

## INFLUENCE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE SUR LES CARACTÉRISTIQUES D'UNE DÉTONATION

Reçu le 21/03/2001– Accepté le 02/11/2002

### Résumé

Cette étude traite expérimentalement d'une détonation se propageant dans un mélange gazeux. Sa structure tridimensionnelle est visualisée par la technique des traces laissées sur la suie, puis interprétée aérodynamiquement. L'influence de la cinétique chimique sur les caractéristiques de l'onde explosive (célérité et longueur de la maille) est mise en évidence par la substitution de l'hydrogène par le monoxyde de carbone et par l'addition d'un inhibiteur ( $CF_3Br$ ) dans un mélange de  $CO/H_2/O_2/Ar$ .

**Mots-clés:** Détonation, Structure, Cinétique chimique, Inhibiteur.

### Abstract

This experimental investigation deals with detonation propagation in a gaseous mixture. Its three-dimensional structure is visualized using the soot traces technique and aerodynamically interpreted. The influence of the chemical kinetic on the characteristics of detonation (celerity, cell length) is displayed through the substitution of the hydrogen by the carbon monoxide and the addition of an inhibitor ( $CF_3Br$ ) in a  $CO/H_2/O_2/Ar$ -mixture.

**Key words:** Detonation, Structure, Chemical kinetic, Inhibitor.

J.C. LIBOUTON

P.J. VAN TIGGELEN

Laboratoire de Physico-chimie  
de la Combustion

Université Catholique de Louvain  
Belgique

R. HADEF

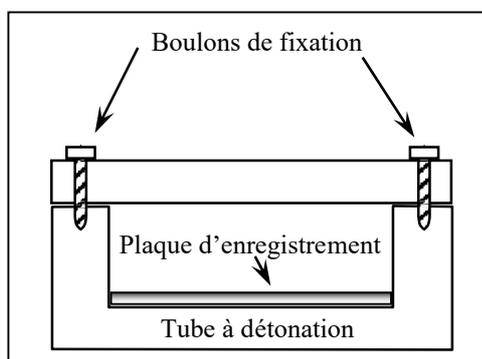
BP 297, Institut de Mécanique  
Centre Universitaire Larbi Ben M'Hidi  
04000 Oum El Bouaghi, Algérie

La détonation est une auto-inflammation continuellement engendrée derrière une onde de choc instationnaire, qui est elle-même entretenue par l'énergie de combustion. Malheureusement, une question essentielle, non encore résolue malgré diverses tentatives [1,2], est de caractériser le mode de couplage entre l'onde initiatrice et la zone de réaction entretenant le phénomène. Ce couplage fait intervenir deux disciplines, à savoir l'aérodynamique des écoulements supersoniques et la cinétique chimique des réactions d'oxydation vive [3]. Le caractère multidimensionnel de la détonation fut mis en évidence par plusieurs auteurs [4,5,6]. Il est rendu visible en utilisant une plaque lisse enduite d'une couche de suie, placée parallèlement à la direction de propagation de l'onde (Fig. 1). Lorsque cette dernière balaye cette surface noire ou entre en collision avec elle, elle y laisse des trajectoires périodiquement convergentes puis divergentes indiquées par de fines traces. Ces lignes correspondent aux trajectoires d'interaction entre les configurations de Mach. Chacune d'elle est représentée par un point triple où coexistent trois ondes : l'onde de Mach (M), de forte intensité de propagation et globalement longitudinale, l'onde incidente (I) et l'onde transverse ou réfléchie (T). Ces deux dernières sont de faible puissance.

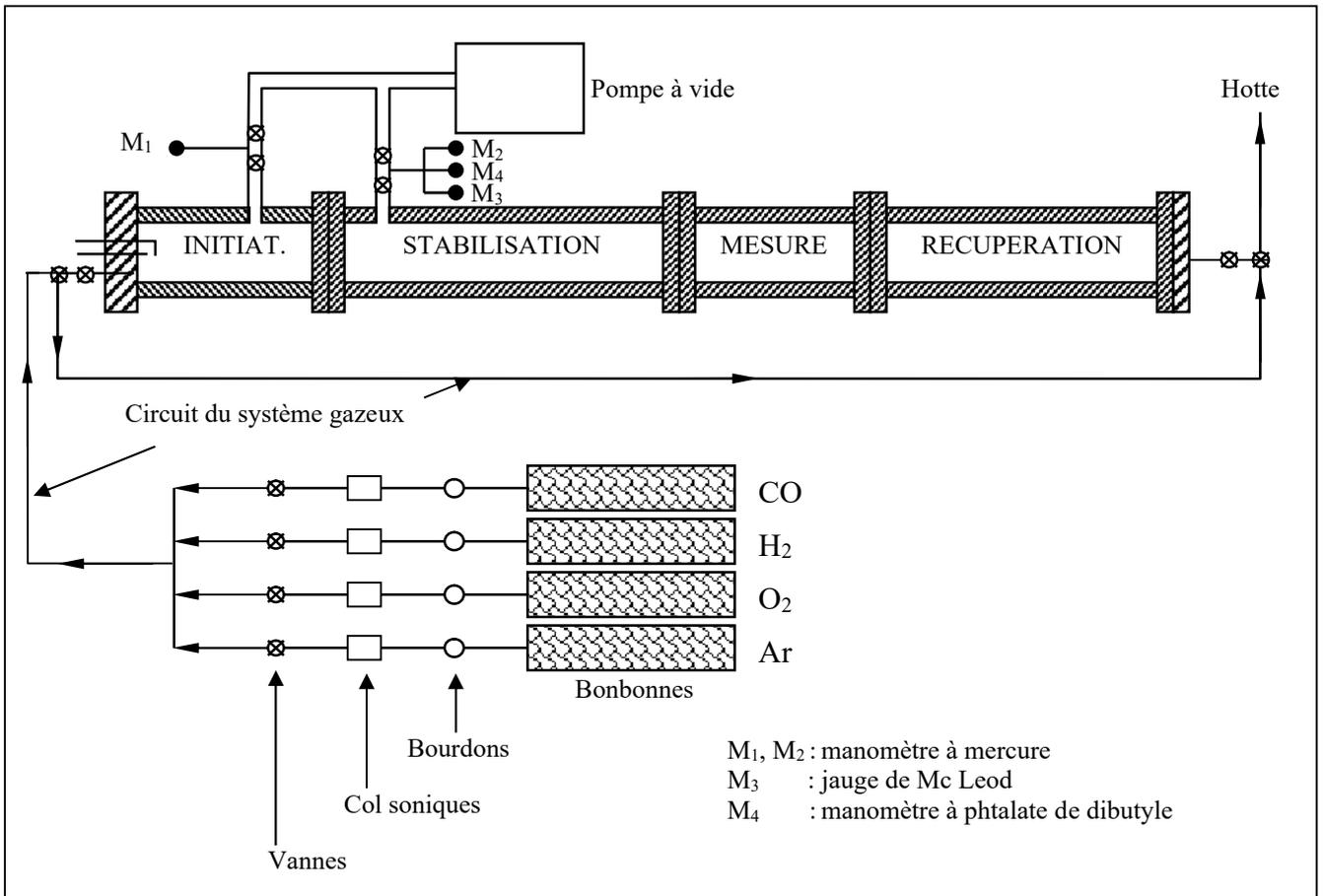
### ملخص

يدرس تجريبيا هذا البحث انتشار انفجار في مزيج غاز. هيئته الثلاثية الأبعاد صوّرت بتقنية الآثار المتروكة على السخام (سواد الدخان) ثم فسّرت بصفة هودينامية. تأثير الحركة الكيميائية على مشخصات الموجة المتفجرة وضّحت باستبدال الهيدروجين بمونوكسيد الكربون وزيادة كابت ( $CF_3Br$ ) في مزيج  $CO/H_2/O_2/Ar$ .

**الكلمات المفتاحية:** انفجار، هيئة، الحركة الكيميائية، كابت.



**Figure 1:** Emplacement de la plaque de suie.



**Figure 2:** Schéma détaillé du tube à détonation.

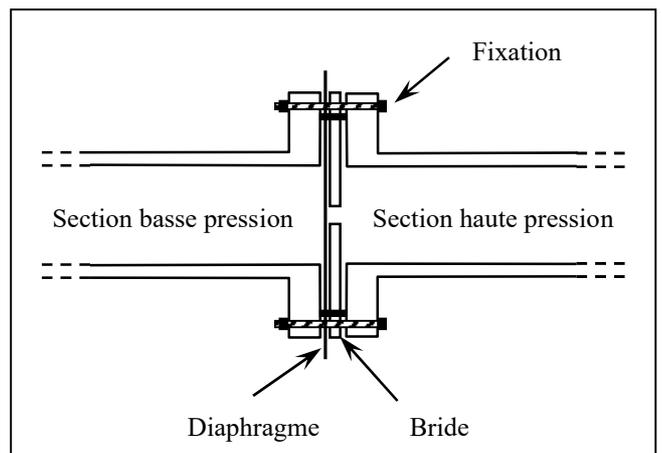
Dans cet travail on étudie expérimentalement par la substitution du combustible ou l'utilisation d'inhibiteurs, l'influence de la cinétique chimique sur la structure macroscopique de la détonation.

### DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le montage adopté (Fig. 2) comprend un tube à choc en aluminium de section rectangulaire (32mm x 92mm) d'une longueur de 9m, un système de régulation des gaz permettant le contrôle de la composition du mélange réactif et un dispositif permettant la mesure de la célérité de la détonation.

Le tube à choc est composé de quatre sections :

- une section d'initiation de 2m de longueur où s'amorce la détonation par l'allumage d'un mélange H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à haute pression (environ 300 torr),
- une section de stabilisation de 4m de longueur initialement à la pression de 200 torr, où la détonation, après avoir percé le diaphragme de cellophane (Fig. 3) retrouve rapidement un mode de propagation stable et propre au mélange étudié,
- une section de mesure longue de 1m comportant la plaque enduite de suie pour enregistrer la structure de la détonation,
- une section d'amortissement de 2 m de longueur pour accueillir les fragments du diaphragme entraînés par la détonation.



**Figure 3:** Emplacement du diaphragme (en cellophane).

A proximité de l'initiation, la propagation du front de détonation est en régime de détonation forte "overdriven detonation" et l'utilisation d'une bride perforée d'un évent entre les sections d'initiation et de mesure permet d'atteindre rapidement le régime stable désiré.

Le débit de chaque gaz est régulé par un système de détente associé à un col sonique [7]. Si le col est utilisé dans des conditions correctes ( $P_o > 2P_a$ ), le débit massique du gaz est donné par la relation [8]:

$$Q_m = g(\gamma) S_{cs} \frac{P_o}{\sqrt{T_o}} \quad (1)$$

$P_o$  et  $T_o$  représentent respectivement la pression et la température absolues mesurées en amont du col sonique par un manomètre et un thermocouple de grande précision dans une chambre de 3 cm de diamètre où le nombre de Mach reste inférieur à  $10^{-3}$ . La fonction  $g(\gamma)$  dépend des propriétés du gaz et  $S_{cs}$  est déterminée par la mesure du débit volumique d'air à l'aide d'un débit mètre Brooks. La composition du mélange est représentée par la richesse ( $\phi$ ), la dilution ( $\delta$ ) et par la teneur en hydrogène  $\beta$  définie à partir de la fraction de l'hydrogène présent dans le combustible :

$$\beta = \frac{[H_2]}{[H_2] + [CO]} \quad (2)$$

En vue de favoriser le mélange dynamique pour une meilleure homogénéité, le remplissage se réalise à des pressions voisines.

La méthode utilisée pour la mesure de la vitesse de détonation est basée sur la présence d'ions dans le front de l'onde. Le passage de l'onde sur une sonde à deux électrodes très fines faisant partie d'un circuit de mesure approprié, ferme le circuit et fournit un signal de repérage (Fig. 4a). Cette méthode ne donne la célérité réelle de l'onde de détonation que dans la mesure où celle-ci est plane et normale à l'axe du tube. Si, au contraire, le front de l'onde fait un angle avec l'axe du tube ou s'il est incurvé, la vitesse enregistrée  $D_{mes}$  ou vitesse apparente, est supérieure à la vitesse réelle  $D$  de la détonation. Il importe de remarquer qu'en réalité la différence entre la vitesse enregistrée et la vitesse réelle normale à l'onde de détonation est en fait très faible dans le cas d'une onde de détonation établie. En effet, la surface du front tend très rapidement à devenir pratiquement plane et perpendiculaire à l'axe de symétrie du tube à détonation. Il ne faudra tenir compte de la différence entre la vitesse enregistrée et la vitesse normale que dans le cas des détonations qui présentent des phénomènes vibratoires "spinning detonations"

[9] et qui ne sont pas traitées dans la présente étude.

La propagation de l'onde explosive est supersonique et est régie pour ses propriétés thermodynamiques par la théorie Chapman - Jouquet [10, 11] qui définit sa vitesse théorique par la relation :

$$D_{the} = \sqrt{2Q(\gamma^2 - 1)} \quad (3)$$

Dans cette étude, sept sondes d'ionisation sont placées à l'intérieur du tube à choc à une profondeur d'environ 2mm (Fig. 4b), sur une distance de 270cm, permettant ainsi de suivre l'évolution de la vitesse de détonation sur de grandes distances pour en fournir une valeur moyenne.

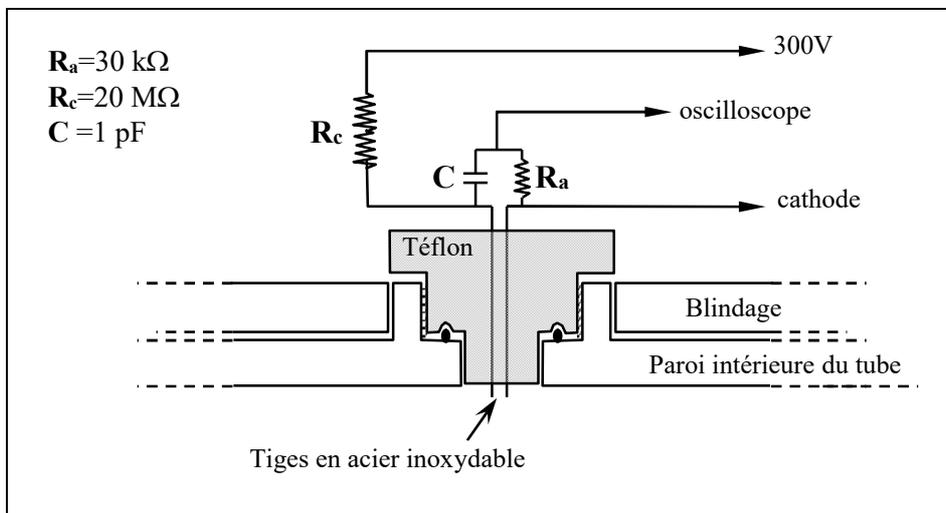


Figure 4a: Sonde à ionisation.

## RESULTATS ET COMPARAISONS

Dans la figure 5a, est représentée une configuration de Mach dans un système de coordonnées lié au point triple. Le rapport de pression  $P_4/P_1$  étant très grand devant l'unité, le régime est subsonique dans la zone 4. Par contre, le rapport de pression  $P_2/P_1$  étant voisin de l'unité, l'écoulement dans la zone 2 est supersonique et dévié puisque l'onde incidente est oblique par rapport à l'écoulement des gaz

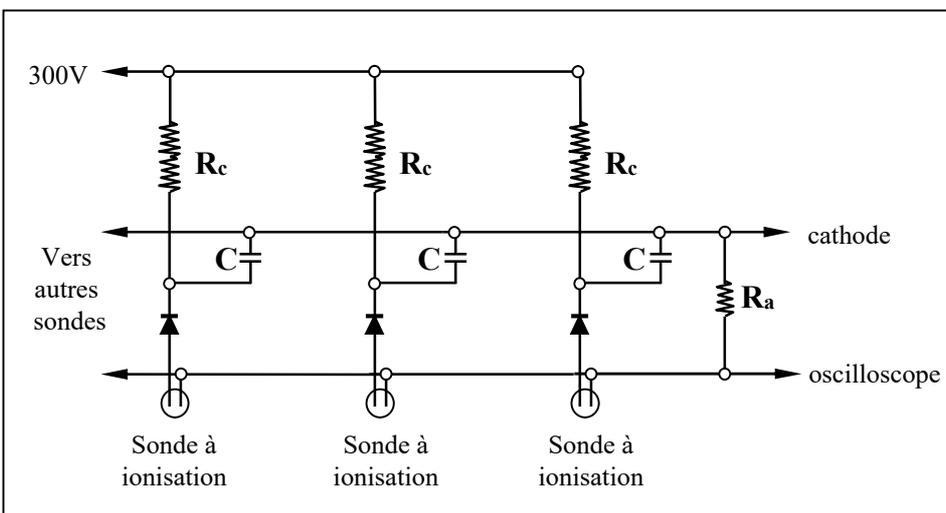


Figure 4b: Schéma d'un circuit pour plusieurs sondes à ionisation disposées le long d'un tube à détonation.

frais. Par conséquent, une troisième onde transverse ( $T$ ) est exigée pour, d'une part, rétablir le parallélisme de l'écoulement entre les états (1) et (4) et, d'autre part, égaliser les pressions entre les états (3) et (4). Seules les températures entre ces deux derniers états sont différentes, et les vitesses sont respectivement supersonique et subsonique. le contact entre ces deux écoulements de vitesses très différentes, créé par d'intenses forces de cisaillement des remous au niveau de la ligne de glissement ( $S$ ), entraînent de petits tourbillons qui sont tels que le point triple laisse une trace de passage.

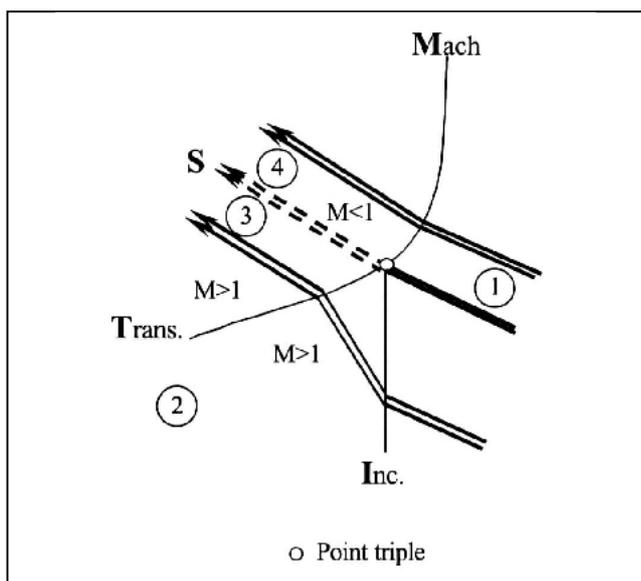


Figure 5a: Configuration de Mach.

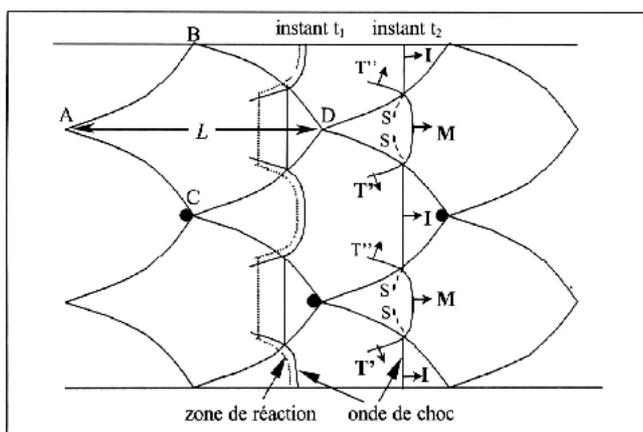


Figure 5b: Structure bidimensionnelle de la détonation.

La figure 5b représente le modèle bidimensionnel de la trajectoire des points triples pour une détonation se propageant de gauche à droite. Les différentes ondes de choc et le front de combustion sont superposés à deux instants successifs  $t_1$  et  $t_2$ . L'existence de deux familles d'ondes transverses notées  $T'$  et  $T''$  de directions de propagation opposées est remarquable. Les points triples entrent en collision en A, B, C et D et les traces délimitent une maille. Ces mailles sont caractéristiques d'une détonation bien établie parce que la structure n'est toujours

pas régulière et symétrique. Elle peut être excellente, bonne, faible ou irrégulière (fig. 6).

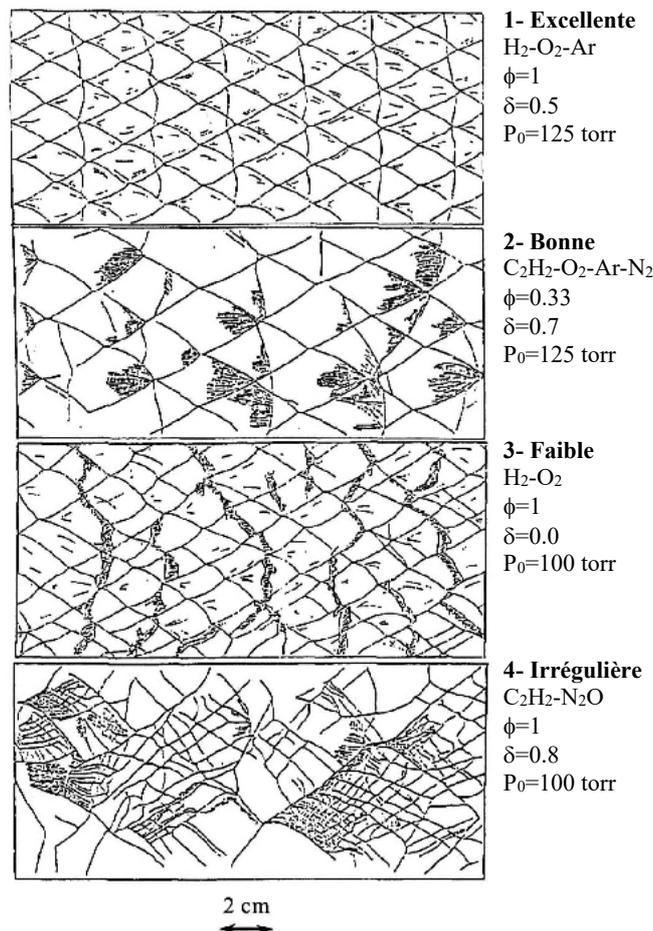
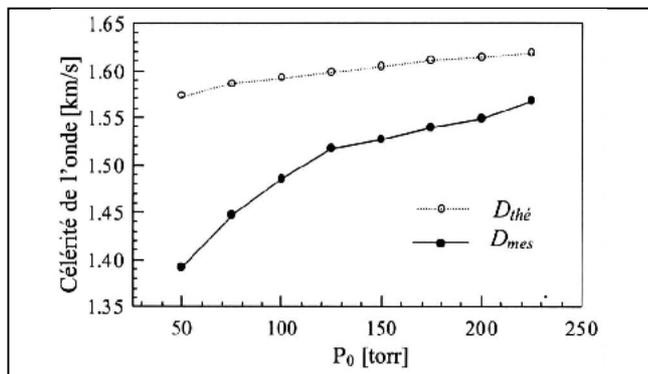


Figure 6: Classification de la régularité de la maille.

Les corrélations entre les caractéristiques de l'onde et la cinétique de l'oxydation ne peuvent être menées à bien que pour les deux premiers types de structure. En général, l'argon utilisé comme diluant améliore la régularité des mailles grâce à sa faible chaleur spécifique ainsi qu'en témoigne la figure 6. Un mélange dilué à l'argon est donc choisi pour mesurer la taille de la maille et la vitesse de la détonation. Grâce à la productibilité de ces mailles, on peut affirmer qu'une onde de détonation se trouve dans un état équivalent après une distance correspondante à une longueur de maille. Connaissant la célérité moyenne de propagation de la détonation ( $D_{mes}$ ), on peut définir le temps caractéristique ( $t_{car}$ ) comme le temps nécessaire à une onde de détonation pour se retrouver dans un état équivalent. Ce temps est égal à la longueur de la maille ( $L$ ) divisée par la vitesse moyenne de détonation.

Les essais entrepris dans le cadre de cette étude sont effectués à une pression initiale de 200 Torr pour un mélange stœchiométrique ( $\phi = 1$ )  $CO/H_2/O_2/Ar$  dilué à 50% ( $\delta = 0.5$ ).

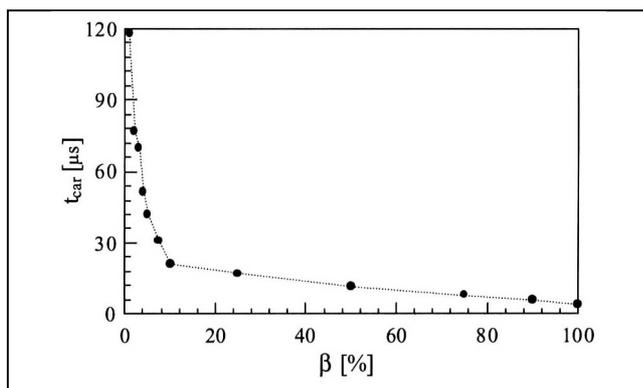
Les vitesses de détonation expérimentale et théorique sont confrontées sur la figure 7. Les prévisions sont particulièrement correctes quant à l'appréciation de la



**Figure 7:** Vitesse de détonation en fonction de la pression initiale.  $\phi=1$ ,  $\delta=0.5$  et  $\beta=0.1$

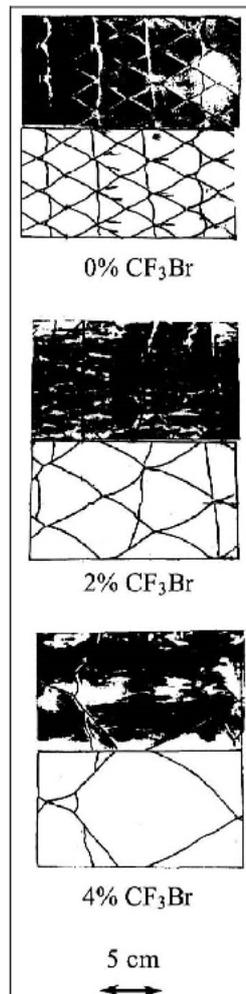
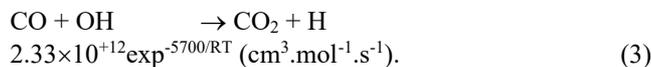
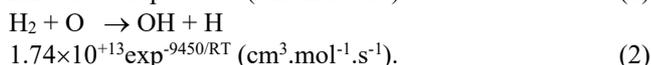
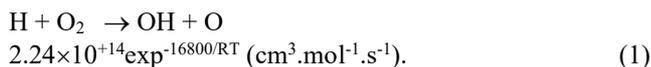
vitesse. Aux basses pressions, un écart croissant est observé entre l'expérience et la théorie. Cet effet est probablement imputable à l'atténuation de l'auto-entretien pour des mailles dont la longueur est grande comparativement aux dimensions du tube. Comme prévu, l'augmentation de la pression initiale du mélange possède une action promotrice mais finie sur la célérité de la détonation. Cet effet résulte de la croissance simultanée des concentrations initiales, de la vitesse de réaction et de la réduction du temps d'induction renforçant ainsi le couplage onde de choc-front de combustion.

L'influence de la nature du combustible sur la structure de l'onde de détonation est étudiée grâce à une substitution de l'hydrogène par le monoxyde de carbone ( $\beta$  décroît) dans un mélange de CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar. Bien que lors de cette substitution le bilan énergétique soit favorisé, l'expérience révèle une croissance du temps caractéristique en fonction du pourcentage de l'hydrogène présent dans le combustible (Fig. 8).



**Figure 8:** Temps caractéristique lors de la substitution de H<sub>2</sub> par le CO.

Cet effet promoteur de l'hydrogène sur l'oxydation du monoxyde de carbone s'explique cinétiquement à travers les trois réactions suivantes :

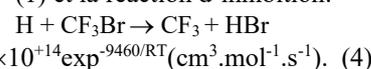


**Figure 9:** Effet du CF<sub>3</sub>Br sur la taille de la maille.

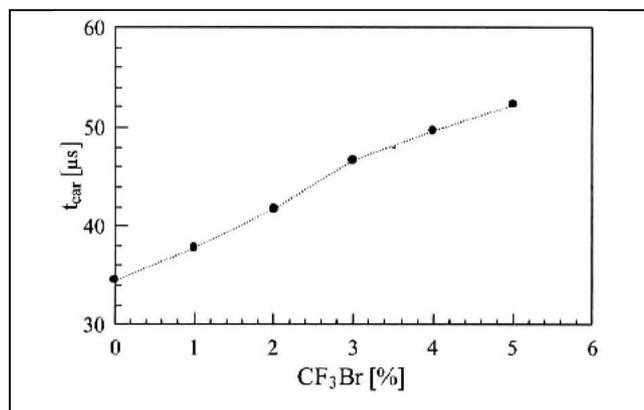
La concentration en OH nécessaire pour l'oxydation du CO dépend de la concentration en H<sub>2</sub> du mélange. La valeur de sa vitesse de réaction, fait que la deuxième réaction sera d'autant plus lente que la concentration en H<sub>2</sub> du mélange initial est faible. Cette influence concerne tous les niveaux de substitution ( $\beta$ ) et elle est beaucoup plus importante quand H<sub>2</sub> existe à l'échelle de traces ( $\beta < 5\%$ ).

L'influence de la cinétique chimique est mise en évidence par l'ajout, à pression constante, d'un inhibiteur tel que le CF<sub>3</sub>Br. Thermodynamiquement, l'addition de quelques pourcents de cet inhibiteur ne modifie quasiment pas les propriétés macroscopiques ( $Q, \gamma, M$ ) du système.

Elle se manifeste par une augmentation de la longueur de la maille (Fig. 9) ainsi que par un accroissement du temps caractéristique (Fig. 10), le pourcentage en inhibiteur (considéré comme un diluant) étant exprimé en fonction de la concentration en combustible. Cinétiquement, ce comportement est le résultat de la "compétition" entre la réaction de ramification (1) et la réaction d'inhibition:



La réaction (4) sera d'autant plus importante que la richesse s'accroît ou le pourcentage du CF<sub>3</sub>Br croît tout en restant faible par rapport à la concentration en combustible.



**Figure 10:** Temps caractéristique en fonction du pourcentage de l'inhibiteur dans les gaz frais.

## CONCLUSION

La présente étude décrit la structure visualisée d'une onde de détonation se propageant dans un tube à choc. L'influence de la cinétique chimique sur les caractéristiques de l'onde est mise en évidence en terme du temps caractéristique par la présence d'un composé inhibiteur ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ) ainsi que par la substitution de l'hydrogène par le monoxyde de carbone avec des quantités variables d'hydrogène.

En perspective, une étude plus fine tenant en compte de l'interaction complexe et non linéaire entre la gazodynamique et la cinétique chimique est requise pour mieux expliquer l'écart entre les célérités théorique et mesurée pour un même mélange. Cela s'avère nécessaire puisque la détonation est un couplage entre un phénomène dynamique et une réaction chimique. Aussi, une étude théorique sur l'influence de la dépendance de  $\gamma$  avec la température peut être envisageable pour expliquer la non régularité des mailles de détonation des mélanges dilués avec l'azote.

## NOMENCLATURE

|             |   |
|-------------|---|
| $D$         | : célérité réelle de la détonation                      |
| $D_{mes}$   | : célérité mesurée de la détonation                     |
| $D_{thé}$   | : célérité théorique de la détonation                   |
| $g(\gamma)$ | : constante de proportionnalité dans le calcul du débit |
| $L$         | : longueur de la maille                                 |
| $M$         | : masse molaire du mélange                              |
| $P_0$       | : pression absolue en amont du col sonique              |
| $P_a$       | : pression absolue en aval du col sonique               |
| $P_i$       | : pression initiale absolue du mélange                  |
| $Q$         | : énergie massique libérée par la réaction              |
| $Q_m$       | : débit massique du gaz à travers le col sonique        |
| $R$         | : constante universelle des gaz parfaits                |
| $S_{cs}$    | : section efficace du col sonique                       |
| $T$         | : température absolue du gaz                            |
| $T_0$       | : température absolue en amont du col sonique           |

|           |  |
|-----------|--|
| $t_{car}$ | : temps caractéristique de la détonation               |
| $\beta$   | : fraction d'hydrogène dans la fraction du combustible |
| $\delta$  | : fraction molaire du diluant                          |
| $\phi$    | : richesse du mélange                                  |
| $\gamma$  | : coefficient de Poisson                               |

## Remerciements

Nous remercions le F.R.F.C. (contrat N° 10.225). Mr. HADEF R. remercie l'A.G.C.D. du royaume belge pour l'octroi d'une bourse de séjour scientifique à l'UCL.

## REFERENCES

- [1]- Strehlow R.A., Maurer R.E. and Rajan S., "Transverse waves in detonation", *A.I.A.A. J.*7 (1966), pp. 323-328.
- [2]- Libouton J.C., Dormal M. and Van Tiggelen P.J., "Reinitiation Process at the end of the detonation cell", *Progress in Astro and Aeronautics*, Vol. 75 (1981), pp. 358-369.
- [3]- Libouton J.C., Dormal M. and Van Tiggelen P.J., "The role of chemical kinetics on structure of detonation waves", 15<sup>th</sup> Symp. Int. on Combustion, (1975), pp.79-86.
- [4]- Strehlow R.A., "Multi-Dimensional detonation wave Structure", *Astronautica Acta*, Vol.15 (1970), pp. 345-357.
- [5]- Shchelkin K.I. and Troshin Y.K., "Gasdynamics of combustion", Monobook Corporation Baltimore, (1965), pp. 18-38.
- [6]- Williams D.N., Bauwens L. and Oran E.S., "Detailed structure and propagation of three-dimensional detonations", 26<sup>th</sup> Symp. Int. on Combustion, (1991), pp. 2991-2998.
- [7]- HadeF R., "Mesure du nombre de Markstein dans une flamme plissée", Thèse de Doctorat de l'Université de Provence France (1987).
- [8]- Shapiro A.H., "The dynamics and thermodynamics of compressible fluid", Chap.4, Vol. I, Ronald Press (1953).
- [9]- Manson N., "Propagation des détonations dans les mélanges gazeux", Ed. ONERA-IFP Paris (1947).
- [10]- Chapman D.L., "On the rate of explosion in gases", *Phil. Magazine* 47, 5<sup>ème</sup> Série, N°280 (1889).
- [11]- Jouquet E., "Sur les réactions chimiques dans les gaz", *J. de Math. pures et Appliquées*, 1 et 2 (1917). □

