines voire centaines de microsecondes, correspondant aux transferts V-T de l'azote. Les expériences de spectroscopie d'émission décrites dans le chapitre 2 ont montré que les états vibrationnels des états excités de l'azote moléculaire étaient fortement peuplés, et ce jusqu'à des niveaux élevés ($V > 11$). L'énergie stockée dans ces états peut alors induire un chauffage efficace des mélanges.

4.1.1.2 Allumage cylindrique

Ce type d'inflammation est obtenu lorsque l'on se place dans un mélange air/propane à richesse 1 en augmentant l'énergie injectée. En effet, pour des énergies de l'ordre de 80 mJ, la décharge est capable d'allumer des mélanges stœchiométriques non seulement à la pointe mais également tout le long d'un filament de plasma créé par la décharge. Cet effet est bien illustré sur la figure 4.3, où l'on peut observer ce noyau de flamme cylindrique dès les 30 premières microsecondes. Ce noyau se superpose à deux noyaux de flamme beaucoup plus intenses localisés

aux électrodes et l'ensemble conduit à une structure de flamme relativement complexe.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'introduction d'un hydrocarbure conduisait à la formation d'une décharge filamentaire avec plusieurs filaments de plasma qui se développent le long de la distance inter-électrodes. Lorsque ces filaments font la jonction avec le plan, une grande partie de l'énergie déposée se concentre sur un unique filament. Il est donc tout à fait probable que, pour des énergies suffisantes de plusieurs dizaines de mJ, on obtienne des densités d'énergie assez fortes pour allumer le mélange en tout point du filament. Expérimentalement, le seuil d'énergie nécessaire pour avoir un allumage cylindrique se situe autour de 60 mJ.

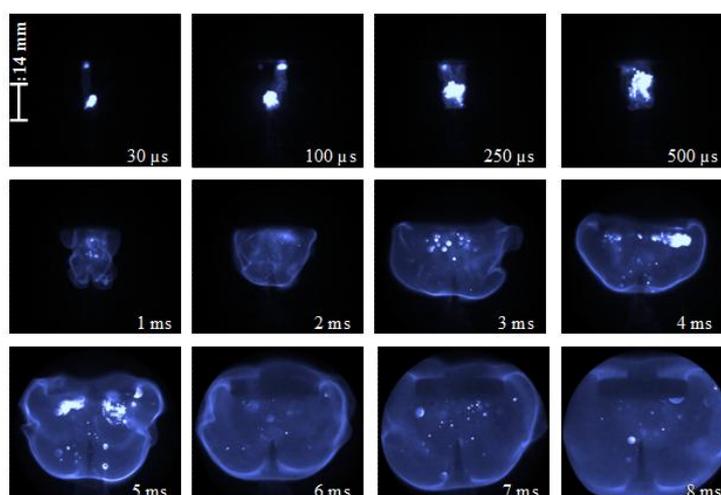


FIGURE 4.3 – Allumage cylindrique pour un mélange air/propane à forte énergie ($U = 48$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E = 85$ mJ, $\Phi = 1$)

Il est à noter que ce type d'allumage n'est pas observé pour le n-heptane dans les mêmes conditions expérimentales de fortes énergies. Seul l'allumage aux deux électrodes se maintient, que nous appellerons double allumage.

4.1.1.3 Double allumage

Cette inflammation double est observée dans des mélanges air/n-heptane à richesse 1 et pour de fortes énergies de décharge. Pour des raisons techniques, ces fortes énergies ont été obtenues en réduisant la distance inter-électrodes à 1.1 cm, permettant de réaliser la jonction plus rapidement et d'obtenir des courants plus intenses. Ainsi, pour des énergies de l'ordre de

4.1. Déclenchement et noyau de flamme

80 mJ comparables à celles permettant un allumage cylindrique pour le propane, deux noyaux de flamme ponctuels se créent à la pointe et au point d'impact de la décharge sur le plan. Les noyaux se développent ensuite très rapidement le long de l'axe pointe-plan pour se rejoindre au bout de quelques centaines de microsecondes. Ces phénomènes sont bien visibles sur la figure 4.4, en notant que le noyau de flamme est légèrement plus volumineux au niveau de la pointe. A partir de ces images, la vitesse de propagation des noyaux peut être estimée à plus de 1000 cm/s dans les premiers instants de leur développement. Une fois réunis, ils ralentissent pour atteindre une vitesse de flamme classique au bout d'environ 1 ms.

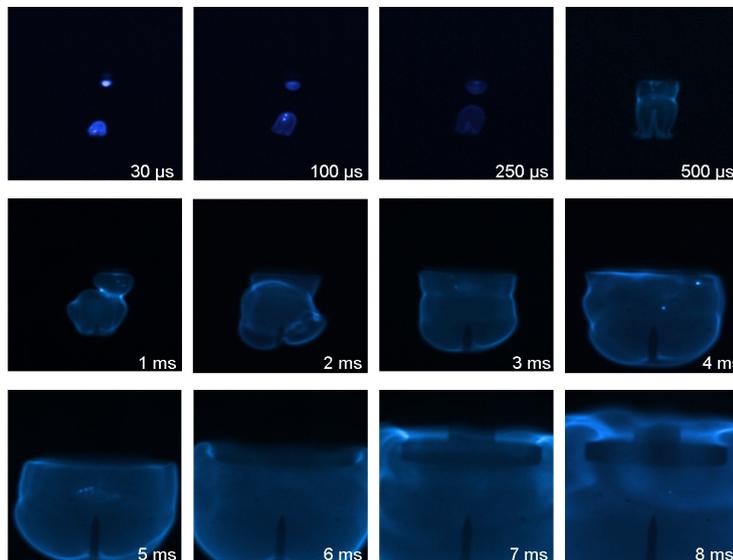


FIGURE 4.4 – Double allumage d'un mélange air/n-heptane à fortes énergies ($U = 50$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.1$ cm, $E = 80$ mJ, $\Phi = 1$)

On peut tenter d'expliquer les différences d'allumage entre le mélange air-propane à 4 % pour une distance de 1.6 cm et le mélange air-heptane à 1.9 % pour une distance de 1.1 cm en revenant sur les effets de filamentation déjà décrits dans le chapitre précédent. La diminution de la concentration en hydrocarbure et la réduction de la distance inter-électrodes rendent la décharge plus diffuse et le diamètre apparent des filaments de plasma plus petit. Cela réduit la densité d'énergie et ne favorise pas l'allumage. Il convient alors d'accroître la quantité d'énergie électrique déposée pour déclencher la combustion. Même si la décharge est plus filamentaire dans l'heptane que dans le propane, il semblerait que la distance pointe-plan et la concentration soient les paramètres dominants pour expliquer pourquoi l'allumage cylindrique est impossible

dans le n-heptane. Les images de la figure 4.5, correspondant à l'allure des décharges dans chacun des deux cas considérés, permettent d'illustrer ces effets.

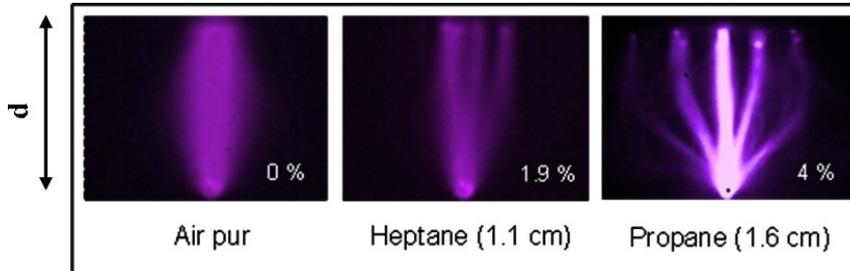


FIGURE 4.5 – Comparaison de la filamentation de la décharge dans le cas d'un allumage cylindrique et d'un double allumage ($U = 50$ kV, $T = 13$ ns, $\Phi = 1$)

Pour une même énergie de décharge, nous constatons que le diamètre moyen des filaments semble plus grand dans la configuration de droite (heptane, 1.9 %, 1.1 cm), ce qui suggère une densité volumique d'énergie plus faible. D'une manière plus générale, ces résultats montrent que le diamètre des filaments de plasma est un paramètre clé qui conditionne l'allumage. S'il est trop grand, l'allumage devient plus difficile voire impossible quelque soit l'énergie injectée. En d'autres termes, il semble plus efficace d'accroître la densité d'énergie en jouant sur la finesse des filaments qu'en y injectant plus d'énergie.

4.1.2 Energie minimum de déclenchement de combustion

Après avoir étudié les trois modes d'allumage, il apparaît que les différentes régions où l'inflammation peut débuter sont déterminées par la nature de l'hydrocarbure et par la quantité d'énergie électrique injectée. Il semble alors pertinent de s'intéresser à l'énergie minimale nécessaire pour assurer une combustion complète, même si les niveaux d'énergie ne sont pas critiques d'un point de vue applicatif. Grâce à notre dispositif expérimental, l'énergie injectée par la décharge peut être contrôlée par la durée de l'impulsion de tension. Néanmoins, nous avons également profité des fluctuations d'amplitude d'une impulsion à la suivante pour identifier les seuils de déclenchement de combustion.

Les figures 4.6 et 4.7 présentent l'évolution de l'énergie minimale en fonction de la concentration en propane et heptane. Pour des mélanges à la stœchiométrie, et quel que soit l'hydrocarbure, ce

4.1. Déclenchement et noyau de flamme

seuil reste inférieure à 20 mJ. Il augmente ensuite pour des mélanges plus pauvres et cet effet est beaucoup plus significatif pour le propane. L'allumage de mélanges pauvres est possible jusqu'à la limite inférieure d'inflammabilité (2.1 % pour le propane et 1.1 % pour le n-heptane), mais une combustion complète ne peut jamais être obtenue en dessous de 2.4 % de propane quelle que soit l'énergie injectée. A cette limite de concentration, l'énergie nécessaire est de 110 mJ. A 2.1 % de propane, on observe un noyau de flamme mais celle-ci ne peut pas être entretenue et s'effondre rapidement sur elle-même. Il est clair que l'allumage de mélanges pauvres dans l'heptane est bien plus facile que dans le propane avec des seuils d'énergie plus bas restant inférieurs à 30 mJ. Pour des mélanges riches en heptane, de concentration supérieure à la stœchiométrie, nous pouvons noter que l'énergie limite est largement supérieure à celle nécessaire au mélange stœchiométrique mais surtout aux mélanges pauvres.

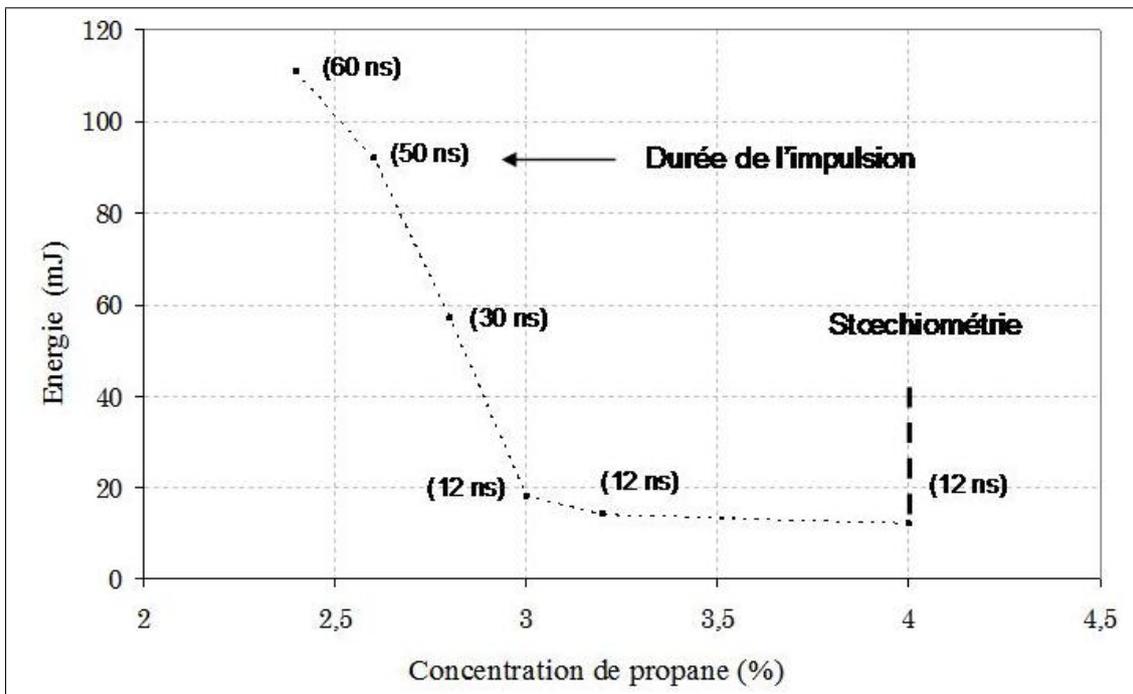


FIGURE 4.6 – Énergie minimale pour l'obtention d'une combustion complète en fonction de la concentration de propane ($U= 48$ kV, $d=1.6$ cm)

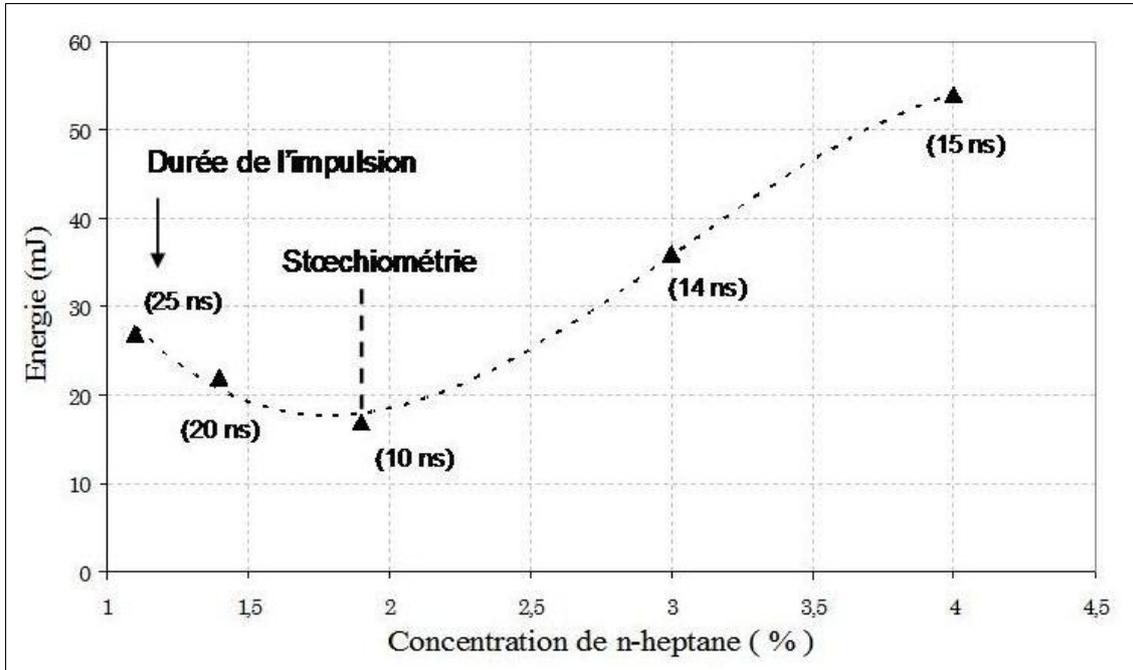


FIGURE 4.7 – Energie minimale pour l'obtention d'une combustion complète en fonction de la concentration de n-heptane ($U= 48$ kV, $d=1.6$ cm)

4.2 Propagation de flamme et délais de combustion

4.2.1 Vitesse de flamme

La vitesse de flamme désigne la vitesse à laquelle se déplace le front de flamme par rapport aux gaz brûlés en expansion. Elle est définie comme étant la vitesse à laquelle les gaz frais sont happés par la flamme. Ce n'est donc pas la vitesse de l'interface gaz frais/gaz brûlés. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres (température, pression, richesse, hydrocarbure,...) mais il est admis qu'elle ne dépend pas du type d'allumage. Au cours de notre étude, il nous a été possible de calculer cette vitesse de flamme supposée laminaire pour le propane et le n-heptane. Pour cela, nous avons utilisé une formule simple décrite dans la thèse de N.Moreau [44] et qui s'exprime comme :

$$v_{flamme} = \frac{T_i}{T_f} v_{abs}$$

où v_{abs} représente la vitesse du front de flamme sans tenir compte de la détente des gaz brûlés, T_i est la température des gaz frais et T_f celle des gaz brûlés. T_i sera prise égale à 300 K et

4.2. Propagation de flamme et délais de combustion

T_f sera de 2100 K pour le propane et de 2250 K pour l'heptane.

v_{abs} a été mesurée en se basant sur les images de combustion prises en mode burst et montrant le front de flamme à différents instants séparés d'un délai T_B ajustable. La figure 4.8 illustre le type d'images obtenues pour différentes richesses de mélanges et différentes valeurs de T_B .

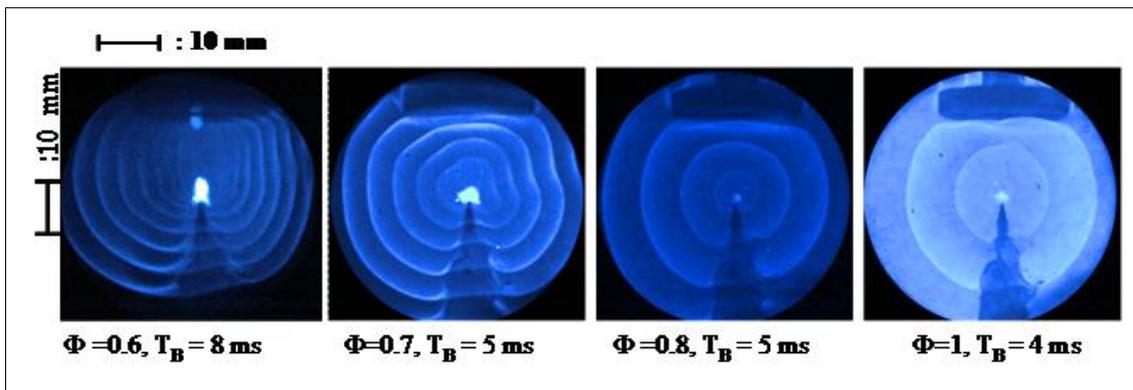
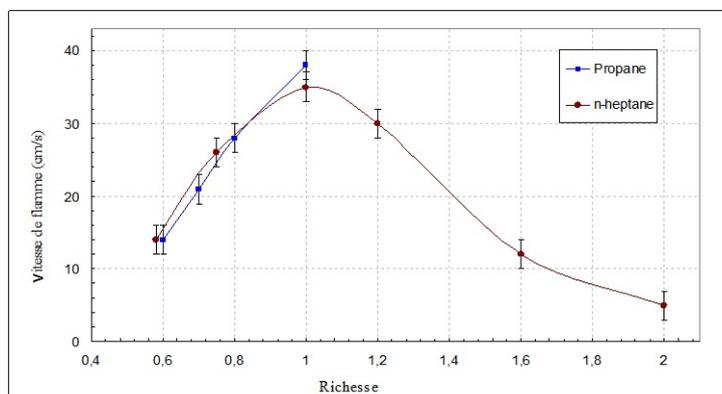


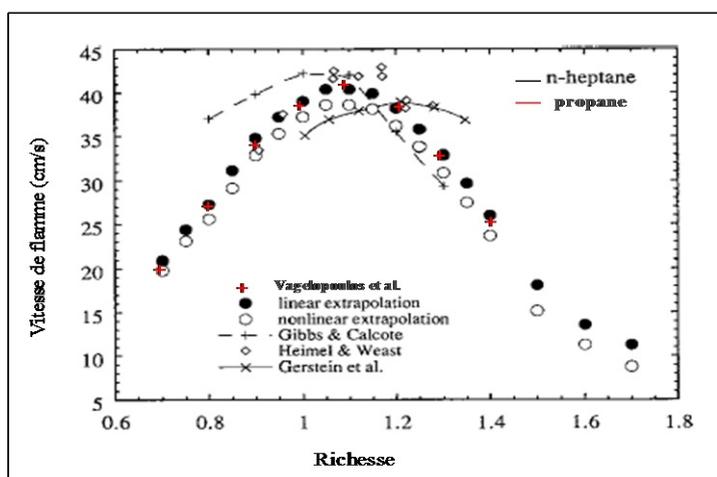
FIGURE 4.8 – Superposition d'images montrant la propagation d'une flamme en mélange air/propane ($U = 48$ kV, $d = 1.6$ cm, $D = 100$ μ s, $w = 200$ μ s)

Les variations de vitesse de flamme laminaire obtenues expérimentalement en fonction de la richesse des mélanges air/propane et air/n-heptane sont présentées sur la figure 4.9 a. A titre de comparaison, la figure 4.9 b, issue de S.G. Davis et C.K. Law, répertorie un certain nombre de mesures de vitesse de flamme pour le n-heptane issues de différentes études expérimentales [126, 127, 128, 129], auxquelles nous avons ajouté des mesures de vitesse dans le propane issues de [130].

D'après cette comparaison, les valeurs de vitesse de flamme mesurées dans notre étude correspondent assez bien à celles de la littérature pour les deux hydrocarbures étudiés. Pour des richesses comprises entre 0.6 et 1, les vitesses sont sensiblement les mêmes pour les deux hydrocarbures, augmentant jusqu'à un maximum d'environ 35 - 40 cm/s à la stœchiométrie et diminuant pour les mélanges plus riches. La vitesse semble être légèrement supérieure pour le propane à $\Phi = 1$, ce qui est globalement confirmé par les données de la figure 4.9 b.



(a)



(b)

FIGURE 4.9 – Comparaison de mesures expérimentales de vitesse de flamme laminaire entre notre étude (a) et des précédents travaux (b)

4.2.2 Combustion de mélanges stœchiométriques

Lorsque les conditions d'énergie et de concentration d'hydrocarbures sont remplies, un noyau de flamme s'amorce et la flamme se propage dans tout le volume gazeux. Par rapport à un allumage par bougie classique qui se produit dans un petit volume d'environ 1 mm^3 , nous avons vu que la décharge nanoseconde permet un allumage cylindrique d'un mélange air-propane sur plus d'1 cm tout le long d'un filament de plasma. La figure 4.10 nous donne un exemple d'une flamme issue de ce type de noyau et nous montre la position du front de flamme à quatre instants. Le diamètre moyen D_{4ms} de la flamme à 4 ms après la décharge peut être alors estimé à 3.2 cm.

4.2. Propagation de flamme et délais de combustion

Il est deux fois plus large que le diamètre atteint au même instant par une flamme sphérique obtenue lorsque l'énergie de la décharge est diminuée d'un facteur deux, comme on peut le voir sur la figure 4.10 c. Ce diamètre nous renseigne sur le volume de gaz brûlés au bout de 4 ms.

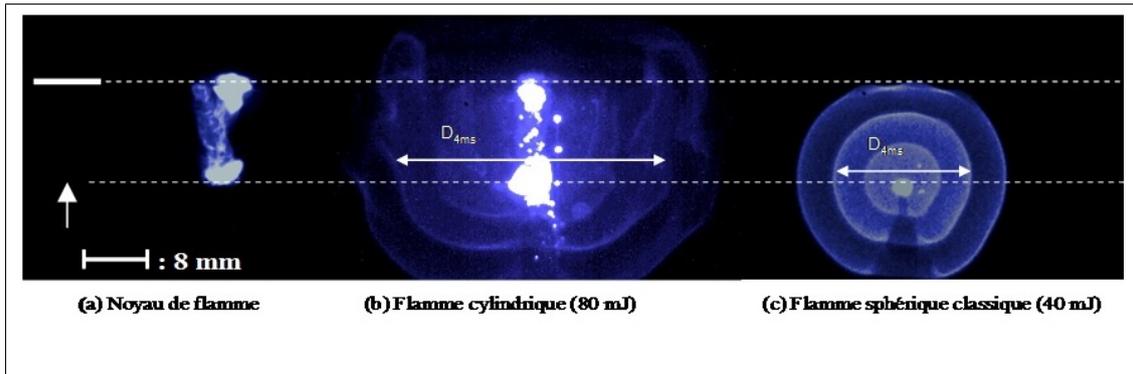


FIGURE 4.10 – Propagation de flamme dans un mélange air/propane à la stœchiométrie ($U = 45$ kV, $d = 1.6$ cm, $T = 13$ ns, $D = 50 \mu s$, $W = 30 \mu s$ et $T_B = 2$ ms)

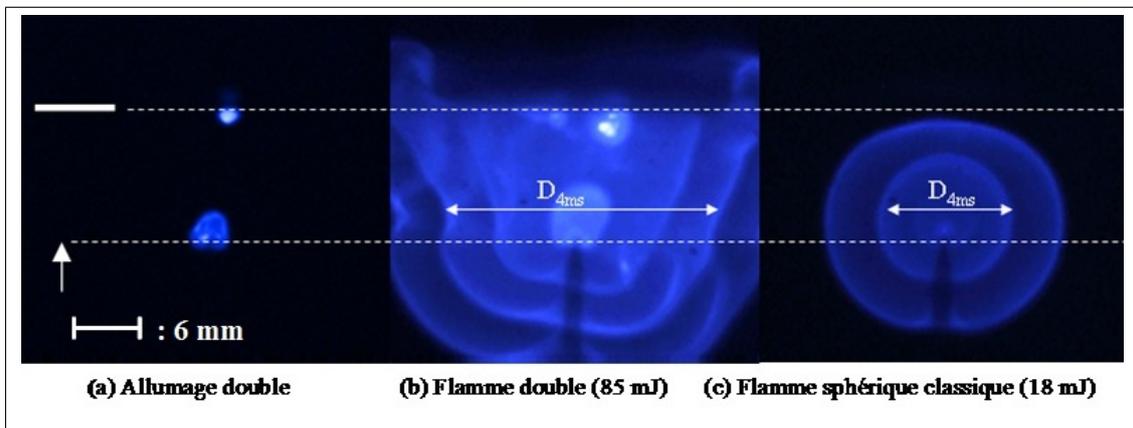


FIGURE 4.11 – Propagation de flamme dans un mélange air/n-heptane stœchiométrique ($U = 52$ kV, $d = 1.1$ cm, $T = 13$ ns, $D = 100 \mu s$, $W = 70 \mu s$ et $T_B = 2$ ms)

Pour l'heptane, nous avons constaté la création de deux noyaux de flamme au niveau de chaque électrode qui fusionnent pour donner une flamme auto-entretenu. La figure 4.11 présente un exemple de cette flamme selon le même mode d'enregistrement. Le diamètre D_{4ms} de la flamme à 4 ms après la décharge peut être estimé à 2.7 cm depuis la figure 4.11 b, à comparer aux 1.3 cm atteints par la flamme sphérique, obtenue pour une énergie plus faible.

Pour comparer les combustions du propane et de l'heptane par décharge nanoseconde, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions de concentrations ($\Phi = 1$) et de distance inter-électrodes ($d = 1.1$ cm). Les délais de combustion à 4 ms déduits des images des figures 4.12 et 4.13 sont sensiblement identiques pour les deux hydrocarbures. Ils sont de l'ordre de 2.5 cm pour un allumage cylindrique ou double point et de 1.5 cm pour un allumage ponctuel à la pointe.

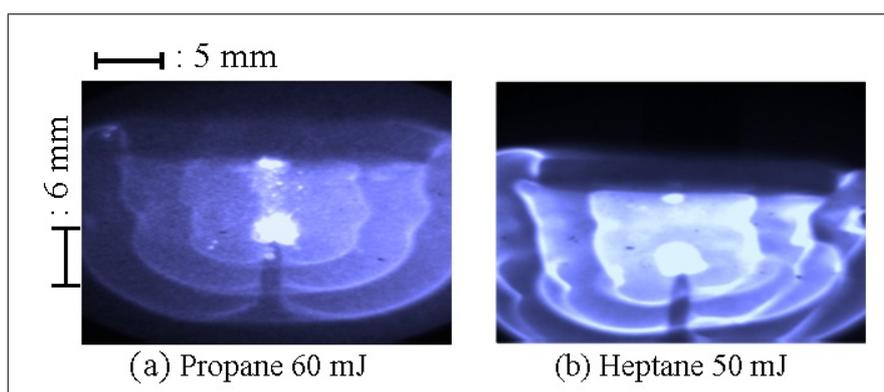


FIGURE 4.12 – Comparaison de la propagation de flamme dans le propane et l'heptane pour de fortes énergies ($U = 48$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.1$ cm, $\Phi = 1$)

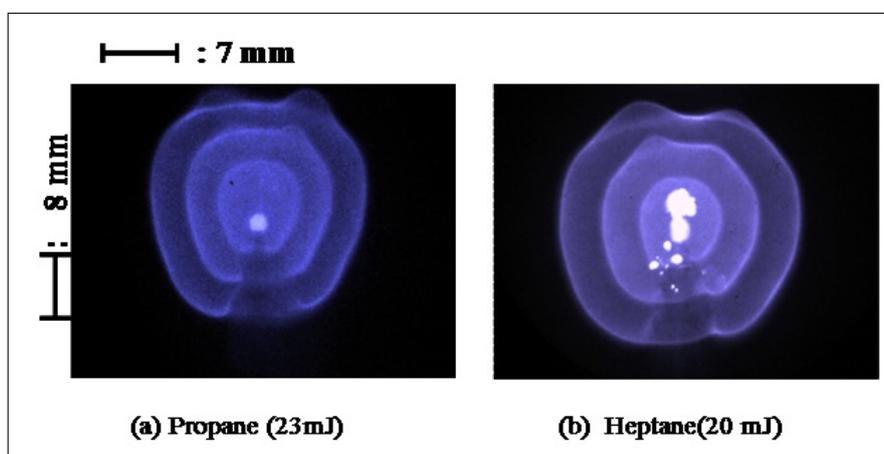


FIGURE 4.13 – Propagation du front de flamme dans des mélanges stœchiométriques ($U = 48$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E = 23$ et 20 mJ respectivement pour les images (a) et (b))

A partir de ces images et de la donnée des différentes positions du front de flamme, il est possible d'extrapoler l'instant d'arrivée de la flamme aux bords de l'enceinte. Nous appellerons ce temps le délai de combustion. Si la vitesse du front de flamme ne dépend pas du type d'allumage, le délai de combustion y est fortement sensible. En effet, si le noyau de flamme initial

4.2. Propagation de flamme et délais de combustion

est plus étendu comme c'est le cas pour l'allumage cylindrique, la surface de flamme sera plus grande et le mélange brûlera globalement plus vite. Nous avons donc présenté dans le tableau 4.1 un résumé des délais nécessaires pour atteindre les parois de l'enceinte de 10 cm de diamètre en fonction de l'hydrocarbure, du type d'allumage et de la distance inter-électrodes à la richesse 1.

$\Phi = 1$	Propane		Heptane	
Type d'allumage	Pointe	Cylindrique	Pointe	Double
d = 1.1 cm	–	16 ms \pm 1 ms	30 ms \pm 1 ms	15 ms \pm 1 ms
d = 1.6 cm	26 ms \pm 1 ms	12 ms \pm 1 ms	24 ms \pm 1 ms	–

TABLE 4.1 – Délais de combustion pour atteindre les parois de l'enceinte de 10 cm de diamètre.

Que ce soit pour un allumage cylindrique ou un allumage double, le délai apparaît deux fois plus court que celui obtenu avec une flamme classique s'amorçant uniquement à la pointe. Les délais sont similaires pour le cylindrique et le double point car le temps de développement des noyaux de flamme est très petit et a peu d'influence sur la durée totale de la combustion. Les valeurs trouvées sont équivalentes à celles données dans la littérature pour des configurations similaires et généralement déterminées par l'augmentation de pression induite par l'arrivée de la flamme aux parois [94]. D'autre part, on peut remarquer que dans le cas de l'allumage cylindrique du propane, l'augmentation de la distance inter-électrodes induit des délais de combustion un peu plus courts, passant de 16 ms à 12 ms à richesse 1. Cela est en accord avec le fait qu'une distance plus grande crée une décharge aux filaments plus fins et induit probablement une densité d'énergie plus grande. On peut imaginer que le noyau de flamme soit alors plus développé dès les premiers instants.

Autrement, la diminution de la distance pointe-plan favorise une interaction flamme/plan plus rapide, ce qui peut avoir tendance à accroître les pertes de chaleur, diminuer la température des gaz brûlés et ralentir au final la flamme. Cet effet nous permet de supposer que si un double allumage était possible dans l'heptane avec une distance inter-électrodes plus grande, nous pourrions obtenir une propagation de front de flamme encore plus rapide.

4.2.3 Inflammation de mélanges pauvres

Dans le cas de mélanges pauvres où une étincelle de bougie classique présente des ratés d'allumage, la décharge nanoseconde permet une combustion réussie lorsque l'énergie injectée est augmentée. Les images de la figure 4.8 montrent l'inflammation d'un mélange air-propane jusqu'à des richesses de 0.6 et des fronts de flamme de plus en plus resserrés au fur et à mesure que la quantité d'hydrocarbure décroît. Le ralentissement global de la combustion à basse richesse résulte de la diminution de la vitesse du front de flamme comme l'ont montré les mesures de la figure 4.9 a. Peut-être également en raison de la dépendance de la température des gaz brûlés en fonction de la richesse mais cet effet n'a pas été pris en compte dans notre étude. Pour ces mélanges pauvres, l'allumage reste ponctuel. Les images de la figure 4.14 obtenues dans l'heptane montre la même tendance mais de manière moins marquée.

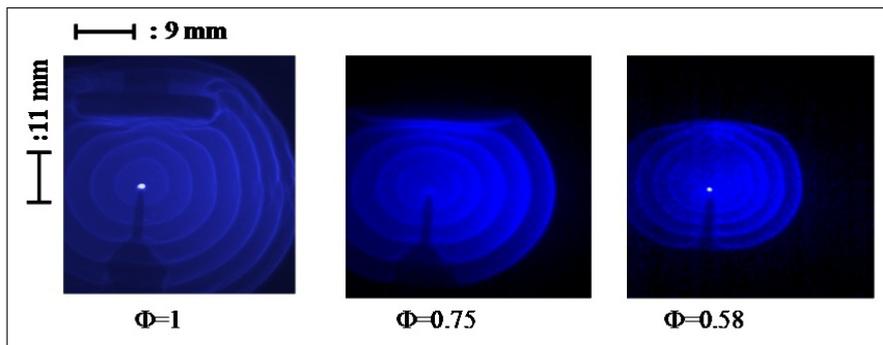


FIGURE 4.14 – Propagation du front de flamme dans des mélanges air/heptane à la stœchiométrie ($U = 48$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E = 23$ et 20 mJ respectivement pour les images (a) et (b))

A partir des images, il est possible de déduire les délais de combustion en fonction de l'hydrocarbure pour différentes concentrations, comme le montre la figure 4.15. Les délais deviennent bien de plus en plus longs à mesure que la richesse du mélange diminue, traduisant la lenteur de la combustion en mélange pauvre. Pour le propane, ils varient de 26 à 114 ms pour une richesse variant de 1 à 0.6. Pour l'heptane, la variation est limitée entre 25 et 40 ms à la limite inférieure d'inflammabilité.

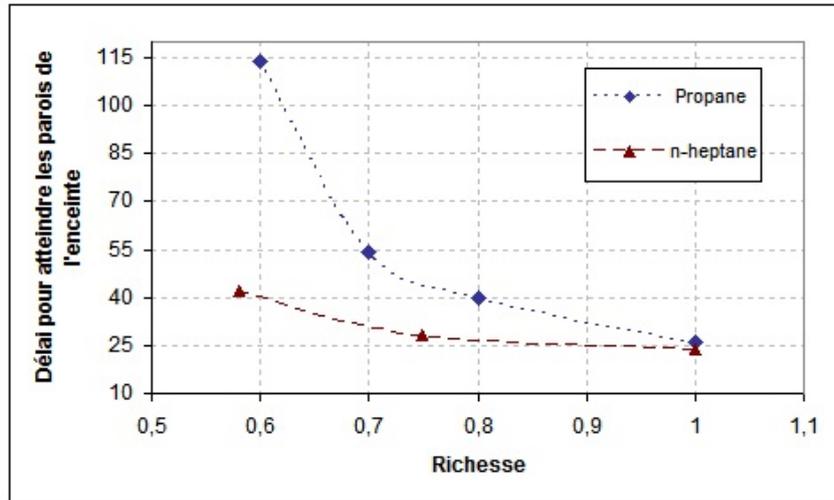


FIGURE 4.15 – Evolution des délais de combustion en fonction de la richesse et comparaison entre les deux hydrocarbures (allumage ponctuel)

Nous remarquons que la combustion est plus rapide dans l'heptane que dans le propane pour une même richesse et donc pour une même vitesse de front de flamme. Cela est dû aux plus hautes températures de combustion atteintes dans l'heptane (2200 K), induisant une détente des gaz brûlés plus rapide.

4.2.4 Déclenchement de combustion dans le propane à 2 bars

La combustion des moteurs à essence s'effectuant à des pressions bien supérieures à la pression atmosphérique, il est intéressant de regarder comment la pression peut modifier à la fois les caractéristiques de la décharge nanoseconde et celles de l'allumage proprement dit. Pour des raisons techniques, nous nous sommes limités à quelques expériences pour une pression initiale de 2 bars.

4.2.4.1 Caractéristiques de la décharge en pression

Les expériences ont été réalisées avec une impulsion d'environ 46 kV, une distance inter-électrodes de 1.6 cm et une durée d'impulsion réglée à une valeur de 12-13 ns.

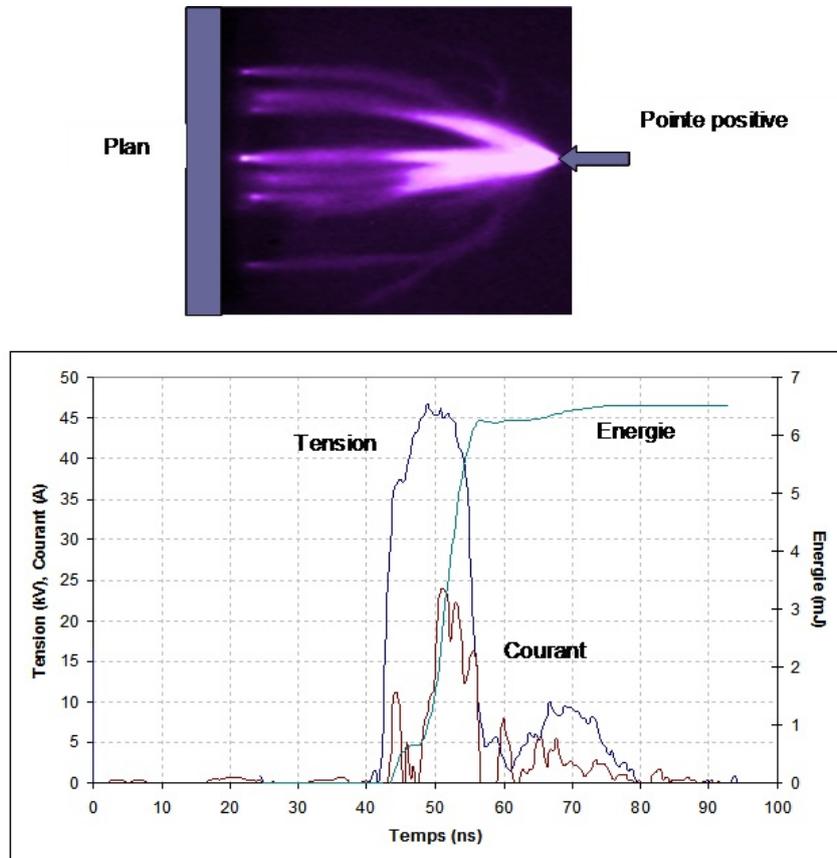


FIGURE 4.16 – Caractéristiques de la décharge nanoseconde dans un mélange air/propane à 2 bars ($U = 46$ kV, $T = 13$ ns, $d = 1.6$ cm, $E = 6.5$ mJ, $\Phi = 1$)

Sur la figure 4.16, nous remarquons que la décharge est nettement filamentaire. Cet effet a été analysé par N. Moreau et peut s'expliquer par les lois de similitude en pression appliquée au développement du glow diffus [81, 131]. Cette filamentation s'accompagne d'une diminution des courants crêtes de décharge, de l'ordre de 20 A, car celle-ci se ramifie davantage en pression et impacte le plan plus tardivement. Néanmoins, cela reste supérieur aux courants de quelques ampères obtenus dans l'air pur à 2 bars, confirmant la tendance de l'hydrocarbure à accroître l'ionisation. L'énergie moyenne de la décharge reste inférieure à 10 mJ. Dans tous les cas, la forme du courant traduit toujours l'existence de deux phases de propagation, la première correspondant au glow de la décharge (dont la taille est restreinte dans le propane) et la deuxième à la propagation de filaments. Le détail de ces phases est présenté dans la thèse de N. Moreau [44].

4.2.4.2 Déclenchement et propagation de combustion

Pour obtenir un noyau de flamme et une flamme qui se propage, nous nous sommes placés dans les conditions d'énergie et de concentration d'hydrocarbure nécessaires. Les images de la figure 4.17 nous donnent un exemple d'une telle flamme. L'imagerie rapide révèle qu'un noyau de flamme se forme " ponctuellement " près de la pointe quel que soit la richesse du mélange et donne lieu à une flamme sphérique. Aucun autre mode d'allumage n'est possible étant donné la limitation en énergie liée à la pression. Dans un mélange stœchiométrique et pour une énergie injectée de quelques mJ, la combustion semble plus lente à 2 bars qu'à pression atmosphérique. Le délai de combustion peut être évalué à environ 30 ms. En ce qui concerne les mélanges pauvres, la combustion est possible jusqu'à une richesse de 0.65 et plus lente. En raison du faible nombre d'images exploitables dans ces conditions, nous n'avons pas pu estimer les délais correspondants.

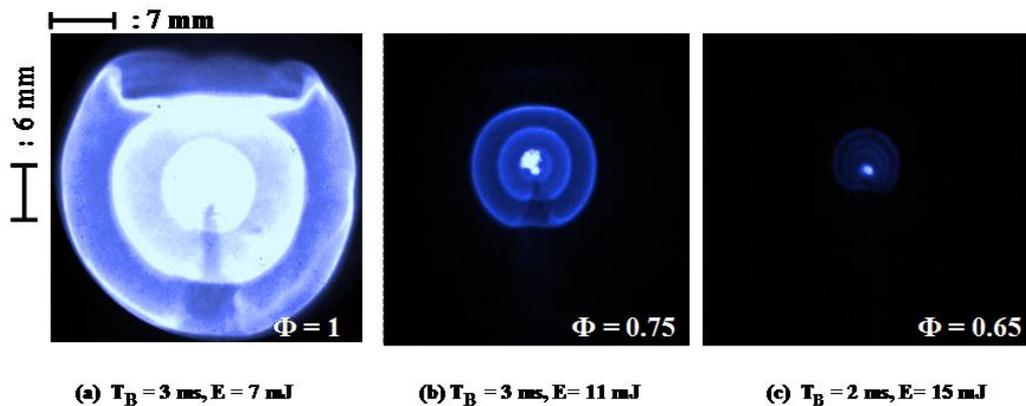


FIGURE 4.17 – Superposition d'images illustrant la propagation d'une flamme dans un mélange air / propane ($U = 48 \text{ kV}$, $T = 13 \text{ ns}$, $d = 1.6 \text{ cm}$, $P = 2 \text{ bars}$)

4.3 De la décharge au noyau de flamme

Encore aujourd'hui, très peu d'études sont consacrées à la compréhension fine des mécanismes conduisant une décharge à créer un noyau de flamme. La phase plasma n'est en général pas ou peu prise en compte. Les raisonnements sont globaux considérant qu'il faut déposer une certaine quantité d'énergie dans un volume critique sans s'intéresser à la forme et à la nature

du dépôt d'énergie, et qu'il est nécessaire de créer des radicaux permettant de mettre en place la cinétique de combustion mais sans considérer qu'ils peuvent provenir de la décharge elle-même. Le rôle de ces radicaux par rapport à un chauffage direct du mélange n'est pas encore compris et la question de savoir si une combustion peut être obtenue par plasma froid reste posée. Les résultats de combustion décrits dans la partie précédente et les interprétations qui en sont faites montrent qu'un allumage par décharge nanoseconde froide est possible, y compris dans des conditions de richesse extrêmes. Ce type de décharge permet de stocker l'énergie dans des espèces excités et des radicaux qui, par leur cinétique, vont conduire à un accroissement de la température et à l'amorçage d'un noyau de flamme. Quels sont-ils ? Si les états vibrationnels de l'azote, intensément créés dans la décharge nanoseconde, participent très probablement au chauffage sur des temps caractéristiques de quelques centaines de microsecondes, on peut également s'intéresser à des radicaux tels que l'oxygène atomique $O(^3P)$ et le radical hydroxyle OH. Si ces radicaux peuvent être créés par la cinétique propre de combustion de l'hydrocarbure, ils peuvent également provenir de la décharge, en densité importante, pour modifier l'efficacité de combustion et les délais.

4.3.1 Suivi du radical hydroxyle OH dans un mélange air-propane

Nous proposons de suivre temporellement le radical OH créé par la décharge nanoseconde dans un mélange air-propane avec une concentration de propane inférieure à la limite basse. Ce radical est à la fois un produit de formation important des décharges hors équilibre et une espèce clé de la cinétique d'oxydation d'une combustion. Cette étude a été réalisée par des mesures LIF par nappe Laser résolues en temps et en espace. Les conditions expérimentales de ce diagnostic ne sont pas simples étant donné le caractère filamentaire et aléatoire que prend la décharge en présence de propane. Si un effet significatif de constriction de la décharge très près de l'anode apparaît, nous avons montré que pour une concentration de propane inférieure à 1.5 %, la décharge restait diffuse sur une grande partie du gap. Pour de telles concentrations et une distance inter-électrodes de 1.6 cm, l'extension maximale de la zone diffuse dans l'axe pointe-plan est de l'ordre de 7 mm (figure 3.4). L'énergie déposée sur l'ensemble du gap est de l'ordre de 10 mJ pour 0.5 % de propane et de 15 mJ à 1.5 %. Dans ces conditions, les mesures PLIF

4.3. De la décharge au noyau de flamme

ont été faites en valeur relative dans la phase de post-décharge et sans calibration du système de détection. Les profils spatiaux de la densité de radicaux OH ont été obtenus en moyennant 10 images instantanées acquises au même instant dans la post-décharge et intégrées sur 100 ns. Pour des raisons techniques et mécaniques, nous n'avons pas pu obtenir les profils réels corrigés par le profil de la nappe laser. En effet, pour obtenir ce profil, il a fallu positionner un échantillon homogène de liquide permettant la diffusion du laser, mais ce positionnement n'a pas pu se faire à l'emplacement même de la décharge. Pour réaliser des profils temporels de la densité, nous avons intégré le signal de LIF sur une zone spatiale définie au centre du gap situé à 1 cm de la pointe. Une valeur moyenne de la densité a donc pu être déduite à différents instants dans la post-décharge et pour différentes concentrations de propane.

4.3.1.1 Profils spatiaux

Les images des figures 4.18 et 4.19 présentent l'évolution temporelle de la distribution spatiale du signal de fluorescence pour des concentrations de propane de 0.5 et 1.5 %. Il est délicat de dégager de ces images des informations de manière absolue. Néanmoins, il semblerait que l'émission se décompose en deux parties en lien avec la structure de la décharge en présence de propane. Les profils pris à 800 ns peuvent être considérés comme une image de la densité de OH créée par la décharge, en supposant que les temps sont suffisamment courts pour qu'elle n'évolue pas trop. On y distingue une zone très diffuse au voisinage de la pointe s'étendant sur plusieurs millimètres (même si la saturation observée très près de la pointe correspond en grande partie à un artefact) et pouvant correspondre à l'étalement du glow de la décharge. On y voit également une zone plus confinée au centre de l'intervalle pouvant correspondre à un ou plusieurs filaments émanant de ce glow. L'évolution ultérieure des profils est difficile à interpréter. Néanmoins, on remarque que l'émission de OH de la partie filamentaire est d'autant plus concentrée sur l'axe pointe-plan que la concentration de propane est élevée. Cet effet est particulièrement visible en comparant les profils à 0.5 et 1.5 % à 4 μ s après la décharge. Dans le premier cas, l'émission est plus étalée radialement et forme davantage un cône. Cette observation pourrait être en lien avec la diminution du diamètre des filaments à plus forte concentration d'hydrocarbure.

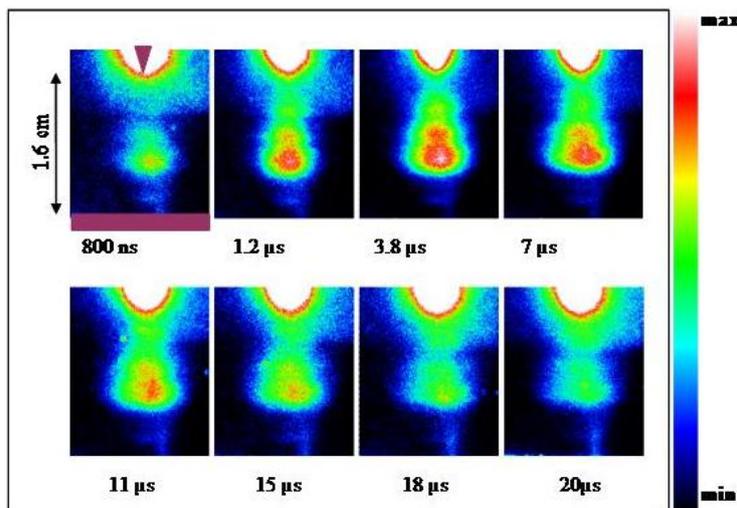


FIGURE 4.18 – Evolution temporelle du profil spatial de la densité de OH (non calibré) pour une concentration de propane de 0.5 %.

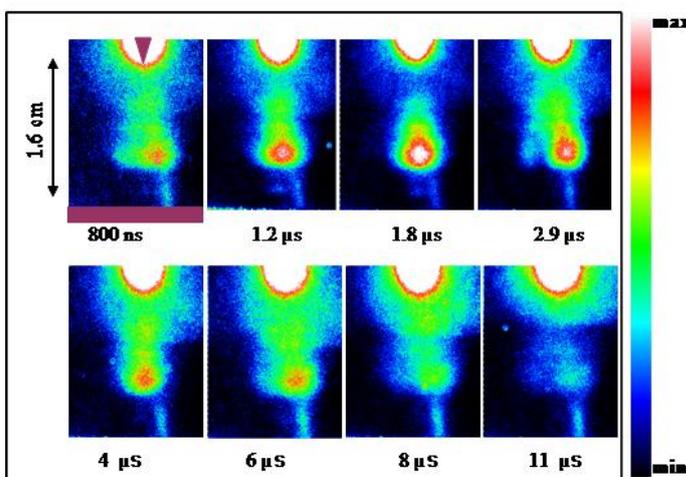


FIGURE 4.19 – Evolution temporelle du profil spatial de la densité de OH (non calibré) pour une concentration de propane de 1.5 %

Si le lien entre la structure de la décharge et le signal LIF observé est correct, il est clair que l'émission de OH est plus importante dans la partie filamentaire que dans la partie diffuse de la décharge.

4.3.1.2 Profils temporels

A partir des profils spatiaux, on peut construire les profils temporels de la densité de OH représentés sur la figure 4.20 pour différentes concentrations de propane.

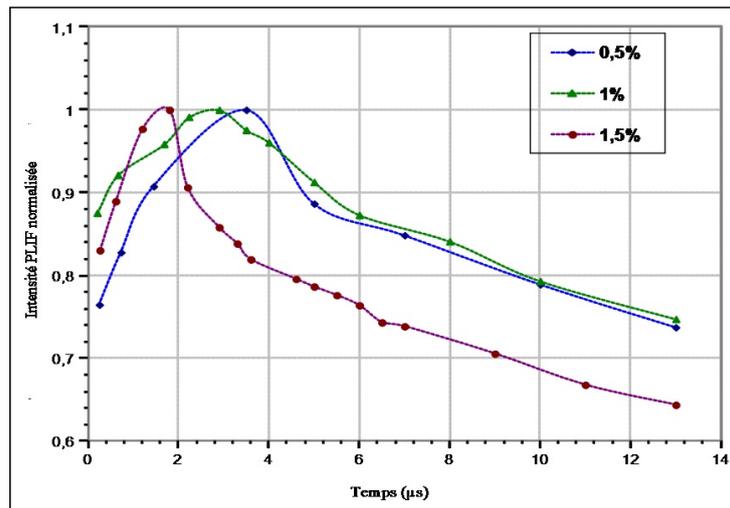


FIGURE 4.20 – Profils temporels de la densité de OH (non calibré) en post-décharge pour différentes concentrations de propane

Nous remarquons que l'évolution temporelle de la densité de radicaux en post-décharge admet un maximum. Ce maximum est atteint en quelques microsecondes, d'autant plus tôt que la concentration en hydrocarbure est élevée. Le signal de LIF décroît ensuite selon une constante de temps qui est plus courte à forte concentration. Ces tendances montrent que plus il y a d'hydrocarbure, plus les mécanismes de consommation du radical OH prennent le pas sur ceux qui le produisent.

Ces profils sont très semblables à ceux qui ont pu être obtenus au laboratoire sur une décharge préionisée homogène créée par un champ électrique impulsionnel (60 ns) compris entre 100 et 200 Td à 500 mbar dans des mélanges air-propane [132]. Nous proposons de revenir sur ces résultats pour tenter d'interpréter l'évolution du radical OH dans la décharge nanoseconde.

4.3.1.3 Comparaison avec des profils de OH en décharge homogène

Si l'on compare le profil temporel de OH obtenu par décharge nanoseconde (corona) à celui obtenu par spectroscopie d'absorption sur une décharge homogène photo-déclenchée (UV510),

pour une concentration en propane de 0.5 %, on s'aperçoit qu'ils présentent un maximum au même instant dans la post-décharge (figure 4.21).

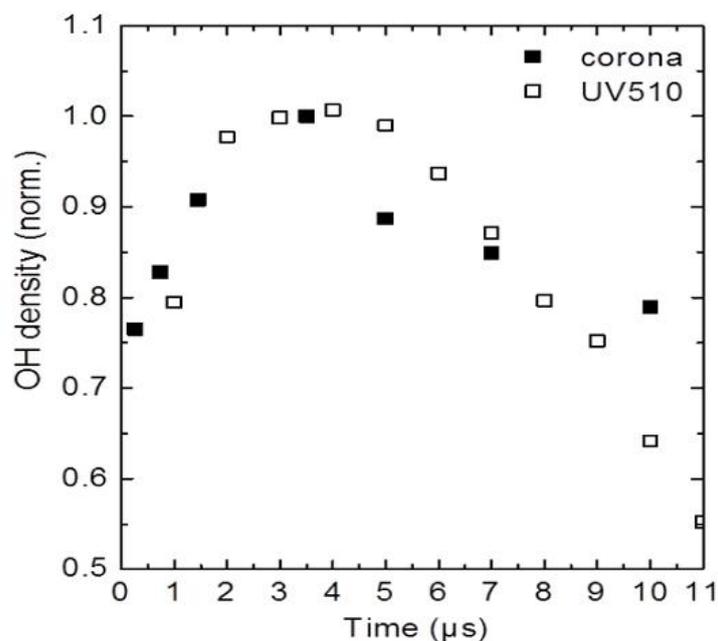


FIGURE 4.21 – Comparaison des profils temporels de OH en post-décharge d'une décharge couronne nanoseconde et d'une décharge préionisée homogène (O_2 : 20 %, C_3H_8 : 0.5 %)[43]

Les deux décharges ont des comportements différents, l'une présentant de forts gradients de champ électrique et d'espèces et l'autre restant tout à fait uniforme. Néanmoins, les caractéristiques électriques des décharges sont assez similaires. Les champs électriques maintenus aux bornes du plasma après le claquage entre les deux électrodes sont du même ordre de grandeur pour les deux décharges. Pour la décharge homogène, il est de 104 Td au maximum du courant et pour la décharge nanoseconde, il peut être estimé au rapport de la tension appliquée (50 kV) sur la distance inter-électrodes (1.6 cm), soit 125 Td. La densité volumique d'énergie est aussi équivalente, de l'ordre de 90 J.L^{-1} . En effet, on peut modéliser la décharge nanoseconde par un filament de 1.6 cm de long et d'environ 3 mm de diamètre en moyenne. Une énergie déposée de 10 mJ correspond alors bien à une densité de 90 J.L^{-1} . Ces similitudes laissent penser que les interprétations proposées pour la cinétique du propane en décharge homogène pourraient être valables pour la décharge nanoseconde. En l'occurrence, cette cinétique a pu être étudiée en comparant divers résultats expérimentaux sur le réacteur UV510 et un modèle de décharge

4.3. De la décharge au noyau de flamme

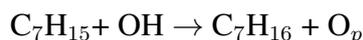
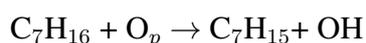
auto-cohérent développé au laboratoire. Ainsi, il a été mis en évidence que dans les premières microsecondes de la post-décharge, OH est produit par oxydation du propane par l'oxygène atomique O produit dans la décharge, ainsi que par une réaction efficace à trois corps sur l'atome d'hydrogène H [40]. Ce dernier est produit par l'oxydation du propane, et des radicaux C_3H_7 et CH_3 (methyl). Au final, la production du radical OH est significativement dépendante des réactions de dissociation du propane par les électrons ou les états métastables de l'azote créés par la décharge [43]. Le mécanisme principal de consommation de OH est la réaction d'oxydation du propane par le radical, ce qui explique pourquoi la décroissance des profils temporels est plus rapide à plus forte concentration d'hydrocarbure.

Enfin, un modèle 0 D de la cinétique de combustion du propane incluant comme paramètre d'entrée une densité variable d'oxygène atomique a été proposé par N. Moreau dans sa thèse [44]. Le but était de voir comment le déclenchement d'une combustion pouvait être modifiée par l'injection d'atomes d'oxygène créés par une décharge. Le calcul des profils temporels des différentes espèces réactives intervenant dans l'amorçage de la combustion montre pour OH un maximum atteint en $1 \mu s$ pour 2.25 % de propane, une température initiale de 800 K et un taux de dissociation initial de O_2 de 10 %. Ces résultats confirment la tendance observée sur les profils de OH de la figure 4.20 en fonction de la concentration en hydrocarbure.

Les mesures de LIF par nappe Laser présentées ici, bien que préliminaires, montrent donc des résultats cohérents sur l'impact du radical OH dans la cinétique d'oxydation du propane et sa combustion. L'oxygène atomique $O(^3P)$ étant également très réactif et susceptible d'être produit en grande quantité par les décharges que nous étudions, il est important d'en regarder également l'influence sur le déclenchement de combustion. Cette étude a été entreprise par N. Moreau pour le propane et nous proposons de la poursuivre pour le n-heptane en utilisant un modèle 0 D de combustion basse température développé par L. Magne et N. Simiand au laboratoire. Ce modèle a pour but de mettre en évidence l'influence de l'oxygène atomique sur les capacités et les délais d'amorçage à basse température.

4.4 Déclenchement de combustion du n-heptane à basse température - Effets de $O(^3P)$

Nous proposons d'utiliser un schéma cinétique réduit de l'oxydation basse température du n-heptane, introduit au chapitre I et détaillé en annexe, pour étudier l'influence de l'oxygène atomique sur le déclenchement de combustion. A partir du schéma cinétique proposé par Peters [28] incluant 37 espèces et 99 réactions définies dans le domaine des basses températures inférieures à 800 K, et des données thermochimiques de [133], nous avons développé un code permettant d'introduire une densité connue d'oxygène atomique $O(^3P)$, et tenant compte des réactions d'oxydation de l'hydrocarbure par ces atomes :



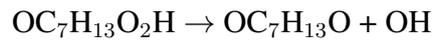
où O_p désigne l'état fondamental $O(^3P)$ de l'oxygène atomique.

Par ces réactions, nous simulons de manière très simplifiée l'impact que pourrait avoir une décharge hors-équilibre source de radicaux sur l'efficacité du déclenchement de combustion. Bien sûr, la décharge ne se résume pas à cette densité d'atomes mais, pour des raisons de simplicité et par l'absence de données sur les constantes de réaction, il n'est pas possible de tenir compte des autres espèces et des autres réactions induites par le plasma.

Les résultats de simulation seront présentés en se focalisant sur l'effet de la température initiale T_i et de la richesse du mélange, ainsi que du taux de dissociation Γ de O_2 en oxygène atomique $O(^3P)$, sur le délai τ d'inflammation. Ce délai peut être identifié par différents indicateurs. Le premier est la stabilisation de la concentration en H_2O et CO_2 , espèces finales majeures de la combustion. Le deuxième est la brusque montée en température du mélange. Le troisième est le maximum atteint par les densités de radicaux tels que OH, H, ou encore O_p , lié au front de température et suivi d'une lente décroissance. Dans notre étude, nous déterminerons le délai à partir de l'augmentation brutale de la densité de OH, l'absence des réactions exothermiques dans le modèle cinétique ne nous permettant pas de prendre l'élévation de température comme

indicateur fiable.

Nous représenterons également le profil temporel du radical $O_2C_7H_{14}O_2H$ qui se dissocie en produisant le radical OH, ainsi que celui de la molécule instable de ketohydroperoxyde $OC_7H_{13}O_2H$, produisant également le radical OH :



Les différentes étapes des réactions sont détaillées dans l'article de Peters [28] mais on peut remarquer qu'à travers ces deux réactions, le radical OH créé est réinjecté dans le circuit de réaction et accélère ainsi la combustion.

4.4.1 Cas de l'auto-inflammation

Afin de s'assurer de la validité du code 0 D que nous avons développé, nous avons calculé le délai d'auto-inflammation en l'absence de O_p . La figure 4.22 représente l'évolution de ce délai à richesse 1 en fonction de la température initiale.

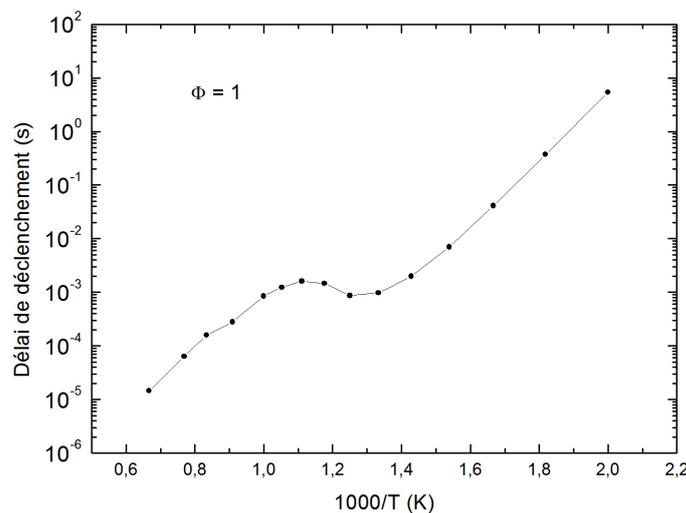


FIGURE 4.22 – Délai d'auto-inflammation en fonction de la température initiale T_i pour un mélange à richesse 1

Nous constatons que nous retrouvons globalement la même évolution en température que

celle présentée par Peters dans les mêmes conditions [28], ce qui valide le code.

La figure 4.23 illustre un résultat de simulation de déclenchement de combustion dans un mélange air-heptane à la stœchiométrie et pour une température initiale de 600 K. L'instant 0 correspondant à l'instant initial de la post-décharge. Sont représentées les évolutions temporelles de la température, de la concentration du radical OH et de celle du radical $O_2C_7H_{14}O_2H$. Nous identifions alors un délai d'inflammation de 41 ms.

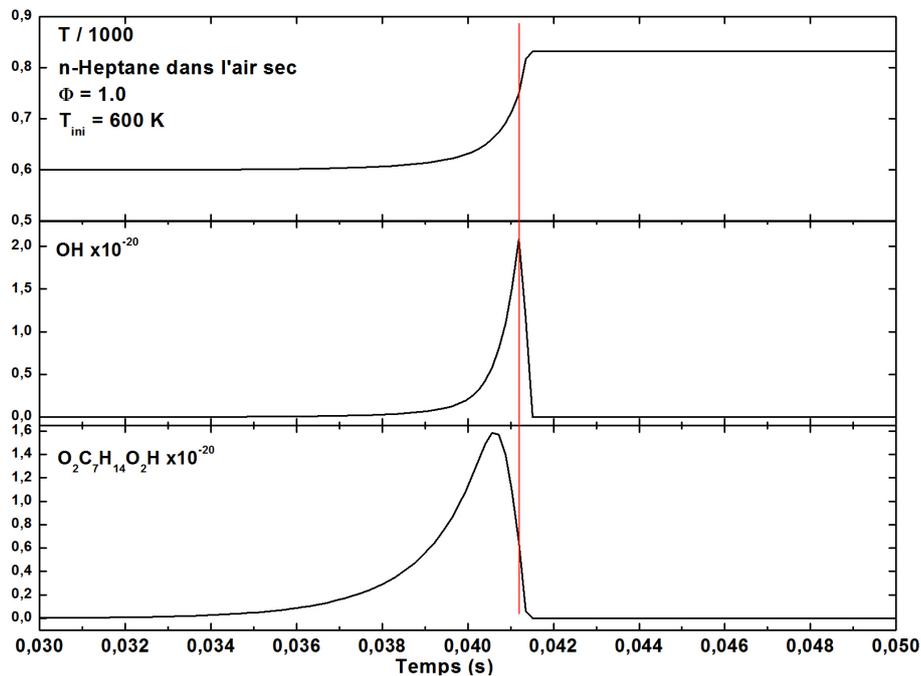


FIGURE 4.23 – Evolutions temporelles de la température et de la concentration de OH et $O_2C_7H_{14}O_2H$ dans le cas de l'auto-inflammation ($T_i = 600$ K, $\Phi = 1$)

4.4.2 Déclenchement à l'aide des radicaux

4.4.2.1 Profils temporels de température et de concentration

Dans cette partie, de l'oxygène atomique O_p est introduit. Dans des conditions de simulation à $\Phi = 1$ et une température initiale de 350 K, la figure 4.24 illustre l'évolution temporelle de la température et de la concentration des radicaux OH et $O_2C_7H_{14}O_2H$ et de la molécule $OC_7H_{13}O_2H$ pour différents taux de dissociation Γ . Comme d'après les réactions précédentes,

4.4. Déclenchement de combustion du n-heptane à basse température - Effets de $O(^3P)$

la disparition du radical $O_2C_7H_{14}O_2H$ correspond bien au maximum de la concentration du radical OH et de la molécule $OC_7H_{13}O_2H$.

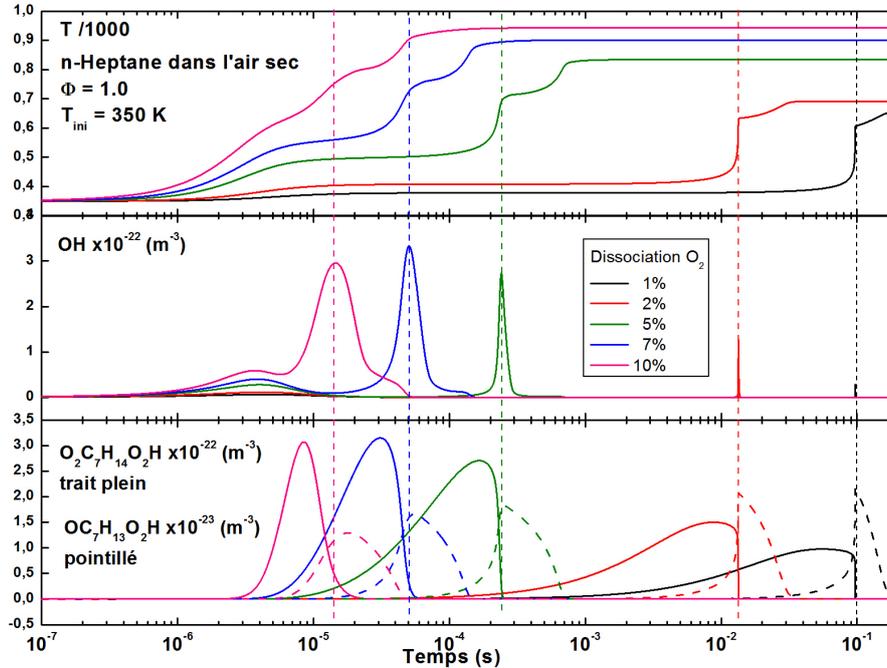


FIGURE 4.24 – Evolutions temporelles de la température et de la concentration de OH, $O_2C_7H_{14}O_2H$ et $OC_7H_{13}O_2H$ ($T_i = 350$ K, $\Phi = 1$)

Nous remarquons également l'apparition vers $4 \mu s$ d'un léger premier pic de OH précédant le pic de référence de la combustion. Ce premier maximum est très certainement dû à la dissociation de O_2 , apparaissant toujours au même moment quelle que soit la concentration initiale en oxygène atomique. Cette production de OH ne semble donc pas dépendante de la cinétique de l'hydrocarbure et des réactions d'oxydation impliquant O_p . De plus, on remarque que plus le taux de dissociation augmente et plus ce premier pic est intense. En ce qui concerne le deuxième pic de OH, il provient de la dissociation du radical $O_2C_7H_{14}O_2H$ et son temps d'apparition ainsi que son intensité dépendent tous deux du taux de dissociation. Pour un taux de conversion de 1 %, on observe un maximum de concentration de OH de $10^{-22} m^{-3}$ vers 0.1 s et pour un taux de 10 %, ce maximum atteint $2 \cdot 10^{-22} m^{-3}$ en environ $150 \mu s$. Nous notons ainsi que plus le taux de dissociation est élevé, plus le maximum de concentration de OH est élevé et plus le délai d'inflammation est réduit. La figure 4.25 représente la même étude que celle de la figure 4.24 mais à une température initiale de 600 K.

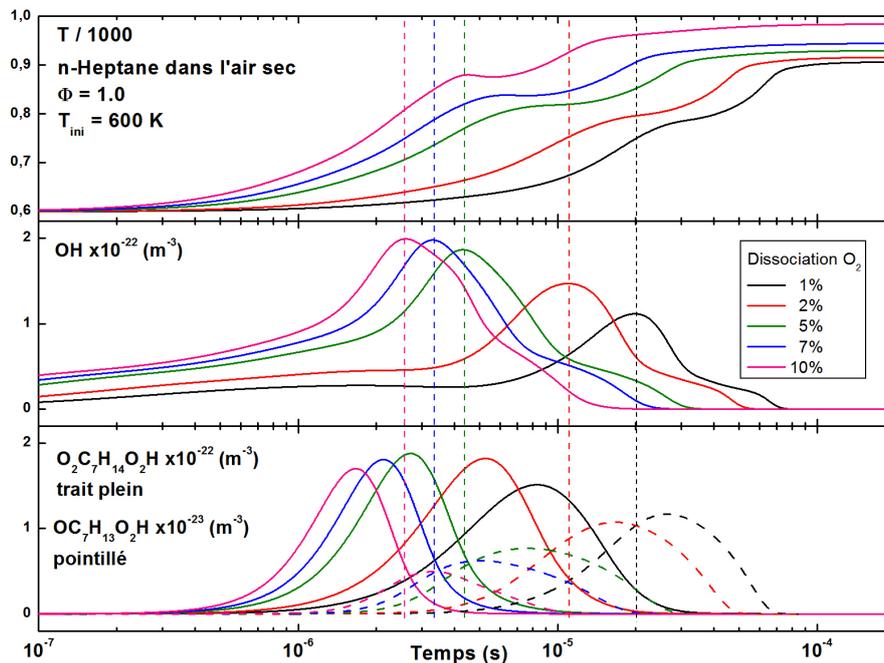


FIGURE 4.25 – Evolutions temporelles de la température et de la concentration de OH, $O_2C_7H_{14}O_2H$ et $OC_7H_{13}O_2H$ ($T_i = 600\text{ K}$, $\Phi = 1$)

A partir de la figure 4.25, il est à noter qu'à cette température, les observations générales précédentes restent valables, à savoir une réduction du délai d'inflammation et l'augmentation de la concentration du maximum de OH avec l'augmentation du taux de dissociation. Néanmoins, le premier pic de OH n'est plus détectable. Pour un taux de conversion de 1 %, on observe un maximum de concentration de OH à 10^{-22} m^{-3} vers $20\ \mu\text{s}$ et pour un taux de 10 %, ce maximum est de $2 \cdot 10^{-22}\text{ m}^{-3}$ à environ $2,5\ \mu\text{s}$. Un facteur 10 sur le taux de conversion entraîne une réduction équivalente du délai.

La concentration maximale de OH ne varie pas significativement avec la température. De plus, le maximum de OH ne correspond pas au maximum du radical $O_2C_7H_{14}O_2H$. Ce décalage est lié au fait que OH est produit par d'autres réactions. Ce point serait à préciser en étudiant plus en détail l'influence de la température et le lien que les deux pics de OH peuvent avoir entre eux. De plus, en réalisant une rapide comparaison des résultats des figures 4.23 et 4.25, il apparaît que le délai de déclenchement passe d'environ 43 ms dans le cas de l'auto-inflammation à $2\ \mu\text{s}$ avec seulement 1 % de taux de dissociation de O_2 en O_p .

4.4.2.2 Liens entre température, densité de O_p et richesse

Nous avons vu précédemment que la variation de la concentration en oxygène atomique avait un effet important sur le délai d'inflammation. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de la température initiale du mélange sur le délai de déclenchement en fonction du taux de conversion de O_2 . La figure 4.26 présente l'évolution du délai de combustion pour une richesse de 1 et pour quatre températures différentes de 400, 500, 600 et 700 K. Il apparaît que pour une température donnée, plus le taux de dissociation augmente, plus le délai diminue. Pour un taux de dissociation donné, τ diminue avec l'augmentation de la température initiale.

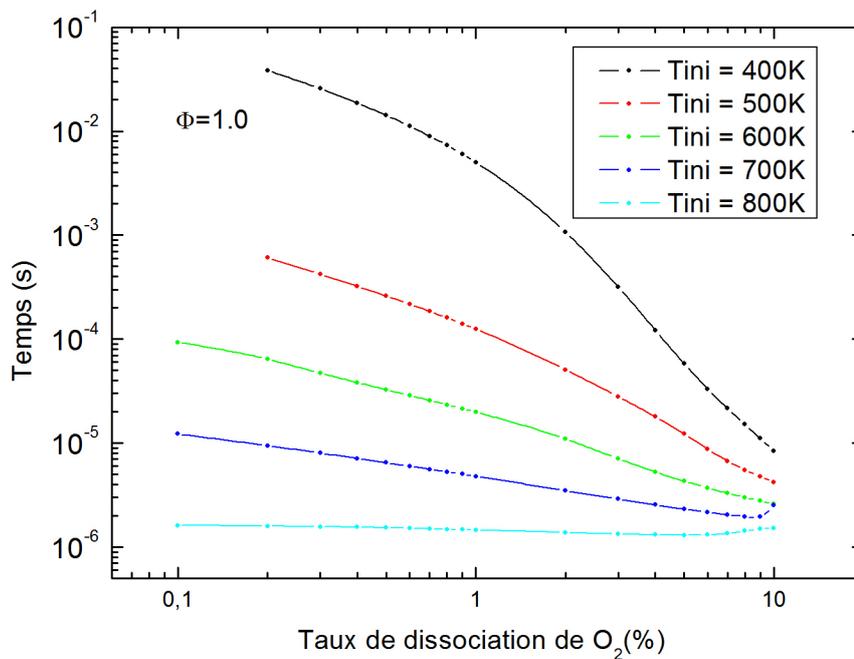


FIGURE 4.26 – Délais d'inflammation en fonction du taux de dissociation pour différentes températures ($\Phi = 1$)

Par exemple, pour un taux de 0.5 % et une température initiale de 400 K, τ vaut 10 ms. Pour le même taux de conversion et $T_i = 700$ K, le délai est réduit à 7 μs . De façon évidente, en augmentant simultanément le taux de dissociation de O_2 et la température, le délai d'inflammation est davantage réduit. Enfin, nous remarquons que plus la concentration d'oxygène atomique augmente, plus l'écart de délai obtenu pour les différentes températures initiales diminue.

Après l'influence de la température sur le délai d'inflammation, nous nous sommes intéressés à l'effet de la richesse. Sur la figure 4.27, nous avons représenté la variation du délai d'inflammation en fonction de la température et de la concentration de O_p pour deux richesses de 1 et 0.5. Pour une température de 350 K et un taux de 0.5 %, on obtient un délai de déclenchement de 0.2 s pour $\Phi = 1$ et de 0.3 s pour $\Phi = 0.5$.

Pour la même température et un taux de 5 %, le délai d'inflammation est de 0.2 ms pour $\Phi = 1$ et pour $\Phi = 0.5$.

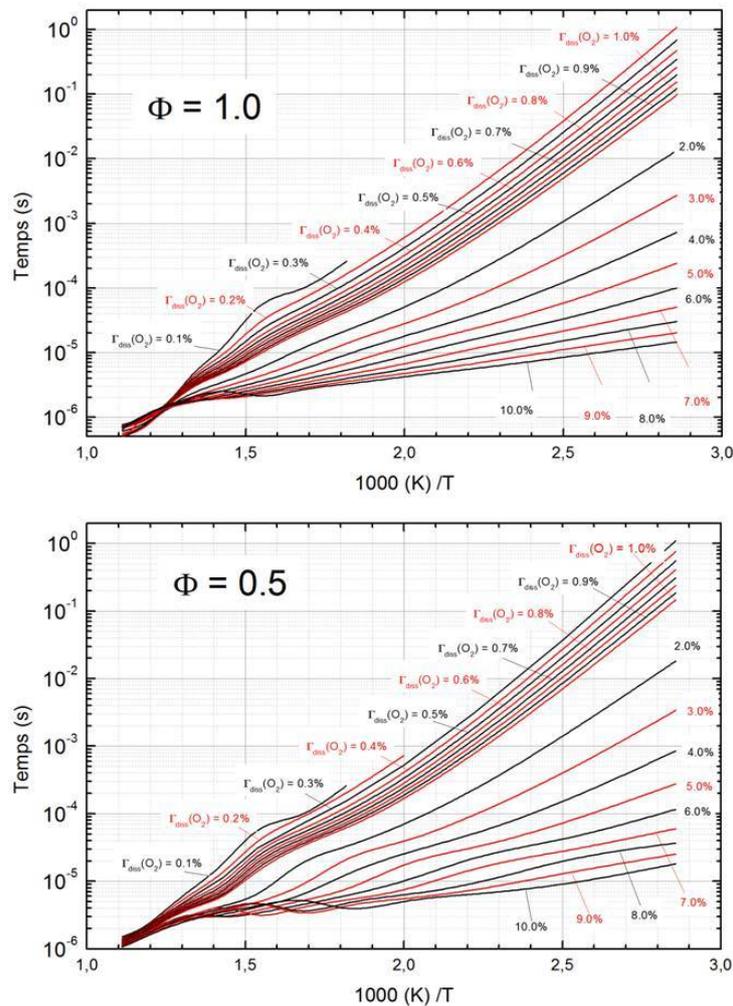


FIGURE 4.27 – Délai d'inflammation en fonction de la température et ce pour différents taux de dissociation de O_2 ($\Phi = 1, 0.5$ et $P = 1$ bar)

Pour une température initiale plus élevée de 500 K et pour un taux de 0.5 %, le temps d'in-

4.4. Déclenchement de combustion du n-heptane à basse température - Effets de $O(^3P)$

flammation est de 0.25 ms pour $\Phi = 1$ et pour $\Phi = 0.5$. En augmentant le taux de dissociation à 5 % avec la même température, le temps de déclenchement atteint 15 μs pour les deux richesses. D'après ces résultats, il semble que la richesse n'ait pas trop d'influence sur le délai d'inflammation de la combustion. Nous allons donc étudier cet effet pour plusieurs richesses en fonction du taux de dissociation et pour deux températures différentes. Les résultats sont présentés sur les figures 4.28 et 4.29.

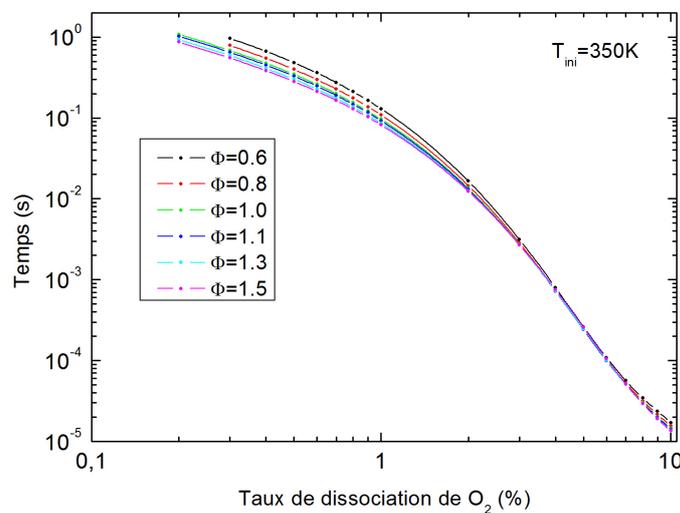


FIGURE 4.28 – Délais d'inflammation en fonction du taux de dissociation de O_2 et pour différentes richesses ($T_i = 350$ K)

Sur la figure 4.28, nous avons tracé l'évolution du délai en fonction du taux de conversion pour une température initiale de 350 K et pour différentes richesses. Il apparaît que la richesse n'a pas d'influence sur le délai de déclenchement de combustion en fonction du taux de dissociation. Cependant, cela ne semble valable que pour les basses températures, car en augmentant la température, la richesse commence à influencer le temps d'inflammation. En effet sur la figure 4.29, pour une température initiale de 600 K, nous remarquons que pour une richesse donnée, plus le taux de dissociation augmente, plus le délai d'allumage diminue.

De plus, il est observé que pour un taux de conversion donné, plus la richesse augmente et plus le délai est réduit. Par exemple pour $\Phi = 0.8$, le délai de déclenchement pour $\Gamma = 0.2$ % est d'environ 80 μs et celui pour $\Gamma = 10$ % est de 2 μs . Pour $\Phi = 1.3$, le délai pour $\Gamma = 0.2$ % est

d'environ $50 \mu s$ et celui pour $\Gamma = 10 \%$ se situe autours de $1.5 \mu s$. En fait, il est à noter qu'à partir de 3 % de dissociation et pour un taux donné, la différence de délai entre les différentes richesses est de quelques μs .

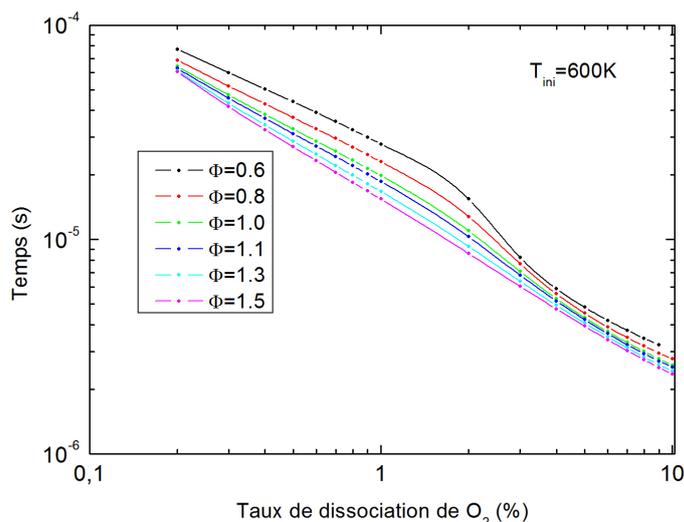


FIGURE 4.29 – Délais d'inflammation en fonction du taux de dissociation de O₂ et pour différentes richesses ($T_i = 600 \text{ K}$)

Pour conclure sur ces derniers résultats de simulation, on peut dire qu'un taux de dissociation élevée conduit à un déclenchement de combustion à plus basse température initiale ou avec un délai plus faible. La richesse ne semble pas avoir un effet significatif sur le délai pour une large gamme du taux de dissociation et de la température.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les résultats du déclenchement de combustion dans le propane et l'heptane par décharge mono-impulsionnelle nanoseconde nous montrent l'existence de trois types d'allumage en fonction de la densité d'énergie dissipée dans les filaments de plasma. Ils montrent également la capacité de cette décharge à allumer des mélanges pauvres. Le suivi de la densité du radical OH et la comparaison des résultats avec des expériences et des simulations faites en décharge homogène nous renseignent sur le rôle des radicaux dans les mécanismes d'oxydation du propane. Les résultats de modélisation de la cinétique de combustion basse température du

4.4. Déclenchement de combustion du n-heptane à basse température - Effets de O(³P)

n-heptane montrent un effet indéniable de la présence d'oxygène atomique sur les délais d'inflammation. Des taux de dissociation de O₂ raisonnables, compris entre 1 et 10 %, permettent de réduire significativement ces délais. Ces taux pourraient être assez réalistes dans le cas des décharges nanosecondes à forte surtension. D'autre part, le premier maximum de OH observé à basse température semblerait être produit par la cinétique plasma et l'on remarque que plus il est intense et plus le délai d'inflammation repéré par le second pic est court. Ce pic pourrait très bien correspondre au maximum observé par LIF dans le propane. Pour confirmer cela, il serait intéressant de réaliser le même type de schéma cinétique réduit à basse température pour le propane.

Conclusion générale et perspectives

Les études expérimentales présentées dans ce mémoire de thèse traitent des décharges couronnes nanosecondes pulsées appliquées au déclenchement de combustion dans différents mélanges air/hydrocarbure à pression atmosphérique. Parmi l'ensemble des " décharges nanosecondes " pouvant être mises en œuvre, nous nous sommes intéressés aux décharges mono-impulsionnelles nanoseconde à très forte surtension, développées au laboratoire et étudiées dans l'air pur depuis quelques années. Ces décharges sont générées par des impulsions de haute tension positive d'amplitude variant de 35 à 60 kV avec un front de montée raide de 2 ns et une durée allant de 10 à 60 ns. Les objectifs de cette thèse ont été d'étudier les modifications induites sur ce type de décharge par l'ajout de quelques pourcents d'hydrocarbure, en se concentrant exclusivement sur le propane et le n-heptane, puis de s'intéresser à leur capacité à déclencher une combustion auto-entretenue.

Dans une première partie, nous avons présenté les résultats du comportement de la décharge dans un mélange air/propane et air/n-heptane par l'intermédiaire de ses caractéristiques physiques, électriques et optiques. Nous avons remarqué que le régime diffus observé à pression atmosphérique dans l'air pur disparaissait dans des mélanges avec des hydrocarbures. En effet, dans une précédente étude, la caractérisation de la décharge dans l'air pur a montré que la décharge présentait une structure diffuse et homogène, différente des décharges streamer habituellement observées pour ce type de géométrie d'électrodes c'est-à-dire pointe-plan et à cette pression. Or, grâce à l'imagerie rapide, nous avons montré le caractère filamentaire de la décharge nanoseconde dans un mélange air/propane et air/n-heptane à la pression atmosphérique. Il a été révélé que les décharges deviennent de plus en plus filamenteuses et la consommation d'énergie électrique croît avec l'augmentation de la concentration en hydrocarbure. Cependant,

dans les mêmes conditions expérimentales, il est apparu des différences de comportement de la décharge produite avec le propane ou le n-heptane. En effet, la décharge dans le propane paraît moins filamentaire que celle créée dans le n-heptane avec une consommation d'énergie électrique qui est de même ordre de grandeur. Nous avons observé que la quantité d'énergie déposée dans la décharge se concentre préférentiellement sur ces filaments et peut atteindre des valeurs de plusieurs dizaines de millijoules sans que le régime d'arc ne soit amorcé. Ainsi, pour des objectifs d'allumage, la structure multi-filamentaire obtenue dans les hydrocarbures avec l'impulsion nanoseconde reste très efficace pour un allumage multi-points.

Cependant, pour expliquer l'effet de filamentation de la décharge en présence d'hydrocarbure, nous avons émis l'hypothèse que les photons X produits dans la décharge sont moins énergétiques que ceux créés dans l'air, ce qui a pour conséquence une absorption plus rapide des rayonnements X sur la distance inter-électrodes et donc un ensemencement moins important en électrons germes défavorisant ainsi la formation d'une décharge diffuse. Ainsi, en considérant que la décharge produit une proportion importante d'électrons de haute énergie montré par la présence d'électrons runaway, nous avons supposé que ces électrons induisent la formation d'une grande quantité d'espèces très réactives notamment des radicaux très énergétiques dont les effets sont susceptibles d'être importants sur le déclenchement de combustion. Ainsi, pour étudier la spécificité de notre décharge pour l'allumage, nous avons présenté des profils spatio-temporels du radical hydroxyle OH dans la post-décharge de la décharge nanoseconde dans des mélanges avec le propane et ce grâce à la spectroscopie laser de PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence). Les résultats ont montré la création maximale du radical OH quelques microsecondes après la décharge et ce essentiellement dans la partie filamentaire. De plus, nous avons remarqué que plus on introduit de propane dans le mélange, plus le maximum de concentration du radical OH apparaît tôt dans la post-décharge et plus rapidement il disparaît. Une comparaison de ces résultats avec ceux d'une décharge photo-déclenchée homogène réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, nous a permis de trouver une bonne correspondance entre les deux résultats. Donc, en considérant les profils de OH des deux décharges comme similaires et sachant qu'un modèle 0D auto-cohérent a servi à interpréter les résultats de la décharge photo-déclenchée, nous avons alors tenté d'identifier les processus importants intervenant dans

la production et la perte du radical OH dans le cas de la décharge nanoseconde. Ainsi, après avoir caractérisé la décharge nanoseconde pulsée dans les mélanges air-propane et air n-heptane, nous nous sommes intéressés dans une deuxième partie aux résultats concernant le déclenchement de combustion. Nous avons étudié l'allumage de mélanges air/propane et air/n-heptane dans les proportions stœchiométriques et pour des mélanges pauvres. Pour un mélange stœchiométrique, nous avons pu identifier au cours de notre étude trois types d'allumage différents en fonction de l'énergie injectée et de la nature de l'hydrocarbure. Pour les deux hydrocarbures et pour une énergie se situant autour d'une dizaine millijoules, il y a formation d'un noyau de flamme ponctuel près de la pointe donnant naissance à une flamme sphérique. Ce type d'allumage ne semble dépendre que de la valeur de l'énergie injectée par la décharge qui servirait à chauffer uniquement l'électrode en pointe responsable de la création du noyau ponctuel. Pour le propane et pour des énergies de l'ordre de 80 mJ, il y a création d'un noyau de flamme cylindrique, car l'allumage a lieu tout le long d'un filament de plasma. Enfin, pour le n-heptane et pour des énergies comparables à l'allumage cylindrique du propane, nous avons observé un allumage que l'on a appelé " double ", c'est-à-dire une inflammation qui a lieu au niveau de la pointe et du plan qui représentent deux points chauds conduisant à la formation de deux noyaux de flammes. Dans les conditions d'obtention de ces deux modes d'allumage, il semblerait que la décharge est plus filamenteuse dans l'heptane que dans le propane, ce qui suggérerait que la distance pointe-plan et la concentration soient les paramètres dominants pour expliquer pourquoi l'allumage cylindrique est impossible dans le n-heptane. Quelque soit l'hydrocarbure, nous avons vérifié que la quantité d'énergie injectée et la manière dont elle est dissipée n'avaient pas d'influence sur la vitesse de flamme. Cependant, nous avons constaté que le temps nécessaire à la combustion de l'ensemble du mélange est dépendant du mode d'allumage et de la distance inter-électrodes. En effet, il a été remarqué que pour une distance donnée, le temps mis pour brûler le mélange de l'enceinte à partir de l'allumage ponctuel classique est plus long que celui de l'allumage cylindrique ou encore double. De même, pour un mode d'allumage donné, plus la distance inter-électrodes augmente et plus le délai pour brûler tout le mélange diminue. Ces observations restent valables pour les combustions des mélanges pauvres. Cette réduction des délais d'inflammation a été possible grâce à la décharge nanoseconde pulsée qui a permis un allumage multi-points et ce avec des

énergies comparables à celles impliquées dans l'allumage classique par étincelle.

En ce qui concerne l'inflammation de mélanges pauvres, nous avons réussi à réaliser des combustions totales dans le n-heptane avec une richesse de 0.56 correspondant à la limite basse d'inflammabilité, ce qui n'a pu être possible avec celle du propane qui est de 0.53 et pour le quel nous avons obtenue une flamme auto-entretenu que pour une richesse de 0.6. Ainsi, contrairement aux systèmes d'allumage par décharge d'arc, notre décharge pulsée, nous a permis de déclencher la combustion de mélanges pauvres avec des énergies raisonnables pour l'allumage. En effet, dans le cadre des nouvelles normes européennes, il devient indispensable de réduire la consommation de carburant en vue de diminuer les émissions polluantes.

A travers les différents résultats expérimentaux obtenus au cours de mes travaux de thèse, nous avons pu montrer les principaux avantages que présente la décharge nanoseconde pulsée pour le déclenchement de combustion par rapport au système classique. Cependant, des questions sur ce déclenchement restent ouvertes. En effet, avec une décharge courte de quelques nanosecondes qui reste froide, nous arrivons à déclencher des mélanges pauvres, ce qui n'est pas possible avec un plasma thermique obtenu avec une étincelle d'une durée de l'ordre de la ms. Cette observation suggère que les radicaux produits par la décharge joueraient un rôle non négligeable dans le déclenchement de combustion par plasma. Donc, pour essayer de comprendre mieux la part des radicaux dans l'allumage, nous avons développé un modèle cinétique de combustion basse température dans le cas du n-heptane. Les résultats de simulation à pression atmosphérique, nous montrent l'influence des différents paramètres de température, de taux de dissociations de O_2 en oxygène atomique et de richesse sur le délai de déclenchement de la combustion. Il apparaît que l'augmentation de la température et/ou du taux de dissociation de O_2 , mène à une réduction significative du délai d'inflammation de la combustion.

Comme un modèle cinétique haute température dans le propane a déjà été développé au cours d'une précédente thèse, il serait alors intéressant de réaliser un schéma cinétique réduit à basse température pour le propane et ainsi de comparer sa cinétique avec celle du n-heptane. En effet, cette comparaison nous permettrait d'étudier l'influence des divers paramètres mais aussi le rôle du plasma selon l'hydrocarbure utilisé.

De nombreux travaux restent encore à faire avec la décharge nanoseconde pulsée. En effet, nous

pourrions envisager d'étudier l'influence de l'allongement de la durée de l'impulsion de tension sur la décharge elle-même, qui pourrait favoriser un chauffage et, pour le coup, modifier le déclenchement de combustion. Nous pourrions également prendre en compte l'aérodynamique pour déterminer son influence sur une décharge nanoseconde et sur la combustion. Même si la décharge nanoseconde semble trop courte en durée pour que l'aérodynamique ait une influence comme cela est le cas de l'étincelle de bougie, des études préliminaires menées au Coria montrent un couplage possible entre l'aérodynamique et la décharge nanoseconde.

Enfin, une étude consacrée essentiellement au noyau de flamme permettrait de donner des informations supplémentaires pour comprendre le phénomène complexe de l'allumage. Des diagnostics peuvent étudier le noyau de flamme en se plaçant au tout début de la post-décharge. Depuis plusieurs années maintenant, la communauté scientifique travaille sur cette thématique de déclenchement de combustion par décharge et cherche à comprendre le lien entre la décharge et le noyau de flamme afin d'établir le chaînon manquant entre les deux.

Annexes

Annexe I

PMH (Point Mort Haut) : Moment où le piston est au point le plus haut de sa course dans un cylindre. Dans un moteur à combustion interne, le piston est au PMH lorsque le volume de la chambre est le plus faible (volume résiduel).

PMB (Point Mort Bas) : Moment où le piston est au point le plus bas de sa course dans un cylindre. Dans un moteur à combustion interne, le piston est au PMB lorsque le volume de la chambre est le plus grand (volume résiduel + volume déplacé).

Taux de compression : Aussi appelé rapport volumétrique, est un rapport théorique de comparaison entre le volume de la chambre de combustion lorsque le piston est au PMH et le volume du cylindre lorsque le piston est au PMB.

Le taux de compression se calcule selon la formule suivante :

$$\frac{[(\text{volume du cylindre}) + (\text{volume de la chambre de combustion})]}{(\text{volume de la chambre de combustion})}$$

Les moteurs modernes à allumage commandé ont un taux de compression souvent voisin de 10 et pouvant monter jusqu'à 13.

Avance à l'allumage : Il est défini par l'angle de rotation volant qui sépare l'instant d'étincelle du PMH et s'exprime en °V. " Un décalage du point d'allumage en direction du PMH

correspond à une variation dans le sens retard. " Une correction dans l'autre sens correspond à une variation dans le sens avance.

Degré vilebrequin ($^{\circ}\text{V}$) : C'est une unité de temps propre aux motoristes, c'est le temps nécessaire pour que le vilebrequin tourne d'un angle de 1 degré. Sa relation avec le temps réel (en secondes) est :

$$1^{\circ}\text{V} = \frac{60}{N} \text{ (secondes) avec } N \text{ (tr/min) régime de rotation.}$$

On remarquera ainsi que dans le cas d'un moteur fonctionnant à 5 000 tr/min le vilebrequin tourne de 30 $^{\circ}\text{V}$ par milliseconde.

Auto-allumage : Dans un moteur à explosion, l'auto-allumage plus connu comme cliquetis est le phénomène engendrant la combustion à contre-temps d'une partie du mélange de carburant d'un moteur à allumage commandé, indépendamment de l'étincelle de la bougie d'allumage. Il résulte d'une résonance de l'explosion sur les parois de la chambre de combustion ou du piston. Ces résonances sont facilement décelables à l'oreille étant donné qu'il s'agit d'un bruit métallique bien connu des motoristes.

Annexe II

Schéma cinétique réduit de combustion
du n-heptaneRéactions et coefficients de réactions

N°	Réaction	A	n	T _a (K)	switch
1	$C_7H_{16} + O(^3P) \rightarrow 1-C_7H_{15} + OH$	4.78571E-24	2.4	2769.9	0
2	$C_7H_{16} + O(^3P) \rightarrow 2-C_7H_{15} + OH$	1.14761E-24	2.6	959.8	0
3	$1-C_7H_{15} + OH \rightarrow C_7H_{16} + O(^3P)$	6.69202E-27	2.63	2958.7	0
4	$2-C_7H_{15} + OH \rightarrow C_7H_{16} + O(^3P)$	1.05113E-28	3.05	3415.7	0
5	$C_7H_{16} \rightarrow C_4H_9 + C_3H_7$	3.16000E+16	0.0	40772.1	0
6	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 1-C_7H_{15} + HO_2$	9.96330E-17	0.0	26580.0	0
7	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 2-C_7H_{15} + HO_2$	6.64220E-17	0.0	25257.0	0
8	$C_7H_{16} + HO_2 \rightarrow 1-C_7H_{15} + H_2O_2$	8.30275E-17	0.0	10283.2	0
9	$C_7H_{16} + HO_2 \rightarrow 2-C_7H_{15} + H_2O_2$	5.57945E-17	0.0	8900.1	0
10	$C_7H_{16} + OH \rightarrow 1-C_7H_{15} + H_2O$	1.74358E-20	0.97	799.8	0
11	$C_7H_{16} + OH \rightarrow 2-C_7H_{15} + H_2O$	1.56092E-22	1.61	-17.56	0
12	$1-C_7H_{15} \rightarrow 2-C_7H_{15}$	2.00000E+11	0.0	9116.6	0
13	$2-C_7H_{15} \rightarrow 1-C_7H_{15}$	2.00000E+11	0.0	9116.6	0
14	$1-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow C_7H_{15}O_2$	4.15138E-18	0.0	0.0	0
15	$C_7H_{15}O_2 \rightarrow 1-C_7H_{15} + O_2$	2.20000E+15	0.0	14071.8	0
16	$2-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow C_7H_{15}O_2$	4.15138E-18	0.0	0.0	0
17	$C_7H_{15}O_2 \rightarrow 2-C_7H_{15} + O_2$	2.20000E+15	0.0	14071.8	0
18	$C_7H_{15}O_2 \rightarrow C_7H_{14}O_2H$	2.00000E+11	0.0	8563.3	0
19	$C_7H_{14}O_2H + O_2 \rightarrow O_2C_7H_{14}O_2H$	9.29908E-18	0.0	0.0	0
20	$O_2C_7H_{14}O_2H \rightarrow OC_7H_{13}O_2H + OH$	2.00000E+11	0.0	8563.3	0
21	$OC_7H_{13}O_2H \rightarrow OH + CH_2O + C_5H_{11} + CO$	8.00000E+15	0.0	20927.3	0
22	$1-C_7H_{15} \rightarrow C_5H_{11} + C_2H_4$	2.50000E+13	0.0	14552.9	0
23	$2-C_7H_{15} \rightarrow C_4H_9 + C_3H_6$	1.20000E+13	0.0	14192.1	0
24	$C_5H_{11} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_7$	7.97200E+17	-1.44	15034.0	0
25	$C_4H_9 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_4$	2.50000E+13	0.0	14552.9	0

26	$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$	1.66055E-18	0.0	2513.7	0
27	$C_3H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + CH_2O$	1.31183E-17	0.0	0.0	0
28	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	1.70040E-20	0.0	-1100.5	0
29	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	3.40081E-17	0.0	2994.8	0
30	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + CHO$	2.82294E-01	-5.31	3271.4	0
31	$CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	5.70067E-21	1.18	-228.5	0
32	$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	4.99992E-18	0.0	0.0	0
33	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	7.30642E-24	1.5	-372.8	0
34	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	3.10025E-18	0.0	774.6	0
35	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	1.99266E-13	0.0	22899.7	3 k_0
		4.98165E-16	0.0	24403.1	k_∞
36	$O_2 + H \rightarrow OH + O(^3P)$	1.62003E-16	0.0	7468.9	0
37	$OH + O(^3P) \rightarrow H + O_2$	1.05495E-17	0.0	-839.5	0
38	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	1.66055E-22	1.6	1659.8	0
39	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	7.80625E-22	1.6	9345.1	0
40	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	2.49083E-22	1.14	50.5	0
41	$O(^3P) + H_2O \rightarrow OH + OH$	2.61205E-20	1.14	8719.7	0
42	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	6.06634E-38	-2.0	0.0	0
43	$H_2O + M \rightarrow OH + H + M$	6.45622E-07	-2.0	60135.8	0
44	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	9.74751E-42	-0.8	0.0	0
45	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	4.80065E-17	0.0	-252.6	0
46	$CH + CO_2 \rightarrow CHO + CO$	3.15505E-16	0.0	7950.0	0
47	$CH + H_2O \rightarrow CH_2 + OH$	9.46514E-18	0.0	-384.9	0
48	$CH + H_2 \rightarrow H + CH_2$	1.84321E-22	1.79	841.9	0
49	$CH_2 + H \rightarrow H_2 + CH$	2.90928E-22	1.79	-801.0	0
50	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	2.15872E-17	0.0	745.7	0
51	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	8.30275E-25	2.0	3644.2	0
52	$CH_3 + O(^3P) \rightarrow CH_2O + H$	1.39984E-16	0.0	0.0	0
53	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 + OH$	5.47982E-19	0.0	4137.4	0
54	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$	2.98899E-17	0.0	0.0	0
55	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	1.03901E-06	-1.8	0.0	2 k_0
		3.50044E-16	0.0	0.0	k_∞
56	$CH_3O \rightarrow CH_2O + H$	9.00018E-17	0.0	6795.4	0
57	$CH_4 + OH \rightarrow H_2O + CH_3$	2.59046E-23	1.83	1395.2	0

58	$\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	1.17899E-15	0.0	8455.1	0
59	$\text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	1.49998E-16	0.0	0.0	0
60	$\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.70040E-16	0.0	0.0	0
61	$\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$	1.46112E-21	1.5	11546.1	0
62	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	8.96697E-16	0.0	7505.0	0
63	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	7.82949E-12	0.0	380.1	2 k_0
		6.60069E-21	1.28	649.5	k_∞
64	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	5.36192E-12	0.0	18401.6	2 k_0
		4.52168E-21	1.28	18762.4	k_∞
65	$\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	9.60000E+13	0.0	15635.3	0
66	$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{H} \rightarrow 1\text{-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2$	3.12183E-25	2.75	3163.1	0
67	$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{H} \rightarrow 2\text{-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2$	4.31743E-24	2.4	2249.1	0
68	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$	8.20000E-18	0.0	750.0	0
69	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	5.17000E-39	-2.8	0.0	0
70	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	6.20000E-46	-2.0	300.0	1
71	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	1.20000E-16	0.0	0.0	0
72	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CHO} + \text{CH}_2$	1.67000E-17	0.0	0.0	0
73	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$	5.62000E-25	1.88	90.0	0
74	$\text{H} + \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{N}_2$	6.05000E-41	-1.0	0.0	0
75	$\text{CH} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	6.60000E-17	0.0	0.0	0
76	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$	1.67000E-17	0.0	0.0	0
77	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$	1.67000E-17	0.0	0.0	0
78	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CO}$	8.33000E-18	0.0	0.0	0
79	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	9.13000E-17	0.0	0.0	0
80	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$	1.87000E-17	0.0	0.0	0
81	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2.70000E-17	0.0	-224.0	0
82	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	5.00000E-16	0.0	0.0	0
83	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$	5.00000E-16	0.0	0.0	0
84	$\text{O}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{CHO} + \text{O}(^3\text{P})$	2.75000E-17	0.0	0.0	0
85	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	8.50000E-26	2.67	3160.0	0
86	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	1.20000E-21	1.56	4270.0	0
87	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CHO} + \text{CH}_3$	1.35000E-23	1.88	92.0	0
88	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$	7.87000E-24	1.88	92.0	0
89	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	1.10000E-18	0.0	2000.0	0

90	$O(^3P) + CH_2O \rightarrow OH + CHO$	6.90000E-19	0.57	1390.0	0
91	$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O(^3P) + N_2$	7.30000E-16	0.0	11400.0	0
92	$CH_2 + O(^3P) \rightarrow CO + H_2$	8.00000E-17	0.0	0.0	0
93	$O(^3P) + C_2H_4 \rightarrow H_2 + CH_2CO$	5.62000E-25	1.88	92.0	0
94	$O(^3P) + O(^3P) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	2.76000E-46	0.0	-720.0	0
95	$O(^3P) + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	2.41000E-43	-0.63	0.0	0
96	$O(^3P) + CO + N_2 \rightarrow CO_2 + N_2$	8.30000E-46	0.0	1530.0	0
97	$O(^3P) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	2.00000E-17	0.0	2300.0	0
98	$H + OH \rightarrow H_2 + O(^3P)$	8.10000E-27	2.8	1950.0	0
99	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^3P)$	5.00000E-17	0.0	866.0	0

Définitions des coefficients de réactions en fonction de la température selon le switch

M représente une espèce quelconque.

A est en s^{-1} pour les réactions à 1 corps, en $m^3 \cdot s^{-1}$ pour les réactions à 2 corps et en $m^6 \cdot s^{-1}$ pour les réactions à 3 corps.

Pour switch = 0

$$k(T) = A \times T^n \times \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$$

Remarque : le taux des réactions faisant intervenir un corps quelconque M et ayant un switch=0 doivent tenir compte de la densité totale. Par exemple, le taux de la réaction 42 est :

$$\Gamma_{42}(m^{-3} \cdot s^{-1}) = [H] \times [OH] \times [M] \times k(T)$$

Où [M] représente la densité totale.

Pour switch = 1

$$k(T) = A \times \left(\frac{T}{T_a}\right)^n$$

Pour switch = 2

$$k(T) = \frac{k_0(T) \times k_\infty(T) \times [M]}{k_\infty(T) + k_0(T) \times [M]}$$

Où [M] représente la densité totale et où $k_0(T)$ et $k_\infty(T)$ sont calculés selon la formule du switch = 0.

Pour switch = 3

$$k(T) = \frac{k_0(T) \times k_\infty(T) \times [M]}{k_\infty(T) + k_0(T) \times [M]} \times F(T)$$

Où F(T) est calculé suivant la formule de Troe:

$$\log(F) = \frac{\log(F_c)}{1.0 + \left[\frac{\log\left(\frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}\right) - 0.4 - 0.67 \times \log(F_c)}{N - 0.14 \times \left(\log\left(\frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}\right) - 0.4 - 0.67 \times \log(F_c)\right)} \right]^2}$$

Avec $F_c = 0.5$

et $N = 0.75 - 1.27 \times \log(F_c)$

Bibliographie

- [1] J.B. Heywood. Internal combustion engines fundamentals. *1st edition, McGraw-Hill*, 1989.
- [2] J. M. Bauchire, C. Zaepffel, and D. Hong. Spark discharge in Air-CH₄ mixture : Experimental and numerical studies. pages 5–8.
- [3] S. M. Starikovskaia. Plasma assisted ignition and combustion. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39 :R265, 2006.
- [4] R. Maly. Spark ignition : its physics and effect on the internal combustion engine. Fuel Economy in road vehicles powered by spark ignition engines. *Plenum press, New york and London*, 1983.
- [5] A. Agneray and E. Morillon. Allumage et phase initiale de la combustion. *Bulletin Technique N °80. Renault*, 1997.
- [6] G.G. Soete. The influence of isotropic turbulence on the critical ignition energy. *13th Symp. Int. On Combustion*, pages 735–743, 1971.
- [7] P. Pischinger and J.B. Heywood. How heat losses to the spark plug electrodes affect flame kernel development in a SI- engine. *SAE Transactions*, 99 :53–73, 1990.
- [8] Y. Ujie, K. Niu, T. Tsukamoto, and M. Kono. Development of flame kernels produced by capacitance sparks in ignition process of combustible mixture. *JSAE Review*, 10 :21–27, 1989.
- [9] G.G. Soete. Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse. *Pub. Institut Français du Pétrole. ED.Technip*, 1976.

-
- [10] E. Morillon. Besoins en énergie d'allumage et richesse (locale). *Note Technique Renault EM/LF/H2.5/98.015*, 1998.
- [11] T.X. Phuoc, C.M. White, and D.H McNeill. Laser spark ignition of a jet diffusion flame. *Optics and Lasers Engineering*, 38 :217–232, 2002.
- [12] T.X. Phuoc. Laser spark ignition : experimental determination of laser-induced breakdown thresholds of combustion gases. *Optics Communications*, 175 :419–423, 2000.
- [13] T.X. Phuoc and F.P. White. Laser -induced spark ignition of CH₄/ air mixtures. *Combustion and Flame*, 119 :203–216, 1999.
- [14] T.X. Phuoc. Single-point versus multi-point laser ignition : Experimental measurements of combustion times and pressures. *Combustion and Flame*, 122 :508–510, 2000.
- [15] M.H. Morsy and S.H. Chung. Laser-induced multi-point ignition with a single-shot laser using two conical cavities for hydrogen/airmixture. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 27 :491–497, 2003.
- [16] J.D. Dale and A.K. Oppenheim. Enhanced ignition for I.C engines with premixed gases. *Trans, SAE Paper 810146*, 90(1) :606–621, 1981.
- [17] A. Klimov, V. Brovkin, and V. Bityurin. Plasma assisted combustion. In *39 th AIAA Aerospace Science Meeting & Exhibi. Reno, Nevada*, 2001.
- [18] F. Auzas. *Décharge radiofréquence produite dans le gaz à pression élevée pour le déclenchement de combustion*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2008.
- [19] G.G. Soete. Effet de certains phénomènes physiques sur le stade initial de propagation des flammes allumées par étincelles. *Revue Générale de Thermique*, 310, 1987.
- [20] D.R. Ballal and H. Lefebvre. The influence of spark discharge characteristic on minimum ignition energy in flowing gazes. *Combustion and Flame*, 24 :99–108, 1975.
- [21] D.R. Ballal and H. Lefebvre. Ignition and flame quenching in flowing gaseous mixtures. *Proc.R.Soc.Lond*, A.357 :163–181, 1977.
- [22] E. Samson. *Etude Expérimentale de la Propagation de Flamme en Expansion dans un Milieu à Richesse Stratifiée*. 2002.

- [23] H. Daneshyar. The structure of small-scale turbulence and its effect on combustion in spark ignition engines. *Progress in Energy Combustion Science*, 13 :47–73, 1987.
- [24] Buda. F. *Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures*. PhD thesis, 2006.
- [25] M. Nehse, J. Warnatz, and C. Chevalier. In *26 th international symposium on combustion, Naples, Italy.*, 1996.
- [26] R.P. Lindstedt and L.Q. Maurice. Detailed kinetic modelling of n-heptane combustion. *Combustion Science and Technology*, 107, 1995.
- [27] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook. A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation. *Combustion and Flame*, 114(1-2) :149–177, July 1998.
- [28] N. Peters, G. Paczko, R. Seiser, and K. Seshadri. Temperature Cross-Over and Non-Thermal Runaway at Two-Stage Ignition of N-Heptane. *Combustion and Flame*, 59 :38–59, 2002.
- [29] H.L. Olsen, E.L. Gayhart, and R.B. Edmonson. Propagation of the inceptient spark-ignited flames in hydrogen-air and propane-air mixtures. *4th Symp.Inter. On Combustion*, pages 139–143, 1953.
- [30] J.S. Arnold and R.K. Sherburne. Observations of the ignition and inceptions flame growth in hydrocarbon-air mixtures. *4th Symp.Inter. On Combustion*, 1953.
- [31] M. Champion and B. Deshaies. Spherical flame ignition : Theory versus Experiment for lean propane-air mixtures. *Combustion and Flame*, 65 :319–337, 1986.
- [32] Y. Ko, V.S. Arpaci, and R.W. Anderson. Spark ognition of propane-air mixtures near the minimum ignition energy : Part II- A model development. *Combustion and Flame*, 83 :88–105, 1991.
- [33] R. Herweg and R. Maly. A fundamental model for flame kernel formation in S.I engines. *SAE Technical Paper Series*, 922243, 1992.
- [34] Y. Ko, V.S. Arpaci, and R.W. Anderson. Spark ignition of propane-air mixtures near the minimum ignition energy : Part I- An expermental study. *Combustion and Flame*, 83 :75–87, 1991.

- [35] M. Weis and N. Zarzalis. Model, software development for calculation of markstein numbers and minimum ignition energies. *Technical report, Safinex*, 2004.
- [36] M. Weis and N. Zarzalis. Calculation of markstein numbers, their influence on the minimum ignition energy and implementation of practical software. *Technical report, Safinex*, 2006.
- [37] N. Moreau and S. Pasquiers. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43, 2010.
- [38] J. Herron. Evaluated chemical kinetics data for reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$, and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the gas phase. *Journal of chem.Ref.Data*, 28(5), 1999.
- [39] W. Mallard and F. Westley. *NIST Chemical Kinetics Database, version 2Q98 (Gaithersburg, MD : National Institute of Standards and Technology)*, 1998.
- [40] L. Magne and S. Pasquiers. Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(10), 2007.
- [41] W. Tsang. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3 : propane. *Journal of chem.Ref.Data*, 17(2), 1988.
- [42] R. Atkinson. Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250–1000 K. *Int. J. Chem. Kinet*, 18(5), 1986.
- [43] S. Pasquiers and S. Bentaleb. Towards a kinetic understanding of the ignition of air-propane mixture by a non-equilibrium discharge : the decomposition mechanisms of propane. *International Journal of Aerodynamics*, 2012.
- [44] N. Moreau. *Décharge nanoseconde dans l'air et en mélange air/propane Application au déclenchement de combustion*. PhD thesis, 2011.
- [45] S.A. Bozhenkov, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Nanosecond gas discharge ignition of H_2^- and CH_4^- containing mixtures. *Combustion and Flame*, 133(1-2) :133–146, April 2003.
- [46] N. B. Anikin and E. I. Mintoussov. *4st*, *AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit*, 2003.

- [47] S. V. Pancheshny, S. V. Sobakin, S. M. Starikovskaya, and A. Yu. Starikovskii. Discharge Dynamics and the Production of Active Particles in a Cathode-Directed Streamer. *Plasma Physics*, 26(12) :1054–1065, 2000.
- [48] V.G. Samoilovich and V.I. Gibalov. Physical Chemistry of Barrier Discharge. *Moscow State University Publ, Moscow*, 1989.
- [49] S.M. Starikovskaia, N.B. Anikin, S. V. Pancheshnyi, D. V. Zatsepin, and A. Yu. Starikovskii. Pulsed breakdown at high overvoltage : development , propagation and energy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 10 :344–355, 2001.
- [50] P. Tardiveau. *Contribution à l'étude du déclenchement de la combustion par décharge électrique en milieu diphasique*. PhD thesis, Université Paris 6, 2002.
- [51] P. Tardiveau, E. Marode, and A. Agneray. Tracking an individual streamer branch among others in a pulsed induced discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35 :2823, 2002.
- [52] E. M. van Veldhuizen. Pulsed positive corona streamer propagation and branching. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35 :2169, 2002.
- [53] K. Hassouni, F. Massines, and J.M. Pouvesle. Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques. Plasmas froids : Génération , caractérisation et technologies. *Publications de l'Université de Saint-Etienne*, 2004.
- [54] H. Raether. Electron avalanches breakdown in gases. *Butterworth*, 1964.
- [55] J.M. Meek and J.D. Graggs. Electrical breakdown of gases. *Clarendon, Oxford*, 1953.
- [56] L.B. Loeb. Electrical Coronas. *University of California Press*, 1965.
- [57] B.F.J. Schonland. Atmospheric Electricity. *Methuen, London*, 1953.
- [58] E.M. van Veldhuizen and W.R Rutgers. Corona discharges : fundamentals and diagnostics. *Invited paper, Proc. Frontiers in Low.Tem. Plasma Diagn.IV, Rodulc, The netherlands*, pages 40–49, 2001.
- [59] S.V. Pancheshnyi. Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4) :645–653, November 2005.

-
- [60] B. Senouci. *Influence des impuretés sur la formation et le mode de la décharge dans le SF₆ comprimé en polarité positive*. PhD thesis, Université Paris 6, 1987.
- [61] G. Berger, E. Marode, O. Belabed, B. Senouci, and I. Gallimberti. Effect of water vapour on the discharge regimes and the deviations from similarity law in compressed SF₆ for positive polarity. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 24 :1551–1556, 1991.
- [62] O. Guaitella. *Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatile type : l'acétylène*,. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.
- [63] U. Kogelschatz. Dielectric-Barrier Discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and plasma Processing*, 23(1), 2003.
- [64] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 20(11) :1421, 1987.
- [65] S.V. Pancheshnyi and S.M. Starikovskaia. Role of photoionization processes in propagation of cathode-directed streamer. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34, 2001.
- [66] S.V. Pancheshnyi and M. Nudnova. Development of a cathode-directed streamer discharge in air at different pressures : Experiment and comparison with direct numerical simulation. *Phys. Rev.E*, 71(1), 2005.
- [67] A. Bourdon, V.P. Pasko, N.Y. Liu, S. Celestin, P. Segur, and E. Marode. Efficient models for photoionization produced by non-thermal gas discharges in air based on radiative transfer and the Helmholtz equations. *Plasmas Source Sci.Technol*, 16 :656678, 2007.
- [68] N. Liu, S. Celestin, A. Bourdon, V. P. Pasko, and E. Marode. Application of photoionization models based on radiative transfer and the Helmholtz equations to studies of streamers in weak electric fields. *Appl.Phys.Lett*, 91, 211501, 2007.
- [69] O. Eichwald, O. Ducasse, D. Dubois, A. Abahazem, N. Merbahi, M. Benhenni, and M. Yousfi. Experimental analysis and modelling of positive streamer in air : towards an estimation of O and N radical production. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41, 2008.
- [70] R.S. Sigmund. The residual streamer channel : Return strokes and secondary streamers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 56 :1355–1369, 1984.

- [71] E. Marode. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plan. I. Experimental : Nature of the streamer track. *Journal of Applied Physics*, 46(5) :2005–2015, 1975.
- [72] E. Marode. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plan.II. Theoretical : Computer simulation of the streamer track. *Journal of Applied Physics*, 46(5) :2016–2020, 1975.
- [73] S.K. Dahli and P.F. Williams. Two-dimensional studies of streamers in gases. *Journal of Applied Physics*, 62(12) :4696–4707, 1987.
- [74] A.A. Kulikovskiy. Positive streamer between parallel plate electrodes in atmospheric pressure air. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30 :441–450, 1997.
- [75] A.A. Kulikovskiy. Production of active species in the air by a single positive streamer in a nonuniform field. *IEEE transactions on plasma science*, 25 :2483–2493, 1995.
- [76] A.A. Kulikovskiy. Two dimensional simulation of the positive streamer in N₂ between parallel plate electrodes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28 :2483–2493, 1995.
- [77] X. Jaffrezic. *Etude de l'amorçage de la combustion dans un mélange air-propane par un plasma non-thermique. Application à l'optimisation de l'allumage sur un moteur*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 1995.
- [78] F. Auzas, P. Tardiveau, V. Puech, M. Makarov, and A. Agneray. Heating effects of a non-equilibrium RF corona discharge in atmospheric air. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(49) :495204, December 2010.
- [79] N. Chintala, A. Bao, G. Lou, and I. Adamovich. Measurements of combustion efficiency in nonequilibrium RF plasma-ignited flows. *Combustion and Flame*, 144(4) :744–756, March 2006.
- [80] S.M. Bozhenkov and S.M. Starikovskaia. Combustion mixtures ignition in a wide pressure range nanosecond high-voltage discharge ignition. *41st Aerospace Science Meeting and Exhibit. Reno,Nevada*, (January), 2003.

- [81] P. Tardiveau, N. Moreau, F. Jorand, C. Postel, S. Pasquiers, and P. Vervisch. Nanosecond scale discharge dynamics in high pressure air. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36(4) :895–897, 2008.
- [82] E. Domingues, M. Burey, B. Lecordier, and P. Vervisch. Ignition in an SI Engine using Nanosecond Discharges generated by a Spark Gap Plasma Igniter (SGPI). *Society of Automotive Engineers*, SAE, 2008.
- [83] J. Liu and F. Wang. Transient plasma ignition. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(2) :326–327, 2005.
- [84] D. Messina, B. Attal-Tretout, and F. Grisch. Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-Stokes Raman scattering. *Proceedings of the combustion institute*, 31(1) :825–832, 2007.
- [85] S.V. Pancheshnyi, D.A. Lacoste, A Bourdon, and C.O. Laux. Ignition of propane-air mixtures by a repetitively pulsed nanosecond discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 34(6), 2006.
- [86] S.V. Pancheshnyi, D. A. Lacoste, A. Bourdon, and C. O. Laux. Propane-air mixture ignition by a sequence of nanosecond pulses. *1st European Conference for Aerospace Sciences, Moscow, Russia*, 2005.
- [87] G. Lou, A. Bao, M. Nishihara, S. Keshav, Y. G Utkin, J. W Rich, W. R Lempert, and I. V Adamovich. Ignition of premixed hydrocarbon-air flows by repetitively pulsed, nanosecond pulse duration plasma. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) :3327–3334, 2007.
- [88] S.M. Starikovskaia and E.N. Kukaev. Analysis of the spatial uniformity of the combustion of a gaseous mixture initiated by a nanosecond discharge. *Combustion and Flame*, 139 :177–187, 2004.
- [89] S. M. Starikovskaia, I. Kosarev, A. V. Krasnochub, E. I. Mintoussov, and A. Y Starikovskii. Control of combustion and ignition of hydrocarbon-containing mixtures by nanosecond pulsed discharges. *43 rd , AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit, Reno, Nevada*, 2005.

- [90] I. N. Kosarev, N. L. Aleksandrov, S. V. Kindisheva, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma : C_2H_6 to C_5H_{12} containing mixtures. *Combustion and Flame*, 156(1) :221–233, 2009.
- [91] J. Liu, F. Wang, L. Lee, N. Theiss, P. Ronney, and M. Gundersen. Effect of discharge energy and cavity geometry on flame ignition by transient plasma. *AIAA Paper*, 1011 :5–8, 2004.
- [92] J.B. Liu, P.D. Ronney, and M. A. Gundersen. Premixed flame ignition by transient plasma discharges. *Proceeding of the 3 rd Joint Meeting of the U Sections. The combustion Institute*, 2003.
- [93] F. Wang, C. Jiang, and A. Kuthi. Transient plasma ignition of hydrocarbon-air mixture in pulse detonation engines. *42 nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada*, 2004.
- [94] F. Wang, J.B. Liu, and A. Kuthi. Transient plasma ignition of quiescent and flowing air/fuel mixtures. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(2), 2005.
- [95] A.G. Repev and P.B. Repin. Dynamics of the optical emission from a high-voltage diffuse discharge in a rod-plane electrode system in atmospheric-pressure air. *Plasma Physics Rep.*, 32(1) :72–78, 2006.
- [96] T. Shao, V. F. Tarasenko, C. Zhang, I. D. Kostyrya, H. Jiang, R. Xu, D. V. Rybka, and P. Yan. Generation of Runaway Electrons and X-rays in Repetitive Nanosecond Pulse Corona Discharge in Atmospheric Pressure Air. *Applied Physics Express*, 4(6) :066001, May 2011.
- [97] V. F. Tarasenko, S. I. Yakovlenko, a. N. Tkachev, and I. D. Kostyrya. Energy distribution of runaway and fast electrons upon nanosecond volume discharge in atmospheric-pressure air. *Laser Physics*, 16(7) :1039–1049, July 2006.
- [98] L. Pecastaing. Conception et réalisation d’un système de génération d’impulsions haute tension ultra brèves Application aux radars larges bandes. 2001.
- [99] P. Tardiveau, N. Moreau, S. Bentaleb, C. Postel, and S. Pasquiers. Diffuse mode and diffuse-to-filamentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge

- under high voltage. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(17) :175202, September 2009.
- [100] C.O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, and R. N. Zare. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2) :125–138, May 2003.
- [101] C.O. Laux. *Optical diagnostics and radiative emission of air plasmas*. PhD thesis, 1993.
- [102] C.O. Laux. Radiation and non-equilibrium collisional radiative models. *Stanford University*, 2002.
- [103] G.A. Grandin. *Développement et exploitation de techniques de diagnostic optique pour la compréhension des phénomènes de combustion assistée par décharges nanosecondes impulsionsnelles répétitives*. PhD thesis, 2011.
- [104] I.K. Bronic and K. Grosswendt. Ionization coefficient in propane, propane-based tissue equivalent and dimethyl-ether in strong non-uniform electric fields. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32 :3179–3187, 1999.
- [105] A.E.D. Heylen. Ionization coefficients and sparking voltages from methane to butane. *Int.J.Electron.*, 39(6) :653–660, 1975.
- [106] O.H. LeBlanc and J.C. Devine. *Nature*, 188, 1960.
- [107] V.L. Bychkov, I.V. Kochetov, D.V. Bychkov, and S.A. Volkov. Air-Propane Mixture Ionization Processes in Gas Discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(12), 2009.
- [108] S.T. Arnold, R.A. Morris, and A.A. Viggiano. Reactions of O^- with various alkanes : Competition between hydrogen abstraction and reactive detachment. *J. Phys. Chem. A*, 102(8) :1345–1348, 1998.
- [109] Yu.P. Raizer. Gas discharge physics. *Springer, 2nd edition*, 1997.
- [110] T.L. Cottrell, W.J. Pollock, and I.C Walker. Electron drift velocities in quadrupolar and polar gases. *Trans.Faraday.Soc*, 64 :2260–2266, 1968.
- [111] Yu.D. Korolev and G.A. Mesyats. Physics of pulsed breakdown in gases. 1998.

- [112] M.B. Zheleznyak, A .Kh. Mnatsakanyan, and S.V. Sizykh. *High Temp.*, 20 :357, 1982.
- [113] Nist Chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [114] S. V. Pancheshnyi and A. Yu. Starikovskii. Streamer breakdown development in chemically active mixtures in long discharge gaps. *Physics*, pages 2–5.
- [115] G. V. Naidis. On photoionization produced by discharges in air. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(2) :253–255, May 2006.
- [116] M. Aints, A. Haljaste, and L. Roots. *Proc. 8th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Tartu, Estonia)*, 2002.
- [117] J.W. Au. *Absolute photoabsorption and photoionization studies of large polyatomic molecules by high energy electron impact and mass spectroscopy*. PhD thesis, University of British Columbia, 1992.
- [118] Y. Zuzeeq, I. Choi, M. Uddi, I. V. Adamovich, and W. R. Lempert. Pure rotational CARS thermometry studies of low-temperature oxidation kinetics in air and ethene/air nanosecond pulse discharge plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(12) :124001, March 2010.
- [119] Yu.P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Berlin : Springer, 1991.
- [120] L. P. Babich, E. N. Donskoy, R. I. Il'kaev, I. M. Kutsyk, and R.A. Roussel-Dupre. Fundamental parameters of a relativistic runaway electron avalanche in air. *Plasma Physics Reports*, 30(7) :616–624, July 2004.
- [121] V. F. Tarasenko and S .I. Yakovlenko. The electron runaway mechanism in dense gases and the production of high-power subnanosecond electron beams. *Reviews of tropical problems*, 47(9) :887–905, 2004.
- [122] J.I. Levatter and S. Lin. Necessary conditions for the homogeneous formation of pulsed avalanche discharges at high gas pressures. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 51(1) :210–222, 1980.
- [123] D. Singleton, S. J. Pendleton, and M. A. Gundersen. The role of non-thermal transient plasma for enhanced flame ignition in C₂H₄ /air. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(2) :022001, January 2011.

- [124] T. Shiraishi, T. Urushihara, and M. Gundersen. A trial of ignition innovation of gasoline engine by nanosecond pulsed low temperature plasma ignition. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(13) :135208, July 2009.
- [125] N. L. Aleksandrov, S. V. Kindisheva, I. N. Kosarev, S. M. Starikovskaia, and A. Yu. Starikovskii. Ignition of hydrocarbon-containing mixtures by nonequilibrium plasma . Experiment and numerical modelling. *Physics*, pages 881–884, 2007.
- [126] G. J. Gibbs and H. F. Calcote. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4(226-237), 1959.
- [127] S. HeimeI and R. C. Weast. *6th Symposium International on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh*, page 296, 1956.
- [128] M. Gerstein, O. Levine, and E. L. Wong. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 :418–422, 1957.
- [129] S. G. Davis and C.K. Law. Laminar flame speeds and oxydation kinetics of iso-octane-air and n-hpetane-air flames. *27th Symposium International on Combustion. The Combustion Institute*, pages 521–527, 1998.
- [130] C.M. Vagelopoulos and F. Egolfopoulos. Direct experimental determination of laminar flame speeds. *27th Symposium International on Combustion. The Combustion Institute*, pages 513–518, 1998.
- [131] P. Tardiveau, N. Moreau, S. Bentaleb, C. Postel, S. Pasquiers, Laboratoire De Physique, Université Paris-sud, and Orsay Cedex. Pressure scaling effects on a nanosecond range diffuse discharge in air. *Excited States*, pages 0–3.
- [132] S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, P. Jeanney, and F. Jorand. Kinetic of propane in homogeneous high pressure low temperature plasmas of atmospheric. *Proc. 63th GEC, Paris, France*,, page 78, 2010.
- [133] H. Seiser, H. Pitsch, K. Seshadri, W.J. Pitz, and H.J. Curran. Extinction and Autoignition of n-Heptane in Counterflow Configuration. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 :2029–2037, 2000.

Résumé : De nombreuses études sont menées pour la compréhension et l'utilisation de plasmas hors équilibre pour les procédés industriels capables d'améliorer la combustion et de réduire les polluants. Même si le principe de l'allumage classique par étincelle est depuis longtemps connu et utilisé dans l'industrie automobile, ce système présente néanmoins quelques limites. Ainsi, l'utilisation de systèmes différents reposant sur des plasmas non-thermiques fournit des avantages significatifs, dont les propriétés de forte réactivité chimique et de faible coût énergétique. L'objet principal de ce travail de thèse est l'étude de l'allumage de mélanges combustibles par un certain type de décharges pulsées nanosecondes. En effet, un des intérêts du déclenchement de combustion par décharges nanosecondes est le développement d'une zone spatiale d'allumage nettement plus étendue que celle obtenue par l'étincelle de la bougie standard. Enfin, un autre avantage des décharges nanosecondes est la création de nombreux radicaux dans le milieu combustible nécessaires à l'initiation directe des cinétiques de combustion en limitant la contribution thermique, souvent impliquées dans les pertes de rendement des allumeurs. Dans notre étude, la décharge nanoseconde pulsée utilisée est caractérisée par l'application d'une surtension très élevée donnant un pulse de tension très court (12 ns), d'amplitude très élevée (50 kV) et un front de montée très raide (2 ns). Au cours de cette étude, nous avons d'abord caractérisé la décharge nanoseconde pulsée dans des mélanges air/propane et air/heptane à pression atmosphérique. Ensuite, nous avons appliqué la décharge au déclenchement de combustion dans les mélanges air/propane et air/heptane dans les proportions stœchiométriques mais aussi en mélanges pauvres et ce toujours à pression atmosphérique, ce qui a montré la réduction des délais de combustion. De plus, les résultats en mélanges stœchiométriques montrent qu'il existe trois modes d'allumage : un ponctuel, un double et un mode cylindrique et ce en fonction de la densité d'énergie.

Abstract : One growing topic of interest in the field of non-thermal plasmas is the use of pulsed corona discharges for ignition purposes and more specifically the use of discharges generated under very strong overvoltages for car atmospheric engine applications. Because of strong environmental constraints on car exhaust gases, engines to be developed in the future have to run with lean air / gasoline mixtures or diluted with burnt gases. In both cases, it needs the optimization of ignition devices since classical spark gaps become inefficient in these conditions. In this context, the generation of non-equilibrium plasmas on large volumes, with high densities of active species, and the ability to induce fast gas heating is challenging. Our experimental work is dedicated to the understanding of physical mechanisms involved in the ignition of lean mixtures of air and hydrocarbons such as propane and n-heptane, at high pressure, using nanosecond range discharges. Such kind of discharges could improve the energy release in the mixtures, promoting the creation of radicals and excited species instead of direct heat through Joule effect, and thus, it could improve the ignition efficiency. A positive high voltage (50 kV) is applied between a pin electrode and a grounded plane over a short nanosecond range pulse (12 ns) with a steep rise time (2 ns). In this study, the discharge has been characterised in air/propane and air-heptane mixtures. The diffuse regime observed in pure air tends to disappear in mixtures containing few percents of propane or heptane. The experimental results show the ability of the single nanosecond pulsed discharge to ignite air-propane and air-heptane mixtures even at low equivalence ratios. It is strongly correlated to the energy density the discharge is able to release into the gas. Finally, it has been shown that for stoichiometric mixtures show that three different modes of ignition are possible, i.e. a single point, a double point or a cylindrical mode, according to the energy density. Combustion delays are strongly reduced and complete combustion of very lean mixtures can be achieved if the amount of energy is slightly increased.

